فیلم‌های بیوپلیمری زیست تخریب‌پذیر بر پایه نشاسته: رویکردها و چالش‌ها

وحید گودرزی[1]، توحید عبداله زاده*

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه زنجان، واحد تحقیق و توسعه شرکت صنعتی و دانش بنیان طب پلاستیک نوین، *vahid.goudarzi@znu.ac.ir*

۲- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی،واحد تحقیق و توسعه شرکت صنعتی دانش بنیان طب پلاستیک نوین *Abdolahzadeh@tebplastic.com*

چکیده

در سال‌های اخیر فیلم‌های بیوپلیمری زیست تخریب پذیر، به علت سازگاری با محیط زیست اهمیت بسیاری در پژوهش‌های مربوط به بسته‌بندی مواد غذایی پیدا کرده‌اند. از منابع مختلف شامل پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها برای تولید بیوپلیمرها به عنوان یک فیلم زیست تخریب پذیر، استفاده می‌شود. در این بین نشاسته یک بیوپلیمر ارزان و با مفهموم کاملا سبز می‌باشد که به فراوانی در طبیعت یافت می‌شود. فیلم نشاسته خصوصیات فیزیکی مناسبی از خود نشان می‌دهند بطوریکه این فیلم‌ها بدون بو، بدون مزه، بی رنگ و نفوذ ناپذیر به اکسیژن می‌باشند. ولی در عین حال معایبی نیز دارندکه از جمله آن‌ها می‌توان به خواص مکانیکی ضعیف و نفوذ پذیری آن در مقابل بخار آب اشاره کرد. برای بهبود این معایب روش‌های مختلفی همچون اصلاح خود نشاسته مانند ایجاد اتصالات عرضی، استفاده از فناوری نانو، تکنولوژی پرتودهی و یا ترکیب با سایر پلیمرها را می‌توان به کار برد.

واژه های کلیدی: نشاسته، بیوپلیمر، زیست تخریب‌پذیر

۱- مقدمه

وظیفه اصلی بسته‌بندی مواد غذایی، حفظ ایمنی و افزایش ماندگاری مواد غذایی در طی فرآیند تولید، ذخیره سازی و حمل و نقل است. بسته‌بندی از مواد غذایی در مقابل عوامل محیطی مانند میکروارگانیسم‌ها، آلاینده‌های شیمیایی، اکسیژن، رطوبت، نور و غیره محافظت می‌کند. موادی مانند کاغذ و مقوا، پلاستیک، شیشه و فلزات برای تامین نیازهای بسته‌بندی مواد غذایی بسته به عملکردشان مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تا اواسط قرن بیستم مواد پلاستیکی به دلیل قیمت تمام شده پایین، سهولت استفاده، فرآیند پذیری خوب و خصوصیات مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی، در مقایسه با سایر مواد به طور گسترده‌ایی مورد استفاده قرار می‌گرفتند. بیش از ۴۰ درصد پلاستیک تولیدی در صنعت بسته‌بندی مصرف می‌شود که تقریبا نیمی از آن در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود(Rhim, Park, & Ha, 2013).

تجزیه شدن در یک زمان معقول و بدون ایجاد مشکلات زیستی پس از عمر مفید، یک ویژگی مطلوب برای بسته‌بندی‌ها می‌باشد. هرچند مواد بسته‌بندی پلاستیکی سنتزی به طور گسترده‌ایی به منظور بسته‌بندی انواع مختلف مواد غذایی استفاده می‌شود، ولی متأسفانه این مواد به دلیل وزن مولکولی بالا، عدم حساسیت پیوندهای میان زنجیره‌ایی و مقاومت بالا در برابر آب، در محیط زیست به راحتی قابل تجزیه نیستند. هر ساله بالغ بر میلیون‌ها تن ضایعات پلاستیکی از جمله کیسه‌ها، پاکت‌های پلاستیکی و مواد بسته‌بندی وارد محیط زیست می‌گردد و به علت عدم بازگشت به چرخه زیست محیطی، باعث ایجاد مشکلاتی برای محیط زیست می‌شوند که این مشکلات نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است (Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2018a).

در سال‌های اخیر افزایش قیمت مواد نفتی و محدود بودن این منابع از یک سو و نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از افزایش مصرف مواد پلاستیکی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی از سوی دیگر، نگرانی عمومی جهانی را بالا برده است و مبحث جدیدی با عنوان فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر را در این صنعت گشوده است (Almasi, Ghanbarzadeh, & Entezami, 2010; Ray & Bousmina, 2005; Tharanathan, 2003). چالش‌ها و نگرانی‌های ایجاد شده در مورد بیوپلیمرها کمتر است چرا که فرآیند زیست تخریب‌پذیری در طبیعت انجام می‌شود. بیوپلیمرها منابع تجدید پذیر زیستی هستند که به عنوان منابع مواد بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر استفاده می‌شوند. بیوپلیمرها پتانسیل بالایی برای جایگزینی پلاستیک‌ها به عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی دارند. بیوپلیمرها ممکن است به عنوان موانع گاز و املاح در انواع دیگر بسته‌بندی استفاده شوند و از طریق بهبود کیفیت و افزایش طول عمر نگهداری مواد غذایی، بسته بندی را تکمیل کنند. علاوه بر این، مواد بسته‌بندی های بیوپلیمری به عنوان یک ناقل بسیار عالی برای طیف گسترده‌ایی از مواد افزودنی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها، عوامل ضد قارچ، ضد میکروبی، رنگ و دیگر مواد مغذی مورد استفاده قرار می گیرند (Imran et al., 2010; Smith, 2005).

چند نکته قبل از تجاری سازی بسته‌بندی بر اساس مواد زیستی باید در نظر گرفته شود. این نگرانی‌ها شامل نرخ تجزیه تحت شرایط مختلف، تغییرات در خصوصیات مکانیکی در طول ذخیره سازی، پتانسیل برای رشد میکروارگانیسم و مهاجرت ترکیبات مضر به مواد غذایی بسته‌بندی شده است. در واقع، خواص مکانیکی نسبتا ضعیف، ویژگی‌های آبدوستی بالا و فرآیند پذیری محدود بسته‌بندی‌های بر اساس بیوپلیمرها، بزرگ‌ترین محدودیت برای صنعتی شدن این نوع بسته‌بندی‌ها می‌باشد (Cabedo, Luis Feijoo, Pilar Villanueva, Lagarón, & Giménez, 2006).

۲- پلیمرهای زیست تخریب پذیر

زیست تخریب‌پذیری به تجزیه یک پلیمر در محیط طبیعی اطلاق می‌شود که شامل تغییر در ساختمان شیمیایی، کاهش ویژگی‌های ساختمانی و مکانیکی و در نهایت تبدیل شدن به دیگر ترکیبات نظیر آب، دی اکسیدکربن، مواد معدنی و فرآورده‌های حد واسط مانند بیومس و مواد آلی می‌باشد. عوامل طبیعی شامل عوامل بیوشیمیایی، زیستی و فیزیکی با فاکتورهای محیطی نظیر درجه حرارت، رطوبت، pH، حضور اکسیژن و امثال آن نرخ و نوع محصولات حاصل از فرآیند زیست تخریب‌پذیری را تعیین می‌کنند (van der Zee, 2005). پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر پلیمرهایی هستند که زنجیره آن‌ها در محیط زیست توسط میکروارگانیسم‌ها دچار شکست و تجزیه می‌شوند. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر در دو گروه عمده قرار دارند، گروه اول آن‌هایی که از منابع تجدید پذیر طبیعی ساخته می‌شوند، مثل نشاسته، سلولز، ژلاتین، کیتوزان و غیره که تحت عنوان بیوپلیمر شناخته می‌شوند. گروه دوم آن‌هایی هستند که از منابع نفتی ساخته می‌شوند. از این دسته می‌توان به پلی‌استرهای آلیفاتیک زیست تخریب‌پذیر، پلی بوتیلن سوکسینات[1]، پلی کاپرولاکتون[2] و پلی ونیل الکل[3] اشاره کرد. بیوپلیمرها به دلیل جذابیت‌های اقتصادی و اکولوژیک، اخیرا توجه زیادی را به خود جذب کرده‌اند(Ray & Bousmina, 2005). در بین بیوپلیمرها نشاسته، به دلیل در دسترس بودن و منابع فراوان، هزینه نسبتا پایین، سهولت برای تغییرات شیمیایی و خوراکی بودن توجه زیادی را به خود عطف نموده است (Averous & Boquillon, 2004).

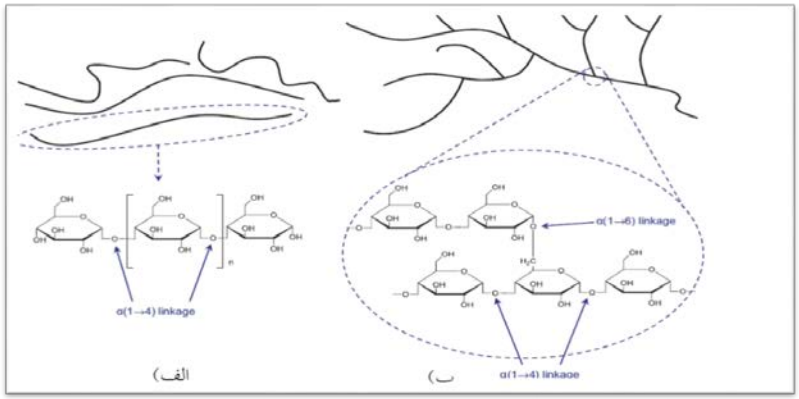
۳- نشاسته

[1] Poly (butylene succinate) (PBS)
[2] Polycaprolactone (PCL)
[3] Polyvinyl alcohol (PVA)

در دو دهه گذشته با توجه به نگرانی‌های زیست محیطی و کمبود منابع نفتی، استفاده از منابع مختلف نشاسته در کاربردهای غیر غذایی توسعه قابل توجهی داشته است. نشاسته یک ماده کاملا شناخته شده با مفهوم سبز می‌باشد. این ماده زیست تخریب-پذیر، خوراکی و به میزان زیاد در دسترس است و وابسته به منابع فسیلی نمی‌باشد (Xie, Pollet, Halley, & Avérous, 2013). فیلم‌ها بر پایه نشاسته ولی برخی محدودیت‌ها نیز در زمینه استفاده از این فیلم‌ها مانند خصوصیات هیدروفیلی شدید و خصوصیات مکانیکی ضعیف در مقایسه با پلیمرهای سنتزی مرسوم وجود دارد (Averous & Boquillon, 2004).

۱-۳- ساختار گرانولی و مولکولی نشاسته

گرانول‌های نشاسته به طور عمده در دانه‌ها، ریشه‌ها و غده‌ها از منابع مختلف مانند ذرت، گندم، سیب زمینی و برنج یافت می-شوند. گرانول‌ها دارای ساختاری با چندین سطح از مقیاس ماکرو تا مولکولی هستند (Xie et al., 2013). خصوصیات گرانول‌ها در گیاهان مختلف بسیار متفاوت است. گرانول‌ها اکثرا دارای یک مبدأ مرکزی موسوم به هیلام هستند که یک ساختار سه بعدی با حلقه‌های متحدالمرکز را تشکیل می‌دهند (Zobel, 1988). نشاسته کربوهیدرات پلیمری شامل واحدهای آنهیدرو گلوکز می‌باشد که عمدتا توسط پیوندهای آلفا یک و چهار گلوکوسیدی به یکدیگر متصل شده‌اند. می‌توان نشاسته را یک ماده ناهمگن متشکل از دو ریز ساختار دانست که نوع خطی آن آمیلوز و نوع منشعب آن آمیلوپکتین می‌باشد (شکل ۱). آمیلوز اساسا ساختار خطی با پیوندهای α-۱-۴ و وزن مولکولی 10^{6}-10^{5} دارد. از سوی دیگر، آمیلوپکتین ساختاری به شدت منشعب دارد که از زنجیره‌های کوتاه α-۱-۴ و زنجیره‌های متصل به آن α-۱-۶ تشکیل شده است. وزن مولکولی آمیلوپکتین 10^{9}-10^{7} است. آمیلوپکتین یکی از بزرگترین پلیمرهای طبیعی بر روی زمین است. ساختار ویژه آمیلوز و آمیلوپکتین تاثیر زیادی بر روی خواص فیزیکی و بیولوژیکی آن‌ها دارد. وزن مولکولی بالا و ساختمان منشعب آمیلوپکتین، تحرک زنجیره‌های پلیمر را کاهش می‌دهد (Xie et al., 2013; Zobel, 1988). بطور کلی در یک گرانول نشاسته دو ناحیه مجزا قابل تشخیص است؛ قسمت آمورف و قسمت کریستالی. در قسمت کریستالی ایجاد پیوند بین زنجیره‌های جانبی بلند آمیلوپکتین و همچنین حضور مولکول‌های آمیلوز مسئول ایجاد حالت کریستالی و زنجیره‌های اصلی و بدون انشعاب آمیلوپکتین و همچنین زنجیره‌های جانبی کوتاه‌تر آمیلوپکتین مسئول ایجاد حالت آمورف می‌باشند(Wang, Li, Copeland, Niu, & Wang, 2015).



شکل ۱ . ساختمان الف) آمیلوز و ب) آمیلوپکتین

۲-۳- نشاسته ترموپلاستیک

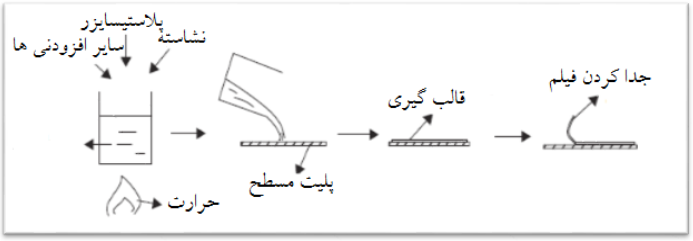
یکی از مشکلات عمده آمیزه‌های نشاسته گرانولی، فرآیند پذیری محدود آن‌ها است که ناشی از اندازه بزرگ گرانول‌ها (۵ تا ۱۰۰ میکرومتر) و تحرک داخلی محدود زنجیره پلی انیدرید گلوکز است (Jayasekara, Harding, Bowater, & Lonergan, 2005). نشاسته به عنوان یک ترموپلاستیک واقعی در نظر گرفته نمی‌شود، زیرا وقتی که خشک می شود؛ دمای انتقال شیشه‌ایی[4] (T_g) بالاتری نسبت به دمای تجزیه دارد. از همین رو گرانول‌های نشاسته در حضور پلاستیسایزرهایی مانند گلیسرول، آب و با استفاده از فرآیندهای مرسوم شکل دهی مواد و به کارگیری نیروی برشی و حرارت ذوب می‌شود (Y.-R. Zhang, Wang, Zhao, & Wang,

[4] Glass transition temperature

2013). نشاسته پلیمر زیست تخریب پذیر مناسب برای بسته‌بندی سبز می‌باشد که بر خلاف پلی ساکاریدهای دیگر قابلیت پردازش ترموپلاستیک را دارد. نشاسته ترموپلاستیک می‌تواند مانند هر پلیمر مصنوعی جریان داشته باشد. فرآیند ترموپلاستیک کردن نشاسته با استفاده از نیروی برشی و حرارت انجام می‌پذیرد که نتیجه این فرآیند، اختلال در ساختار گرانول‌های نشاسته و از بین رفتن کریستالیتی نشاسته است. نشاسته ترموپلاستیک برخی محدودیت‌ها مانند خواص هیدروفیلی شدید و خواص مکانیکی ضعیف دارد همچنین مهاجرت پلاستیسایزر و تبلور مجدد نشاسته در طول زمان که منجر به شکنندگی آن می‌شود، از مشکلات فرآیند ترموپلاستیک کردن نشاسته است. از این رو استفاده از پلاستیسایزر در تولید نشاسته ترموپلاستیک ضروری می‌باشد (Huneault & Li, 2007).

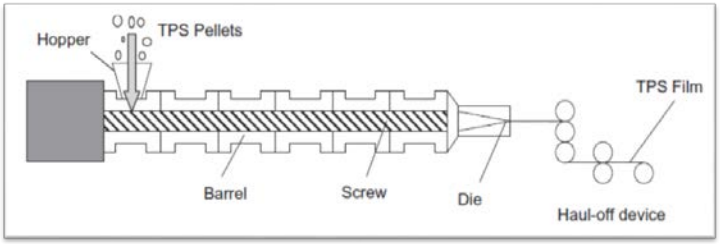
۳-۳- فرآیند تولید فیلم نشاسته

نشاسته ترموپلاستیک را می‌توان با استفاده از روش‌های کستینگ[5] یا اکستروژن[6] تولید کرد. در روش کستینگ، ابتدا نشاسته، پلاستیسایزر و افزودنی‌های دیگر به صورت یک سوسپانسیون در آب فرموله می‌شوند، سپس تا زمانی که گرانول‌های نشاسته ژلاتینه شود حرارت داده می‌شوند. سوسپانسیون حرارت داده شده بر روی پلیت‌هایی به طور مساوی و هم‌سطح قالب گیری، سپس خشک می‌شوند بطوریکه بتوان یک فیلم نشاسته را از پلیت جدا کرد (شکل ۲). این روش در مقیاس آزمایشگاهی و در پروژه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شود.در طول فرآیند کستینگ، درجه حرارت و زمان تاثیر قابل توجه‌ایی بر روی نشاسته ترموپلاستیک دارد (Y. Zhang, Rempel, & McLaren, 2014). کوآچ[7] و همکاران گزارش کردند که حرارت دهی °C ۱۳۰-۱۵۰ به مدت ۵ تا ۱۵ دقیقه، باعث تخریب[8] نشاسته و تکه تکه شدن فیلم نشاسته ترموپلاستیک می‌شود. دمای حرارت دهی نسبت به زمان حرارت دهی، اثر بیشتری بر روی تخریب نشاسته دارد.



شکل ۲. تولید فیلم نشاسته به روش کستینگ

به منظور تولید نشاسته ترموپلاستیک در مقیاس‌های بزرگ و صنعتی از اکستروژن (شکل ۳) استفاده می‌شود. در این روش مواد اولیه درون دستگاه اکسترودر تحت فشار قرار می‌گیرد و در اثر تنش و گرما ذوب و از حالت کریستالی خارج می شوند، و یک توده داغ بی‌شکل و ترموپلاستیک به وجود می‌آید (Y. Zhang et al., 2014).



شکل ۳. تولید فیلم نشاسته به روش اکستروژن

[5] Casting
[6] Extrusion
[7] Koch
[8] Degradation

ملو[9] و همکاران (۲۰۰۱) تاثیر روش‌های کستینگ و فرآیند اکستروژن را بر روی خواص فیلم نشاسته ترموپلاستیک بررسی و مقایسه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که فیلم تولید شده با روش کستینگ، شفاف، همگن و صاف است در حالی که فیلم اکسترود شده مات بود. همچنین فیلم کستینگ، به طور قابل توجهی نفوذ پذیری به بخار آب پایین‌تری داشت (Melo et al., 2011).

۳-۴- تفاوت فیلم‌های نشاسته بر اساس منبع آن‌ها

فیلم نشاسته ترموپلاستیک با استفاده از نشاسته به دست آمده از منابع متنوع گیاهی، به طور گسترده‌ایی مورد مطالعه قرار گرفته است. این مطالعات نشان می‌دهد که نشاسته به دست آمده از منابع مختلف گیاهی دارای نسبت‌های مختلف آمیلوز به آمیلوپکتین است که این امر باعث تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر نشاسته ترموپلاستیک با ویژگی‌های مکانیکی متفاوت می‌شود. ساختار خطی آمیلوز رفتار آن را بیشتر شبیه به پلیمرهای سنتزی می‌کند. علاوه بر این وزن مولکولی آمیلوز نسبت به آمیلوپکتین پایین‌تر است (Zobel, 1988). فیلم‌ها و ورقه‌هایی که بر پایه نشاسته با میزان آمیلوز بالا می‌باشند عملکرد مکانیکی بهتری از خود نشان می‌دهند (Van Soest & Borger, 1997). ولی در مورد تولید فیلم نشاسته با آمیلوز بالا توسط فرآیند اکستروژن مشکلات بیشتری نسبت به نشاسته طبیعی وجود دارد زیرا فشار قالب بیشتری به علت ویسکوزیته ذوب بالاتر و ناپایداری جریان تحت برخی شرایط وجود دارد (Thuwall, Boldizar, & Rigdahl, 2006). آمیلوز توانایی تشکیل فیلم‌های قوی‌تری نسبت به آمیلوپکتین دارد که به علت توانایی زنجیره‌های خطی در برقراری تعداد بسیار زیاد پیوند هیدروژنی نسبت به زنجیره‌های آمیلوپکتین می‌باشد. از سوی دیگر فیلم‌های آمیلوپکتین نسبتاً شکننده و نازک هستند که به علت میزان بالای گره خوردگی ناشی از شاخه‌های زیاد و زنجیره‌های با طول کوتاه می‌باشد (Stading, Hermansson, & Gatenholm, 1998). فیلم‌های نرم نشده حاصل از نشاسته طبیعی، که به طور معمول دارای ۷۵ درصد آمیلوپکتین و ۲۵ درصد آمیلوز می باشند معمولا دارای این عیب هستند که شکننده‌اند، مقاومت کششی آن‌ها نسبتا زیاد است (به شرایط آزمایش بستگی دارد) ولی میزان طویل شدگی آن‌ها کم است (Bader & Göritz, 1994).

در تحقیقی که توسط موسکات و همکاران (۲۰۱۲) بر روی فیلم‌های نشاسته حاوی آمیلوز کم و زیاد صورت گرفت؛ نشان داده شد که نشاسته حاوی آمیلوز زیاد به حدود ۳۰ °C دمای بالاتری جهت ژلاتینه شدن نیاز دارد. همچنین هنگامی که غلظت پلاستیسایزر در فیلم افزایش پیدا می‌کند، مقاومت کششی و مدول الاستیک کاهش می‌یابد در حالیکه میزان ازدیاد طول در نقطه پارگی در مورد فیلم هر دو نشاسته افزایش می‌یابد. آنان دریافتند که فیلم‌های با میزان آمیلوز بالا، مقاومت کششی و مدول الاستیک بهتری از خود نشان می‌دهند و میزان طویل شدگی آن‌ها کمتر از فیلم‌های نشاسته حاوی میزان کم آمیلوز است (Muscat, Adhikari, Adhikari, & Chaudhary, 2012).

در تحقیق لی و همکاران (۲۰۱۱) اثر فرآیند اکستروژن و خصوصیات فیلم‌های نشاسته با درصدهای مختلف آمیلوز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کار این محققین نشان داد که با افزایش میزان آمیلوز قابلیت فرآیند فیلم کاهش می‌یابد و با افزایش میزان آب، دما، سرعت مارپیچ و کاهش میزان ورودی مواد به مارپیچ این قابلیت ضعیف تر می‌گردد. برای فرآیند نشاسته‌های با آمیلوز بالا، دما و رطوبت بالاتر ضروری است به این علت که دمای ژلاتینه شدن بالاتر است و همچنین زنجیره‌های آمیلوز خطی طویل تمایل به درگیری با یکدیگر دارند (Li et al., 2011).

۳-۵- بهبود خواص فیلم نشاسته

استفاده صنعتی از بیوپلیمرهایی همچون نشاسته به دلیل خصوصیات مکانیکی و ممانعت کنندگی ضعیف محدود است. در سال‌های اخیر به منظور توسعه کاربردهای فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر، تحقیقاتی در جهت بهبود خواص ممانعتی، مکانیکی و فیزیکی فیلم‌ها بر پایه پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها صورت گرفته است. جهت بهبود خواص فیلم‌ها و پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر، تحقیقات گسترده‌ایی انجام شده است که از جمله آن می‌توان به کامپوزیت کردن با سایر بیوپلیمرها (Motedayen, Khodaiyan, & Salehi, 2013)، استفاده از نانو فناوری (Goudarzi, Shahabi-Ghahfarrokhi, & Babaei-Ghazvini, 2017) اصلاح شیمیایی

[9] Melo

نشاسته و ایجاد اتصالات عرضی (Reddy & Yang, 2010) و استفاده از پرتوهای یونیزه کننده مانند فرابنفش (Goudarzi & Shahabi-Ghahfarrokhi, 2018b; Niazi & Broekhuis, 2015) و پرتو گاما (Kim, Jo, Park, & Byun, 2008) اشاره کرد.

یکی از راه‌های احتمالی برای بهبود خصوصیات فیلم‌های خوراکی و زیست تخریب‌پذیر، مخلوط کردن بیوپلیمرها با یکدیگر و تولید بیوفیلم‌های ترکیبی می‌باشد. در فیلم‌های بیوپلیمری ترکیبی اگر عناصر آن‌ها از نظر ساختاری سازگار باشند، آن فیلم‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوبی خواهند داشت (Vilaseca et al., 2007). لیپیدها با هدف کاهش آبدوستی فیلم‌ها و پوشش‌های پلی ساکاریدی به آن‌ها اضافه می‌شوند و در نتیجه خصوصیات نفوذ پذیری به بخار آب و حلالیت در آب فیلم‌ها را بهبود می‌بخشند. علاوه بر این، خصوصیات ممانعتی در برابر اکسیژن و دی‌اکسید کربن و خواص مکانیکی فیلم‌ها و پوشش‌ها بر پایه چربی، از طریق ترکیب با پلی‌ساکاریدها بهبود می‌یابد (Cerqueira et al., 2011). اتصال عرضی یک رویکرد متداول برای بهبود عملکرد نشاسته به منظور کاربردهای گوناگون است. نشاسته و محصولات نشاسته‌ایی با استفاده از مواد ایجاد کننده اتصال عرضی مانند فسفر اکسی کلراید، سدیم تری متا فسفات، سدیم تری پلی فسفات کراس لینک می‌گردد تا خواص مکانیکی و پایداری آبی محصولات نشاسته-ایی بهبود یابد (Wattanachant, Muhammad, Hashim, & Rahman, 2003). اسید سیتریک می‌تواند پیوندهای هیدروژنی قوی با نشاسته برقرار کند و پایداری حرارتی و آبی آن را بهبود دهد و از بیاتی آن جلوگیری کند (Jiugao, Ning, & Xiaofei, 2005). در تحقیقی که توسط ردی و یانگ (۲۰۱۰) انجام شد نشان داده شد که اسید سیتریک می‌تواند اتصال عرضی نشاسته را انجام دهد و خواص مکانیکی آنرا بهبود دهد. اسید سیتریک قدرت فیلم نشاسته را بهبود می‌بخشد و به طور قابل توجه‌ایی کاهش وزن فیلم‌ها را در اسید فرمیک و آب کاهش می‌دهد. مقاومت کششی این نوع فیلم نشاسته حدود ۱۵۰ درصد بیشتر از فیلم‌های اتصال عرضی نشده می‌باشد. اتصال عرضی با اسید سیتریک نفوذ بخار آب و رنگ فیلم‌ها را کاهش می‌دهد ولی مورفولوژی و درصد کریستالیتی چندان تحت تاثیر قرار نمی‌گیرد(Reddy & Yang, 2010).

یکی از مهم‌ترین پیشرفت‌ها که در طی سال‌های اخیر در زمینه اصلاح فیلم‌های بیوپلیمری حاصل شده است، ورود فناوری نانو در این عرصه می‌باشد. استفاده از فناوری نانو در زمینه علم پلیمر به تولید پلیمرهای نانوکامپوزیت منجر شده است. بیونانوکامپوزیت‌ها به عنوان یک کلاس جدید از مواد بسته بندی مطرح شده اند. خواص ممانعت کنندگی، مکانیکی و حرارتی این مواد بهبود یافته است. آنها به عنوان یک گزینه امیدوارکننده در بهبود خواص مواد بسته‌بندی با پایه بیوپلیمرها مورد توجه قرار گرفته‌اند (Bordes, Pollet, & Avérous, 2009; Pavlidou & Papaspyrides, 2008; Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). امروزه از پرتودهی برای اصلاح خصوصیات کاربردی نشاسته (Kang et al., 1999)، اصلاح پلیمرهای سنتزی (Oliveira, Ortiz, Del Mastro, & Moura, 2009)، و اصلاح پلیمرهای زیست تخریب پذیر (Kim et al., 2008; Shahabi-Ghahfarrokhi, Khodaiyan, Mousavi, & Yousefi, 2015) استفاده می‌شود. امروزه از پرتوهای یونیزه کننده، به منظور بهبود خصوصیات کاربردی بیوپلیمرهایی مانند پروتئین‌های آب پنیر ،کفیران (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2015) و نشاسته (Shahabi-Ghahfarrokhi, Goudarzi, & Babaei-Ghazvini, 2018) استفاده می شود. در این میان، پرتو فرابنفش به دلیل کارآمدی، مقرون به صرفه بودن و دوستداری محیط زیست، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. (Nawapat & Thawien, 2013).

۴- نتیجه گیری

در سال‌های اخیر با توجه به گسترش علم و تولید محصولات جدید، استفاده بهینه از مواد اولیه به ویژه مواد ارزان قیمت جهت تولید و بسته‌بندی مواد غذایی مورد توجه بسیاری از کشورها قرار گرفته است. امروزه بخش عمده‌ایی از مواد به کار رفته در صنایع بسته‌بندی از سوخت‌های فسیلی تولید می‌شود، که از نظر عملی تجزیه‌پذیر نیستند و از یک سو نگرانی‌های زیست محیطی و از سویی دیگر پیامدهای اقتصادی را در پی خواهند داشت. تلاش‌های متمرکز برای توسعه عمر نگهداری و تقویت کیفیت محصولات غذایی در حین کاهش ضایعات بسته‌بندی باعث ترغیب برای کشف بیومواد بسته بندی مانند فیلم‌های خوراکی و زیست تخریب-پذیر می‌شود. با این حال بیوفیلم‌ها (بسته‌بندی‌های زیستی) باید ویژگی‌های لازم بسته‌بندی معمولی از جمله پوشش و محافظت، حفظ کیفیت حسی و ایمنی و برچسب گذاری را فراهم نماید. تاکنون، کاربرد صنعتی فیلم‌ها و پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر به شدت محدود بوده است که به دلیل خواص مکانیکی و ممانعت کنندگی ضعیف بیوپلیمرها می‌باشد. در این راستا، بیوپلیمرها با

سایر پلیمرهای سنتزی تلفیق می‌شوند یا گاهی از نظر شیمیایی با هدف گسترش کاربردهایشان تغییر می یابند. پیشرفت‌های اخیر در پرتودهی و نانو تکنولوژی می تواند فرصت‌های مناسب و قابل توجه را برای بهبود بیوپلیمرها فراهم نماید.

مراجع

Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Entezami, A. A. (2010). Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules, 46*(1), 1-5. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2009.10.001

Averous, L & ,.Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers, 56*(2), 111-122 .

Bader, H. G., & Göritz, D. (1994). Investigations on high amylose corn starch films. Part 3: stress strain behaviour. *Starch-Stärke, 46*(11), 435-439 .

Bordes, P., Pollet, E., & Avérous, L. (2009). Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science, 34*(2), 125-155 .

Cabedo, L., Luis Feijoo, J., Pilar Villanueva, M., Lagarón ,J. M., & Giménez, E. (2006). *Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications.* Paper presented at the Macromolecular symposia.

Cerqueira, M., Bourbon, A., Pinheiro, A., Martins, J., Souza, B., Teixeira ,J., & Vicente, A. (2011). Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. *Trends in Food Science & Technology, 22*(12), 662-671 .

Goudarzi, V., & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2018a). Development of photo-modified starch/kefiran/TiO2 bio-nanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules, 116*, 1082-1088 .

Goudarzi, V., & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2018b). Photo-producible and photo-degradable starch/TiO2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules, 106*, 661-669 .

Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Babaei-Ghazvini, A. (2017). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO 2 bio-nanocomposite: Characterization. *International Journal of Biological Macromolecules, 95*, 306-313 .

Huneault, M. A., & Li, H. (2007). Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer, 48*(1), 270-280 .

Imran, M., Revol-Junelles, A.-M., Martyn, A., Tehrany, E. A., Jacquot, M., Linder, M., & Desobry, S. (2010). Active food packaging evolution: transformation from micro-to nanotechnology. *Critical reviews in food science and nutrition, 50*(9), 799-821 .

Jayasekara, R., Harding, I., Bowater, I., & Lonergan, G. (2005). Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation. *Journal of Polymers and the Environment, 13*(3), 231-251 .

Jiugao, Y., Ning, W., & Xiaofei, M. (2005). The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch-Starke*(57), 494-504 .

Kang, I.-J., Byun, M.-W., Yook, H.-S., Bae, C.-H., Lee, H.-S ,.Kwon, J.-H., & Chung, C.-K. (1999). Production of modified starches by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry, 54*(4), 425-430 .

Kim, J. K., Jo, C., Park, H. J., & Byun, M. W. (2008). Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. *Food Hydrocolloids, 22*(2), 248-254 .

Li, M., Liu, P., Zou, W., Yu, L., Xie, F., Pu, H., . . . Chen, L. (2011). Extrusion processing and characterization of edible starch films with different amylose contents. *Journal of Food Engineering, 106*(1), 95-101 .

Melo, C. P., Grossmann, M. V., Yamashita, F., Youssef, E. Y., Dall'Antônia, L. H., & Mali, S. (2011). Effect of manufacturing process and xanthan gum addition on the properties of cassava starch films. *Journal of Polymers and the Environment, 19*(3), 739-749 .

Motedayen, A. A., Khodaiyan, F., & Salehi, E. A. (2013). Development and characterisation of composite films made of kefiran and starch. *Food Chemistry, 136*(3), 1231-1238 .

Muscat, D., Adhikari, B., Adhikari, R., & Chaudhary, D. (2012). Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. *Journal of Food Engineering, 109*(2), 189-201 .

Nawapat, D., & Thawien, W. (2013). Effect of UV-treatment on the properties of biodegradable rice starch films. *Int Food Res J, 20*, 1313-1322 .

Niazi, M. B. K., & Broekhuis, A. A. (2015). Surface photo-crosslinking of plasticized thermoplastic starch films. *European polymer journal, 64*, 229-243 .

Oliveira, V. M., Ortiz, A. V ,.Del Mastro, N. L., & Moura, E. A. (2009). The influence of electron-beam irradiation on some mechanical properties of commercial multilayer flexible packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry, 78*(7), 553-555 .

Pavlidou, S., & Papaspyrides, C .(۲۰۰۸) .A review on polymer–layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science, 33*(12), 1119-1198 .

Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world .*Progress in materials science*, *50*(8), 962-1079 .

Reddy, N., & Yang, Y. (2010). Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*, *118*(3), 702-711 .

Rhim, J.-W., Park, H.-M., & Ha, C.-S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications .*Progress in Polymer Science*, *38*(10), 1629-1652 .

Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Goudarzi, V., & Babaei-Ghazvini, A. (2018). Production of starch based biopolymer by green photochemical reaction at different UV region as a food packaging material: Physicochemical characterization. *International Journal of Biological Macromolecules* .

Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., & Yousefi, H. (2015). Effect of γ-irradiation on the physical and mechanical properties of kefiran biopolymer film. *International journal of biological macromolecules*, *74*, 343-350. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.038

Smith, R. (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*: CRC Press.

Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, *18*(2), 84-95 .

Stading, M., Hermansson, A.-M., & Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, *36*(2), 217-224 .

Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, *14*(3), 71-78. doi: http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00280-7

Thuwall, M., Boldizar, A., & Rigdahl, M. (2006). Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydrate Polymers*, *65*(4), 441-446 .

van der Zee, M. (2005). Biodegradability of polymers: mechanisms and evaluation methods *Handbook of biodegradable polymers* (pp. 534): Rapra Technology.

Van Soest, J., & Borger, D. (1997). Structure and properties of compression-molded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose maize starches. *Journal of Applied Polymer Science*, *64*(4), 631-644 .

Vilaseca, F ,.Mendez, J., Pelach, A., Llop, M., Canigueral, N., Girones, J., . . . Mutje, P. (2007). Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands. *Process Biochemistry*, *42*(3), 329-334 .

Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., & Wang ,S. (2015). Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *14*(5), 568-585 .

Wattanachant, S., Muhammad, K., Hashim, D. M., & Rahman, R. A. (2003). Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. *Food Chemistry*, *80*(4), 463-471 .

Xie, F., Pollet, E., Halley, P. J., & Avérous, L. (2013). Starch-based nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science*, *38*(10), 1590-1628 .

Zhang, Y.-R., Wang, X.-L., Zhao ,G.-M., & Wang, Y.-Z. (2013). Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, *96*(1), 358-364 .

Zhang, Y., Rempel, C., & McLaren, D. (2014). Chapter 16 - Thermoplastic Starch *Innovations in Food Packaging (Second Edition)* (pp. 391-412). San Diego: Academic Press.

Zobel, H. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch-Stärke*, *40*(2), 44-50 .