

ارزیابی خواص فیلم نشاسته حاوی نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز جهت بسته‌بندی مواد غذایی

چکیده

این تحقیق با هدف ارزیابی خواص فیلم‌های نشاسته حاوی نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز حاصل از ضایعات کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) به روش مکانیکی و با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی برای دستیابی به ویژگی‌های مطلوب مقاومتی، انحلال‌پذیری و زیست‌تخریب‌پذیری جهت کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی انجام گرفت. خواص نانوفیبرها شامل ویژگی‌های ریخت‌شناسی (میانگین قطری و توزیع قطری) با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) بررسی شد. فیلم‌های مورد نیاز برپایه نشاسته با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد نانوفیبرسلولز و نانوفیبرلیگنوسلولز به‌عنوان تقویت‌کننده با استفاده از روش قالب‌گیری محلول تهیه شدند و اثرات نانوالیاف بر خواص فیزیکی و مکانیکی، پایداری در برابر آب، اسید و قلیایی ضعیف و همچنین زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌ها تحت شرایط هواز (با استفاده از خاک) مطالعه شد. نتایج نشان داد متوسط قطری نانولیکنوسلولز، 10 ± 69 نانومتر و نانوسلولز 10 ± 28 نانومتر است. نتایج بررسی خواص فیزیکی و ممانعتی نشان داد با افزایش درصد نانوالیاف، روند جذب روغن کاهش یافت. با افزایش مقدار نانوسلولز، انحلال‌پذیری فیلم در آب، اسید و قلیا کاهش یافت؛ ولی در مورد نانولیکنوسلولز روند معکوس مشاهده شد. همچنین، بررسی مقاومت‌های مکانیکی نشان داد با افزایش سهم نانوسلولز و نانولیکنوسلولز، مقاومت به ترک‌شدن و پارگی در نمونه‌ها بهبود یافت، ولی میزان بهبود برای فیلم حاوی نانولیکنوسلولز کمتر از فیلم دارای نانوسلولز بود. با افزایش درصد نانوالیاف سلولزی، میزان تخریب زیستی نمونه‌های فیلم نشاسته در شرایط هوازی، ۲۰-۱۵ درصد افزایش یافت. می‌توان نتیجه گرفت بکاربرد نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز منجر به افزایش مقاومت‌های مکانیکی و کاهش انحلال‌پذیری در برابر حلال‌های مختلف (آب، اسید و قلیا) می‌شود. همچنین با استفاده از این نوع نانوالیاف، خواص زیست‌تخریب‌پذیری بهبود یافته و در نتیجه کاربردی‌تر شد. بنابراین فیلم‌های تولیدی فوق می‌توانند با رعایت شرایط تولید به‌عنوان یک بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار بگیرد.

واژگان کلیدی: بسته‌بندی مواد غذایی، فیلم، نانوسلولز، نانولیکنوسلولز، نشاسته.

منصور غفاری^۱

علی قاسمیان^{۲*}

محمد رضا دهقانی فیروزآبادی^۳

حسین یوسفی^۴

^۱ دانش‌آموخته دکترای صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۳ دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

^۴ استادیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:

ali.ghasemian1960@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۴

مقدمه

سیستم‌های معمول بسته‌بندی مواد غذایی برای کاربرد به‌عنوان عوامل ممانعتی و محافظتی از مواد غذایی

در برابر محیط اطراف طراحی می‌شوند. از طرفی سیستم‌های فعال بسته‌بندی مواد غذایی، نقشی به جز نقش یک مانع خنثی در برابر شرایط بیرونی ایفا می‌کنند. یک ماده

کاتیونی زیاد می‌باشد [۴]. این نانوبیومواد در طیف گسترده‌ای از کاربردها مثل تقویت کامپوزیت‌ها، آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی و صنایع غذایی پتانسیل مطلوبی دارد [۷]. نشاسته از نظر شیمیایی شبیه سلولز و پلیمری از واحدهای گلوکوپیرانوزی با پیوند ۱ به ۴ است. اختلاف اساسی بین آمیلوز و سلولز طبیعی به نوع پیوند گلیکوزیدی بین واحدهای گلوکز مربوط می‌شود [۹]. نشاسته به‌دلایلی مانند زیست‌تخریب‌پذیری زیاد، فراوانی در طبیعت، قیمت ارزان و سهولت آماده‌سازی و تولید فیلم‌های آن، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱۰ و ۱۱]. همچنین نشاسته به‌منظور کاهش قیمت محصول و همزمان افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آن، به‌عنوان ماده پرکننده و یا تقویت‌کننده در تهیه مواد مرکب پلیمری کاربرد دارد [۱۲]. در صنعت کاغذسازی، نشاسته کاتیونی به‌صورت افزودنی برای نگهداری الیاف و نرمه‌ها، بهبود مقاومت خشک کاغذ، آهاردهی سطحی، پوشش رنگی و به‌عنوان چسب در فرآیند تبدیل کاغذ مصرف می‌شود [۱۳ و ۱۴]. روش‌های مختلفی برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های بر پایه نشاسته وجود دارد که یکی از جدیدترین آن‌ها اختلاط نشاسته با نانوالیاف سلولزی و مشتقات سلولزی است. بنابراین هدف از مطالعه حاضر استفاده از نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز حاصل از منابع بازیافتی (کارتن کنگره‌ای کهنه) تولید شده به‌روش سوپر آسیاب دیسکی برای بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های بر پایه نشاسته است.

مواد و روش‌ها

تهیه خمیر اولیه

خمیر کاغذ مورد نیاز از مواد اولیه صد در صد بازیافتی شامل کارت‌های کنگره‌ای کهنه قهوه‌ای (OCC) تهیه شد. مقدار حدود ۵ کیلوگرم کارتن OCC جمع‌آوری شد و دقت لازم به عمل آمد که فاقد هرگونه آلودگی ناشی از تبدیل و مصرف و تماماً پشت و رو قهوه‌ای باشند. کارت‌های OCC به آزمایشگاه منتقل و با دست به به قطعاتی با ابعاد تقریبی ۵×۵ سانتی‌متر تبدیل شد. قطعات تبدیل شده کارت‌ها در مخزن با آب شهری مخلوط و به‌مدت ۴۸

کامپوزیتی در نتیجه ترکیب فیزیکی دو (یا چند) فاز متمایز شیمیایی در یک مقیاس میکروسکوپی تولید می‌شود [۱]. یکی از این فازها، فاز زمینه است که فاز پرکننده را در بر می‌گیرد. برهمکنش بین این فازها باید به قدری قوی باشد که ماده کامپوزیتی از خواص بهتری (حداقل برای کاربردهای خاص) نسبت به مواد اصلی سازنده خود برخوردار باشد. سیستم‌های نانوکامپوزیت، سیستم‌هایی هستند که در آنها فاز پرکننده، نانوساختار (بین ۱۰۰-۱ نانومتر) است [۲ و ۳]. سلولز، فراوان‌ترین پلیمر طبیعی است که در دهه اخیر به‌عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های مناسب در علوم مهندسی استفاده شده است. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست‌تخریب و همچنین غیرسمی است [۴ و ۵]. سلولز از واحدهای نانوساختاری تشکیل می‌شود که از منابع متعدد سلولزی قابل تولید است. بدیهی است که چوب و به‌دنبال آن خمیرهای کاغذ رنگ‌بری شده حاصل از فرآیندهای کرافت و سولفیت مهم‌ترین و فراوان‌ترین منبع الیاف سلولزی به‌صورت صنعتی برای تولید این ماده می‌باشند [۶ و ۷]. تولید این ماده از پسماندهای کشاورزی نیز مزایای زیست‌محیطی فراوان و مصرف انرژی کمتری دارد. از مهم‌ترین پسماندهای کشاورزی که در سال‌های اخیر برای تولید این ماده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، می‌توان به خمیر چغندر قند، کاه گندم، ساقه سویا، سیسال، باگاس، ضایعات درختان نخل و رامی اشاره نمود [۷]. نانولیگنوسلولز متشکل از نانوفیبرسلولز آغشته به لیگنین و همی‌سلولزها می‌باشد [۸]. منبع مهم مواد اولیه برای تولید نانولیگنوسلولز، خمیر کاغذ مکانیکی است. این خمیر بدون استفاده از مواد شیمیایی و توسط بخار آب جوش، تحت فشار به روش‌های مکانیکی تولید می‌گردد و معمولاً برای تهیه کاغذهای ارزان، مانند کاغذ روزنامه به‌کار می‌رود. استفاده از خمیر کاغذ مکانیکی یا نرمه‌های خمیر کاغذ مکانیکی در تولید نانولیگنوسلولز، ضمن عدم نیاز به استفاده از توالی‌های رنگ‌بری کلردار، باعث افزایش بازده تولید نانولیگنوسلولز، کاهش مصرف انرژی و مشکلات زیست‌محیطی می‌شود [۸].

نانوالیاف سلولزی دارای ویژگی‌های جالبی مانند تجدیدپذیری، سطح ویژه و مقاومت بسیار زیاد، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار شبکه‌ای و ظرفیت تبادل

ماده سنتزی در محیط رنگبری با یون هیدروپراکسید و یون هیدروکسید (HO^-) واکنش می‌دهد و منجر به تولید پراستیک اسید (CH_3COOOH) و استتیک اسید (CH_3COOH) می‌شود. در این تحقیق با توجه به اثر خنثی‌کنندگی محیط قلیایی توسط TAED، از این ماده برای اجرای تیمار انتهایی و سفیدسازی نهایی خمیر کاغذ OCC رنگبری شده تحت فرآیند پراکسید قلیایی در دو مرحله استفاده گردید. شرایط رنگبری در جدول ۱ ارائه شده است.

ساعت در این وضعیت باقی ماند. سپس از دستگاه پراکنده‌ساز آزمایشگاهی جهت دفییره کردن الیاف (تحت شرایط درصد خشکی ۵ درصد، زمان ۱۵ دقیقه و با تعداد دور ۳۹۰۰۰) استفاده شد.

رنگبری

در برخی تحقیقات جدید، از تتراستیل‌اتیلن-دی‌آمین (TAED) جهت تقویت و فعال‌سازی پراکسید هیدروژن در محیط‌های رنگبری، استفاده شده است [۱۵ و ۱۶].

جدول ۱- شرایط رنگبری خمیر کاغذ OCC با پراکسید قلیایی تقویت شده

مرحله	کی‌لیت‌سازی	رنگبری
درصد خشکی (%)	۳	۱۰
درجه حرارت (درجه سانتی‌گراد)	۷۰	۷۰
زمان (دقیقه)	۳۰	۶۰
پراکسید هیدروژن (%)	-	۳
هیدروکسید سدیم (%)	-	۲/۲۵
سیلیکات سدیم (%)	-	۳
سولفات منیزیم (%)	-	۰/۵
دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتااستیک‌اسید (DTPA) (%)	۰/۳	۰/۲
تتراستیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TAED) (%)	-	۱/۵

تهیه فیلم

در این بررسی از روش قالب‌گیری برای تولید فیلم-های خالص نشاسته استفاده شد [۱۰]. مقدار ۴ گرم نشاسته در ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید و روی اجاق برقی به مدت ۱۵ دقیقه در حرارت ۸۰ درجه سانتی‌گراد با هم‌زدن حرارت داده شد. در ادامه به ژل تشکیل شده مقدار مناسبی از ژل حاوی نانوالیاف سلولز و لیگنوسلولز (درصدهای مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵) همراه با هم‌زدن اضافه گردید (جدول ۲). در نهایت مقدار ۲ میلی‌لیتر گلیسرول (معادل ۵۰ درصد وزن نشاسته) به عنوان نرم‌کننده جهت جلوگیری از شکنندگی فیلم اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه با هم‌زدن مغناطیسی هم‌زده شد. مقدار ۲۵ گرم از ژل تولیدشده، داخل پتری‌دیش پلی‌استایرنی ریخته شد. سپس ظروف در شرایط کلیما با درجه حرارت 23 ± 1

تهیه نانوسلولز و نانولیگنوسلولز

برای تولید نانولیگنوسلولز و نانوسلولز، از ضایعات مقوای بسته‌بندی (خمیر حاصل قهوه‌ای) و از روش مکانیکی با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب دیسکی (مدل MKCA6-2 ساخت شرکت Masuko ژاپن) استفاده شد [۱۷]. بدین منظور، سوسپانسیون لیگنوسلولز (خمیر کاغذ رنگبری نشده) و سلولز (خمیر کاغذ رنگبری شده) با خشکی ۱ درصد تهیه شده و از دستگاه آسیاب سه بار عبور داده شد تا نانوالیاف به دست آید. دستگاه آسیاب دارای دو دیسک آسیاب، یکی ثابت و دیگری چرخان با سرعت ۱۸۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. در هنگام عبور الیاف از بین دو دیسک در اثر نیروهای برشی و فشاری نانوفیبرهای سلولزی و لیگنوسلولزی تولید شدند.

¹ casting

² plasticizer

آب و خشک شدن کامل فیلم، لبه‌های فیلم‌ها به آرامی از جداره‌های پتری دیش جدا و در کیسه‌های پلی‌اتیلنی جهت جلوگیری از تبادل رطوبتی نگهداری شدند تا برای آزمون‌های مورد نظر آماده شوند. ضخامت و وزن نهایی فیلم‌ها پس از خشک شدن به ترتیب ۲۰۰ میکرومتر و ۳۰۰ گرم بر مترمربع بود.

درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 50 ± 2 درصد قرار گرفتند تا خشک شوند. طول مدت خشک شدن نمونه‌ها از ۷۲ تا ۱۰۰ ساعت متغیر بود. لازم به ذکر است که برای به‌دست آوردن فیلم‌هایی با ضخامت یکسان و یکنواخت، ظروف پتری دیش برای خشک شدن بر سطحی صاف، که صافی آن توسط تراز تایید شد، قرار گرفتند. پس از تبخیر

جدول ۲- شرایط تیمارها و نسبت اختلاط نانوالیاف و نشاسته

کد بیمار	وزن نانولیگنوسلولز (درصد) بر مبنای وزن نشاسته	وزن نانوسلولز (درصد) بر مبنای وزن نشاسته	وزن گلیسرول (درصد) بر مبنای وزن نشاسته	وزن نشاسته (گرم)	نوع فیلم
PS	-	-	۵۰	۴	نشاسته خالص
SNC5	-	۵	۵۰		نشاسته- نانوسلولز
SNC10	-	۱۰	۵۰	۴	
SNC15	-	۱۵	۵۰		
SLC5	۵	-	۵۰		نشاسته- نانولیگنوسلولز
SLC10	۱۰	-	۵۰	۴	
SLC15	۱۵	-	۵۰		

اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی

فیلم‌ها

زمان عبور ۳۰۰ میلی‌لیتر هوا از بافت کاغذ به عنوان مقاومت عبور هوا، که معیاری از میزان تخلخل بافت فیلم است، بر اساس دستورالعمل استاندارد شماره T460 om-02 آئین‌نامه تاپی با دستگاه گرلی (به‌دست آمد. این اعداد، میزان نفوذپذیری هوا بر حسب ثانیه بوده و بر حسب ۱۰۰ میلی‌لیتر هوا گزارش شد.

سایر آزمون‌ها بر اساس دستورالعمل‌های زیر انجام شدند:

جذب روغن: دستورالعمل استاندارد شماره T507 cm-99 آئین‌نامه تاپی.

مقاومت به پارگی: دستورالعمل استاندارد شماره T414 om-88 آئین‌نامه تاپی.

مقاومت به ترکیدن: دستورالعمل استاندارد شماره T403 om-97 آئین‌نامه تاپی.

اندازه‌گیری خواص نوری کاغذ شامل: سفیدی^۱ طبق دستورالعمل استاندارد شماره T562 om-05، درجه

ویژگی‌های ریخت‌شناسی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU برای بررسی خواص ریخت‌شناسی استفاده شد. برای اندازه‌گیری قطر نانوفیبرها، ۱۵۰ عدد نانوفیبر در تصاویر میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفتند [۱۸].

اندازه‌گیری پایداری در آب و محلول‌های اسیدی و قلیایی

انحلال‌پذیری عبارت است از مقدار ماده خشک فیلم که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول مورد نظر حل می‌شود. برای اندازه‌گیری پایداری در آب، از روش Hu و همکاران (۲۰۰۹) استفاده شد [۱۹]. میزان پایداری فیلم‌ها در محلول‌های اسیدی و قلیایی بر اساس درصد حلالیت آنها در محلول‌های مذکور تعیین شد. با توزین مجدد نمونه‌ها وزن خشک نهایی به دست آمد (رابطه ۱).

$$\text{رابطه ۱} \quad SP (\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100$$

W_0 و W_t به ترتیب بیانگر وزن خشک اولیه و وزن خشک پس از غوطه‌وری می‌باشند.

¹ Gurley

² Whiteness

نانوسلولز را نشان می‌دهد. تصاویر FE-SEM نشان دادند که نانولیگنوسلولز، ساختاری شبکه‌ای با قطری در محدوده ۸۰-۸ نانومتر و به‌طور متوسط 10 ± 69 نانومتر است. همچنین، تصاویر FE-SEM نشان داد که نانوسلولز تولیدی با قطری در محدوده ۸۰-۸ نانومتر و به‌طور متوسط 10 ± 28 نانومتر می‌باشد. این نتایج نشان‌دهنده نمونه‌هایی با خصوصیات ریخت‌شناسی متفاوت بوده و بیانگر این است که نانولیگنوسلولز و نانوسلولز با موفقیت از خمیر کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) تهیه شد و فرآیند آسیاب می‌تواند نانوفیبرهای لیگنوسلولزی یک‌دست و با کیفیتی تولید کند. Souza و همکاران (۲۰۱۷) در تحقیقی قطر نانوسلولز حاصل از ضایعات کاغذ به‌روش شیمیایی (اسیدسولفوریک ۱/۴ درصد و اسیداستیک ۹۴ درصد) و مکانیکی (آسیاب) را به‌ترتیب در محدوده ۳۲۰-۱۶۰ نانومتر و ۶۴-۳۶ نانومتر گزارش نمودند [۲۱]. در مطالعه‌ای مشابه Danial و همکاران (۲۰۱۵) با استفاده از ضایعات کاغذ در شرایط اسیدسولفوریک ۶۰ درصد، درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه موفق شدند نانوکریستال با قطر ۱۰-۳ نانومتر و طول ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر تولید نمایند [۲۲]. Wang و همکاران (۲۰۱۳) قطر نانوفیبرهای تولید شده از خمیر کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) با فرآیند سوپر آسیاب دیسکی را بین ۱۰۰-۳۰ نانومتر گزارش کردند [۲۳].

نتایج و بحث

مقاومت به عبور هوا

نتایج آزمون نفوذپذیری به هوا نشان داد که مقدار نفوذپذیری فیلم‌های نشاسته حاوی نانوالیاف سلولزی کمتر از نفوذپذیری فیلم نشاسته خالص بوده است، به‌طوری که با افزایش سهم نانوالیاف سلولزی، نفوذپذیری فیلم‌ها کاهش یافت (شکل ۲). کاهش شدید نفوذپذیری فیلم‌های نشاسته حاوی نانوالیاف سلولزی را می‌توان به عواملی مانند کاهش ابعاد از میکرو به نانو در اثر فرآیند سوپر آسیاب و افزایش سطح ویژه نانوالیاف مرتبط دانست. کاهش قطر و افزایش سطح ویژه سبب تشکیل ساختاری چگال‌تر در زیر پرس و ایجاد سطح پیوند بسیار گسترده‌تری در ساختار فیلم

روشنی و زردی طبق دستورالعمل استاندارد شماره T452 om-02، ماتی طبق دستورالعمل استاندارد شماره T425 om-92 با استفاده از دستگاه Brightness tester انجام شد.

آزمون زیست‌تخریب پذیری فیلم‌ها

این آزمون در شرایط هوایی (با استفاده از خاک) دستورالعمل استاندارد ASTM D5988-03 انجام شد [۲۰]. نمونه‌های خاک از بالاترین ارتفاع منطقه هزارپنج (شهرستان گرگان، استان گلستان) تهیه شدند. مقدار ۱۰۰ گرم خاک در ظروف مخصوص ریخته شد. سپس نمونه فیلم‌ها به ابعاد 10×30 میلی‌متر تهیه و در داخل خاک قرار گرفتند. از آنجا که تمرکز این تحقیق بر مبنای شبیه‌سازی زیست‌تخریب‌پذیری نمونه‌ها در طبیعت بود، ظروف در شرایط دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۳۵-۵۰ درصد نگهداری شدند. در طول انجام آزمایشات و در فواصل برنامه‌ریزی شده هر سه روز یکبار به داخل ظروف آب مقطر اضافه شد. برای تعیین میزان تخریب و کاهش وزن، نمونه‌ها هر ۱۵ روز یکبار از زیر خاک خارج و سطح آنها از طریق شستشو با آب مقطر پاک‌سازی شد. سپس برای رسیدن به وزن ثابت به مدت ۲۴ ساعت در آون تحت دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. میزان کاهش وزن در طول زمان برای ارزیابی مقدار زیست-تخریب‌پذیری نمونه‌ها استفاده شد. کاهش وزن نمونه‌ها هر ۱۵ روز یکبار به مدت ۹۰ روز با استفاده از رابطه ۲ محاسبه و تعیین شد.

$$WI(\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

W_0 و W_t به ترتیب بیانگر وزن خشک اولیه و وزن خشک پس از دفن در خاک می‌باشند.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان

^۲(FE-SEM)

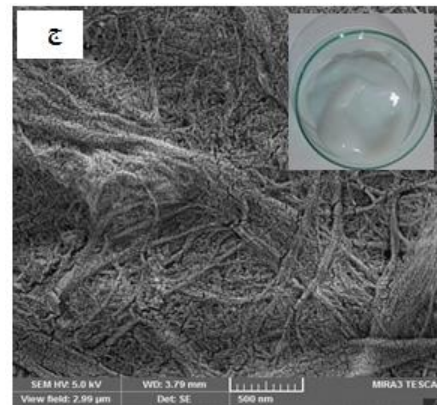
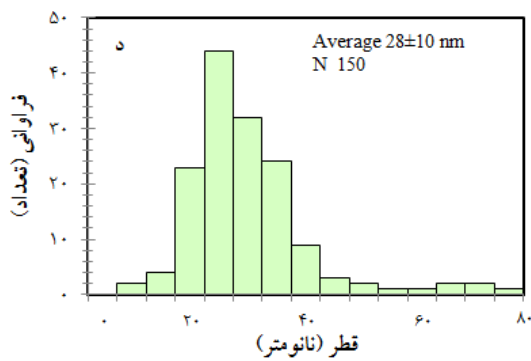
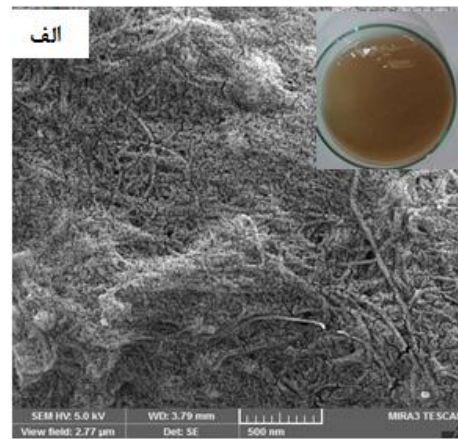
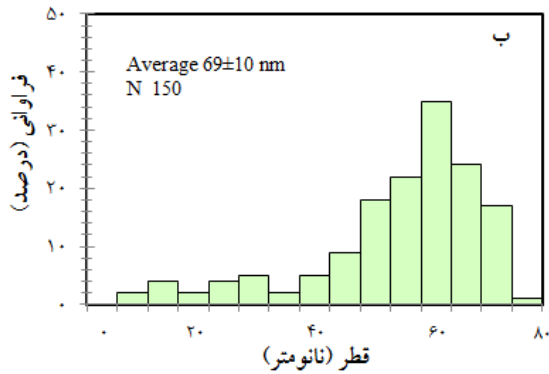
شکل ۱ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) نانولیگنوسلولز و

^۳ Brightness

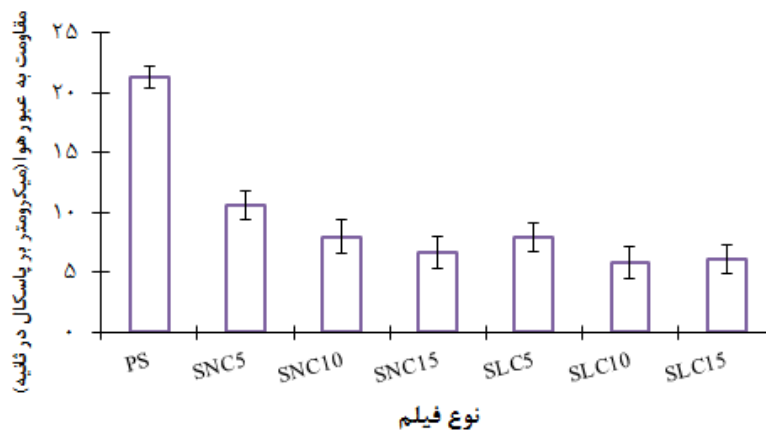
^۲ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

از بین آن‌ها باید مسیر پیچ در پیچ و طولانی‌تری را طی نمایند [۲۴].

نشاسته- نانولیگنوسولوز در مقایسه با فیلم نشاسته خالص می‌شود. اجزای اصلی در فیلم‌های نانوالیاف سلولزی، نانوساختارهای نفوذناپذیرند که مولکول‌های هوا برای عبور



شکل ۱- اثر فرآیند آسیاب بر ابعاد نانوالیاف: (الف) تصویر FE-SEM نانولیگنوسولوز، (ب) متوسط و توزیع قطری نانولیگنوسولوز. (ج) تصویر FE-SEM نانوسولوز بعد از آسیاب، (د) متوسط و توزیع قطری نانوسولوز.



شکل ۲- نفوذپذیری به هوای فیلم‌های نشاسته- نانوسولوز و نشاسته- نانولیگنوسولوز

مقاومت به جذب روغن

جذب روغن فیلم‌ها، برای هر یک از تیمارها در سه تکرار با توجه به روش گفته شده در بخش مواد و روش‌ها بررسی شد. مطابق جدول ۳ با افزایش زمان، جذب روغن فیلم‌ها نیز افزایش یافت. فیلم‌های بدون نانوالیاف سلولزی (نمونه شاهد) در همان لحظات ابتدایی آزمایش همه روغن را جذب کردند و کاملاً نفوذپذیر بودند. در مجموع، بیش‌ترین مقدار جذب روغن در نمونه شاهد مشاهده شد.

در واقع، فیلم‌های نشاسته ترکیبی (حاوی نانوالیاف سلولزی و لیگنوسلولزی)، گروه‌های هیدروکسی آلفوبی (یا هیدروفیلی) و گروه‌های کربوکسیل بسیار زیاد دارند که این گروه‌ها می‌توانند جذب مولکول‌های روغن را بر روی سطح فیلم از بین ببرند [۱۹]. بنابراین به‌نظر می‌رسد فیلم‌های ترکیبی دارای خاصیت ضد نفوذ خوبی برای روغن باشند، اما این امر نیازمند بررسی‌های بیشتر است.

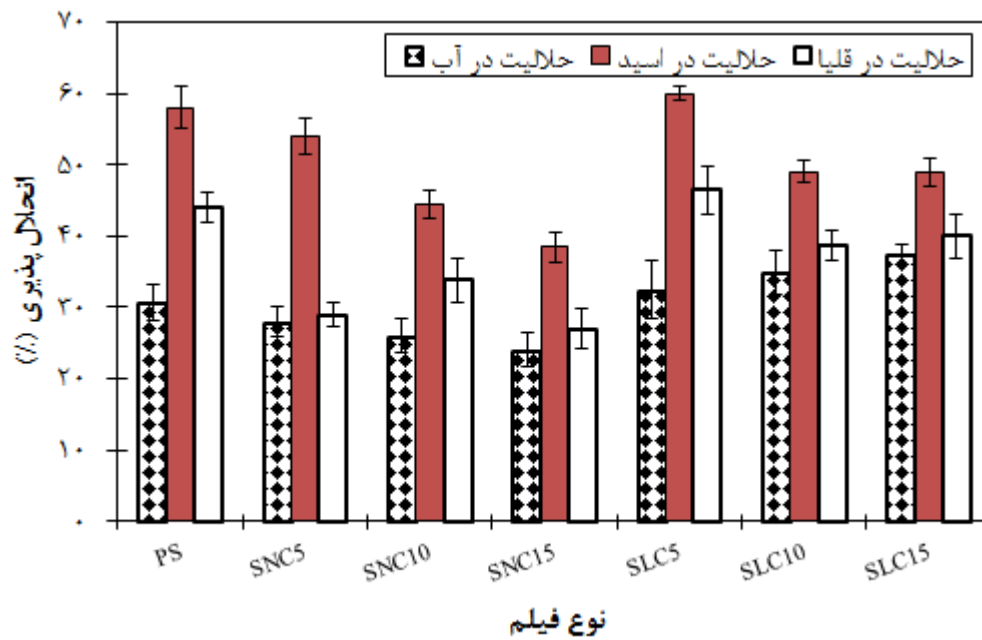
جدول ۳- اثر درصد نانوالیاف و نوع نانوالیاف بر جذب روغن فیلم‌های تولیدی

تیمار	مجاورت با روغن (ساعت) / تعداد لکه‌ها				
	۱	۲	۳	۴	۵
PS	۱	۳	۴	۵	۵
SNC5	۱	۲	۲	۳	۳
SNC10	۱	۲	۳	۳	۳
SNC15	۱	۲	۳	۴	۴
SLC5	۱	۱	۲	۴	۴
SLC10	۱	۲	۲	۴	۴
SLC15	۱	۲	۳	۴	۵

پایداری در آب و محلول‌های اسیدی و قلیایی

نتایج پایداری رطوبتی برای درک عملکرد کامپوزیت‌های برپایه سلولز بسیار مهم است، زیرا رطوبت به شدت بر خواص کامپوزیت‌های بسته‌بندی مانند خواص مکانیکی، فیزیکی و بازدارندگی تأثیر می‌گذارد. بنابراین انحلال-پذیری در آب یکی از خصوصیات اساسی درباره مواد بسته‌بندی استفاده شده برای محصولات غذایی محسوب می‌شود [۳]. هنگامی که نشاسته در ساختار یک فیلم طبیعی و خوراکی برای بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد، ماده غذایی درون بسته‌بندی ممکن است کمی اسیدی و یا قلیایی باشد که این امر بر پایداری فیلم نشاسته تأثیرگذار خواهد بود [۱۱]. از این رو، پایداری فیلم‌های نشاسته خالص و فیلم‌های تقویت شده با نانوالیاف سلولزی در آب و محلول‌های اسیدی و قلیایی ضعیف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ قابل مشاهده می‌باشد. فیلم‌های نشاسته در ابتدای قرار گرفتن در محیط قلیایی متورم شده و کمی افزایش حجم پیدا کردند، اما در اثر گذشت زمان، مقاومت خود را از

دست داده و حل شدند. همچنین بر اساس نتایج کمی به-دست آمده، فیلم‌های نشاسته در محیط قلیایی نسبت به محیط اسیدی پایداری بیشتری داشته و کمتر حل می‌شوند. روش ژلاتینی کردن تأثیر قابل توجهی بر انحلال-پذیری فیلم‌ها در آب دارد. هیدروکسید سدیم به‌عنوان عامل فعال برای تیمار نشاسته قبل از اصلاح شیمیایی، به منظور بهبود فعالیت واکنشی نشاسته مولکول‌ها، عمل می‌کند. هیدروکسید سدیم می‌تواند با هیدروکسیل غیر اکسید شده در مولکول‌های نشاسته اکسید شده، ترکیب شده و با از بین بردن پیوندهای هیدروژنی تا حدی سبب کاهش برهمکنش‌ها (درون و بین مولکولی) بین ماکرومولکول‌های نشاسته شود. همه این موارد باعث افزایش تورم و ژلاتین شدن نشاسته می‌شود. علاوه بر این، یون‌های سدیم می‌توانند با گروه کربوکسیل واکنش داده و گروه کربوکسیلات را تشکیل دهند که این امر باعث افزایش هیدروفیلی و محلول شدن نشاسته می‌شود. لذا دیده می‌شود که چرا فیلم‌های نشاسته به تدریج تجزیه شده و در شرایط قلیایی حل می‌شوند [۱۹].

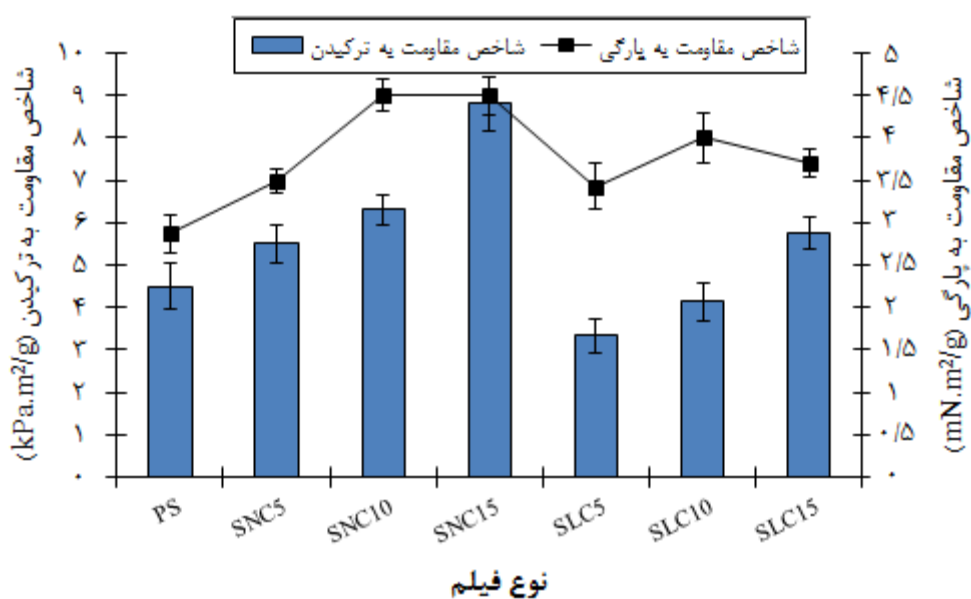


شکل ۳- مقایسه انحلال پذیری فیلم‌های نشاسته- نانوسلولز و نشاسته- نانولیگنوسلولز در آب و محلول‌های اسیدی و قلیایی ضعیف

مقاومت‌های مکانیکی

شکل ۴ اثر استفاده از نانوسلولز و نانولیگنوسلولز بر شاخص‌های مقاومت به پارگی و مقاومت به ترک‌کشدن را نشان می‌دهد. بیشترین مقدار این شاخص‌ها در فیلم‌های نشاسته حاوی ۱۵ درصد نانوسلولز و کمترین آن‌ها در فیلم‌های نشاسته شاهد و نشاسته حاوی ۵ درصد نانولیگنوسلولز دیده شد. احتمالاً به دلیل وجود لیگنین در نانولیگنوسلولز، قابلیت پیوندیابی بین الیاف در مقایسه با فیلم‌های حاوی نانوسلولز کاهش یافته و از این طریق سبب کاهش مقاومت‌ها می‌گردد. با افزایش سهم نانو سلولز و نانولیگنوسلولز رفتار افزایشی در مورد مقاومت‌ها دیده می‌شود که برای نانو سلولز بیشتر است. بر اثر کوچک‌تر شدن ابعاد تا مقیاس نانومتری، سطح ویژه

فیبرهای سلولزی افزایش می‌یابد. این به معنی قرارگرفتن تعداد بیشتر گروه‌های در دسترس هیدروکسیل در سطح نانوفیبرهاست که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را با نانوفیبرهای مجاور دارند و نهایتاً سبب تشکیل شبکه‌ای از نانوفیبرها می‌شوند. درهم رفتگی نانوفیبرها در واحد حجم بیشتر از درهم رفتگی میکروفیبرها در واحد حجم است. درهم رفتگی فیبرها بر خواص کاغذ به ویژه خواص مکانیکی اثر مثبتی دارد [۲۴ و ۲۵]. این یافته‌ها با نتایج به دست آمده توسط پژوهشگرانی همچون Yousefi و همکاران (۲۰۱۳)؛ Hadilam و همکاران (۲۰۱۴) و Ghaderi و همکاران (۲۰۱۴) که اثر افزودن نانوالیاف سلولزی را بر خواص مکانیکی فیلم و کاغذ مثبت ارزیابی کردند، مطابقت دارد [۱۸، ۲۴ و ۲۵].



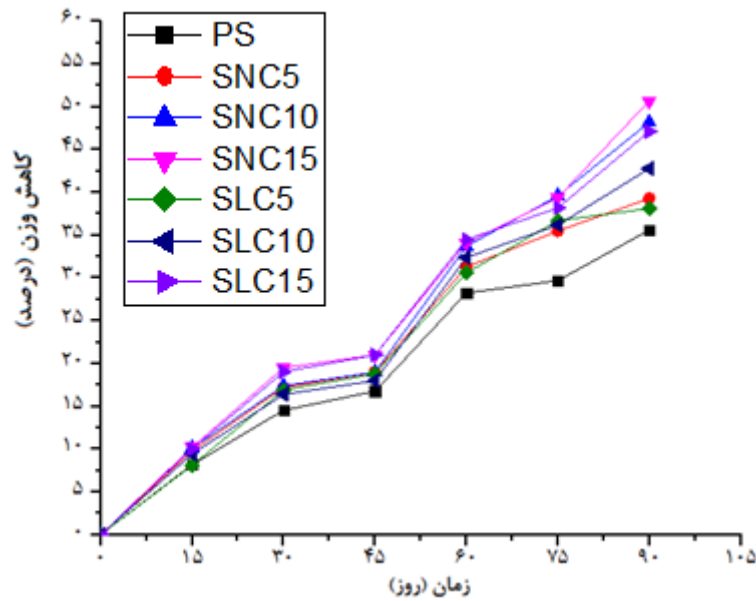
شکل ۴- مقاومت‌های مکانیکی فیلم‌های نشاسته- نانوسلولوز و نشاسته- نانولیگنوسلولوز

نانوفیبرلیگنوسلولوز تا حدی دچار آبشویی شده و برخی مواد قابل انحلال در آب از آن خارج شدند. در نتیجه این امر زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌ها دچار تغییرات شده است [۱۷]. مکانیسم کاهش وزن نمونه فیلم‌ها را می‌توان به این صورت تشریح کرد که تجزیه زیستی مواد در مراحل مختلف رخ می‌دهد. در ابتدا، مولکول‌های درشت قابل تجزیه که به شکل زنجیره‌ای پیوند یافته‌اند، بریدگی‌های آنزیمی مستقیم^۱ را تجربه می‌کنند. این امر در نتیجه متابولیسم بخش‌های تقسیم شده است، که منجر به تجزیه آنزیمی متراکم آنها از انتهای زنجیره می‌شود. در نهایت، قطعات زنجیره‌ای به اندازه‌ای کوتاه می‌شوند که توسط میکروارگانیزم‌ها تبدیل شوند [۳ و ۲۷]. این یافته‌ها با نتایج به دست آمده توسط پژوهشگرانی همچون Laxmeshwar و همکاران (۲۰۱۲)؛ Lv و همکاران (۲۰۱۷) و Ibrahim و همکاران (۲۰۱۷) مطابقت دارد [۳، ۲۷ و ۲۸].

زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌ها

در پژوهش‌های مختلف، از کاهش وزن نمونه‌ها به عنوان یک ابزار کیفی برای ارزیابی اثر محیط خاک بر رفتار تخریب مواد استفاده شده است [۲۶]. شکل ۵ کاهش وزن فیلم‌های مختلف را به عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد. در همه نمونه‌ها، روند تخریب پس از گذشت زمان یک هفته شروع شد. میزان تخریب زیستی نمونه‌های نشاسته خالص در خاک بسیار کم و در حدود ۱۰ درصد بود. روند تخریب زیستی نمونه‌های نشاسته حاوی نانوالیاف سلولزی با افزایش درصد نانوالیاف به میزان ۱۵-۲۰ درصد افزایش یافت. در مجموع، نمونه‌های نشاسته تقویت شده با نانولیگنوسلولوز از میزان تخریب زیستی کمتری نسبت به نمونه‌های نشاسته تقویت شده با نانوسلولوز برخوردار بودند. وجود تغییرات در مقادیر عناصر در دو ماده احتمالاً نشأت گرفته از مرحله تغلیظ نانوفیبرلیگنوسلولوز است که با سانتریفیوژ انجام شده و لذا

¹ direct enzymatic scission



شکل ۵- زیست تخریب پذیری فیلم‌های نشاسته - نانوسلولز و نشاسته - نانولیگنوسلولز

ویژگی‌های نوری و شاخص‌های رنگ‌سنجی

شاخص‌های رنگ‌سنجی از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های یک فیلم بسته‌بندی خوراکی است که نقش مهمی در ظاهر و بازاریابی آن دارد. با شفافیت بیشتر فیلم پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر و رقابت آن با پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی، میزان پذیرش و کاربرد آن به دلیل قابل مشاهده بودن محصول مورد بسته‌بندی افزایش خواهد یافت [۱۱]. نتایج ویژگی‌های نوری فیلم‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. فیلم تهیه شده از نشاسته خالص، بالاترین شاخص‌های رنگی (درجه روشنی، سفیدی

و شفافیت) را به خود اختصاص داده است. کاهش درجه روشنی نمونه‌های حاوی نانوالیاف سلولزی و بخصوص در نانوالیاف لیگنوسلولزی می‌تواند به دلیل حضور لیگنین باشد. همچنین روند رو به افزایش شاخص زردی در فیلم‌های حاوی درصد‌های مختلف نانوالیاف نشان‌دهنده حضور لیگنین است. همچنین شفافیت یک شاخص مؤثر و کارآمد در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه ذرات پراکنده شده در زمینه^۱ پلیمر است، بطوری که ذرات و دانه‌های بزرگتر از طول موج مرئی، مسیر عبور نور را مسدود نموده و باعث افزایش کدورت فیلم می‌شوند [۱۱].

جدول ۴- نتایج ویژگی‌های نوری فیلم‌ها

فیلم نشاسته - نانولیگنوسلولز			فیلم نشاسته - نانوسلولز			PS	ویژگی
کد تیمار			کد تیمار				
SLC15	SLC10	SLC5	SNC15	SNC10	SNC5		
۲۹/۶۶	۲۷/۵	۲۵/۱	۵۳/۷	۵۱/۲	۵۰/۶	۶۰/۰۵	درجه روشنی (درصد ایزو)
-۱۱۸/۳	-۱۱۰/۶	-۱۰۱/۷۷	-۱	-۱/۲	-۱/۷	۴۱/۶۳	سفیدی (درصد ایزو)
۷۱/۱۴	۷۵/۱۲	۸۰/۱۳	۷۹/۶	۸۲/۳	۸۴/۰۱	۹۰/۷۲	شفافیت (درصد ایزو)
۲۶/۴	۲۳/۵	۱۷/۶۸	۲۴/۹	۲۳/۲	۲۲/۰۷	۱۲/۷۷	ماتی (درصد ایزو)
۵۷/۸	۵۵/۵	۵۱/۴۸	۱۷/۶	۱۸/۶	۲۰/۴۳	۴/۶۹	زردی (درصد ایزو)

^۱ matrix

نتیجه‌گیری

نانومتر می‌باشند. بررسی خواص مکانیکی به خوبی نشان داد که نانوسلولز اصلاح شده نقش مهمی در بهبود ویژگی‌های فیزیکی، ممانعتی و مکانیکی فیلم‌ها دارد. به‌طوری که رنگ‌بری ماده اولیه (OCC) و سپس تولید نانوسلولز منجر به خصوصیات مکانیکی بهتری نسبت به نانولیگنوسلولز شده است. کامپوزیت‌های فیلم تولید شده توسط این روش، رفتار زیست‌تخریبی بسیار خوبی (افت وزنی بیشتر نسبت به نمونه شاهد) را نشان دادند که از لحاظ حفظ محیط‌زیست مطلوب است. از این رو فیلم‌های تولید شده می‌توانند با رعایت شرایط تولید به‌عنوان یک بسته‌بندی برای محافظت از مواد غذایی در برابر واکنش‌های اکسیداسیون و رطوبت استفاده شوند.

در این پژوهش، فیلم‌های نشاسته به روش قالب‌گیری محلول تهیه شدند. با توجه به این که فیلم نشاسته خالص بسیار ترد و شکننده می‌باشد، گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده در فرمولاسیون تولید فیلم به‌کار رفت. به‌منظور بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم نشاسته و ایجاد ویژگی‌های مطلوب ممانعتی، فیزیکی و مکانیکی مطلوب، نانوسلولز و نانولیگنوسلولز تهیه شده و تأثیر آنها بر روی خواص فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی بررسی شد. بررسی تصاویر FE-SEM نشان دادند که نانولیگنوسلولز شبکه‌ای به‌طور متوسط دارای قطر 69 ± 10 نانومتر است. همچنین نانوسلولز تولیدی به‌طور متوسط دارای قطر 28 ± 10

منابع

- [1] Azeredo, H.M.C., 2013. Antimicrobial nanostructures in food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 30:56-69.
- [2] Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B.M., Kaith, B. S., Averous, L., Njuguna, J. and Nassiopoulou, E., 2011. Cellulose-based bio-and nanocomposites: A review. *International Journal of Polymer Science*, 10: 1-35.
- [3] Laxmeshwar, S.S., Viveka, S., Madhu Kumar, D.J. and Nagaraja, G.K., 2012. Preparation and properties of composite films from modified cellulose fibre-reinforced with PLA. *Der Pharma Chemica*, 4(1):159-168.
- [4] Dufresne, A. 2013. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6):220-227.
- [5] Jonoobi, M., Saraeian, A.R., Hamzeh, Y. and Karimi, A.N., 2014. Comparison between the chemical-physical characteristics of Kenaf bast and stem Nanofibers. *Journal of forest and wood product*, 66(4):507-518. (In Persian).
- [6] Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D. and Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50:5438- 5466.
- [7] Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulose materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90:735-764.
- [8] Osong, S.H., Norgren, S., Engstrand, P., Lundberg, M. and Hansen, P., 2014. Crill: A novel technique to characterize nano-ligno-cellulose. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(2):190-194.
- [9] Sjöö, M. and Nilsson, L., 2017. *Starch in Food: Structure, Function and Applications* (Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition) 2nd Edition, Kindle Edition. Woodhead Publishing; 2 edition (November 25, 2017) press.876 pages.
- [10] Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A.A., 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4):697-702.
- [11] Hosseini, F., Habibi Najafi, M.B., Oromiehie, A.R., Nasiri Mahalati, M. and Yavarmanesh, M., 2013. Production of biodegradable food films of corn-based products and their physical and mechanical properties. *Iranian journal of food research*, 23(2):223-235. (In Persian).

- [12] Lu, D.R., Xiao, C.M. and Xu, S.J., 2009. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *EXPRESS Polymer Letters*, 3(6):366-375.
- [13] Ekhtera , M. H., Rezayati charani , P ., Ramezani ,O. and Azadfallah, M., 2008. Effects of poly-aluminum chloride, starch, alum, and rosin on the rosin sizing, strength, and microscopic appearance of paper prepared from old corrugated container (OCC) pulp. *Bioresources Technology*, 4(2):291-318.
- [14] Kraak, A., 1992. Industrial applications of potato starch products. *Industrial Crops and Products*.1(2-4):107-112.
- [15] Long, X., Xu, C., Du, J. and Fu, S., 2013. The TAED/H₂O₂/NaHCO₃ system as an approach to low-temperature and near-neutral pH bleaching of cotton. *Carbohydrate polymers*, 95(1):107-113.
- [16] Shao, J., Huang, Y., Wang, Z. and Liu, J., 2010. Cold pad–batch bleaching of cotton fabrics with a TAED/H₂O₂ activating system. *Coloration technology*, 126:103-108.
- [17] Yousefi, H., Azari, V. and Khazaeian, A., 2018. Direct mechanical production of wood nanofibers from raw wood microparticles with no chemical treatment, *Industrial crops & products*, 115:26-31.
- [18] Ghaderi, M., Mousavi, M., Yousefi, H. and Labbafi, M., 2014. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. *Carbohydrate polymers*, 104:59-65.
- [19] Hu, G., Chen, J. and Gao, J., 2009. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. *Carbohydrate Polymers*, 76:291–298.
- [20] ASTM D5988-03, Standard Test Method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting, Annual book of ASTM: American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2003.
- [21] Souza, A.G., Kano, F.S., Bonvent, J.J. and Rosa, D., 2017. Cellulose nanostructures obtained from waste paper industry: A comparison of acid and mechanical isolation methods. *Materials research*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0863>.
- [22] Danial, W.H., Majid, Z.A., Muhid, M.N.M., Triwahyono, S., Bakar, M.B. and Ramli, Z., 2015. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymer*, 118:165–169.
- [23] Wang, H., Li, D. and Zhang, R., 2013. Preparation of ultralong cellulose nanofibers and optically transparent nanopapers derived from waste corrugated paper pulp. *BioResources*, 8(1):1374-1384.
- [24] Hadilam, M.M., Afra, E., Ghasemian, A. and Yousefi, H., 2014. Preparation and properties of ground cellulose nanofibers. *Journal of wood and forest science and technology*, 20(2):139-149. (In Persian).
- [25] Yousefi, H., Faezipour, M., Hedhazi, S., Mazhari Mousavi, M., Azusa, Y. and Heidari, A.H., 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Industrial Crops and Products*, 43:732-737.
- [26] Lv, S., Zhang, Y., Gu, J. and Tan, H., 2017. Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 159:800-808.
- [27] Lv, S., Zhang, Y., Gu, J. and Tan, H., 2018. Soil burial-induced chemical and thermal changes in starch/poly (lactic acid) composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113:338-344.
- [28] Ibrahim, H., Mehanny, S., Darwish, L. and Farag, M., 2017. A Comparative study on the mechanical and biodegradation characteristics of starch-based composites reinforced with different lignocellulosic fibers. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6):2434-2447.

Evaluation of starch films containing cellulose and lignocellulose for food packaging

Abstract

The objective of this study was to prepare and evaluate the features of starch films containing cellulose nanofibres (CNF) and lignocellulose nanofibres (LCNF) derived from old corrugated container (OCC) by mechanical method and using super disk grinding to achieve optimal strength, solubility and biodegradability features for food packaging. The characteristics of CNF and LCNF including morphological features (diameter and its distribution) were investigated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The studied films based on starch content of 5, 10 and 15% of CNF and LCNF as reinforcement agent were prepared using solution casting method. The effects of CNF and LCNF on physical and mechanical properties, weak acid and alkali, as well as biodegradation of films under aerobic conditions (using soil) were investigated. The result showed that average diameter of LCNF and CNF obtained was $69\pm 10\ \mu\text{m}$ and $28\pm 10\ \text{nm}$, respectively. The results of physical and barrier properties showed that increasing the percentage of CNF and LCNF reduced the oil absorbing. By increasing the percentage of CNF, the solubility in water, acid, and alkali films decreases slightly, but this trend was reversed for LCNF. The results of mechanical strength showed that the increase in the contribution of CNF improved strengths to burst and tear index in the films, but the improvement for the film containing LCNF was less than that of CNF film. The biodegradation process of starch film samples increased by increasing the percentage of CNF and LCNF by 20-15%. It can be concluded that the use of CNF and LCNF leads to increased mechanical strength and decreased solubility to various solvents (water, acid and alkali). Also, with using CNF and LCNF, the biodegradability features were improved and as a result, it became more practical. Therefore, the produced films can be used in accordance with the production conditions as a food packaging.

Keywords: food packaging, film, nanocellulose, nano-lignocellulose, starch.

M. Ghaffari¹
A. Ghasemian^{2*}
M.R. Dehghani³
H. Yousefi⁴

¹ Ph.D. Graduate, Pulp and paper technology, Gorgan university of agricultural sciences & natural resources, Gorgan, Iran

² Associate prof., Pulp and paper technology, Gorgan university of agricultural sciences & natural resources, Gorgan, Iran

³ Associate prof., Pulp and paper technology, Gorgan university of agricultural sciences & natural resources, Gorgan, Iran

⁴ Assistant prof., wood composites products, Gorgan university of agricultural sciences & natural resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:
ali.ghasemian1960@yahoo.com

Received: 2018/07/10
Accepted: 2018/09/15