

کاربرد نانوکریستال‌های سلولزی در فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی

آزاده رشیدی مهر^{x1}

تاریخ دریافت مقاله: اسفند ماه ۱۳۹۶

تاریخ پذیرش مقاله: شهریور ماه ۱۳۹۷

چکیده

کلمه " نانوسلولز " عموماً به مواد سلولزی با ابعادی در محدوده نانومتری اشاره دارد. بر اساس ابعاد، عملکرد و روش‌های آماده‌سازی، نانوسلولزها به سه زیر شاخه اصلی طبقه‌بندی می‌شوند که عبارتند از: سلولز نانوکریستال، سلولز میکرو فیبریل شده و نانو سلولزهای باکتریایی. مطالعات نشان می‌دهند که با استفاده از مواد خام ارزان قیمت و قابل تجدید، امکان تولید پوشش‌هایی با کارایی بالا برای مواد معمول بسته‌بندی، از مواد خام ارزان قیمت و قابل تجدید وجود دارد. سلولز نانوکریستال‌ها، که به راحتی از چوب سخت حاصل می‌شوند، قادر هستند در قالب یک پوشش نازک روی فیلم‌ها، به میزان قابل ملاحظه‌ای مانع دی اکسید کربن و اکسیژن شوند. با وجود این مزایا، ویژگی‌های جالبی مثل ویژگی‌های مکانیکی و نوری نیز از آن‌ها شناخته شده است که می‌توانند به صورت فعالیت‌های مختلف مانند مواد آنتی‌اکسیدانی یا ضد میکروبی به مواد بسته‌بندی اضافه شوند و در موارد خاصی نیز در تولید پوشش‌های فیلم پلاستیکی به کار روند.

۱- مقدمه

در طول سالیان دراز سلولز به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است و به طور کلی برای اهداف صنعتی در بسته‌بندی‌ها به دلیل در دسترس بودن آن، زیست تخریب‌پذیری و خواص مکانیکی استفاده می‌شود [۱]. سلولز جزء اصلی بافت‌های گیاهی عالی و همچنین در حیوانات دریایی (نیام داران)، در جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و بی‌مهرگان در مقادیر پایین وجود دارد [۲]. همچنین، در منابع طبیعی، در بسیاری از زیست توده‌های پسماندها، ضایعات صنعتی، جریان‌های بازیافتی و پسماند، بسیار زیاد است [۳، ۴]. از دیدگاه شیمیایی، یک پلی‌ساکارید خطی است که یک زنجیره از D-گلوکز با پیوند β، ۱-۴ تشکیل شده است که مولکول گلوکز بعدی آن ۱۸۰ درجه معکوس شده است؛ بنابراین اغلب واحد

واژه‌های کلیدی

نانوکریستال^۲، سلولز^۳، بسته‌بندی

۱- دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه چمران اهواز.
(x نویسنده مسئول: azadehrm68@gmail.com)

2- Nanocrystalline
3- Cellulose

اساسی آن سلوبیوزا^۱ است که دیمری از گلوکز می‌باشد. تعداد واحدهای گلوکز یا درجه پلیمریزاسیون تا ۲۰/۰۰۰ است، اما ارزش آن می‌تواند در گستره وسیعی باشد و ارزش آن حدود ۱۰/۰۰۰ در چوب می‌باشد. میکروفیبرها، عموماً در طول ۵۰-۵ نانومتر قطر و چند میکرومتر طول و دارای مناطق کریستالی و آمورف هستند. با حذف بخش‌های آمورف سلولز، ساختارهای بسیار منظم، نانوکریستال‌های سلولز (NCC)، را می‌توان به دست آورد. نانوکریستال‌های سلولزی بسته به منبع ماده سلولزی و شرایط هیدرولیز^۲، دارای ابعاد هندسی متفاوتی هستند؛ اما عرض آن‌ها بین ۲۰-۲ نانومتر و به طور کلی صدها نانومتر طول است [۵، ۶، ۷].

امروزه سلولز یکی از بزرگ‌ترین منابع پلیمری تجدیدپذیر است که به عنوان یک ماده خام شیمیایی، عموماً به خوبی شناخته شده است و نزدیک به ۱۵۰ سال است در فرم فیبرها یا مشتقات آن، برای طیف گسترده‌ای از محصولات و مواد در زندگی روزمره استفاده می‌شود. چیزی که نسبتاً مشخص نشده، اینست که وقتی الیاف سلولزی تحت هیدرولیز اسیدی قرار می‌گیرند، الیاف کریستالی مانند و بدون نقص تولید می‌شود. به نظر نمی‌رسد نانوکریستال‌های سلولزی (NCC) در مواد، در سطوح بالا مورد توجه قرار گرفته باشند. مزایای استفاده از NCC نه تنها به خاطر مفید بودن، غیرقابل نفوذ بودن، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها، می‌باشد بلکه به خاطر زیست تخریب‌پذیری، قابلیت باز تولید، پایداری، فراوانی و سازگاری زیستی بالای آن‌ها است. محققین بر این عقیده هستند که فناوری نانو زندگی ما را به نحو عمیقی تغییر داده است به گونه‌ای که به مهندسان اجازه می‌دهد تا راه‌های کارآمدتری را برای برآورده ساختن نیازهای انسانی به ارمغان آورند [۸، ۹، ۱۰].

۲- سلولز نانوکریستالی

۱-۲- ذرات میکرو- و نانو- سلولز

طیف گسترده‌ای از انواع ذرات سلولزی وجود دارند که برای کاربردهای تجاری مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تنوع انواع ذرات سلولزی، بستگی به منبع سلولز و فرآیندهای استخراج دارد. طبقه‌بندی ذرات نانوسلولزی استاندارد نشده است و در مقالات مختلف، برخی از ابهامات وجود دارد [۱۱، ۱۲]. طبقه‌بندی دقیق ذرات سلولز در بررسی‌ها توسط محققان^۳ در سال (۲۰۱۱) صورت گرفته، منتشر شده است. سلولز میکرو کریستالی، MCC^۴، یک ماده تجاری در دسترس است که در صنایع دارویی و غذایی کاربرد دارد و همچنین مواد اولیه برای تهیه NCC در آزمایشگاه‌ها است و ابعاد آن در محدوده ۵۰-۱۰ میکرومتر می‌باشد.

کلمه "نانوسلولز" عموماً به مواد سلولزی با ابعادی در محدوده نانومتر اشاره دارد. بر اساس ابعاد، عملکرد و روش‌های آماده‌سازی که به نوبه خود به طور عمده به منبع سلولز و شرایط فرآوری بستگی دارد، نانوسلولزها ممکن است در سه زیر شاخه اصلی سلولز نانوکریستال، NCC و سلولز میکرو فیبریل شده، MFC^۵ طبقه‌بندی شوند. نوع دیگر نانوسلولزها، نانو سلولزهای باکتریایی، BNC^۶ است که از گلوکز توسط یک خانواده از باکتری‌ها، به نام گلوکونواستوباکترز/ایلینوس تولید می‌شود [۱۲].

نام MFC به طور گسترده در نشریات علمی و به طور تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. MFC به طور کلی توسط خرد کردن خمیر چوب توسط فشار مکانیکی قبل و بعد از تیمار شیمیایی یا آنزیمی تولید می‌شود. میکروفیبرهای طولانی و انعطاف‌پذیر، حدود ۲۰ نانومتر عرض و چند میکرومتر طول دارند؛ آن‌ها شامل منطقه‌های

3- Moon

4- Microcrystalline Cellulose

5- Microfibrillated Cellulose

6- Bacterial Nanocellulose

1- Cellobiose

2- Hydrolysis

کریستالی و آمورف متناوبی هستند. یکی از معایب اصلی تولید MFC مصرف انرژی بسیار بالای آن است [۱۱].

۲-۲- سلولز نانوکریستالی

NCC از منابع سلولزی مختلفی، از جمله گیاهان، حیوانات (نیام داران)، باکتری‌ها و جلبک‌ها جدا شده و در اصل تقریباً از هر ماده سلولزی استخراج می‌شود. در عمل، محققان منابعی شامل چوب، گیاهان و نوعی سلولز نسبتاً خالص مانند MCC یا پالپ کرافت سفید شده، را برای استخراج ترجیح می‌دهند. چوب، به دلیل فراوانی طبیعی آن، منبع کلیدی سلولز به خاطر دسترسی گسترده به آن و محتوای بالای سلولز می‌باشد. در واقع، در اغلب تحقیقات در خصوص نانو کامپوزیت‌ها، NCC از MCC تجاری یا از کاغذ فیلتر یا محصولات مربوطه به دلیل درجه خلوصیت بالا و آماده بودن در آزمایشگاه‌ها تهیه شده‌اند [۱۱].

NCC از ذرات میله‌ای مانند سخت با عرض ۵-۷۰ نانومتر و طول بین ۱۰۰ نانومتر تا چندین میکرومتر تشکیل شده است. ذرات ۱۰۰٪ سلولز و با درجه کریستالیزاسیون^۱ بالا، بین ۵۴ و ۸۸٪ هستند [۲]. نسبت ابعاد، به عنوان نسبت طول به قطر تعریف می‌شود که دامنه وسیعی را دربرمی‌گیرد. تنوع ابعاد، مورفولوژی^۲ و درجه کریستالی به منبع ماده سلولزی، شرایطی که تحت آن آماده‌سازی انجام شده و همچنین روش تجربی مورد استفاده، بستگی دارد. علاوه بر این، تجزیه تصادفی زنجیره‌های سلولزی که در طول فرآیند هیدرولیز اسیدی رخ می‌دهد دارای ابعاد NCC یکنواخت نیستند. عرض NCC تولید شده از چوب ۳-۵ نانومتر و طول ۲۰۰-۱۰۰ نانومتر است و NCC از کاه گندم - باقی مانده زیست توده لیگنوسلولزی - مشابه است [۶].

ویژگی‌های مورفولوژیکی دقیق NCC معمولاً توسط میکروسکوپ‌های الکترونی (TEM^۳، SEM^۴، AFM^۵) و یا

روش‌های پراکندگی نور، شامل پراکندگی نوترون زاویه کوچک (SANS^۶) و پراکندگی نور دینامیک قطبی یا غیرقطبی (DLS^۷ و DDL^۸ به ترتیب) مورد مطالعه قرار می‌گیرد. معمول‌ترین و رایج‌ترین روش، TEM است که می‌تواند به طور مستقیم تصاویری با تفکیک‌پذیری بالا ارائه دهد؛ اما این روش معمولاً نشان‌دهنده تجمع ذرات است که عمدتاً به دلیل مرحله خشک شدن آماده‌سازی نمونه است. برای غلبه بر این مشکلات و سایر مصنوعات (ابعاد بیش از اندازه) این روش، توسط محققان^۹ در سال (۲۰۰۸)، اخیراً استفاده از TEM در حالت انجماد را گزارش کرده‌اند. روش‌های پراکندگی نور اخیراً به عنوان یک ابزار مهم در تعیین ابعاد NCC، با پیشرفته شدن مدول‌ها در حال توسعه است [۱۳].

جداسازی NCC از منابع سلولزی در دو مرحله اتفاق می‌افتد. اولین نمونه قبل از تیمار ماده اولیه است. برای چوب و گیاهان شامل حذف کامل یا جزئی مواد ماتریکس - همی سلولز، لیگنین و غیره - و جداسازی الیاف سلولز است. دومین مورد، تیمار شیمیایی کنترل شده است - به طور کلی هیدرولیز - جهت حذف مناطق آمورف^{۱۰} از پلیمر سلولز می‌باشد.

۳- استخراج سلولز نانوکریستالی

اخیراً روش‌های مورد استفاده برای جداسازی نانوفیبرهای سلولزی، فرآوری و تعیین مشخصات نانوکامپوزیت‌های سلولزی، مورد بررسی قرار گرفته است. نانوفیبرهای سلولزی یا از گیاهان با استفاده از هیدرولیز اسیدی، تیمار مکانیکی و یا به طور طبیعی (نانو ویسکر نیام داران) و یا تحت شرایط کشت (بافت‌های نانوفیبریل‌های سلولزی باکتریایی) استخراج می‌شوند [۱۴].

- 5- Atomic Force Microscopy
- 6- Small Angle Neutron Scattering
- 7- Dynamic Light Scattering
- 8- Depolarized Dynamic Light Scattering
- 9- Elazzouzi-Hafraoui
- 10- Amorph

- 1- Crystallization
- 2- Morphology
- 3- Transmission Electron Microscopy
- 4- Scanning Electron Microscopy

۳-۱- سنتز نانوکریستال‌های سلولزی توسط هیدرولیز

شیمیایی

نانوکریستال‌های سلولزی از فیبرهای رامی^۱ خالص و نمونه‌های تازه تونیکین^۲ از دیواره خارجی M^3 فوکاتوس، استخراج می‌شوند. فیبرهای رامی با هیدرولیز اسیدی تهیه و سوسپانسیون‌های نانوکریستالی با غلظت‌های مناسب، با روش صحیح فرآوری می‌شوند [۱۵].

ویسکرها^۳ سلولزی نیام داران^۴ که از هیدرولیز با اسید سولفوریک یا اسید هیدروکلریک به دست می‌آید، پراکندگی آن‌ها در آب، N,N- دی متیل فورامید، دی متیل سولفوکسید و N- متیل پیرولیدون^۵ مورد بررسی قرار گرفته است. حضور نیمی از استرهای سولفات در سطح ویسکر پس از هیدرولیز با اسید سولفوریک، عامل تعیین‌کننده در پراکندگی آن‌ها در حلال‌های آپروتیک^۶ قطبی است. پراکندگی ویسکر نیام داران در حلال‌های آلی می‌تواند برای تهیه نانوکامپوزیت‌های ویسکری پلیمر/ نیام داران، واسطه‌های جالبی باشد [۱۶].

یک سوسپانسیون نانوکریستال سلولزی کروی جدید با استفاده از هیدرولیز سلولز میکروکریستال با اسیدهای مخلوط تحت تیمار اولتراسونیک^۷ تهیه شده است. رنگ‌های مختلف و ساختار کریستالی مایع در غلظت‌های مختلف مشاهده شده است. این خصوصیات ممکن است منجر به برنامه‌های کاربردی بالقوه‌ای به عنوان مواد عملگرا شود [۱۷].

پوسته کنجد با اسید سولفوریک تحت هیدرولیز اسیدی قرار گرفت و میکروویسکرها^۳ سلولزی از پوسته خارج شده‌اند، سوسپانسیون کلوتیدی سفید تشکیل شده است و باقی مانده جامد را در پایین قرار داده و این میکروویسکرها

تحت همگن‌سازی قرار گرفته‌اند، بعد از آن کریستال‌های سلولزی کروی با قطرهای ۳۰ تا ۱۲۰ نانومتر تولید شدند [۱۸].

نانوویسکرها^۳ سلولزی از پنبه لایترا^۸ با اسید هیدروکلریک هیدرولیز شدند و متوسط طول و قطر ۲۴۴ و ۲۲ نانومتر بود. مقادیر مشابهی برای طول و قطر (۲۷۲ و ۱۳ نانومتر) با اسید سولفوریک به دست آمده است [۱۲]. هیدرولیز سلولز (پنبه- آویسل یا نیام داران) با اسید سولفوریک نشان داده است که ذرات سلولزی، اجسام تخت تشکیل شده توسط کریستال‌های اولیه هستند که چسبندگی جانبی آن‌ها در مقابل هیدرولیز و تیمارهای صوتی مقاوم بوده است. در مورد ویسکرها^۳ تونیکین، نوارهای پیچ خورده با محدوده تخمینی حدود ۲/۴-۳/۲ میکرون مشاهده شده است [۶].

تولید نانوکریستال‌های سلولزی در آب دیونیزه^۹ از سلولز چوب میکروکریستالی و خمیر(پالپ) چوب بازیافتی با استفاده از هیدرولیز سونو- شیمیایی، نشان داد که اندازه آن‌ها مشابه (۲۱ تا ۲۳ نانومتر) است. در حضور هیدرولیز سونو- شیمیایی اسید مالئیک به کمک هیدرولیز سلولز میکروکریستالی، نانوکریستال‌های سلولزی که به شکل استوانه‌ای بودند، تولید شدند و دارای ابعاد ۱۹ تا ۶۵ نانومتر (طول) و ۱۵ نانومتر (عرض) بودند [۱۹].

مقایسه خمیرهای خشک شده و خشک نشده شیمیایی که تحت تأثیر هیدرولیز قوی اسید سولفوریک قرار داشتند، نشان داد که این روند قبل از خشک کردن الیاف، به ویژه با خشک شدن در دماهای بیش از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تسهیل می‌شود. احتمالاً تجمع غیرقابل برگشت میکروفیبریل‌های سلولزی در طی فرآیند خشک کردن موجب ایجاد تنش در مناطق آمورف میکروفیبریل شده و سپس این مناطق به شدت به هیدرولیز اسید حساس می‌شوند [۲۰].

- 1- Ramie
- 2- Tunicin
- 3- Microcosmus Fulcatus
- 4- Styela Clava
- 5- N-Methyl Pyrrolidone
- 6- Aprotic Solvents
- 7- Ultrasonic

- 8- Linter
- 9- De-Ionized Water

این نانو ساختارهای سلولزی از سلولز خمیر چوب بدون خشک کردن، در قالب ورق (ضخامت ~ 1 نانومتر و طول ~ 100 نانومتر) از طریق اکسیداسیون با واسطه رادیکال^۱ ۶،۶،۲،۲ تترامتیل پپیریدین-۱-اکسی، مقدار اسید $1/12$ میلی‌مول در گرم همراه با اولتراسونیک گسترده تهیه می‌شوند. تحقیقات انجام شده نشان دادند که اتصال بین صفحه ای پیوند و اندروالی^۲ فیبر سلولز ضعیف‌تر از پیوند هیدروژنی درون صفحه‌ای میکروفیبریل سلولزی است. این نانو فیبریل‌ها به سهولت و با استفاده از یک منطقه سطحی اختصاصی و گروه‌های عملکردی برای کاربردهای مختلف تولید می‌شود [۲۱].

۳-۲- سنتز نانوکریستال‌های سلولزی توسط همگن‌سازی با فشار بالا

یکی دیگر از مواد سلولزی جالب، سلولز میکروفیبریلیه شده است که ترکیب میکروفیبرهای نیمه کریستالی آزاد شده به طور معمول از طریق همگن‌سازی با فشار بالا از فیبرهای چوب در آب تولید می‌شود. سلولز MFC ابتدا توسط تورباک و همکاران معرفی شد و گزارش دادند که عرض فیبرهای MFC بین ۲۵ تا ۱۰۰ نانومتر است، در حالی که طول آن بیشتر می‌باشد [۲۲].

پلیت‌های سلولز از فیبرهای سلولزی چوب سخت در آب با غلظت 0.2% وزنی پراکنده می‌شوند و یک ماده آبی را با بهم زدن تشکیل می‌دهند. فیبریل‌های سلولزی با استفاده از همگن‌سازی با فشار بالا ساخته می‌شود و نانوفیبریل‌هایی با ابعاد 50 تا 100 نانومتر تولید می‌کند [۲۳]. MFC از خمیر سولفیتی چوب نرم حل شده، تهیه می‌شود و پس از این پیش تیمار، فیبرها با استفاده از یک سیال‌ساز با فشار بالا در 2% وزنی همگن می‌شوند. اندازه فیبریل‌ها نشان می‌دهد که آن‌ها دارای مقطع عرضی بین 5 و 15 نانومتر هستند و طول آن‌ها می‌تواند بیش از 1 میکرومتر باشد. به

همین ترتیب MFC از مواد آغازین MCC با استفاده از همگن‌سازی با فشار بالا به یک سلولز میکروکریستال تجاری که قبلاً توسط یک توراکس^۳ مخلوط شده، تهیه می‌شود. فیبریل‌های سلولز در محدوده 28 تا 100 نانومتر هستند [۲۴].

MFC از ساقه نخل خرما استخراج شده و پس از سفید شدن، با همگن‌سازی با فشار بالا تجزیه شده است. محتوای جامد این سوسپانسیون حدود 0.3% وزنی بود. کمترین اندازه جانبی میکروفیبریل از چند نانومتر ($10-50$ نانومتر) بود و همچنین برخی از بسته‌های فیبریل ضخیم‌تر (حدود 100 نانومتر) و برخی فیبریل‌های کوتاه (طول کمتر از 2 میکرون) هستند [۲۵].

۳-۳- سنتز نانوکریستال‌های سلولزی با هیدرولیز

آنزیمی

مفهوم جدیدی برای ساخت فیبریل‌های سلولزی نانو مقیاس منتشر شده است، که در آن هیدرولیز آنزیمی در ترکیب با برش مکانیکی و همگن‌سازی با فشار بالا جهت تولید دفیبریلاسیون^۴ دیواره فیبر برای به دست آوردن فیبرهایی با قطر حدود $5-6$ نانومتر و جمعاً حدود $20-100$ nm استفاده شده است [۲۶].

یک روش آماده‌سازی با استفاده از سلولاز^۵ برای به دست آوردن نانوکریستال‌های سلولزی ساخته شده از الیاف پنبه، با تیمار قبلی توسط پودر سازی سلول‌های اولتراسونیک، بهینه شده و تولید دارای یکپارچه‌سازی خوبی بوده است [۲۷].

تیمار خمیر بازیافت شده با آنزیم اندگلوکاناز^۶ با استفاده از شرایط مختلف، نانوکریستال‌های سلولزی با عملکردهای مختلف را تولید کرده است. بازده نانوکریستال‌های سلولزی با آب و اندوگلوکاناز در هر دو

- 3- Turrax
- 4- Defibrillation
- 5- Cellulase
- 6- Endoglucanase

- 1- 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxy Radial
- 2- Van der Waals

دو ماتریس پلیمری و پرکننده‌های بر پایه زیستی، اختصاص یافته است [۵، ۶، ۸، ۹، ۱۰، ۳۰].

موضوع ویژگی‌های ممانعتی نانوسیستم‌ها از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است که با بسیاری از کاربردها، از جمله، جداسازی فلزات سمی از فاضلاب‌ها و بهبود بیومتان مرتبط است. یک زمینه تخصصی، بسته‌بندی است؛ در این بخش، تقاضای روز افزونی برای مواد ایمن و حداقل تولید شده باعث جذب نانوکامپوزیت‌های کاملاً متشکل از زیست بوم می‌شود. در حقیقت، بسته‌بندی بزرگ‌ترین بازار برای مصرف مواد پلاستیکی است و همچنین یکی از اصلی‌ترین مشکلات دفع زباله است. به ویژه، بسته‌بندی مواد غذایی هم نیازمند مقاومت مکانیکی و هم ممانعت برای مولکول‌هایی مانند گازها (عمدتاً اکسیژن)، مهاجرت رطوبت، کنترل طعم و عطر می‌باشد. بررسی خصوصیات ممانعتی مواد بهبود یافته NCC، عمدتاً بر انتقال بخار آب و نفوذ پذیری اکسیژن متمرکز شده است [۳۱، ۳۳، ۳۲].

به عنوان مثال، NCC توسط محققان^۶ (۲۰۰۹) به فیلم‌های زایلان/ سوربیتول^۷ برای تهیه غشاهای زیست تخریب‌پذیر اضافه شده است. با اضافه کردن ۱۰٪ NCC، میزان خواص انتقال آب ۷۴٪ کاهش یافت [۳۴]. این فیلم-ها همچنین به طور قابل توجهی نفوذپذیری اکسیژن را نسبت به فیلم‌های تهیه شده صرفاً از زایلان و سوربیتولو با توجه به اینکه اغلب از ممانعت تغییرپذیر الکل اتیلن وینیل استفاده می‌شود، کاهش دادند. محققان نشان دادند که درجه بالای کریستالیزاسیون شدن NCC و شبکه هیدروژنی سفت و سخت آن، تشکیل یک ماتریس یکپارچه می‌دهد که منجر به بهبود خواص ممانعت شده است [۳۴، ۳۵].

نانوکریستال‌های سلولزی دارای ویژگی‌های قابل توجهی مثل مدول یانگ زیاد، نسبت سطح زیاد، دانسیته کم، زیست سازگاری و زیست تخریب‌پذیری می‌باشند. این

حالت گرمایشی مورد بررسی، بالاتر بود. گرمایش میکروویو در هر یک از تیمارها عملکرد بیشتری نسبت به دمای معمولی (۸۰-۳۰ نانومتر و طول ۱۰۰ نانومتر تا ۱/۸۰ um) داشت [۲۸].

بستر مورد استفاده برای تولید سلولز باکتری توسط استوباکتر گزلینیوم^۱ در تخمیر استاتیکی می‌تواند بر میزان کریستالیزاسیون سلولز تأثیر بگذارد که در آن کریستالیزاسیون گلوکز و محیط کشت پوست / گلوکز به ترتیب ۵۶٪ (سلولز نوع I) و ۲۸٪ بودند که نشان می‌دهد شبکه سلولز باکتریایی تشکیل شده با پوسته برنج به عنوان سوبسترا، از درجه کریستالیزاسیون کمتری برخوردار است [۲].

تریکودرما ریزئی^۲ (فارچ سلولایتیک^۳) تحت شرایط هیدرولیز کنترل شده تولید نانویوسکرهای سلولز از سلولز میکرو کریستالیزه می‌کند. پتانسیل زتا^۴ از هیدرولیز فارچی بالاتر از نانویوسکرهای سلولز از آن است که توسط هیدرولیز اسیدی تهیه شده است. سپس، هیدرولیز فارچی منجر به نانویوسکرهای سلولزی بدون تغییر سطح می‌شود [۲۹].

۴- کاربرد نانو کریستال‌ها در فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی

مطالعات عمده در دهه‌های گذشته نشان داده است که NCC می‌تواند به عنوان پرکننده در نانو کامپوزیت‌ها برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و ممانعت‌سازی مورد استفاده قرار گیرد؛ چندین نظریه در این زمینه نوشته شده است. استفاده از NCC در طیف گسترده‌ای از ماتریس‌های پلیمری، از جمله سنتتیک و طبیعی (مانند نشاسته یا PLA^۵) به کار رفته است. توجه روز افزونی به سامانه‌های کاملاً بیولوژیک و زیست تخریب‌پذیر اختصاص یافته است و "کامپوزیت سبز" اصطلاحی است که برای نشان دادن کامپوزیت‌ها با هر

- 1- *Acetobacter Xylinum*
- 2- *Trichoderma Reesei*
- 3- Cellulolytic Fungus
- 4- Zeta Potential
- 5- Poly(lactic Acid)

6- Saxena and Ragauskas

7- Xylan and Sorbitol

ماده یک ایده‌آل برای تقویت خواص پرکننده‌ها در ماتریس-های پلیمری متنوع مثل پلاستیک‌های طبیعی و پلی‌لاکتیک اسید می‌باشد [۳۶].

افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها با افزودن NCC یک فرصت قوی برای بخش صنعتی است. اولین انتشار استفاده از NCC به عنوان پرکننده‌های تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر پلی‌(استایرن-کو-بوتیل آکریلات) توسط محققان^۱ در فرانسه گزارش شده است (۱۹۹۵). پلیمرهای بر پایه نشاسته را می‌توان با افزودن درصد NCC به عنوان پرکننده تقویت کرد.

مطالعات نشان می‌دهد که امکان تولید پوشش‌هایی با کارایی بالا برای مواد معمول بسته‌بندی، از مواد خام ارزان قیمت و قابل تجدید وجود دارد. NCCها، که به راحتی از چوب سخت حاصل می‌شوند، قادر هستند در قالب یک پوشش نازک روی یک فیلم PET^۲، به میزان قابل ملاحظه‌ای مانع دی اکسید کربن و اکسیژن شوند که فقط با افزایش دما در ۰٪ RH تحت تأثیر قرار می‌گیرند. با وجود این ویژگی‌های ممانعت گازی، ویژگی‌های دیگری که از سامانه‌های NCC به خوبی شناخته شده است شامل ویژگی‌های جالبی مثل مکانیکی و نوری است که می‌توانند آن‌ها را فراهم کرده یا افزایش دهند و این که NCCها می‌توانند به عنوان قالب‌هایی برای ارائه اشکال مختلف فعالیت مانند مواد آنتی‌اکسیدانی یا ضد میکروبی به عنوان مواد بسته‌بندی اضافه شوند. در موارد خاصی نیز به عنوان مثال تولید پوشش‌های فیلم پلاستیکی براساس NCCهای لیگنوسلولوزیک^۳ از صنایع کاغذ، امیدوار کننده بوده است [۳۷].

تخریب حرارتی مواد سلولزی یا کاهش خواص مکانیکی در دماهای بالا یکی از مسائل عمده‌ای است که برنامه NCC را محدود می‌کند [۱۹]؛ اما در برخی موارد، خواص حرارتی با اضافه کردن NCC بهبود یافته است. در موارد دیگری نیز

می‌توان از ترکیب فیلم‌های نانوکامپوزیت PLA با نانوکریستال‌های سلولزی استفاده کرد در مطالعه‌ای که بدین منظور صورت گرفته بود، نانوکریستال‌های سلولزی که از MCC توسط هیدرولیز اسید سولفوریک تهیه شده و از سورفاکتانت^۴ به عنوان وسیله‌ای جهت بهبود پراکندگی ذرات در ماتریکس PLA استفاده شد بود، که منجر به افزایش اثر کریستال و اصلاح سطح آن بر خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها شد و اثر ضدباکتریایی روی باکتری‌های *استافیلوکوکوس ارئوس* و *اشریشیا کلی*^۵ نشان داد [۳۸].

استفاده‌های احتمالی دیگر مانند فوم‌ها، ائروژل‌ها^۶، ساخت بلوک برای غشاهای مهارکننده، بهبود در مواد چسبنده یا خود چسب، استفاده در محصولات باتری لیتیوم^۷ به عنوان یک عامل تقویت‌کننده مکانیکی برای الکترولیت‌های پلیمری کم توان و استفاده در بیومولکولار^۸ NMR، پیشنهاد و بررسی شده است [۳۹].

۵- نتیجه گیری

وسعت، تنوع و غنای تحقیقاتی که طی چند سال گذشته از نانوکریستال‌های سلولزی الهام گرفته شده، شگفت‌آور است؛ اما کاملاً غیرمنتظره نیست. علی‌رغم دسترسی فراوان مواد اولیه، NCC به لحاظ تجاری در دسترس نیست زیرا تولید زمان زیادی می‌برد و عملکرد آن پایین است. با این وجود، از آنجایی که صنایع با توسعه پایدار مرتبط است، هزینه تولید کاهش یافته است. پیشرفت‌های اخیر در حوزه نانوفناوری نشان‌دهنده اهمیت آن در علوم مختلف است و ظرف سالیان اخیر سنتز نانومواد و بررسی امکان کاربرد آن‌ها در صنایع مرتبط در سرنوچه فعالیت‌های پژوهشی قرار گرفته است. نانوسلولز یک ماده امید بخش و توسعه یافته با ویژگی‌های استثنایی

4- Surfactant

5- *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*

6- Aerogels

7- Lithium

8- Nuclear magnetic resonance Biomolecular

1- Favier

2- Poly(Ethylene Terephthalate)

3- Lignocellulosic

- nanocomposites.”** Journal of Materials Science, 45(1), 1–33.
6. Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. **“Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications.”** Chemical Reviews 2010; 110(6): 3479–3500.
7. Maya Jacob, J., & Sabu, T. (2008). **“Biofibres and biocomposites.”** Carbohydrate Polymers, 71, 343–364.
8. Hamad, W. (2006). **“On the development and applications of cellulosic nanofibrillar and nanocrystalline materials.”** The Canadian Journal of Chemical Engineering, 84, 513–519.
9. Hubbe, M. A. (2006). **“Does production of the world’s highest-tonnage manufactured item often involve nanotechnology?”** Nanotech Perceptions, 2, 263–266.
10. Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). **“Cellulosic nanocomposites: A review.”** Bioresources, 3, 929–980.
11. Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., et al. (2011). **“Nanocelluloses: A new family of nature-based materials.”** Angewandte Chemie International Edition, 50, 5438–5466.
12. Braun, B., Dorgan, J. R., & Chandler, J. P. (2008). **“Cellulosic nanowhiskers. Theory and application of light scattering from polydisperse spheroids in the Rayleigh–Gans–Debye regime.”** Biomacromolecules, 9(4), 1255–1263.
13. Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J., Heux, L., Dubrueil, F., & Rochas, C. (2008). **“The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose.”** Biomacromolecules, 9, 57–65.
14. Dufresne, A. (2008). **“Polysaccharide nanocrystal**

زیاد می‌باشد و در طیف گسترده‌ای از کاربردها مثل تقویت کامپوزیت‌ها، آرایشی و بهداشتی، کاغذسازی و صنایع غذایی پتانسیل مطلوبی دارد.

نانوکریستال‌های سلولزی در فیلم‌های بسته‌بندی و زیست تخریب‌پذیر به کار می‌روند و افزودن به آن‌ها منجر به بهبود در عملکرد کلی بیوپلیمرها، ارتقاء مکانیکی، حرارتی و ویژگی‌های ممانعت می‌شود. بنابراین، نانوکریستال‌های سلولزی نه تنها می‌توانند مواد غذایی را در برابر عوامل محیطی محافظت کنند، بلکه خواص مواد بسته‌بندی را نیز شامل می‌شوند، به طوری که ممکن است باعث افزایش ثبات مواد غذایی شوند. نانوکریستال‌ها می‌توانند نقش مهمی در بهبود امکان استفاده از بیوپلیمرها برای کاربردهای مختلف، از جمله بسته‌بندی مواد غذایی داشته باشند.

۶- منابع

- Keijsers ERP, Yılmaz G, van Dam JEG. (2013). **“The cellulose resource matrix.”** Carbohydrate Polymers, 93(1): 9–21.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Younblood, J. (2011). **“Cellulose nanomaterials review: Structure properties and nanocomposites.”** Chemical Society Reviews, 40, 3941–3994.
- Nashar DEE, Abd-El-Messieh SL, Basta AH. (2004). **“Newsprint paper waste as a fiber reinforcement in rubber composites.”** Journal of Applied Polymer Science; 91(5): 3410–3420.
- Shill, K., Padmanabhan, S., Xin, Q., Prausnitz, J. M., Clark, D. S., & Blanch, H. W. (2011). **“Ionic liquid pretreatment of cellulosic biomass: enzymatic hydrolysis and ionic liquid recycle.”** Biotechnology and Bioengineering, 108(3), 511–520.
- Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M et al. (2010). **“Review: current international research into cellulose nanofibres and**

- CONF-8205234-Vol. 2). ITT Rayonier Inc., Shelton, WA.
23. Seydibeyoğlu, M. Ö., & Oksman, K. (2008). "Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose." *Composites Science and Technology*, 68(3), 908-914.
 24. Lee, S. Y., Chun, S. J., Kang, I. A., & Park, J. Y. (2009). "Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15(1), 50-55.
 25. Bendahou, A., Kaddami, H., & Dufresne, A. (2010). "Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites." *European Polymer Journal*, 46(4), 609-620.
 26. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., ... & Lindström, T. (2007). "Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels." *Biomacromolecules*, 8(6), 1934-1941.
 27. Jiang, L., Chen, X., & Li, Z. (2008). "Preparation of nanocrystalline cellulose from hydrolysis by cellulose." *Huaxue Yu Shengwu Gongcheng*, 25(12), 63-66.
 28. Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., & Schwegler-Berry, D. (2009). "Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp." *Green Chemistry*, 11(11), 1808-1814.
 29. Satyamurthy, P., Jain, P., Balasubramanya, R. H., & Vigneshwaran, N. (2011). "Preparation and characterization of cellulose reinforced nanocomposites." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86, 484-494.
 15. Habibi, Y., Foulon, L., Aguié-Béghin, V., Molinari, M., & Douillard, R. (2007). "Langmuir-Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization." *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 388-397.
 16. van den Berg, O., Capadona, J. R., & Weder, C. (2007). "Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents." *Biomacromolecules*, 8(4), 1353-1357.
 17. Wang, N., Ding, E., & Cheng, R. (2007). "Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups." *Polymer*, 48(12), 3486-3493.
 18. Purkait, B. S., Ray, D., Sengupta, S., Kar, T., Mohanty, A., & Misra, M. (2010). "Isolation of cellulose nanoparticles from sesame husk." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2), 871-876.
 19. Filson, P. B., & Dawson-Andoh, B. E. (2009). "Sono-chemical preparation of cellulose nanocrystals from lignocellulose derived materials." *Bioresource Technology*, 100(7), 2259-2264.
 20. Kontturi, E., & Vuorinen, T. (2009). "Indirect evidence of supramolecular changes within cellulose microfibrils of chemical pulp fibers upon drying." *Cellulose*, 16(1), 65-74.
 21. Li, Q., & Renneckar, S. (2009). "Molecularly thin nanoparticles from cellulose: isolation of sub-microfibrillar structures." *Cellulose*, 16(6), 1025.
 22. Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1983). "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential." In *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*; (United States) (Vol. 37, No.

- films.” Packaging Technology and Science.
38. Fortunati, E., Armentano, I., Zhou, Q., Iannoni, A., Saino, E., Visai, L., ... & Kenny, J. M. (2012). “**Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles.**” Carbohydrate polymers, 87(2), 1596-1605.
 39. Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). “**Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications.**” Carbohydrate Polymers, 94(1), 154-169.
 40. Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D., & Falk, G. (2008). “**Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals.**” eXPRESS Polymer Letters, 2, 502-510.
 - nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis”. Carbohydrate Polymers, 83(1), 122-129.
 30. Duran, N., Lemes, A. P., Duran, M., Freer, J., & Baeza, J. (2011). “**A minireview of cellulose nanocrystals and its potential integration as co-product in bioethanol production.**” Journal of Chilean Chemical Society, 56, 672-677.
 31. Cotana, F., & Giraldi, D. (2010). “**Bio-methane form biogas purified and stored by hydrate technology.**” Journal of Biotechnology, 150, S174.
 32. Davis, G., & Song, J. H. (2006). “**Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management.**” Industrial Crops and Products, 23, 147-161.
 33. Lehn, J. M. (1995). “**Supramolecular chemistry.**” Concepts and perspectives. Weinheim: VCH.
 34. Saxena, A., & Raguskas, A. J. (2009). “**Water transmission barrier properties of biodegradable films based on cellulosic whiskers and xylan.**” Carbohydrate Polymers, 78, 357-360.
 35. Saxena, A., Elder, T. J., Kenvin, J., & Ragauskas, A. J. (2010). “**High oxygen nanocomposites barrier films based on xylan and nanocrystalline cellulose.**” Nano-micro Letters, 2, 235-241.
 36. Gao, Z., Peng, J., Zhong, T., Sun, J., Wang, X., and Yue, C. 2012. “**Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals.**” Carbohydrate Polymers, 87: 2068-2075.
 37. Rampazzo, R., Alkan, D., Gazzotti, S., Ortenzi, M. A., Piva, G., & Piergiovanni, L. (2017). “**Cellulose Nanocrystals from lignocellulosic raw materials, for oxygen barrier coatings on food packaging**

آدرس نویسنده

ایران- خوزستان- اهواز- دانشگاه شهید چمران
 اهواز- دانشکده دامپزشکی- گروه بهداشت
 مواد مواد غذایی