

مدیریت پسماندهای پلاستیکی مواد بسته‌بندی با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها

معصومه محمدی الموتی^۱، ایمان شهابی قهفرخی^{۲*}، مریم شاطریان^۳

تاریخ دریافت مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۹

تاریخ پذیرش مقاله: شهریور ماه ۱۳۹۹

چکیده

بسته‌بندی مواد غذایی موجب ذخیره‌سازی طولانی مدت و حفاظت از انواع مواد غذایی در برابر عوامل فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌شود. در برخی از مواد غذایی، یکی از اهداف بسته‌بندی، دور نگهداشتن محتویات آن از اکسیژن و آلودگی‌های بیرونی است. امروزه بخش مهمی از مواد مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی از مشتقات نفتی می‌باشد. که این امر موجب مشکلات محیط زیستی زیادی شده است. یکی از راه‌کارهایی که برای این موضوع پیشنهاد شده است، استفاده از مواد با فعالیت فوتوکاتالیستی همراه با پلیمرهای سنتزی (نفتی) می‌باشد. از جمله مواد معدنی که دارای این خاصیت می‌باشند، می‌توان به دی اکساید تیتانیوم و اکسید روی اشاره کرد. این مواد حساس به نور، با دریافت نور از حالت پایه خارج و برانگیخته می‌شوند. به این ترتیب یک حفره (h^*) در لایه ظرفیت و یک الکترون (e^-) در لایه هدایت این ترکیبات نیمه‌هادی تولید می‌شوند. این جفت الکترون-حفره منجر به تولید رادیکال‌های فعال می‌شوند. رادیکال‌های فعال تشکیل شده، مسئول حمله به زنجیره‌های پلیمری پلاستیک هستند. به این ترتیب، دی اکسید کربن و گروه‌های کربونیل آزاد می‌شوند، تغییراتی در وزن، خصوصیات مکانیکی و مورفولوژی پلاستیک به وجود می‌آید. این تغییرات نشان‌دهنده تخریب پلیمرهای سنتزی در محیط زیست می‌باشند.

۱- مقدمه

پلاستیک‌ها دارای ویژگی‌هایی از قبیل وزن سبک، شفافیت و خصوصیات مکانیکی خوب هستند که این امر منجر به کاربرد گسترده‌شان در صنایع مختلف شده است [۳]. به گزارش اتحادیه تولیدکننده‌های پلاستیک اتحادیه اروپا میزان پلاستیک تولید شده در جهان در سال ۲۰۱۶، ۳۳۵ میلیون تن بوده که این مقدار در سال ۲۰۱۷ به ۳۴۸ میلیون تن رسیده است. این در حالی است که آسیا بخش اعظمی از تولید پلاستیک را (حدود ۵۰/۱٪) به خود اختصاص داده است، که در این میان چین بیش‌ترین سهم (۲۹/۴٪) از تولید پلاستیک در آسیا را دارا می‌باشد [۴]. این پلیمرهای سنتزی چون از منابع نفتی ساخته می‌شوند قیمت‌شان وابسته به نفت است، از طرفی این دسته از مواد پلاستیکی قابل تجدید نیستند و این موضوع

واژه‌های کلیدی

پسماند، پلاستیک، مشکلات زیست محیطی، زیست تخریب‌پذیری و فعالیت فوتوکاتالیستی

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی (M.Mohammadi@znu.ac.ir).
- ۲- استادیار، زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده کشاورزی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی.
(i.shahabi@znu.ac.ir: مسئول)
- ۳- استادیار، زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی معدنی (shaterian@znu.ac.ir).

فصلنامه علمی علوم و فنون

بسته‌بندی

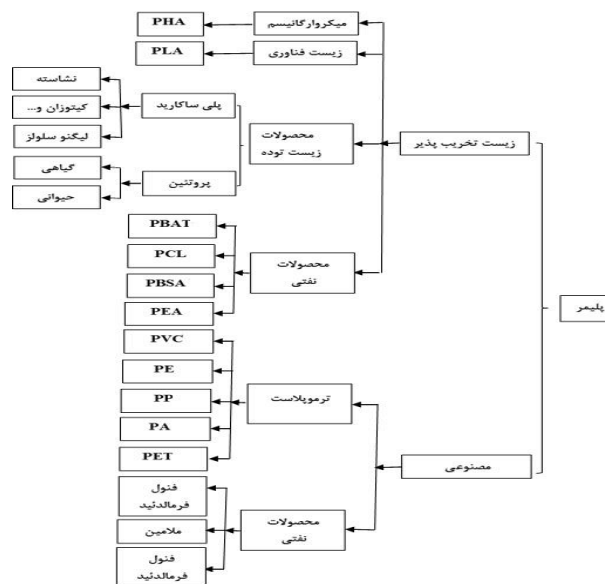
فوتوکاتالیزورهای مورد استفاده در ابعاد نانومتری می‌توانند یک روش مناسب و دوستدار محیط زیست برای رفع مشکل پلاستیک‌های نفتی باشند. در میان انواع فوتوکاتالیست، TiO_2 (تیتانیا) به طور گسترده‌ای برای تخریب آلاینده‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تیتانیا به دلیل فعالیت نوری بالا، پایداری بالا، ارزان قیمت بودن و غیرسمی بودن یک فوتوکاتالیست امیدوارکننده می‌باشد. استفاده از تیتانیا به عنوان کاتالیزور نوری در تخریب پلی‌اتیلن گزارش شده است [۹]. در این مقاله مروری سعی شده است تا روش‌های رفع مشکلات زیست محیطی پلاستیک‌ها مورد بررسی قرار گیرد. بخش اعظمی از این مقاله به تخریب‌پذیری نوری پلیمرها پرداخته است.

۲- پلیمر

پلیمر یک درشت مولکول است که از به هم پیوستن واحدهای کوچک تکرار شونده که تکپار یا مونومر نامیده می‌شود، ساخته شده است [۵]. پلیمرها به دو دسته پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر و پلیمرهای زیست تخریب‌ناپذیر تقسیم می‌شوند (شکل ۱).

منجر به مشکلات زیست محیطی زیادی شده است [۵]. برای مقابله با پسماندهای پلاستیکی روش‌های مختلفی ارائه شده است. این روش‌ها شامل: سوزاندن، دفن در زمین، بازیافت، تخریب حرارتی، تخریب زیستی و تخریب فوتوکاتالیستی می‌باشد. بسیاری از این موارد با مشکلات ثانویه همراه هستند. سوزاندن کنترل نشده پلی‌اتیلن منجر به تولید گازهای خطرناکی از جمله کتون‌ها، آکرولین و متان می‌شود. این گازها موجب آلودگی هوا و ایجاد خطرات جدی زیست محیطی می‌شوند [۶]. دفن کردن ضایعات پلی‌اتیلن در خاک اثرات منفی بر روی کیفیت خاک خواهد داشت [۷]. بازیافت نیز برای برخی پلاستیک‌ها کاربرد دارد، اما هزینه بازیافت بالاست و نیازمند تجهیزات ویژه‌ای می‌باشد [۸].

بنابراین، توجه محققین به سوی روش‌های جایگزین جلب شده است. این روش‌ها شامل: تخریب حرارتی، کاتالیزوری، مکانوشیمیایی^۱ اُزن و اکسیداسیون نوری می‌باشند. از بین تمام روش‌ها، تخریب فوتوکاتالیستی پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن بسیار امیدوارکننده می‌باشد.



شکل ۱- طبقه‌بندی انواع پلیمرهای مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی حروف اختصاری مورد استفاده در این تقسیم‌بندی عبارتند از: پلی‌هیدروکسی آلکانوات (PHA)، پلی‌لاکتیک اسید (PLA)، پلی‌بوتیلن آدیپات ترفتالات (PBAT)، پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، پلی‌بوتیلن سوکسینات آدیپات (PBSA)، پلی‌استر آمید (PEA)، پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌آمید (PA)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET)

مصنوعی همان پلاستیک‌های معمول می‌باشند این پلیمرها به دو دسته گرمانرم (ترموپلاستیک)^۱ و گرما سخت (ترموست)^۲ تقسیم می‌شوند. گرمانرم‌ها، پلیمرهایی هستند که در اثر حرارت دیدن ذوب می‌شوند در حالی که گرما سخت-ها، پلیمرهایی هستند که در اثر حرارت ذوب نمی‌شوند بلکه در دماهای بسیار بالا به صورت برگشت‌ناپذیر تجزیه می‌شوند [۱].

۳- مزایا و معایب پلاستیک‌ها

مواد پلاستیکی ویژگی‌های متعددی از قبیل: وزن سبک، مقاومت در برابر خوردگی، رنگ، شفافیت، هزینه پائین تولید و سهولت پردازش را ارائه می‌دهند که باعث می‌شود، آن‌ها نسبت به سایر مواد در بسیاری از کاربردها برتر باشند. همچنین انعطاف‌پذیرتر از شیشه می‌باشند، انرژی بسیار کمتری را برای بازیافت در مقایسه با شیشه مصرف می‌کنند، بی‌بو و با دوام نیز هستند [۳، ۹]. از طرفی پلیمرهای متداول امروزی از نفت خام ساخته می‌شوند که این منابع نفتی محدودند و با افزایش قیمت نفت، قیمت این مواد نیز افزایش می‌یابد [۵].

در کنار مزیت‌های گفته شده برای پلاستیک‌ها، این مواد قابل تجزیه زیستی نیستند. این امر مشکلات زیست محیطی زیادی را ایجاد کرده است. از بقایای مواد پلاستیکی در محیط زیست، قطعات پلاستیکی کوچک، الیاف و گرانول‌های ریزی را تشکیل می‌شود که با کلید واژه میکروپلاستیک شناخته می‌شوند. میکروپلاستیک‌ها از آغاز قرن بیستم، به عنوان آلاینده زیست محیطی در نظر گرفته شده‌اند. با گذشت زمان فرایندهای فیزیکی (سایش و حرکت امواج) به صورت زیست‌شناختی و شیمیایی، انسجام ساختاری زباله‌های پلاستیکی را کاهش داده و در نتیجه قطعه قطعه می‌شوند [۲].

این پلاستیک‌ها می‌توانند مستقیم وارد محیط زیست دریایی شوند و برای گیاهان و جانوران هم به صورت

میکروپلاستیک اولیه و هم به عنوان میکروپلاستیک‌های ثانویه که متعاقباً به مدت زیاد تجزیه می‌شوند، ایجاد خطر کنند. با توجه به اندازه کوچک و حضور آن‌ها، میکروپلاستیک‌ها این پتانسیل را دارند که هم در بوم سامانه‌های دریایی و هم در کف دریا، توسط مجموعه‌ای از موجودات زنده دریایی مصرف شوند. با توجه به بالا بودن نسبت سطح به حجم میکروپلاستیک‌ها، آن‌ها را به یک سطح مناسب برای چسبیدن ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه زیست شناختی و یا ترکیبات سمی که از طریق محیط‌های آبی وارد می‌شوند، تبدیل نموده است. در نتیجه از آن جایی که میکروپلاستیک‌ها پتانسیل تجمع زیستی را دارند، خوردن آن‌ها ممکن است آغاز تجمع مواد سمی در زنجیره غذایی پایه باشد [۲].

۴- راه‌کارهای رفع مشکلات مواد پلاستیکی

با توجه به مشکلاتی که برای حضور مواد پلاستیکی در محیط زیست مورد اشاره قرار گرفت. پژوهش‌های زیادی برای رفع مشکلات این مواد انجام شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

(الف) بازیافت پلاستیک

(ب) سنتز بیوپلیمر

(ج) زیست تخریب پذیر کردن پلیمرهای نفتی

۴-۱- بازیافت پلاستیک

بازیافت پلاستیک روند بازیابی ضایعات یا مواد پلاستیکی از زباله و باز تولید محصولات مفید از آن‌ها است. از آن جایی که اکثریت قریب به اتفاق پلاستیک‌ها قابلیت زیست تخریب‌پذیری ندارند، بازیافت، بخشی از تلاش‌های جهانی در جهت کاهش ورود سالانه حدود ۸ میلیون تن ضایعات پلاستیک به اقیانوس‌ها است [۱۰]. موانع فنی متعددی در مسیر بازیافت پلاستیک وجود دارد. یکی از مهم‌ترین مشکلات در این مسیر امتزاج پذیر نبودن برخی از مواد پلاستیکی با یکدیگر است. هنگامی که انواع پلاستیک به طور همزمان با یکدیگر ذوب می‌شوند، تمایل به جدا شدن فاز از یکدیگر دارند. به این ترتیب، انسجام

1- Thermoplastic

2- Thermoset

د- شناسایی و طبقه‌بندی پلاستیک: پس از خرد کردن، یک آزمایش مناسب از پرک‌های پلاستیکی برای اطمینان از کیفیت و طبقه‌بندی آن‌ها انجام می‌شود.

ه- اکستروژن کردن: این مرحله شامل ذوب کردن پلاستیک‌های خرد شده است تا بتواند آن‌ها را به گرانول‌های اکستروژن شده تبدیل کند و سپس برای ساخت انواع مختلفی از محصولات پلاستیکی مورد استفاده قرار دهد [۱۳]. با این وجود که بازیافت پلاستیک می‌تواند حجم زیادی از پلاستیک‌های تولید شده را کاهش دهد، اما با این روش بسیاری از پلیمرها را نمی‌توان بازیافت نمود و هم چنین هزینه بازیافت بالاست، بنابراین بهتر است به دنبال روش‌های بهتری برای رفع این مشکل باشیم.

۴-۲- سنتز بیوپلیمرها

در سالیان اخیر توسعه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر و محصولات ناشی از منابع تجدیدپذیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۴-۱۶]. بیوپلیمرهایی که معمولاً برای این هدف مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، لیپیدها و بیوپلیمرهای تولید شده توسط تخمیر میکروبی می‌باشند [۱۷، ۱۸]. پلاستیک‌های مبتنی بر مواد زیستی و بیوپلیمرها در سالیان اخیر به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵، ۱۸، ۱۹]. مواد بسته‌بندی مبتنی بر کربوهیدرات‌ها دارای ویژگی‌های برجسته مختلفی از جمله: نفوذناپذیری در برابر اکسیژن و دی‌اکسید کربن بدون هیچ گونه مهاجرت مواد نامطلوب می‌باشند [۲۰]. از این رو، محققین بسیاری، مواد بسته‌بندی مبتنی بر کربوهیدرات مانند: نشاسته [۱۷]، کفیران [۲۱]، پولولان [۱۹] را مورد بررسی قرار داده‌اند و خصوصیات بسته‌بندی آن‌ها را به عنوان مواد بسته‌بندی سبز اصلاح نموده‌اند. در میان پلیمرهای طبیعی، نشاسته به عنوان یکی از مناسب‌ترین مواد در نظر گرفته شده است، زیرا نشاسته یک بیوپلیمر ارزان، در دسترس، فراوان، تجدیدپذیر و زیست تخریب‌پذیر است. این خصوصیات نشاسته را به مهم‌ترین بیوپلیمر برای توسعه فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر تبدیل کرده

ساختاری این مواد از بین می‌رود. دو پلاستیک پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن که به طور گسترده‌ای تولید می‌شوند، به این نحو رفتار می‌کنند که این امر، کار را برای بازیافت محدود می‌کند [۱۱]. هر چند ۶ دسته از مواد پلاستیکی دارای علامت مشخص برای بازیافت هستند ولی در حال حاضر فقط محصولات (PET^۱، HDPE^۲، PVC^۳، LDPE^۴، PP^۵، PS^۶) تحت برنامه‌های بازیافت مورد استفاده مجدد قرار می‌گیرند. سرپوش‌ها و سر بطری‌ها نیز نمی‌تواند بازیافت شوند. از سوی دیگر برخی از پلاستیک‌ها نیز به دلیل غیراقتصادی بودن چرخه بازیافت آن‌ها مورد استفاده مجدد قرار نمی‌گیرند [۱۲].

۴-۱-۱- مراحل بازیافت پلاستیک

قبل از اینکه هر زباله پلاستیکی بازیافت شود؛ باید از پنج مرحله مختلف عبور کند تا بتوان آن را برای تولید انواع مختلف محصولات مورد استفاده قرار داد.

الف- مرتب‌سازی: لازم است هر نوع ماده پلاستیکی چه از لحاظ ترکیب شیمیایی سازنده (مثلاً PP) و چه از لحاظ روش اعمال فرآیند بر آن (بادی، تزریقی و ...) از هم تفکیک شوند تا بتوانند در ماشین‌های خردکننده مورد پردازش قرار گیرند.

ب- شستشو: پس از انجام مرتب‌سازی، زباله‌های پلاستیکی باید به درستی شسته شوند تا از ناخالصی‌ها مانند مواد غذایی همراه، برچسب‌ها و مواد چسبنده پاک شوند. این باعث افزایش کیفیت محصول می‌شود.

ج- خرد کردن: پس از شستشو، زباله‌های پلاستیکی به تسمه نقاله‌های مختلف منتقل می‌شوند که زباله‌ها را از طریق تیغه‌های مختلف تکه تکه کنند. این تیغه‌ها پلاستیک را به پرک‌های کوچک تبدیل می‌کنند و آن‌ها را برای بازیافت در سایر محصولات آماده می‌نمایند.

- 1- Polyethylene Terephthalate
- 2- High-Density Polyethylene
- 3- Polyvinyl Chloride
- 4- Low-Density Polyethylene
- 5- Polypropylene
- 6- Polystyrene

است [۲۲، ۲۳]. از نظر ساختاری، نشاسته از دو بخش آمیلوز^۱ و آمیلوپکتین^۲ تشکیل شده است. آمیلوز ساختار خطی دارد و پیوندهای درون زنجیره آن از نوع α -(۱،۴) است. در حالی که آمیلوپکتین ساختاری منشعب با پیوندهای درون زنجیره از نوع α -(۱،۴) و پیوندهای از نوع α -(۱،۶) در محل انشعاب هر شاخه است [۲۴].

۴-۲-۱- مشکلات بیوپلیمر و روش‌های رفع آن

در کنار مزایای بیوپلیمرها در مقایسه با بسته‌بندی‌های معمولی، برخی معایب نیز وجود دارد که استفاده از آن‌ها را محدود می‌سازد. از جمله خواص عمده بیوپلاستیک‌هایی مانند PLA می‌توان به ناپایداری حرارتی، شکنندگی (تردی)، نفوذپذیری بالا به بخار آب و اکسیژن اشاره کرد که استفاده از آن‌ها را به عنوان فیلم در بسته‌بندی مواد غذایی محدود کرده است. سایر زیست پلیمرها مانند زیست پلیمرهای بر پایه نشاسته و سلولز به دلیل ماهیت آب دوستی، دارای نفوذ پذیری بالا به بخار آب، ضعف فراوری، تردی، پایداری کوتاه مدت و خواص مکانیکی ضعیف هستند. برخی از زیست پلیمرهای میکروبی مانند PHA^۳ و PHB^۴ سفتی، تردی (به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای و نقطه ذوب بالا)، ناپایداری حرارتی، و مقاومت پائین در برابر ضربه، کاربردشان را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود می‌سازد [۲۵].

تاکنون رویکردهای زیادی مانند تهیه ترکیب‌های تقویت شده با بیوپلیمرهای مختلف [۱۹، ۲۶]، استفاده از فناوری نانو [۱۵، ۱۷، ۱۹، ۲۲، ۲۷]، و استفاده از اشعه‌های یونیزه کننده مانند اشعه ماوراء بنفش [۲۸، ۲۹] و اشعه گاما [۲۱]، به منظور غلبه بر عیوب بیوپلیمرها ارائه شده است. بیونانوکامپوزیت‌ها، بهبود قابل توجهی را در خصوصیات مکانیکی، نفوذناپذیری، نفوذناپذیری در برابر گازها، و پایداری ابعادی را در مقایسه با پلیمرهای اولیه نشان داده‌اند. یکی از نانو ذراتی که در اصلاح نشاسته مورد توجه

قرار گرفته است، دی اکسید تیتانیوم است. بهبود قابل توجهی را در خواص مکانیکی، نفوذناپذیری در برابر رطوبت و زیست تخریب‌پذیری بیونانوکامپوزیت‌های نشاسته-دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با بیوپلیمرهای خالص مشاهده شده است [۳۰].

۴-۳- فوتوکاتالیست کردن پلیمرهای سنتزی و مکانیسم عمل فوتوکاتالیزورها

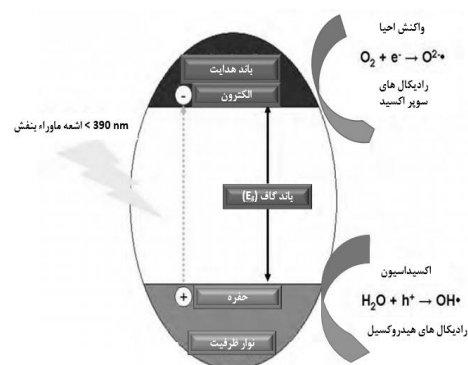
تخریب ضایعات پلاستیکی در سالیان اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اغلب مطالعات بر روی تخریب زیستی تمرکز دارند. پلاستیک‌ها به دلیل خصوصیات شیمیایی و بیولوژیکی ذاتی‌شان که شامل وزن مولکولی بالا، خصوصیت آبگریزی و همچنین عدم حضور گروه‌های عملکردی در ساختارشان می‌باشد، در طبیعت سرعت تخریب بسیار پائینی دارند و این خصوصیات ذاتی منجر به افزایش بقای این مواد در محیط و ایجاد نگرانی‌های زیست محیطی شده است [۳۱، ۳۲].

تخریب اغلب پلاستیک‌ها با روش‌های معمول تخریب، بسیار مشکل می‌باشد. در حالی که فرآیند فوتوکاتالیستی فاز جامد یک روش ایده‌آل برای تخریب ضایعات پلاستیکی با استفاده از انرژی خورشیدی پایدار می‌باشد [۳۲].

فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی فاز جامد، مبتنی بر انرژی خورشیدی متناظر با باند انرژی فوتوکاتالیست و متعاقب آن انتقال الکترون تولید شده توسط انرژی خورشیدی می‌باشد. انواع زیادی از فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی وجود دارد که می‌توانند در چنین فرآیندهایی مورد استفاده قرار گیرند. دی اکسید تیتانیوم یکی از مرسوم‌ترین فوتوکاتالیست‌های مورد استفاده در میان آن‌ها می‌باشد، زیرا تیتانیا دارای پایداری نوری بالایی می‌باشد، غیرسمی و ارزان قیمت است و همچنین دارای فعالیت نوری بالایی است [۳۳]. دی اکسید تیتانیوم به عنوان یک فوتوکاتالیست توجه زیادی را در زمینه‌های مختلف مانند تصفیه هوا و فاضلاب، تولید سوخت هیدوژن و فعالیت ضدباکتریایی به خود جلب کرده است. همان طور که در (شکل ۲) نشان داده شده است دی اکسید تیتانیوم و دیگر مواد نیمه هادی دارای یک باند ظرفیت است که با الکترون‌های دارای انرژی پایا اشغال شده‌اند؛

- 1- Amylose
- 2- Amylopectin
- 3- Poly Hydroxyl Acid
- 4- Poly Hydroxy Butyrate

نیاز جهت انجام واکنش اکسیداسیون- احیاء بر روی سطح ماده نیمه هادی در طی واکنش فوتوکالیست شناخته می‌شود [۳۴]. وقتی فوتون‌های نور خورشید با انرژی بیش تر از باند گپ تیتانیا توسط این ماده جذب می‌شوند، یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت انتقال می‌یابد و یک جفت الکترون- حفره ناشی از تحریک نوری تولید می‌شود. این جفت الکترون-حفره به سطح فوتوکاتالیست انتقال می‌یابد و با مولکول‌های جذب شده در سطح فوتوکاتالیست مانند آب و اکسیژن واکنش می‌دهند و رادیکال‌های فعال تولید می‌کنند. این رادیکال‌های فعال می‌توانند آلاینده‌های آلی مبنی بر پلاستیک را از طریق واکنش‌های اکسیداسیون تخریب کنند (جدول ۱) [۳۵].



شکل ۲- شماتیکی از مکانیسم رفتار فوتوکاتالیستی در دی اکسید تیتانیوم

و یک باند هدایت، که خالی است. انرژی باند گپ^۱ (گاف انرژی) بیانگر اختلاف انرژی بین باند ظرفیت و باند هدایت در ترکیبات نیمه هادی می‌باشند. این انرژی به عنوان حداقل انرژی نوری مورد

جدول ۱- منشأ، مزایا و معایب خواص مکانیکی برخی بیوپلیمرها [۱۹، ۲۵ و ۳۶]

مواد خام	منشأ	مزایا	معایب
زئین	پروتئین ذرت	خواص شکل‌گیری خوب خصوصیات کششی و رطوبتی خوب خصوصیات خوب مکانیکی نفوذ پذیری کم به اکسیژن و دی اکسید کربن خواص ضد میکروبی و ضد قارچی	ترد و شکننده بودن
کیتوزان	مشتق شده از کیتین	خواص شکل‌گیری خوب مکانیکی نفوذ پذیری کم به اکسیژن و دی اکسید کربن	حساسیت بالا به آب
پروتئین ایزوله آب پنیر	مشتق شده از پنیر	نفوذ پذیری کم در برابر اکسیژن و عطر و بو	نفوذ پذیری به رطوبت
گلوتن	مشتق شده از گندم	قیمت پائین نفوذ پذیری کم در برابر اکسیژن خصوصیات شکل‌گیری خوب	شکنندگی
نشاسته	ذرت، سیب زمینی، برنج، کاساوا	قیمت پائین فراوان بودن در دسترس بودن	خواص مکانیکی و نفوذ پذیری ضعیف
کفیران	دانه کفیر	زیست تخریب‌پذیری و تجدید پذیری	حساسیت به رطوبت
پولولان	پلی ساکارید میکروبی توسط <i>Aureobasidium pullulans</i>	فعالیت ضد باکتریایی فعالیت ضد قارچی	خواص مکانیکی و نفوذ پذیری ضعیف
پروتئین سویا	سویا	قیمت پائین فعالیت ضد کپک، ضد قارچی	خواص مکانیکی ضعیف نفوذ پذیری به بخار آب

1- Band Gap

۴-۳-۱- روش های بهبود کارایی واکنش های

فوتوکاتالیستی در پلیمرهای سنتزی

۴-۳-۱-۱- تغییر شکل نانو ذرات مورد استفاده

به طور کلی برای یک کاتالیزور و به طور ویژه در مورد کاتالیزورهای نوری، سطح فعال از اهمیت حیاتی برخوردار است. در مطالعات تخریب پلی اتیلن که تاکنون گزارش شده است، تیتانیا به فرم نانو ذره مورد استفاده قرار گرفته است، برای افزایش سطح فعال فوتوکاتالیزور می توان از تیتانیا به فرم نانو لوله استفاده کرد که بالطبع فعالیت فوتوکاتالیستی آن نیز افزایش می یابد [۳۶].

۴-۳-۱-۲- دوپ کردن^۱ دی اکسید تیتانیوم با فلزات واسطه

دی اکسید تیتانیوم تنها تحت اشعه ماوراء بنفش در محدوده طول موج کوتاه تر از ۳۸۵ نانومتر فعال می شود که این محدوده کمتر از پنج درصد نور خورشید را شامل می شود. تلاش های قابل توجهی برای استفاده از ناحیه مرئی نور خورشید صورت گرفته است تا خصوصیت فوتوکاتالیستی تیتانیا را از طریق مکانیسم دوپ کردن نانو مواد با فلزات تغییر دهند [۳۶]. رنگدانه های حساس به نور به طور قابل توجهی فعالیت فوتوکاتالیستی نانو تیتانیا را در محدوده مرئی افزایش می دهند [۳۷]. در مطالعه ای از رنگدانه بریلینت گرین به عنوان حساس کننده رنگی استفاده شده است که فعالیت نوری تیتانیا را افزایش داده است [۷]. در مطالعه ای دیگر از ائوزین زرد^۲ به عنوان حساس کننده نوری در ترکیب PVC با نانو اکسید روی استفاده شده است. حساس کننده رنگی به دلیل دارا بودن گپ انرژی پائین تر نسبت به ترکیب نیمه هادی می تواند یک تک الکترون تولید کند که به نوبه خود، منجر به ایجاد جفت الکترون-حفره خواهد شد.

۴-۳-۱-۳- به کار بردن پلیمرهای هیدروفیل

پلی اولفین ها از لحاظ زیستی خشی هستند. به این معنا که در برابر جذب توسط میکروارگانیسم هایی مانند قارچ ها، باکتری ها و غیره بسیار مقاوم هستند. سطح مواد ساخته شده از پلی اولفین ها هیدروفوب است و بنابراین رشد میکروارگانیسم ها بر روی آن مهار

می شود. دی اکسید تیتانیوم با نسبت آناتاز^۳ به روتایل^۴ بالا به عنوان یک پروکسید کننده مؤثر در واکنش های فوتوکاتالیستی اکسایشی در پلی اولفین مورد استفاده قرار می گیرد. با این حال، سرعت آهسته واکنش و کارایی ضعیف انرژی خورشیدی عملکرد این پروکسیدان را تضعیف می کند. همان طور که در (شکل ۲) نشان داده شده است حضور آب در واکنش های فوتوکاتالیستی بر پایه دی اکسید تیتانیوم باعث تولید رادیکال های هیدروکسیل می شود. از این رو به علت عدم وجود آب در سطح ماتریکس پلیمری، واکنش فوتوکاتالیستی کامپوزیت پلیمر/ تیتانیا تقریباً فقط در سطح پلیمر رخ می دهد.

محققان یک پلی پروپیلن قابل تخریب نوری را توسط افزودن تیتانیا حاوی میکروکپسول های PEO^۵ تهیه کردند. PEO هیدروفیل است و می تواند رطوبت را از جو جذب کند. نانو ذرات تیتانیا با آب جذب شده در فاز PEO واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل بیش تری تولید می کنند [۳۸]. در مطالعه ای دیگر نیز با افزودن PAM^۶ پراکندگی خوب تیتانیا در ماتریکس پلیمری مشاهده شد و خاصیت هیدروفیلی فیلم کامپوزیت نیز افزایش یافت، که این امر منجر به افزایش میزان تخریب پلیمر شد [۳۹].

۴-۳-۱-۴- لزوم حضور اکسیژن در تخریب

در مطالعه ای تخریب پذیری فیلم کامپوزیت LDPE-TiO₂ تحت اشعه ماوراء بنفش در اتمسفر نیتروژن و هوا را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که هر دو فیلم خالص LDPE و فیلم کامپوزیت در اتمسفر نیتروژن تقریباً هیچ تغییر وزنی نشان ندادند. در حالی که کاهش وزن در حضور هوا برای هر دو نوع فیلم شدیدتر بود. این امر نشان می دهد که اکسیژن نقش کلیدی در کاتالیست نوری فاز جامد و واکنش فوتولیز^۷ ایفا می کند [۳۵]. چو و همکاران نیز نشان دادند نرخ کاهش وزن ناشی از تخریب فیلم کامپوزیت PVC/TiO₂، در برابر فیلم PVC خالص در هوا نسبت به نیتروژن بسیار بیش تر بود. که این نشان

3- Anatase

4- Rutile

5- Polyethylene Oxide

6- Polyacrylamide

7- Photolysis

1- Doping

۲- Eosin yellowish, یک رنگ فلورسنت قرمز است که از واکنش

برم با فلورسین حاصل می شود.

فصلنامه علمی علوم و فنون

می‌دهد که حضور اکسیژن برای تخریب PVC ضروری می‌باشد [۴۰].

۳-۳-۴-۵- استفاده از کربن در کامپوزیت پلیمر/دی اکسید تیتانیوم

اخیراً مطالعاتی بر روی خواص فوتوکاتالیستی تیتانیا پوشش داده شده با کربن انجام شده است. این محققین دریافته‌اند که خواص فوتوکاتالیستی آن به شدت وابسته به ضخامت لایه کربن است. به نظر می‌رسد این پوشش کربنی تبدیل آناز به روتایل را متوقف می‌کند که برای تخریب نوری مواد آلی مفید است [۴۱].

۳-۳-۴-۲- معیارهای تخریب زیستی پلیمر

۳-۳-۴-۱- کاهش وزن مولکولی

گونه‌های فعال اکسیژن با حمله به زنجیره پلیمری و تسریع شکست زنجیره منجر به واکنش تخریبی می‌شوند. به طور منطقی، ویسکوزیته ذاتی پلیمرها با شکست زنجیره پلیمری در طول تخریب کاهش می‌یابد. در نتیجه کاهش ویسکوزیته ذاتی را می‌توان به عنوان شاخص تخریب نوری در نظر گرفت. مطابق معادله مارک-هاوینک^۱، یک ارتباط مستقیم بین ویسکوزیته ذاتی و وزن مولکولی وجود دارد. بنابراین با افزایش زمان قرار گرفتن پلیمرهای حاوی ترکیبات فوتوکاتالیزوری در برابر نور ماوراء بنفش، کاهش ویسکوزیته ذاتی و در نتیجه کاهش وزن مولکولی مشاهده خواهد شد [۳۰].

در تحقیقی دیگر بر روی تخریب‌پذیری کامپوزیت پلیمری PVC/TiO₂ مشاهده شد که، تابش به فیلم کامپوزیت به مدت ۳۰۰ ساعت در هوا، وزن مولکولی آن را حدود ۶۷٪ و وزن آن را به میزان ۲۷٪ کاهش می‌دهد، در حالی که در جو نیتروژن سرعت این نوع تخریب کاسته شده است. از این رو، وزن مولکولی فیلم کامپوزیت به طور مداوم با افزایش زمان در معرض گذاری کاهش می‌یابد [۴۰].

۳-۳-۴-۲- تغییرات مورفولوژی

همانطور که گفته شد، با استفاده از دی اکسید تیتانیوم به دلیل خاصیت هیدروفوب بودن پلی‌اولفین‌ها، تخریب تنها در سطح پلیمر رخ خواهد داد، از این رو مورفولوژی فیلم LDPE خالص و فیلم کامپوزیت LDPE/TiO₂ پس از افزودن میکروکپسول‌های PAM

تابش اشعه ماوراء بنفش مورد مقایسه قرار گرفت. مشاهده شد که برای فیلم‌های LDPE-TiO₂ و LDPE-PAM-g-TiO₂ حفرات به ترتیب با عرض (۱، ۱۰-۵ میکرومتر) و عمق (۵/۰ و ۵ میکرومتر) تشکیل شد. در واقع با حضور عامل آب دوست PAM پدیده تخریب فیلم کامپوزیتی LDPE-PAM-g-TiO₂ هم در سطح LDPE و هم در بخش داخلی پلیمر صورت گرفت. ضخامت فیلم کامپوزیتی LDPE/PAM-g-TiO₂ پس از تابش اشعه ماوراء بنفش به مدت ۵۲۰ ساعت از ۸۰ میکرومتر به ۱۰۰-۹۰ میکرومتر رسید، که این افزایش ضخامت پس از تخریب ممکن است به دلیل منتشر شدن CO₂ و H₂O و بادکردگی ناشی از آن باشد [۴۱].

۳-۳-۴-۳- تغییرات خواص مکانیکی

معمولاً پرتوی فرابنفش در مدت زمان‌های کوتاه تر باعث افزایش استحکام کششی نمونه‌های بیوپلیمر می‌شود [۱۵، ۱۷ و ۴۲]. ولی به منظور ارزیابی ویژگی‌های تخریب‌پذیری نوری، معمولاً نمونه‌ها را به مدت طولانی در معرض این امواج قرار می‌دهند [۳۰]. از این رو، یکی از روش‌های معمول برای بررسی تخریب‌پذیری نوری در نمونه‌ها بررسی خصوصیات مکانیکی آن‌ها است [۳۹، ۴۱].

در فیلم کامپوزیتی LDPE-PAM-g-TiO₂ قبل از تابش فرابنفش استحکام کششی بالاتری مشاهده شد. افزایش استحکام بیانگر پیوستگی بهتر ماتریکس پلیمری و مواد همراه آن در اثر افزایش تعداد اتصالات بین سطح مشترک PAM و ماتریکس LDPE همچنین پراکندگی خوب TiO₂ در این ماتریکس پلیمری است. به عنوان مثال پس از ۱۰۰ ساعت تابش فرابنفش، ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم LDPE/PAM-g-TiO₂ حدود ۹۸٪ کاهش یافته است در حالی که این ویژگی در فیلم LDPE و خالص تا ۵۸/۵۵٪ کاهش یافته است [۳۹]. در تخریب فیلم کامپوزیت پلی‌پروپیلن - تیتانیا پوشش داده شده با کربن، مدول یانگ فیلم‌ها پیش از تابش فرابنفش در نمونه‌های حاوی ۳۰/۶٪ و ۱۱/۶٪ کربن، کمتر از فیلم پلی‌پروپیلن خالص بود. در اینجا مقدار کربن نقش مهمی را ایفا کرد، هرچه میزان کربن افزایش می‌یابد ناحیه سطح مشترک و متعاقباً فعل و انفعالات بین ذرات و ماتریکس کاهش می‌یابد. در نتیجه در

1- Mark-Houwink

کامپوزیت حاوی ۲/۷٪ کربن مدول یانگ بالاتری نسبت کامپوزیت بدون کربن مشاهده شد. به عبارتی دیگر، هرچه میزان کربن افزایش یابد، به دلیل ناپایداری حفره‌های تولیدی، کشیدگی در نقطه شکست کاهش می‌یابد [۴۱].

۴-۳-۲-۴- کاهش درجه بلورینگی

در نمونه‌های کامپوزیت پلی‌پروپیلن با دی‌اکسید تیتانیوم پوشش داده شده با کربن، پس از ۵۰۰ ساعت پرتودهی به کمک امواج فرابنفش درجه بلورینگی کاهش یافته است. که این امر به دلیل طولانی بودن زمان تابش می‌باشد. در این مطالعه گونه‌های فعال اکسیژن قادر به حمله به زنجیره‌های پلی‌پروپیلن با جذب اتم‌های هیدروژن از شاخه‌های جانبی هستند. این مکانیسم منجر به انتقال رادیکال به شاخه جانبی و تبدیل شدن به سایت‌های بالقوه برای اتصال عرضی می‌شود. افزایش اتصال عرضی از حرکت نسبی زنجیره جلوگیری می‌کند و درجه بلورینگی را کاهش می‌دهد. بنابراین افزایش مدول الاستیک و کاهش کشیدگی در نقطه شکست در نانو کامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن دیده می‌شود [۴۱، ۴۳].

۴-۳-۲-۵- بررسی اسپکتروسکوپی

اسپکتروسکوپی FTIR یکی از روش‌های مرسوم در بررسی استخلاف‌های شیمیایی در پلیمرها است. از این رو با بررسی استخلاف‌های شیمیایی و شناسایی برخی از استخلاف‌ها در پلیمر می‌توان آثار تخریب شدن پلیمر را در شرایط مختلف شناسایی کرد. معمولاً تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک اسید در اثر حمله رادیکال‌های اکسید کننده، وجود گروه‌های کربونیل (آلدهید و کتون) و حضور کربنات‌ها می‌تواند از جمله مهم ترین استخلاف‌های نشان‌دهنده تخریب پلیمرها باشد [۴۴ و ۴۵].

۴-۳-۲-۶- تولید دی‌اکسید کربن

معمولاً طی فرآیند سوخته شدن و فرآیندهای زیستی در اثر اکسایش هیدروکربن‌ها و سایر ترکیبات آلی، دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. از این رو تولید دی‌اکسید کربن در طی ارزیابی زیست تخریب پذیری ترکیبات پلیمری بیانگر تخریب ساختار آنها است. به عنوان مثال در کامپوزیت LDPE-ZnO با افزایش مقدار ZnO به عنوان یک ترکیب با فعالیت فوتوکاتالیستی کربنات روی تشکیل می‌شود و به طور همزمان میزان تولید دی‌اکسید کربن نیز افزایش یافته است. معمولاً حضور رطوبت بیشتر در محیط تولید نوری دی

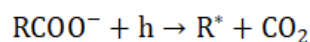
اکسید کربن را افزایش می‌دهد. به نظر می‌رسد تولید رادیکال‌های آزاد بیشتر در حضور آب و فوتوکاتالیست مهم‌ترین نقش در تولید دی‌اکسید کربن را داشته باشد.

این شواهد در فیلم کامپوزیت LDPE-TiO₂ نیز مشاهده شد. تولید نوری دی‌اکسید کربن در LDPE-ZnO به طور قابل توجهی بیشتر از LDPE-TiO₂ بود، علی‌رغم اینکه جذب UV در LDPE-ZnO پائین‌تر بود. و این به دلیل اکسیداسیون فوتوکاتالیستی فیلم LDPE توسط ذرات نیمه هادی ZnO می‌باشد. مقدار دی‌اکسید کربن تولید شده نوری با کاهش وزن فیلم، همراه است. اگر چه مقدار بیشتری دی‌اکسید کربن در فیلم کامپوزیت LDPE-ZnO نسبت به LDPE-TiO₂ تولید شد، اما اندازه‌گیری رشد کربونیل با افزودن ZnO کمتر از TiO₂ بود. این امر غیرمنتظره بود زیرا مطالعات قبلی در مورد LDPE نشان دادند که با حضور مقادیر مختلف TiO₂، بین تولید نوری دی‌اکسید کربن و رشد کربنیل همبستگی خوبی وجود داشته است. با توجه به بررسی محققین بر روی تخریب پذیری فیلم LLDPE با ZnO نشان دادند که حضور دو درصد اکسید روی، به طور قابل توجهی رشد گروه‌های کربونیل را در فیلم کاهش داده است. همچنین نشان دادند که در طول تابش اشعه ماوراء بنفش حضور دو درصد اکسید روی تأثیر کمتری بر رشد گروه کربونیل در HDPE نسبت به حضور دو درصد دی‌اکسید تیتانیوم روتیل بدون پوشش داشتند. این شباهت‌ها این دیدگاه را تقویت می‌کند که سطح بالای دی‌اکسید کربن تولید شده، ناشی از فعالیت نوری است که به طور ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی دارای PZC (نقطه صفر الکتریکی مقدار pH است که در آن مجموع بارهای الکتریکی صفر است). بالاتری (تقریباً ۹/۳) نسبت به تیتانیا (تقریباً ۶/۵) می‌باشد، در نتیجه یون مثبت (پروتون) را راحت‌تر از دی‌اکسید تیتانیوم می‌پذیرد. کاهش شدت باندهای کربونیل مرتبط است با کربوکسیلیک اسید که احتمالاً ناشی از گروه‌های کربوکسیلیک (COOH) برای تشکیل دادن گونه‌های کربوکسیلات (COO⁻) سطحی می‌شود. انتقال

1- Point of Zero Charge

5. Ali-Ashter, S., (2016). " **2 - Overview of Biodegradable Polymers,**" in Introduction to Bioplastics Engineering. p. 19-30.
6. Briassoulis, D., et al., (2004). "**Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films.**" Biosystems engineering, 88(2): p. 131-143.
7. Seymour, R.B., (1989). "**Polymer science before and after 1899: notable developments during the lifetime of Maurits Dekker.**" Journal of Macromolecular Science—Chemistry, 26(8): p. 1023-1032.
8. Koysuren, H.N., (2018). "**Solid-Phase Photocatalytic Degradation of Polyvinyl Borate.**" Catalysts. 8(11): p. 499.
9. Ali, S.S., et al., (2016). "**Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes.**" Environmental nanotechnology, monitoring & management, 5: p. 44-53.
10. Jambeck, J.R., et al., (2015). "**Plastic waste inputs from land into the ocean.**" Science, 347(6223): p. 768-771.
11. Creton, C., (2017). "**Molecular stitches for enhanced recycling of packaging.**" Science, 355(6327): p. 797-798.
12. Leblanc, r. An Overview of Plastic Recycling 2019 Available from: <https://www.thebalancesmb.com/an-overview-of-plastic-recycling-4018761>.
13. Anonymous. How Is Plastic Recycled: Step by Step. 2018; Available from: <https://greentumble.com/how-is-plastic-recycled-step-by-step/>.
14. Rhim, J.-W., H.-M. Park, and C.-S. Ha, (2013). "**Bio-nanocomposites for food packaging applications.**" Progress in polymer science, 38(10-11): p. 1629-1652.
15. Shahabi-Ghahfarrokhi, I., et al., (2015). "**Preparation of UV-protective kefir/nano-ZnO nanocomposites: physical and**

الکترون‌های موجود از COO^- به حفره نوری ایجاد شده، در باند ظرفیت ZnO منجر به تشکیل CO_2 می‌شود [۴۵].



۵- نتیجه گیری

با توجه به مزایا و معایب بر شمرده شده برای روش‌های مقابله با مشکلات زیست محیطی پلیمرهای سنتتیک به نظر می‌رسد استفاده از نانو ذرات با خاصیت فتوکاتالیستی به دلایل زیر کارایی بالاتری داشته باشد:

الف- به دلیل سازگاری این ترکیبات خصوصاً دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی با اکثر ماتریکس‌های پلیمری، استفاده از آن‌ها می‌تواند خصوصیات کاربردی پلیمرها را در بسته‌بندی مواد غذایی به شدت بهبود دهد.

ب- مقدار مصرف متعارف این ترکیبات حدود ۲-۳٪ نسبت به ماتریکس پلیمری خشک است، لذا در مقایسه با ماتریکس پلیمری، حجم آلودگی کمتری ایجاد می‌کنند. هر چند برخی از مواد فوتوکاتالیستی مانند اکسید روی در غلظت‌های بالا برای موجودات آبی تهدید جدی محسوب می‌شود ولی به نظر می‌رسد در مقایسه با اثرات سوء میکروپلاستیک‌ها و تهدیدات آن‌ها برای موجودات آبی بتوان از آن صرفه نظر کرد. به نظر می‌رسد در پژوهش‌های بعدی باید پیامدهای زیست محیطی چنین ترکیباتی در مقایسه با اثرات زیست محیطی پلاستیک‌ها به دقت مورد بررسی قرار گیرد.

۶- منابع

۱. استیو، ش. گ. اس-اچ، (۱۳۷۷). «پلاستیک‌های گرمانرم». بهروزان.
۲. اسماعیلی، ز، ا. ناجی، (۱۳۹۶). «مقایسه فراوانی، نوع و شکل میکروپلاستیک‌ها در ناحیه بالا و پایین جزر و مدی سواحل بندرعباس»، خلیج فارس. نشریه علمی-پژوهشی اقیانوس‌شناسی.
3. Shrivastava, A., (2018). "**Plastic Properties and Testing,**" in Introduction to Plastics Engineering. 2018. p. 49-110.
4. Anonymous, (2018). "**An analysis of European plastics production,**" demand and waste data. Plastics – the Facts 2018.

- of Biological Macromolecules, 48(4): p. 603-606.
24. Avérous, L. and P.J. Halley, (2009). **"Biocomposites based on plasticized starch."** Biofuels, bioproducts and biorefining, 3(3): p. 329-343.
 25. Nafisa, J., M. Ishrat, and G. Nayik, (2015). **"Bioplastics and food packaging: a review."** Cogent Food & Agriculture, 1(1).
 26. Hassannia-Kolae, M., F. Khodaiyan, and I. (2016). **"Shahabi-Ghahfarrokhi, Modification of functional properties of pullulan-whey protein bionanocomposite films with nanoclay."** Journal of food science and technology, (2)53p. 1294-1302.
 27. Shahabi-Ghahfarrokhi, I., et al., (2015). **"Green bionanocomposite based on kefir and cellulose nanocrystals produced from beer industrial residues."** International journal of biological macromolecules, 2015. 77: p. 85-91.
 28. Campos, A.d., et al., (2012). **"The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers."** Polymer degradation and stability, 97(10): p. 1948-1955.
 29. Sionkowska, A., et al., (2010). **"The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin."** Polymer degradation and stability, 95(12): p. 2486-2491.
 30. Goudarzi, V. and I. Shahabi-Ghahfarrokhi, (2018). **"Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization."** International journal of biological macromolecules, 106: p. 661-669.
 31. He, C.-H. and J. Gong, (2003). **"The preparation of PVA-Pt/TiO₂ composite nanofiber aggregate and the photocatalytic mechanical properties."** International journal of biological macromolecules, 72: p. 41-46.
 16. Yu, L., K. Dean, and L. Li, (2006). **"Polymer blends and composites from renewable resources."** Progress in polymer science, 31(6): p. 576-602.
 17. Goudarzi, V., I. Shahabi-Ghahfarrokhi, and A. (2017). **"Babaei-Ghazvini, Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization."** International journal of biological macromolecules, 95: p. 306-313.
 18. Zolfi, M., et al., (2014). **"Development and characterization of the kefir-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films."** International journal of biological macromolecules, 65: p. 340-345.
 19. Hassannia-Kolae, M., et al., (2016). **"Development of ecofriendly bionanocomposite: Whey protein isolate/pullulan films with nano-SiO₂."** International journal of biological macromolecules, 86: p. 139-144.
 20. Zhang, Y., C. Rempel, and D. McLaren, (2014). **"Edible coating and film materials: Carbohydrates,"** in Innovations in Food Packaging. Elsevier. p. 305-323.
 21. Shahabi-Ghahfarrokhi, I., et al., (2015). **"Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of kefir biopolymer film."** International journal of biological macromolecules, 74: p. 343-350.
 22. Almasi, H., B. Ghanbarzadeh, and A.A. Entezami, (2010). **"Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films."** International Journal of Biological Macromolecules, 46(1): p. 1-5.
 23. Torres, F., et al., (2011). **"Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops."** International Journal

- engineering." *Chemistry of Materials*, 22(2): p. 579-584.
40. Miyazaki, K. and H. Nakatani, (2009). "Preparation of degradable polypropylene by an addition of poly (ethylene oxide) microcapsule containing TiO₂." *Polymer degradation and stability*, 94(12): p. 2114-2120.
41. Liang, W., et al., (2013). "High photocatalytic degradation activity of polyethylene containing polyacrylamide grafted TiO₂." *Polymer degradation and stability*, 98(9): p. 1754-1761.
42. Cho, S. and W. Choi, (2001). "Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143(2-3): p. 221-228.
43. Kamrannejad, M.M., et al., (2014). "Photocatalytic degradation of polypropylene/TiO₂ nano-composites." *Materials Research*, (4) 217 p. 1039-1046.
44. Babaei-Ghazvini, A., I. Shahabi-Ghahfarrokhi, and V. Goudarzi, (2018). "Preparation of UV-protective starch/kefir/ZnO nanocomposite as a packaging film: Characterization." *Food packaging and shelf life*, 16: p. 103-111.
45. Chakrabarti, S., et al., (2008). "Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite film in presence of a sensitizing dye and UV radiation." *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3): p. 230-236.
- degradation of solid-phase polyvinyl alcohol." *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 81(1): p. 117-124.
32. Chamas, A., et al., (2020). "Degradation Rates of Plastics in the Environment." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9): p. 3494-3511.
33. Xing, M., et al., (2016). "TiO₂/Graphene Composites with Excellent Performance in Photocatalysis," in *Nanostructured Photocatalysts*. Springer. p. 23-67.
34. Koysuren, O. and H.N. Koysuren, (2018). "Photocatalytic activity of polyvinyl borate/titanium dioxide composites for UV light degradation of organic pollutants." *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(5): p. 401-407.
35. Lee, S.-Y. and S.-J. Park, (2013). "TiO₂ photocatalyst for water treatment applications." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6): p. 1761-1769.
36. Salarbashi, D., et al., (2016). "Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporating ZnO nanoparticles." *Carbohydrate polymers*, 140: p. 220-227.
37. Zan, L., W. Fa, and S. Wang, (2006). "Novel Photodegradable Low-Density Polyethylene-TiO₂ Nanocomposite Film." *Environmental science & technology*, 40(5): p. 1681-1685.
38. da Silva, K.I., M.J. Santos, and M.P. Gil, (2015). "Dependence of the photodegradation rate on the crystalline portion of PE films obtained through in situ polymerization in the presence of TiO₂ nanospheres, nanoribbons and microspheres." *Polymer Degradation and Stability*, 112: p. 78-85.
39. Wang, J. and Z. Lin, (2010). "Dye-sensitized TiO₂ nanotube solar cells with markedly enhanced performance via rational surface

آدرس نویسنده

زنجان- دانشگاه زنجان- دانشکده کشاورزی-

گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی-

کد پستی ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱