Scientific Journal of Packaging Science and Art
Vol. 13, No. 3, Autumn 2023, Serial No. 51
ISSN: 2228-6675 , E-ISSN: 2980-7824

A Review of Biodegradable Plastics Based on Polysaccharide: Starch, Cellulose and its Derivatives

Ali Ebrahimzadeh, Naser Sedaghat*

* Professor Food Industry, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

(Received: 13/07/2022, Revised: 13/08/2022, Accepted: 02/10/2022, Published: 21/01/2023)

DOR: 20.1001.1.22286675.1401.13.51.6.9

ABSTRACT

Synthetic plastics are very versatile, convenient and abundant materials that can be used to create a variety of products, but their widespread use causes increasing damage to the planet and leads to the wastage of natural resources. Hence, researchers have made significant efforts to develop more biodegradable and environmentally friendly materials. Eco friendly and cost-effective renewable polysaccharides and their composites meet the requirements of green chemistry, and thus have been widely used for biodegradable food packaging applications. Renewable polysaccharides include cellulose, nanocellulose, hemicellulose, chitosan, starch, pectin, etc. In this review, the importance, application, performance, properties and characteristics of starch and cellulose and its derivatives for food packaging are discussed. Moreover, traditional and modern techniques for processing biodegradable materials based on starch and cellulose such as solution casting, extrusion, reactive extrusion, electrospinning and layer-by-layer self-assembly have been investigated and some additives have been examined to improve the performance and compensate the weak points.

Keywords: Biodegradable Films, Polysaccharide, Starch, Cellulose and its Derivatives, Packaging Preparation Techniques

This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

Publisher: Imam Hussein University © Authors

* Corresponding Author Email: sedaghat@um.ac.ir

نشریه علمی «علوم و فنون بسته‌بندی»
سال سیزدهم، شماره ۵۱، پاییز ۱۴۰۱؛ ص ۷۲-۵۷
شاپای چاپی: ۲۲۲۸-۶۶۷۵| شاپای الکترونیکی: ۲۹۸۰-۷۸۲۴

مروری

پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر پلی‌ساکارید: نشاسته ، سلولز و مشتقات آن

علی ابراهیم‌زاده[۱]، ناصر صداقت[۲*]

۱- دانشجوی دکتری، ۲- استاد، گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

DOR: 20.1001.1.22286675.1401.13.51.6.9

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۱۰
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۲۲ تاریخ انتشار: ۱۴۰۱/۱۱/۰۱

چکیده

پلاستیک‌های مصنوعی موادی بسیار متنوع، مناسب و فراوان هستند که می‌توان از آن‌ها برای ایجاد محصولات متنوع استفاده کرد، اما استفاده گسترده از آن‌ها باعث آسیب فزاینده به سیاره زمین می‌شود. در نتیجه، تلاش‌های قابل توجهی برای توسعه مواد زیست‌تخریب‌پذیرتر و سازگار با محیط زیست صورت گرفته است. پلی‌ساکاریدهای تجدیدپذیر سازگار با محیط زیست و کامپوزیت‌های آنها الزامات شیمی سبز را برآورده می‌کنند که به‌طور گسترده برای کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شده است. پلی‌ساکاریدهای تجدیدپذیر شامل سلولز، نانوسلولز، همی‌سلولز، کیتوزان، نشاسته، پکتین و غیره است. در این بررسی، اهمیت، کاربرد، عملکرد، خواص و ویژگی‌های نشاسته، سلولز و مشتقات آن برای بسته‌بندی مواد غذایی مورد بحث قرار گرفته است. همچنین، روش‌های سنتی و نوین از جمله اکستروژن، الکتروریسی و خودآرایی لایه به لایه برای پردازش مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته و سلولز و مواد افزودنی برای افزایش عملکرد و بهبود نقطه ضعف آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

کلیدواژه‌ها: فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، پلی‌ساکارید، نشاسته، سلولز و مشتقات آن، روش‌های تهیه بسته‌بندی

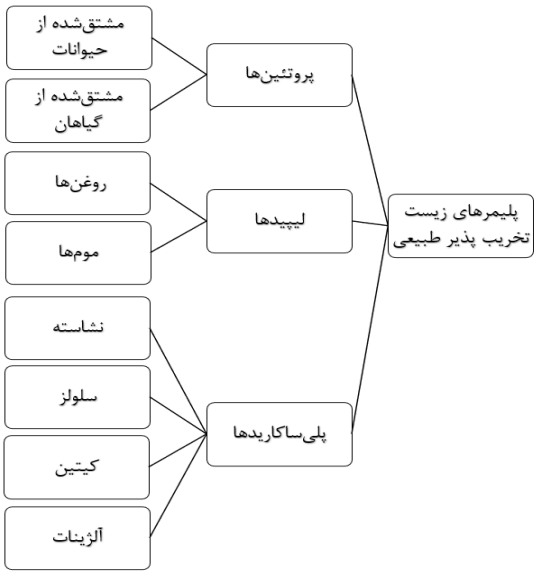
۱- مقدمه

بسته‌بندی هنر، علم و فناوری است تا کالاها را به مصرف‌کنندگان نهایی تحویل دهد. فرآیند بسته‌بندی مواد غذایی در نگهداری مواد غذایی تازه یا فرآوری شده از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است [۱]. بسته‌بندی می‌تواند عمر ماندگاری محصول غذایی را عمدتاً با جلوگیری از نفوذ رطوبت و گازهای مختلف از جمله اکسیژن، کربن دی اکسید، قرار گرفتن در معرض نور، زوال توسط میکروارگانیسم‌ها افزایش دهد [۲]. در سال ۱۸۰۹، نیکلاس آپرت کشف کرد که جوشاندن یک ظرف در بسته حاوی غذا، منجر به افزایش نگهداری مواد غذایی می‌شود. این کشف راه را برای استریل کردن مواد غذایی با استفاده از ظروف فلزی برای بسته‌بندی مواد غذایی باز کرد. در سال ۱۸۳۰، فروش کوکی‌ها در ظروف فلزی درزبندی شده آغاز شد. در سال ۱۸۴۴، اولین کیسه‌های کاغذی تجاری در بریستول، انگلستان ساخته شد، که استفاده از کاغذها را برای اولین بار در مقیاس صنعتی در بسته‌بندی آغاز کرد. از اوایل دهه ۱۹۰۰ تا اواخر دهه ۱۹۶۰، ظروف شیشه‌ای بر بازار بسته‌بندی مواد غذایی عمدتاً برای محصولات مایع تسلط داشتند. بسته‌بندی شیشه‌ای هنوز برای محصولاتی که نیاز به محافظت از طعم و عطر قوی دارند، مؤثرترین هستند و ترجیح داده شده است [۳]. مواد پلاستیکی برای اولین بار در جنگ جهانی دوم برای ارتش توسعه داد شد. بسته‌بندی پلاستیکی با گردش مالی ۳۴۸/۰۸ میلیارد دلار در سال، یکی از بزرگ‌ترین بازار تجارت، در سطح جهان به شمار می‌آید [۴]. پس صنعت بسته‌بندی بیشترین حجم مصرف پلاستیک را در سطح جهان دارد [۵]. به‌طوری‌که، یک سوم استفاده از مواد پلاستیکی در جهان در صنعت بسته‌بندی است [۶]. با این حال، توسعه استفاده از بسته‌بندی‌های پلاستیکی و دفع پس از مصرف این نوع مواد بسته‌بندی باعث انتشار چندگانه گازها از جمله مونوکسید کربن، اسید هیدروکلریک، کلر، آمین‌ها، فوران‌ها، نیتریدها، استالدئید و غیره می‌شود. این گازهای گلخانه‌ای نه تنها اثرات زیستی شدیدی ایجاد می‌کنند، بلکه برای سلامت انسان نیز خطرناک هستند [۷]. به خاطر نگرانی‌های موجود، مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر برای جایگزینی مواد

* رایانامه نویسنده مسئول: sedaghat@um.ac.ir

* این مقاله یک مقاله با دسترسی آزاد است که تحت شرایط و ضوابط مجوز Creative Commons Attribution (CC BY) توزیع شده است.
ناشر: دانشگاه جامع امام حسین (ع) © نویسندگان

بسته‌بندی مصنوعی اهمیت پیدا کرده‌اند. این مواد پایدار، گاهی اوقات، همراه با محصول مصرف می‌شوند یا می‌توانند توسط میکروارگانیسم‌ها بدون تولید انتشارات محیطی خطرناک تجزیه شوند [۸]. چندین ماده بیولوژیکی مانند پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیپیدها و غیره در مقالات گزارش شده‌اند که می‌توانند برای توسعه بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شوند [۹]. به‌طور کلی پلیمرهای زیستی (طبیعی) رایج که برای تهیه پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر استفاده می‌شود در شکل (۱) آورده شده است [۱۰].



شکل (۱): منابع طبیعی پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر

پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر دارای خواص فیزیکی، مکانیکی، نوری و بازدارنده قابل مقایسه با مواد بسته‌بندی از منشأ مصنوعی هستند [۱۱]. برای افزایش عملکرد مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر، با مواد فعال زیستی مانند ضدمیکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها، ویتامین‌ها، فلاونوئیدها و غیره غنی می‌شوند [۱۲]. مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر به‌عنوان فیلم‌ها و پوشش‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. فیلم‌ها لایه‌هایی هستند که به‌طور جداگانه با ریخته‌گری و خشک‌کردن به شکل‌های مناسب به‌عنوان سازه‌های مستقل تهیه می‌شوند. سپس از فیلم‌های آماده‌شده برای بسته‌بندی غذاها یا قرار دادن بین لایه‌های محصولات غذایی استفاده می‌شود [۱۳]. در حالی که پوشش یک لایه نازک از مواد است که می‌تواند مستقیماً روی محصول غذایی اعمال شود تا به‌عنوان یک مانع بین محیط‌های محصول در طول حمل و نقل، پردازش و ذخیره‌سازی عمل کند.

پوشش‌ها با فرو بردن محصول در محلول پوشش یا پاشیدن مستقیم روی سطح محصول تهیه می‌شوند [۱۵]. این بررسی، یک نمای کلی از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر با تأکید ویژه بر پلی‌ساکاریدها از جمله نشاسته، سلولز ارائه می‌دهد.

۲- پلی ساکاریدها

پلی‌ساکاریدها، پلیمری با زنجیره بلند از واحدهای تکرارشونده دی یا مونوساکاریدی هستند که از اتصال پیوندهای گلیکوزیدی تشکیل شده‌اند [۱۶]. پلی ساکاریدها مانند سولز، نشاسته، پکتین، کاراگینان، آلژینات و صمغ زانتان به‌عنوان پلیمر زیستی برای ایجاد پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی برای کاهش بسته‌های پلاستیکی سنتی استفاده شده‌اند که در جدول (۱) به پارامترهای مختلف دو پلی‌ساکارید مهم (نشاسته و سلولز) اشاره شد است [۱۷]. تشکیل پیوندهای هیدروژنی به‌دلیل وجود هیدروکسیل و هیدروفیل در ساختار، تشکیل فیلم را تسهیل می‌کند. این نوع فیلم‌ها دارای یک سد روغن، اکسیژن هستند و یکپارچگی ساختاری، استحکام و مقاومت جزئی در برابر مهاجرت آب دارند [۱۶]. پوشش‌های مبتنی بر پلی‌ساکارید بی‌مزه هستند، دارای کالری جزئی و ظاهری مات هستند و می‌توانند با پوشش سطح محصولات ارگانیک ازجمله سبزیجات، صدف‌ها و اقلام گوشتی از خشک شدن و از اکسید شدن جلوگیری کنند [۱۸].

۲-۱- نشاسته

یکی از انواع گروه پلی‌ساکارید، نشاسته است که ماده ذخیره‌ای در اندام‌های گیاه و دانه‌ها است [۱۹]. نشاسته به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری ذاتی، فراوانی زیاد و تجدیدپذیری سالانه یکی از امیدوارکننده‌ترین پلیمرهای طبیعی است. نشاسته‌ها به‌دلیل ارزان بودن و توانایی پردازش با تجهیزات معمولی، پایه بسیار کم‌هزینه‌ای برای پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر جدید ارائه می‌دهند [۲۰]. توسعه و کاربردهای مواد مبتنی بر نشاسته زیست‌تخریب‌پذیر از زمان مسائل شناخته‌شده کمبود نفت و علاقه روزافزون به کاهش بار زیست محیطی به‌دلیل استفاده گسترده از پلیمرهای مشتق شده از پتروشیمی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. شکل (۲) عکس برخی از محصولات تجاری مبتنی بر نشاسته را نشان می‌دهد که نه تنها کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر هستند بلکه می‌توانند برای تغذیه حیوانات یا حتی خوراکی نیز استفاده شوند [۲۱].

جدول (۱): منابع، ترکیبات، ساختارها و ویژگی‌های برجسته دو پلی ساکارید برای کاربرد بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر[۱۴]

پلی‌ساکارید	منابع	ویژگی‌های ساختار مولکولی	مزایای عملکردی
نشاسته	عمده: ذرت، برنج، گندم، کاساوا و سیب زمینی جزئی: موز، انبه و ...	آمیلوز - متشکل از آلفا-دی-گلوکز که توسط پیوندهای گلیکوزیدی-α (1→4)متصل شده است. - ساختار منشعبی ندارد یا فقط تعداد کمی از ساختارهای منشعب با پیوندهای گلیکوزیدی α-(1→6) به هم متصل شده است. - اتم‌های هیدروژن آبگریز در داخل ساختار مارپیچ و گروه‌های هیدروکسیل آبدوست در خارج از آن است. آمیلوپکتین - زنجیره اصلی از پیوندهای گلیکوزیدی α-D-(1→4) و زنجیره جانبی از پیوندهای گلیکوزیدی α-(1→6) تشکیل شده است. - ساختار پیچیده‌تر است و به‌صورت شعاعی و متحدالمرکز مرتب شده است. - حاوی گروه‌های هیدروکسیل متعددی است.	- خواص مکانیکی خوب، خاصیت ممانعت‌کنندگی اکسیژن و فرآیندپذیری - تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیر، قابل بازیافت، زیست سازگاری - هزینه پردازش پایین - افزودنی مواد غذایی - در مقایسه با سایر پلی‌ساکاریدها خواص فیلم‌سازی و شفافیت بهتری دارد.
سلولز	عمده: چوب و پنبه جزئی: برخی از پوسته‌ها، سبزیجات، قارچ‌ها، باکتری‌ها و ...	- شامل واحدهای انیدروگلوکز است که با پیوندهای β-گلیکوزیدی متصل شده‌اند. - حاوی گروه‌های هیدروکسیل متعددی است.	- پایداری شیمیایی، ژل‌شدن و خواص تشکیل فیلم خوب د - خواص مکانیکی خوب و ممانعت کنندگی خوب در برابر اکسیژن و لیپیدها - تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیر - فیبر غذایی محلول و افزودنی غذایی

شکل (۲): محصولات تجاری مبتنی بر نشاسته

۲-۱-۱- ریزساختارهای نشاسته

به خوبی شناخته شده است که پلیمرهای مصنوعی تا جایی توسعه یافته‌اند که می‌توان ریزساختارهای آن‌ها را طراحی کرد و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی را کنترل کرد. با این حال، ریزساختار یک گرانول نشاسته برای برطرف کردن نیازهای خود گیاه تکامل یافته است و بنابراین بسیار پیچیده‌تر است [۲۲]. نشاسته توسط گیاهان به‌عنوان وسیله‌ای برای ذخیره انرژی تولید می‌شوند که در داخل سلولی به شکل گرانول‌های کروی با قطر ۲ تا ۱۰۰ میکرومتر ذخیره می‌شود. اکثر نشاسته‌های موجود در بازار از غلاتی مانند ذرت، برنج و گندم یا از غده‌هایی مانند سیب زمینی و کاساوا (تاپیوکا) استخراج می‌شوند. با بررسی ساختار، نشاسته یک پلیمر کربوهیدراتی متشکل از واحدهای انهیدروگلوکز[1] است که عمدتاً از طریق پیوندهای گلوکوزیدی آلفا-دی (۱←۴) به یکدیگر متصل شده‌اند [۲۳]. مطالعات قبلی نشان داده است که نشاسته یک ماده ناهمگن حاوی دو نوع ریزساختار است: خطی و شاخه‌ای. ساختار خطی به نام آمیلوز با واحدهای گلوکز با اتصالات آلفا (۱←۴) و ساختار منشعب به نام آمیلوپکتین که از زنجیره‌های کوتاه با اتصالات آلفا (۱←۴) گلوگز، که توسط پیوندهای آلفا (۱←۶) به هم متصل شده‌اند،

[1] Anhydroglucose

نامیده می‌شود. برخی از نشاسته‌های ساختاری با شاخه‌های بلند، مانند نشاسته تاپیوکا و غیره، شناسایی شده‌اند.

وزن مولکولی آمیلوز حدود ۱۰۶ است که ۱۰ برابر بیشتر از پلیمرهای مصنوعی رایج مانند PE، PP و PS است. در حالی که آمیلوپکتین دارای وزن مولکولی بسیار بیشتر از آمیلوز است. ساختار خطی آمیلوز رفتار نزدیک‌تری نسبت به پلیمرهای مصنوعی معمولی نشان داده است. از آنجایی که آمیلوپکتین دارای وزن مولکولی بسیار بالاتری نسبت به پلیمرهای مصنوعی رایج است سبب کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری می‌شود که منجر به افزایش ویسکوزیته می‌شود [۲۴]. اکثر نشاسته‌های بومی نیمه بلوری هستند. بلورینگی نشاسته حدود ۲۰ الی ۴۵ درصد بسته به نوع منبع است [۲۵]. این دو جزء اصلی نشاسته دارای خواص متفاوتی هستند. در محیط آبی آمیلوز در مقایسه با آمیلوپکتین تمایل بیشتری به پراکندگی، تشکیل ژل و فیلم و همچنین تبلور مجدد دارد. بنابراین، مقدار متغیر آنها در منابع مختلف دمای ژلاتینه شدن نشاسته را کنترل می‌کند. علاوه بر این، آنها همچنین بر خواص عملکردی نشاسته از جمله توانایی فیلم‌سازی تأثیر می‌گذارند. علاوه بر این دو جزء اصلی، نشاسته دارای ترکیبات دیگری مانند لیپید و مونو استرهای فسفات است که نقش مهمی در تعیین خواص عملکردی نشاسته دارند [۲۶].

۲-۱-۲- روش‌های سنتی و جدید مورد استفاده برای پردازش مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته

ریخته‌گری محلول فیلم: ریخته‌گری محلول فیلم یک روش ساده و کاملاً ثابت برای تهیه مواد بسته‌بندی از جمله کاغذ است. در ابتدا با حرارت دادن و هم‌زدن مخلوطی از مواد تشکیل‌دهنده فیلم و حلال که یک سوسپانسیون فیلمی از نشاسته ژلاتینه شده است، محلول تشکیل فیلم تهیه می‌شود. سپس این محلول روی یک سطح صاف مانند صفحه شیشه‌ای یا صفحه پلاستیکی ریخته می‌شود. سپس محلول پخش‌شده در فر یا در دمای اتاق خشک می‌شود تا حلال تبخیر شود. در نهایت فیلم‌های آماده‌شده از صفحه برداشته می‌شود. توصیه می‌شود که سوسپانسیون‌های فیلم نشاسته ژلاتینه شده را قبل از ریختن روی صفحه، گاززدایی[1] انجام شود تا از وجود حباب‌های هوا در فیلم نهایی جلوگیری شود [۲۷]. این روش ساده و کم هزینه است، اما محدودیت‌هایی دارد. به‌ویژه، استفاده از آن در مقیاس تجاری بزرگ و کنترل دقیق ضخامت و یکنواختی فیلم دشوار است. اما به‌دلیل محتوای آب بالا، زمان خشک شدن طولانی و مصرف انرژی بالا است که هزینه تولید را افزایش می‌دهد [۲۸].

فوم[2]: فراوری فوم، روشی برای تولید فوم‌های مبتنی بر نشاسته است. چهار رویکرد اصلی برای ایجاد این فوم‌ها گزارش شده است: فوم پخت، قالب‌گیری، اکستروژن و سیال فوق بحرانی.

فوم پخت شامل افزودن مخلوطی از نشاسته، عامل کف‌کننده و سایر مواد افزودنی به قالب و سپس حرارت دادن در آون است. در طول پخت، تبخیر بخار آب منجر به تشکیل کف می‌شود و ویسکوزیته خمیر نشاسته نقش مهمی در ماهیت حباب‌های گاز تشکیل‌شده بازی می‌کند [۲۹]. فوم قالب‌گیری روشی شبیه به فوم پخت است. در این حالت، مواد فوم‌ساز در یک پرس هیدرولیک با دمای کنترل‌شده قرار می‌گیرد و با حرارت و تغییرات فشار، فوم ایجاد می‌شود. فوم‌های زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته کاساوا مخلوط با ساقه‌های انگور با استفاده از این روش تشکیل شده‌اند، و فوم آماده‌شده پتانسیل استفاده به‌عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی را دارد [۳۰]. فوم سیال فوق بحرانی معمولاً از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی برای تشکیل حباب‌های گاز استفاده می‌کند. مواد کف‌کننده و دی‌اکسید کربن تحت فشار با هم مخلوط می‌شوند. سپس فشار دستگاه کاهش می‌یابد و باعث می‌شود که گاز دی‌اکسید کربن حباب‌هایی تشکیل دهد که منجر به ایجاد یک محصول کف شده می‌شود. خواص فوم‌های مبتنی بر نشاسته تولیدشده با استفاده از این روش را می‌توان با اتصالات عرضی مولکول‌های نشاسته با گلوتارآلدئید[3] افزایش داد [۳۱]. فوم اکستروژن شامل حرارت دادن و مخلوط کردن مواد خام تحت فشار و سپس عبور دادن آنها از طریق اکسترودر برای تولید فوم است. هنگامی‌که فشار آزاد می‌شود، گازهای محلول حباب‌هایی را تشکیل می‌دهند که در ماتریس نشاسته به دام افتاده‌اند [۳۲].

اکستروژن: روش دیگری است که معمولاً برای تهیه فیلم استفاده می‌شود، به‌طور کلی شامل سه نوع اصلی دمش، قالب‌گیری/فشرده‌سازی و قالب‌گیری/تزریقی اکستروژن است. فرآوری اکستروژن یک روش خشک است که بر اساس خواص ترموپلاستیک بیوپلیمر است [۳۳]. اولین مرحله اکستروژن اضافه کردن مخلوطی از مواد تشکیل‌دهنده فیلم به اکسترودر مارپیچی است. سپس مواد تشکیل‌دهنده فیلم مذاب توسط چرخش مارپیچی به سمت سر قالب هل داده می‌شود و در آنجا از طریق سر قالب‌های شکل‌های مختلف اکسترود می‌شود. سپس اکسترود به روش‌های مختلف پردازش می‌شود تا فیلم‌های مورد نیاز تشکیل شود [۳۴]. فرآیند اکستروژن فیلم از راندمان تولید بالایی برخوردار است و فیلم‌های تولیدشده دارای مورفولوژی

[1] Degassing

[2] Foaming
[3] Glutaraldehyde

مشابه با آنهایی هستند که با استفاده از روش ریخته‌گری تولید می‌شوند. در نتیجه، ممکن است برای تولید صنعتی فیلم‌های مبتنی بر نشاسته زیست‌تخریب‌پذیر مناسب باشد. با این حال، تیمارهای مکانیکی و حرارتی مورد استفاده در فرآیند اکستروژن ممکن است منجر به کاهش بلورینگی نشاسته شود [۳۵].

الکتروریسی: روشی برای تولید الیاف ریز با قطرهایی در محدوده نانو و میکرومتر است که به‌طور گسترده در زمینه‌های غذایی و زیست پزشکی استفاده می‌شود [۳۶]. در فرآیند الکتروریسی، یک محلول یا پلیمر مذاب توسط یک منبع تغذیه با ولتاژ بالا شارژ می‌شود، که قطرات مایع را در نوک سوزن تولید می‌کند، که سپس از طریق نیروهای الکترواستاتیک به بیرون کشیده می‌شود و مخروط تیلور را تشکیل می‌دهد. هنگامی که نیروی الکترواستاتیک بر کشش سطحی غلبه می‌کند، محلول پلیمری از مخروط تیلور به سمت صفحه جمع‌کننده، روانه می‌شود. حلال قبل از رسیدن جت به صفحه تبخیر می‌شود و زنجیره‌های پلیمری در جت تمایل به کشش و جهت‌گیری دارند. در نهایت، جت به نانوالیاف جامد تبدیل می‌شود و روی صفحه رسوب می‌کند [۳۷]. نشاسته به‌دلیل زیست سازگاری خوب، پتانسیل بالایی برای تولید نانوالیاف با الکتروریسی دارد. ثابت شده است که نشاسته را می‌توان با سایر پلیمرها مانند پلی‌کاپرولاکتون، پلی وینیل الکل، پلی اپوکسی اتان، PLA الکتروریسی کرد [۳۷]. از الکتروریسی برای ایجاد نانوالیاف نشاسته سیب زمینی با کارواکرول[1] با خواص آنتی اکسیدانی و ضد باکتریایی خوب استفاده شده است که به‌عنوان مواد بسته‌بندی مواد غذایی پتانسیل دارد [۳۸]. برخی از پرکاربردترین روش‌های تولید نانوالیاف نشاسته نیاز به استفاده از مواد شیمیایی، مانند دی‌متیل سولفوکسید و اسید فرمیک، برای حل کردن نشاسته قبل از الکتروریسی دارند [۳۸].

اکستروژن واکنشی[2]: یک روش پردازشی است که از واکنش‌های شیمیایی یا آنزیمی در حین اکستروژن استفاده می‌کند، که می‌تواند پلیمر را با پیوند، اتصالات عرضی، پلیمریزاسیون اصلاح کند. اکسترودر نه تنها یک دستگاه پردازش، بلکه یک ماده شیمیایی یا بیوراکتور است. در این راکتور، میدان‌های فیزیکی متعددی از جمله ورودی‌های برشی، دما و فشار قابل‌توجهی وجود دارد[۳۹]. از اکستروژن واکنشی برای تولید فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر با ترکیب استات سلولز/نشاسته ذرت یا نشاسته/پلی‌لاکتیک اسید استفاده شده است تا جایگزینی برای مواد مبتنی بر نفت باشد [۴۱] ,[۴۰]. تهیه مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته با اکستروژن واکنشی یک روش امیدوارکننده است، اما محدودیت‌هایی نیز دارد. به‌عنوان مثال، مدل فرآیند اکستروژن واکنشی پیچیده است و تنظیم و کنترل دقیق آن دشوار است. علاوه بر این، واکنش‌دهنده‌ها فقط برای مدت زمان محدودی (۱ تا ۵ دقیقه) در فرآیند اکستروژن واکنش باقی می‌مانند، بنابراین فقط واکنش‌هایی که به سرعت رخ می‌دهند می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۴۲].

نانو فنّاوری: روشی برای ایجاد مواد با اندازه‌های ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. خواص نانومواد کاملاً متفاوت از مواد مشابه با ابعاد بزرگ‌تر است [۴۳]. نانومواد خواص کاربردی مفیدی را در اختیار ما قرار می‌دهد که اغلب با استفاده از مواد معمولی نمی‌توان آن‌ها را به‌دست آورد. بنابراین، نانوفناوری در سال‌های اخیر به‌طور گسترده در کشاورزی، غذا، زیست پزشکی، خودرو، هوافضا و سایر زمینه‌ها استفاده شده است [۴۴]. نشاسته را می‌توان به‌عنوان یک بلوک ساختمانی برای تشکیل نانوذرات غذایی استفاده کرد. با توسعه سریع نانوفناوری در سال‌های اخیر، از آن در زمینه مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته استفاده شده است. بدین صورت که با افزودن مواد نانومتری به ماتریس‌های نشاسته، فیلم‌های نانوکامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر تهیه کرده‌اند. افزودن نانومواد می‌تواند سینتیک کریستالیزاسیون، مورفولوژی، شکل و اندازه گرانول نشاسته را تغییر دهد، که منجر به بهبود خواص مکانیکی مواد مبتنی بر نشاسته شود [۴۵]. به‌عنوان مثال، افزودن نانوالیاف سلولزی می‌تواند استحکام کششی و مدول یانگ را در لایه‌های نانوکامپوزیتی مبتنی بر نشاسته افزایش دهد. با این حال، زمانی که محتوای نانوالیاف سلولزی بیش از حد بالا باشد، اثر تقویتی نانوالیاف سلولزی بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها به‌دلیل تجمع آنها کاهش می‌یابد. برای بهبود خواص مختلف نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر نشاسته می‌توان نانومواد دیگری مانند نانو نقره یا بنتونیت اصلاح شده با کیتوزان برای بهبود خواص ضد باکتریایی اضافه کرد [۴۵].

۲-۱-۳- مزایا و معایب روش‌های جدید در مقایسه با روش‌های سنتی

در روش‌های آماده‌سازی سنتی، روش ریخته‌گری محلول فیلم ساده است، اما فقط می‌توان از آن برای تحقیقات آماده‌سازی در مقیاس کوچک در آزمایشگاه استفاده کرد زیرا زمان‌بر و خروجی کم آن است[۲۸]. روش پردازش اکستروژن را می‌توان در مقیاس

[1] Carvacrol
[2] Reactive extrusion

بزرگ استفاده کرد و سرعت تولید سریع است، اما مصرف انرژی آن زیاد است. در مقایسه با روش‌های آماده‌سازی سنتی، روش‌های جدید آماده‌سازی نه تنها خواص و راندمان تولید مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته را بهبود می‌بخشد، بلکه امکانات بیشتری را برای پردازش فراهم می‌کند. برای مثال می‌توان از الکتروریسی برای تهیه ساختار چند لایه/لایه نازک استفاده کرد که می‌تواند چسبندگی خوبی بین پلیمر طبیعی آبدوست و لایه آبگریز به‌دست آورد[۴۶]. اکستروژن واکنشی دارای راندمان تولید بالایی به‌دلیل عمل آنزیم و عمل ترمومکانیکی اکسترود است[۳۹]. نانو فناوری می‌تواند به بسته‌بندی مواد غذایی کارکردهای جدیدی از طریق نانوحامل مواد زیست فعال در مواد بسته‌بندی مواد غذایی بدهد [۴۴]. اما روش‌های آماده‌سازی جدید هزینه تولید بالاتر و عملیات پیچیده‌تری دارند. در آینده، چگونگی ایجاد تعادل بین فناوری پردازش و راندمان تولید و هزینه باید در نظر گرفته شود.

۲-۱-۴- مواد افزودنی مورداستفاده برای افزایش عملکرد مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته

گلیسرول: معمولاً به‌عنوان یک نرم‌کننده در هنگام تشکیل مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته استفاده می‌شود. زیرا افزودن گلیسرول می‌تواند نیروی پیوند هیدروژنی آمیلوز داخلی را تضعیف کند و سیالیت زنجیره نشاسته را افزایش دهد، که می‌تواند باعث افزایش ازدیاد طول تا نقطه شکست شود [۴۷]. در مطالعه‌ای فیلم مبتنی بر نشاسته با گلیسرول ساختار نرم‌تری نسبت به فیلم بدون گلیسرول داشت که منجر به کاهش بخار آب و نفوذپذیری اکسیژن، استحکام کششی و مدول الاستیک و افزایش ازدیاد طول تا نقطه شکست شد [۴۸]. در پژوهشی فیلم‌های مبتنی بر نشاسته حاوی گلیسرول به‌طور کامل توسط میکروارگانیسم‌ها در عرض ۳۰ روز در خاک تجزیه شدند [۴۹].

سلولز: ذرات سلولز حاوی تعداد زیادی گروه هیدروکسیل بر روی سطوح خود هستند و بنابراین می‌توانند با مولکول‌های نشاسته تعامل کنند تا ساختار شبکه‌ای متراکم تشکیل دهند [۵۰]. نشان داده شده است که افزودن نانوالیاف سلولزی باعث افزایش آبگریزی، خواص حرارتی، استحکام کششی و مدول الاستیک لایه‌های مبتنی بر نشاسته می‌شود [۵۱]. اگرچه زمان تجزیه زیستی سلولز بیشتر از نشاسته است، اما نشان داده شده است که فیلم‌های مبتنی بر نشاسته مخلوط شده با نانوالیاف سلولزی می‌توانند در طی ۶۰ روز تحت تأثیر قارچ تجزیه شوند [۵۲].

ژلاتین: پروتئینی است که معمولاً از کلاژن حیوانات و ماهی‌ها به‌دست می‌آید. در دماهای بالا ساختار فنر تصادفی دارد اما در دماهای پایین‌تر ساختار مارپیچی دارد. در نتیجه، هنگام گرم شدن، ژل‌های چسبناک تشکیل می‌دهد، اما وقتی سرد می‌شود ژل‌های برگشت‌پذیر حرارتی ایجاد می‌کند. مواد بسته‌بندی کامپوزیتی متشکل از ژلاتین و نشاسته توسعه یافته‌اند [۵۳]. ترکیب ژلاتین باعث بهبود نفوذپذیری بخار آب، حلالیت در آب، ضخامت، استحکام مکانیکی و شفافیت فیلم‌های مبتنی بر نشاسته می‌شود. این ممکن است مربوط به تشکیل پیوند هیدروژنی بین ژلاتین و نشاسته باشد که توسط FTIR نشان داده شده است [۵۴].

کیتوزان: یک مشتق داستیله کیتین است که زیست سازگاری خوب، زیست‌تخریب‌پذیری خوب، سمیت کم و خواص ضد باکتریایی خوبی دارد. کیتوزان در صورت مخلوط شدن با نشاسته می‌تواند لایه‌های یکنواختی را تشکیل دهد [۵۵]. نشان داده شده است که افزودن کیتوزان باعث بهبود ممانعت کنندگی و خواص مکانیکی فیلم‌های مبتنی بر نشاسته می‌شود. این ممکن است مربوط به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی و درون مولکولی بین مولکول‌های کیتوزان و نشاسته باشد. علاوه بر این، گروه‌های هیدروکسیل روی نشاسته می‌توانند با گروه‌های آمینه کیتوزان تعامل داشته باشند تا سازگاری دو مولکول در ماتریکس ژل را بهبود بخشند [۵۶].

اسید سیتریک: به‌طور خاص، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک عامل اتصال عرضی استفاده می‌شود. زیرا گروه‌های کربوکسیل آن می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل روی مولکول‌های پلی ساکارید واکنش دهند تا پیوندهای دی‌استر بین مولکولی کووالانسی ایجاد کنند [۵۵]. نشان داده شده است که افزودن اسید سیتریک باعث کاهش انتقال بخار آب و از انحطاط فیلم‌های مبتنی بر نشاسته در طول نگهداری جلوگیری می‌کند[۵۷]. علاوه بر این، استحکام کششی و مدول یانگ فیلم‌های مبتنی بر نشاسته زمانی که محتوای اسید سیتریک از ۱۵ درصد به ۳۰ درصد وزنی افزایش یافت، بیشتر شد، اما زمانی که آن را بالاتر از ۳۰ درصد افزایش دادند، کاهش یافت [۵۸]. علاوه بر این، گزارش شده است که لایه‌های سه تایی نشاسته/ پلی وینیل الکل/ اسید سیتریک دارای فعالیت ضد باکتریایی قوی هستند که برای بسیاری از کاربردهای غذایی مفید است [۵۹].

پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مصنوعی: در تولید مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته، به‌منظور برآورده ساختن خواص آن، بسیاری از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر مصنوعی مانند پلی لاکتیک اسید، پلی وینیل الکل، پلی کاپرولاکتون و

غیره ، اغلب برای ترکیب با نشاسته برای تهیه فیلم نشاسته استفاده می‌شوند. به‌طوری‌که در مطالعه‌ای نشان دادند که افزودن پلی لاکتیک اسید می‌تواند خواص مکانیکی مخلوط نشاسته ترموپلاستیک/پلی لاکتیک اسید را بهبود بخشد و خواص مکانیکی ماده با افزایش مقدار پلی لاکتیک اسید افزایش می‌یابد [۶۰].

۲-۱-۵- مهم‌ترین ضعف مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته و غلبه بر آن

ضعف شناخته شده مواد مبتنی بر نشاسته حساسیت آن‌ها به رطوبت است. گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته به ماهیت آبدوست آن کمک می‌کنند و در نتیجه عملکرد ناکافی دارند. فیلم نشاسته نفوذپذیری بخار آب بالاتر و استحکام کششی کمتری را در شرایط رطوبت بالاتر نشان داد است. به‌منظور کاهش حساسیت به رطوبت و افزایش خواص مکانیکی، روش‌های وجود دارد. با این حال، یک مخلوط حاوی نشاسته نمی‌تواند آبگریز شود تا زمانی که محتوای نشاسته به اندازه کافی کم باشد تا یک فاز جداگانه در یک ماتریس پلیمری آبگریز تشکیل دهد، در این صورت نشاسته فقط به‌عنوان پرکننده عمل می‌کند[۶۱]. روش‌های دیگر برای کاهش حساسیت به رطوبت، پوشش سطحی و اتصال عرضی است که دارای مزایای بسیاری از جمله سهولت پردازش، هزینه کمتر، انعطاف‌پذیری برای کنترل ضخامت، به حداکثر رساندن خواص طبیعی ماتریس و غیره است. اتصال عرضی نشاسته یک رویکرد رایج برای بهبود عملکرد نشاسته برای کاربردهای مختلف است. عوامل مختلف اتصال عرضی، مانند اکسی کلرید فسفر، تری متافسفات سدیم، تری پلی فسفات سدیم، اپی کلروهیدرین و اسید سیتریک برای بهبود خواص پایداری مکانیکی و رطوبتی مواد مبتنی بر نشاسته استفاده شده است. با این حال، بسیاری از عوامل اتصال عرضی باید به محلول نشاسته در طول ریخته‌گری فیلم اضافه شوند. این روش برای ساخت صنعتی مناسب نیست زیرا فیلم یا ورق نشاسته عمدتاً توسط اکستروژن تولید می‌شود[۶۳] ,[۶۲]. اخیراً در مطالعه‌ای، یک پوشش مبتنی بر روغن سویا آکریله و اپوکسید شده[1] (AESO) برای کاهش حساسیت به رطوبت و بهبود نفوذپذیری گاز فیلم مبتنی بر نشاسته ایجاد شد. فیلم‌های مبتنی بر نشاسته ابتدا در محلول‌های AESO غوطه‌ور شدند و سپس با نور ماوراء بنفش اتصال عرضی انجام شد. نتایج نشان داد که نفوذپذیری رطوبت پس از پوشش دهی بیش از ۱۰ برابر کاهش یافته است که منجر به کاهش قابل توجه حساسیت به رطوبت فیلم می‌شود. قابل مشاهده است که پوشش AESO به‌عنوان یک لایه آبگریز برای فیلم نشاسته عمل می‌کند. مشخص شد که اتصال عرضی به‌عنوان یکی از عوامل کلیدی عمل می‌کند، بنابراین حتی یک لایه بسیار نازک از AESO می‌تواند مقاومت خوبی در برابر آب داشته باشد. از آنجایی که روغن سویا نیز از منابع تجدیدپذیر مانند نشاسته به‌دست می‌آید، یک فیلم زیست‌تخریب‌پذیر بسیار مفید است[۶۴]. به‌منظور بهبود چسبندگی سطح بین نشاسته و پوشش AESO و بهبود بیشتر حساسیت به رطوبت در مطالعه دیگر از پلی اتیلن‌آمین[2] (PEI) برای بهبود رابط بین نشاسته آبدوست و پوشش‌های آبگریز AESO استفاده شد. نتایج NMR، FTIR و به وضوح نشان داد که PEI می‌تواند به‌طور مؤثر با فیلم‌های نشاسته از طریق پیوند هیدروژنی واکنش نشان دهد. نیروهای پیوند بین ماتریس نشاسته و پوشش AESO با آزمایش چسبندگی برشی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که چسبندگی سطحی پس از درمان سطحی با PEI به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است. فیلم مبتنی بر نشاسته تیمار شده با PEI تقریباً پس از خیساندن آب به مدت بیش از ۳ ساعت، استحکام مکانیکی اولیه خود را حفظ کرد. نتایج نشان داد که مواد ضد آب جدید مبتنی بر نشاسته تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست و AESO با موفقیت به‌دست آمده است. همچنین فاصله (بین نشاسته و پوشش) و استحکام برشی پس از تیمار PEI به‌طور قابل توجهی به ترتیب کاهش و افزایش یافت[۶۵].

۲-۱-۶- کاربرد نشاسته به‌عنوان بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر در صنایع غذایی

مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته در صنایع غذایی به‌عنوان مواد بسته‌بندی مواد غذایی استفاده شده‌اند که برخی از آن‌ها در جدول (۲) ذکر شده است. به‌منظور استفاده به‌عنوان بسته‌بندی مواد غذایی، باید خواص مکانیکی، ممانعت‌کنندگی، آنتی باکتریال و آنتی اکسیدانی خاصی داشته باشند. بهبود کیفیت غذا، ایمنی و ماندگاری از وظایف مهم مواد بسته‌بندی مواد غذایی است. در حال حاضر، تحقیقات بر روی مواد مبتنی بر نشاسته عمدتاً از دو طریق عمر مفید مواد غذایی را افزایش می‌دهد: ۱) ترکیب با مواد مختلف، به‌منظور بهبود ممانعت کنندگی اکسیژن و بخار آب؛ ۲) اضافه کردن آنتی اکسیدان‌ها یا مواد ضد باکتری به فیلم. در مورد دوم، انتشار آهسته مواد نگهدارنده در غذا در طول نگهداری می‌تواند ماندگاری آنها را

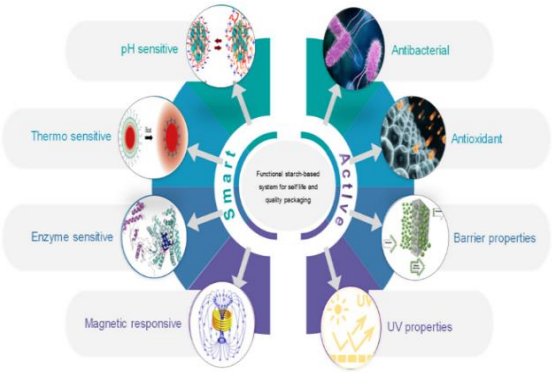
[1] Acrylated Epoxidized Soybean Oil

[2] Polyethylenimine

بهبود بخشد. مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته در بسته‌بندی مواد غذایی مختلف از جمله سبزیجات، میوه‌ها، گوشت و نان استفاده شده است که نشان می‌دهد چشم‌انداز خوبی برای کاربرد تجاری دارند[۶۶]. علاوه بر افزایش ماندگاری مواد غذایی، اخیراً تلاش‌هایی برای دادن عملکردهای جدید به مواد بسته‌بندی مواد غذایی تجزیه‌پذیر مبتنی بر نشاسته انجام شده است. بسته‌بندی مواد غذایی هوشمند مبتنی بر نشاسته جدید تهیه شده است که می‌تواند به‌عنوان نشانگر بصری از جمله تازگی غذا، برای نظارت بر تغییرات کیفی غذاهای دریایی، گوشت، روغن پخت و پز، آب میوه و سایر مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۳) [۶۷].

جدول (۲): کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته

ترکیبات بسته‌بندی	عملکرد	نمونه‌غذا	کاربرد	منبع
فوم‌های مبتنی بر نشاسته کاساوا همراه با ساقه انگور	خواص مکانیکی خمشی	کیک	بعد نگهداری به مدت ۹ روز در رطوبت نسبی ۵۵ درصد و دمای متوسط ۲۳ درجه سانتی‌گراد، خواص مکانیکی خمشی، مشابه فوم‌های ساخته‌شده از پلیمرهای مبتنی بر نفت بود.	[۳۰]
فیلم‌های مبتنی بر نشاسته همراه با سیتریک و آرد پوست فیجوآ	خواص آنتی‌اکسیدانی و فعالیت ضدمیکروبی	سیب	نگهداری به مدت ۱۵روز، خاصیت آنتی اکسیدانی و فعالیت ضد میکروبی فیلم‌ها را بهبود بخشید.	[۷۱]
فیلم‌های دولایه مبتنی بر نشاسته نخود و پلی لاکتیک اسید	خواص ممانعت‌کنندگی آب و اکسیژن	گیلاس گوجه	افت وزنی گوجه و گیلاس را کاهش دادند و افزودن پلی لاکتیک اسید باعث بهبود مقاومت فیلم‌ها در برابر آب شد.	[۷۲]
فیلم‌های نشاسته چاودار حاوی عصاره گل رز	انعطاف‌پذیری، خواص نوری و آنتی اکسیدانی	سینه مرغ	افزودن عصاره باعث بهبود انعطاف‌پذیری و خواص مانع نوری فیلم‌ها شد و از اکسیداسیون لیپید سینه مرغ جلوگیری کرد.	[۷۳]
فیلم‌های مبتنی بر نشاسته کاساوا همراه با نانوذرات روی	خاصیت ممانعت‌کنندگی اکسیژن و فعالیت ضدمیکروبی	گوجه	بعد نگهداری گوجه فرنگی به مدت ۹ روز در دمای ۲۷ درجه سانتیگراد، افزودن نانوذرات روی باعث بهبود خاصیت ممانعت کنندگی اکسیژن و فعالیت ضد میکروبی فیلم‌ها شد.	[۷۴]



شکل (۳): بسته‌بندی مواد غذایی فعال و هوشمند مبتنی بر نشاسته برای بهبود ماندگاری

در حال حاضر، اصل این نوع بسته‌بندی با رنگ سنجی هوشمند عمدتاً با اضافه کردن آنتوسیانین‌های طبیعی حساس به تغییرات pH در فیلم نشاسته برای نظارت است [۶۸]. علاوه بر استفاده به‌عنوان بسته‌بندی مواد غذایی، مواد زیست‌تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته می‌توانند به‌عنوان حامل مواد غذایی، برای دستیابی به رهایش هدفمند نیز استفاده شوند. به‌عنوان مثال، فیلم‌های خوراکی مبتنی بر نشاسته حاوی ویتامین C می‌توانند به سرعت در حفره دهان متلاشی شوند، که یک راه کارآمد برای مکمل‌های غذایی در آینده فراهم می‌کند [۶۹]. همان‌طور که اشاره شد در سال‌های اخیر، با ظهور روش‌های جدید آماده‌سازی مانند الکتروریسی، فناوری نانو و غیره، مردم از آن‌ها برای تهیه بسته‌بندی مواد غذایی مبتنی بر نشاسته استفاده کرده‌اند و به بسته‌بندی ویژگی‌های بسیار خوبی داده‌اند. به‌عنوان مثال، خاصیت بازدارندگی فیلم‌های مبتنی بر نشاسته ذرت را می‌توان با پوشش دادن الیاف PHB در دو طرف فیلم‌ها با استفاده از فناوری الکتروریسی بهبود بخشید [۴۶]. علاوه بر این، افزودن ذرات نانو TiO_2 به فیلم کامپوزیت نشاسته می‌تواند خواص مکانیکی، مقاومت در برابر آب و خواص ضد باکتریایی بهتری داشته باشد، که می‌تواند به‌عنوان بسته‌بندی مواد غذایی برای نگهداری قارچ‌های سفید استفاده شود [۷۰].

جدول (۳) محصولات مبتنی بر نشاسته را نشان می‌دهد که در حال حاضر برای کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی در دسترس و به بازار عرضه می‌شوند که شرکت‌های اصلی تولیدکننده آن Biotec، Novamont و BioBag Americas هستند.

۲-۲- سلولز

در بین پلیمرهای مختلف، سلولز یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای روی زمین است که به‌راحتی از دیواره سلولی گیاهان به‌دست می‌آید [۷۵]. سلولز و مشتقات آن (استات، سولفات، نیترات، کربوکسی، اتیل، متیل سلولز و نانو سلولز) به‌دلیل اقتصادی، زیست سازگاری و پایداری محیطی مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته‌اند. که دارای خواص مکانیکی مناسب و همچنین تقاضای مازاد در بازار جهانی به‌ویژه در صنایع غذایی است. مقدار زیادی ضایعات کشاورزی از جمله میوه‌ها، سبزیجات، ساقه پنبه و بقایای جنگل وجود دارد و فرآیندهای زیادی برای بازیافت این زباله‌ها باید آغاز شود. در این میان یکی از منحصر به فردترین و ارزشمندترین فرآیندها استخراج سلولز از این مواد زائد است. سلولز و نانوسلولز (NC)، از جمله مشتقات آن، به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد، زیست‌تخریب‌پذیری و خواص فیزیکی و مکانیکی برجسته، در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. مواد NC و مشتقات آنها هنگامی‌که با پلیمرهای ضد باکتری مختلف مخلوط می‌شوند، فیلم‌های کامپوزیتی مختلفی را تشکیل می‌دهند. سلولز همچنین مقاومت حرارتی بالایی دارد و می‌تواند به‌عنوان محافظ در برابر پرتوهای فرابنفش عمل کند. توانایی حمل عوامل آنتی اکسیدانی و آنتی باکتریال را دارد. الیاف مبتنی بر سلولز مواد مفیدی هستند که خواص ضروری بسیاری دارند. به‌عنوان مثال، آنها تجزیه‌پذیر و تجدیدپذیر هستند و می‌توانند در تهیه کامپوزیت‌های پلیمری مختلف استفاده شوند، زیرا آنها خورنده، قابل سوختن و غیر سمی هستند. علاوه بر این، در سطح جهانی در مقادیر قابل توجهی با قیمت پایین وجود دارد و به‌راحتی در دسترس است. با این حال، سلولز و مشتقات آن دارای محدودیت‌های مختلفی مانند ظرفیت جذب آب بالا و چسبندگی سطحی ناکافی هستند. با توجه به این محدودیت‌ها، سلولز سال‌ها مورد مطالعه و بررسی تحقیقاتی قرار گرفته است [۷۶]. با این حال، کاربرد آن به‌عنوان یک حامل و توانایی فوق مولکولی آن باعث جذابیت بیشتر آن می‌شود، زیرا سلولز می‌تواند به‌راحتی پلیمرهای مصنوعی و طبیعی دیگر را در خود محصور کند [۷۷].

جدول (۳): مواد مبتنی بر نشاسته تجاری موجود برای کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی

مواد	شرکت تولیدی	محصول	تارنما (وب سایت)
گرانول‌های مبتنی بر پودر ذرت/ پلی استر	ایران (RANGDANEH)	Bio Degradable Bio One and Bio Base Rangdaneh Sirjan	http://www.rangdaneh.ir
BIOTEC شامل ۷۵٪ مواد اولیه تجدیدپذیر و دارای ۶۹٪ سهم کربن مبتنی بر زیست بر اساس ASTM D6866 و ISO 16620-2 است.	آلمان (BIOTEC)	BIOPLAST 105 BIOPLAST 300 BIOPLAST 400 BIOPLAST 500 BIOPLAST 900 BIOPLAST GF 106/02 BIOPLAST GS 2189	https://es.biotec.de
نشاسته	ایتالیا (Novamont)	Mater-Bi	https://www.novamontiberia.es
نشاسته-PBAT	کانادا (BioBag Americas)	Film BioAgri Mulch	https://www.biobagusa.com
نشاسته از صنعت فرآوری سیب زمینی و یا منابع مبتنی بر دانه، ریشه یا آرد بذر	هلند (Rodenburg)	Solanyl®	https://biopolymers.nl

۲-۲-۱- خصوصیات و اهمیت سلولز و مشتقات آن در صنعت بسته‌بندی

سلولز و مشتقات آن یکی از فراوان‌ترین مواد در طبیعت است. آن‌ها خوراکی، زیست‌تخریب‌پذیر هستند و می‌توان از آن‌ها برای تکمیل ارزش غذایی، غذاها استفاده کرد. سلولز همچنین به‌دلیل خواص حسی و ارگانولپتیکی خود مانند رنگ، ظاهر، عطر، طعم و مزه شناخته شده است. این به کاهش حجم مواد بسته‌بندی مصنوعی و ضایعات کمک می‌کند. سبک وزن بوده و وزن مواد بسته‌بندی را کاهش می‌دهد [۷۸]. همان‌طور که اشاره شد به‌راحتی عوامل ضدمیکروبی و آنتی اکسیدانی طبیعی مختلف را می‌تواند کپسوله کند، به‌طوری که در پژوهشی از سلولز برای کپسولاسیون هیدروکسید دولایه‌ای آلومنیوم و روی استفاده شد

و به علاوه باعث افزایش عمر ماندگاری مواد غذایی شد [۷۹]. سلولز همچنین خواص بازدارنده‌ای را برای مواد بسته‌بندی فراهم می‌کند و در نتیجه حرکت و مهاجرت رطوبت، لیپیدها، گازها و املاح را کاهش می‌دهد. در مطالعه‌ای وانگ و همکاران (۲۰۲۱) چند آزمایش را برای بهبود خواص ممانعت‌کنندگی با چند لایه سلولز انجام دادند که به استحکام کششی چهار برابر بیشتر همراه با مقاومت به چربی و پایداری در برابر آب دست یافتند. علاوه بر این، نرخ انتقال بخار آب با زاویه تماس اولیه ۱۱۳ درجه تا ۹۳ درصد کاهش یافت [۸۰]. از سلولز برای تشکیل مواد بسته‌بندی چند لایه به همراه سایر فیلم‌های پلیمری غیرخوراکی استفاده می‌شود. آن‌ها مقرون به صرفه هستند و معیارهای مواد بسته‌بندی قابل قبول را برآورده می‌کنند، زیرا اجازه می‌دهند تا ترکیبات زیست فعال آزاد شوند، ممانعت کنندگی انتخابی گاز و ممانعت کننده بخار آب هستند و با ایجاد یک فضای اصلاح شده، عمر مفید را افزایش می‌دهند. ترکیب گاز داخلی آن‌ها همچنین به حفظ یکپارچگی ساختاری، بهبود حمل و نقل مکانیکی و با به تأخیر انداختن روند تحلیل کلروفیل برای حفظ رنگ غذا کمک می‌کنند. بنابراین، آن‌ها به جلوگیری و کاهش فساد میکروبی در طول نگهداری طولانی مدت غذاهای مختلف کمک می‌کنند [۸۱]. جدول (۳) منابع متداول سلولز و مشتقات آن و همچنین استفاده از آن‌ها به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی برای نگهداری مواد غذایی مختلف را نشان می‌دهد.

۲-۲-۲- روش‌های ساخت بسته‌بندی مواد غذایی بر پایه سلولز

از روش‌های ریخته‌گری محلول، اکستروژن و الکتروریسی که برای ساخت بسته‌بندی مواد غذایی بر پایه سلولز استفاده می‌شود به علت توضیح در بخش نشاسته در این قسمت بیان نشده است.

جدول (۴): نمونه‌هایی از روش‌های ساخت سلولز و مشتقات متنوع آن با مواد مختلف دیگر و خواص فیلم‌های تشکیل شده

نوع پلی‌مر	مواد دیگر	روش ساخت	نتیجه	منبع
استات سلولز	آلژینات / کاراگینان	ریخت‌گری محلول	فیلم زیست‌تخریب‌پذیر بود، خواص مکانیکی و فعالیت ضد باکتریایی بهبود یافته مشاهده شد.	[۹۰]
نانوکریستال سلولز	آلژینات/ نقره	ریخت‌گری محلول	فیلم خاصیت ممانعت‌کنندگی به فرابنفش و آب بسیار خوبی را نشان داد.	[۹۱]
کربوکسی متیل سلولز	پلی لیزین	خودآرایی لایه به لایه	نگهداری بهبود یافته از گوشت گاو	[۹۲]
نانوسلولز	پلی لاکتیک اسید	اکستروژن	بهبود استحکام کششی، بلورینگی، ترشوندگی و کاهش تنفس	[۹۳]
نانوکریستال سلولز	رنگ‌های حساس به pH	هیدروژل پلیمری	بهبود فعالیت هوشمند برای تشخیص فساد	[۹۴]
نانوالیاف هیدروکسی پروپیل متیل سلولز	گالیک اسید	الکتروریسی	فیلم با موفقیت با اسید گالیک کپسوله شد و فعالیت موثری در برابر اکسیداسیون در گردو نشان داد.	[۹۵]
هیدروکسی متیل‌سلولز	ژلاتین	الکتروریسی	فیلمی در برابر فعالیت میکروبی ساخته شد و نتایج عالی را در برابر استافیلوکوکوس اورئوس و نشان داد.	[۹۶]
نانو سلولز باکتریایی	–	امولسیون	ثبات فیلم بهبود یافت.	[۹۷]
سلولز باکتریایی	لاکتوفرین	جذب	اثر ضدباکتریایی قوی علیه استافیلوکوکوس اورئوس و اشریشیااکلای	[۹۸]
نانو کریستال سلولز	پلی اتیلن گلیکول / فیکوبیلی‌پروتئین	جذب/لیپوزوم	کپسوله سازی موفقیت آمیزی انجام شد	[۹۹]

خودآرایی لایه به لایه[1](LBL): این یک روش انعطاف‌پذیر برای تهیه فیلم و پوشش است و به تجهیزات و فضای کمتری نیاز دارد. با استفاده از این روش می‌توان فیلم‌های مختلفی را با مزایا و خواص ویژه به‌دست آورد. این روش ممانعت‌کنندگی، عملکردی و فیزیکی و شیمیایی مناسبی را فراهم می‌کند. مطالعات مختلفی در مورد استفاده از روش LBL انجام شده است. از این طریق، دو مشتق سلولز، برای تهیه یک فیلم نازک با هدف بهبود رفتارهای ضد مه و ضد یخزدگی مخلوط شدند [۸۲].

پوشش‌ها: پوشش‌ها مستقیماً روی سطح غذا یا روی فیلم‌ها با غوطه‌ور کردن یا پاشش پوشانده می‌شوند. بیشتر پوشش‌ها از پلیمرهای طبیعی ساخته شده‌اند که خوراکی و سازگار با محیط زیست هستند. آن‌ها را می‌توان مستقیماً از زیست توده استخراج کرد و به راحتی به‌عنوان پوشش نه تنها برای ایجاد خواص ضدمیکروبی و ممانعت‌کنندگی رطوبت و همچنین به‌عنوان امکان کنترل تبادل گاز و فرآیند اکسیداسیون استفاده کرد. پلیمرهای زیستی، مانند سلولز، به‌عنوان پوشش استفاده می‌شود. آنها تمایل به میزبانی مواد مغذی و افزودنی‌ها برای اطمینان از انتشار کنترل شده آن‌ها در محیط دارند. پوشش‌های خوراکی زیست فعال که در سطوح مواد غذایی اعمال می‌شوند نیز جذابیت بیشتری پیدا می‌کنند. آنها ضد میکروبی هستند و می‌توانند طراوت و ماندگاری غذا را حفظ کنند [۸۳].

هیدروژل پلیمری: هیدروژل‌های پلیمری در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود. این هیدروژل‌ها ماهیتی سه بعدی و آبدوست دارند و از طریق پیوندهای شیمیایی و فیزیکی به هم متصل می‌شوند. در صنایع غذایی، کاربردهای بالقوه آنها برای به دام انداختن، حمل و محصور کردن ترکیبات زیست فعال و اطمینان از آزادسازی آهسته آن‌ها از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. هیدروژل‌های پلیمری همچنین به کنترل رطوبت و رطوبت تولیدشده توسط محصولات غذایی حاوی محتوای آب بالا کمک می‌کنند. ترکیب نانوذرات در هیدروژل‌های پلیمری به بهبود ویژگی‌های ضد میکروبی آنها کمک می‌کند. هیدروژل‌های مبتنی بر سلولز در بسته‌بندی مواد غذایی اهمیت زیادی دارند. هیدروژل‌های سلولزی ظاهر را بهبود می‌بخشند، در برابر عوامل محیطی مقاوم هستند و به راحتی قابل تر شدن و تجزیه می‌باشند [۸۴].

خشک کردن با اسپری: همان‌طور که از نام آن پیداست، خشک کردن با اسپری نوعی بسته‌بندی است که با پاشش پلیمرها برای ایجاد فیلم انجام می‌شود. این فرآیندی است که در آن از دمای بالا برای خشک کردن پلیمرهایی با ذرات نسبتاً باریک استفاده می‌شود. مورفولوژی و محتوای رطوبت با دست‌کاری پارامترهای فرآیند خشک کردن اسپری تنظیم می‌شود. راه‌اندازی برای این فرآیند شامل یک نازل است که از طریق آن مایع به یک پمپ پریستالتیک هدایت می‌شود. به‌دلیل نیروی هوای فشرده، مایع به قطرات کوچک‌تر تبدیل می‌شود. این قطرات توسط هوای گرم تبخیر می‌شوند و ذرات خشک شده با استفاده از یک سیکلون جدا می‌شوند. روشی انعطاف‌پذیر و سریع برای تولید فیلم‌های نانوسلولز در مقیاس آزمایشگاهی است. سوسپانسیون‌های NC با استفاده از سیستم مقیاس آزمایشگاهی که به‌عنوان یک روش آماده‌سازی سریع برای فیلم‌های NC در نظر گرفته می‌شود، روی صفحات فولاد ضدزنگ اسپری می‌شوند [۸۵].

انکپسولاسیون در مقیاس نانو و میکرو: شامل محصور کردن یک ترکیب در یک کپسول برای محافظت از آن در برابر محیط و کنترل انتشار آن است. محصور کردن نانو و میکرو به‌دلیل اینکه روشی کارآمد برای افزایش استفاده از ترکیبات زیست فعال است، جذابیت بیشتری پیدا می‌کند. بیشتر عوامل زیست فعال در محیط عادی ناپایدار هستند یا در تماس با آب، هوا یا سطح غذا خراب می‌شوند. در این شرایط، کپسوله‌سازی یک روش مناسب است که به آزادسازی پایدار ترکیبات فعال زیستی و استفاده بهتر از خواص آن‌ها کمک می‌کند [۸۶].

لیپوزوم‌ها و نانولیپوزوم‌ها: لیپوزوم‌ها ساختارهای گردی هستند که از فسفولیپیدها ساخته شده‌اند. ساختارهای منحصر به فرد و همه کاره‌ای هستند که می‌توانند به‌عنوان حامل بسیاری از ترکیبات زیست فعال و نانوذرات ناپایدار برای افزایش خواص آن‌ها در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرند. آن‌ها به‌دلیل زیست سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و ماهیت آمفیفیلیک مناسب برای کپسوله کردن و بسته‌بندی هستند. آن‌ها از مواد جامد ساخته شده‌اند و بیشتر در تشکیل فیلم‌های مشتق بر پایه سلولز استفاده می‌شوند [۸۷].

نانو امولسیون: نانو امولسیون‌ها باعث کاهش ویسکوزیته، پایداری ترمودینامیکی و شفافیت می‌شوند. همان‌طور که از نام آن پیداست، امولسیون‌هایی در اندازه‌های نانو هستند که از اندازه‌های ۵ تا ۱۰۰ نانومتر متغیر هستند که به‌طور خاص برای کاربردهای صنعتی، از جمله مواد غذایی، دارویی، بازیافت نفت، محیط‌زیست و کشاورزی استفاده می‌شوند. کاربرد آنها منجر به گسترش غذاهای کاربردی در صنایع غذایی و بسته‌بندی مواد غذایی شده است. این پراکندگی‌ها مفید هستند زیرا با مواد

[1] Layer-by-layer assembly

معدنی مختلف، ویتامین‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها، پپتیدها (نیسین)، پروتئین‌ها و اسیدهای چرب غنی شده‌اند که به مزایای سلامتی بیشتر محصولات غذایی کمک می‌کند. نانو امولسیون‌های مبتنی بر سلولز برای حمل ترکیبات فعال زیستی مختلف ساخته می‌شوند [۸۸].

جذب: جذب فرآیندی است که طی آن یک مولکول جامد، مولکول‌های مایع، گاز یا املاح را به‌عنوان یک لایه نازک نگه می‌دارد. از جاذب‌ها برای جذب رطوبت و اتیلن برای تسریع فرآیند رسیدن در مواد غذایی استفاده می‌شود. استفاده از جاذب‌ها با ترکیب پلیمرهای مختلف مانند سلولز و مشتقات آن نقش مهمی در بهبود سیستم بسته‌بندی دارد. با استفاده از جذب، مشتقات سلولز به‌عنوان پراکنده‌کننده عالی نشان داده شده است [۸۹].

۳- نتیجه‌گیری

پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر در دهه‌های گذشته به‌دلیل کاربردهای فراوان در زمینه‌های مختلف مورد توجه بسیار بیشتری قرار گرفته‌اند. بررسی پژوهش‌ها نشان می‌دهد که پلی ساکاریدها نامزدهای امیدوارکننده‌ای برای جایگزینی پلیمرهای مبتنی بر نفت در بسته‌بندی مواد غذایی هستند. این بیوپلیمرها زیست‌تخریب‌پذیر هستند، در طبیعت در دسترس هستند، غیر سمی هستند و توانایی تشکیل فیلم خوبی دارند و اثرات مثبتی بر استحکام مکانیکی دارند. علاوه بر این، آن‌ها می‌توانند سد بسیار خوبی برای گازها، عطر و لیپیدها ایجاد کنند و به‌عنوان یک ماتریس پلیمری زیستی برای ترکیب عوامل فعال عمل کنند. عیب اصلی پلی ساکاریدها حساسیت آنها به رطوبت است که استفاده آن‌ها را در مقیاس بزرگ محدود می‌کند. بررسی ارائه شده نشان می‌دهد به‌منظور کاهش حساسیت به رطوبت و افزایش خواص مکانیکی، می‌توان از پرکننده‌ها، پوشش‌های سطحی و اتصالات عرضی استفاده کرد که با ایجاد خاصیت آبگریزی، مقاومت به آب را بهبود می‌دهند.

۴- مراجع

[1] K. R. Berger, "A brief history of packaging: University of Florida Cooperative Extension Service", Inst. Food Agric. Sci. EDIS, 2002.

[2] Y. Han, M. Yu, and L. Wang, "Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethyl cellulose films incorporated with cinnamon essential oil", Food Packag. Shelf Life, vol. 15, no. October 2016, pp. 35–42, 2018, doi: 10.1016/j.fpsl.2017.11.001.

[3] S. J. Risch, "Food packaging history and innovations", J. Agric. Food Chem., vol. 57, no. 18, pp. 8089–8092, 2009.

[4] S. Agarwal, "Major factors affecting the characteristics of starch based biopolymer films", Eur. Polym. J., vol. 160, no. August, p. 110788, 2021, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110788.

[5] L. de Kock, Z. Sadan, R. Arp, and P. Upadhyaya, "A circular economy response to plastic pollution: Current policy landscape and consumer perception", S. Afr. J. Sci., vol. 116, no. 5–6, pp. 5–6, 2020, doi: 10.17159/sajs.2020/8097.

[6] T. Schwarzböck, E. Van Eygen, H. Rechberger, and J. Fellner, "Determining the amount of waste plastics in the feed of Austrian waste-to-energy facilities", Waste Manag. Res., vol. 35, no. 2, pp. 207–216, 2017, doi: 10.1177/0734242X16660372.

[7] S. Mangaraj, A. Yadav, L. M. Bal, S. K. Dash, and N. K. Mahanti, "Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review", J. Packag. Technol. Res., vol. 3, no. 1, pp. 77–96, 2019, doi: 10.1007/s41783-018-0049-y.

[8] T. Bourtoom, "Edible films and coatings: characteristics and properties", Int. food Res. J., vol. 15, no. 3, pp. 237–248, 2008.

[9] N. Suderman, M. I. N. Isa, and N. M. Sarbon, "The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review", Food Biosci., vol. 24, pp. 111–119, 2018.

[10] D. Yuvaraj et al., "Advances in bio food packaging – an overview", Heliyon, vol. 7, no. 9, p. e07998, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07998.

[11] G. Yuan, X. Chen, and D. Li, "Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems", Food Res. Int., vol. 89, pp. 117–128, 2016.

[12] X. Lu et al., "Using polysaccharides for the enhancement of functionality of foods: A review", Trends Food Sci. Technol., vol. 86, pp. 311–327, 2019.

[13] E. Tavassoli-Kafrani, H. Shekarchizadeh, and M. Masoudpour-Behabadi, "Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans", Carbohydr. Polym., vol. 137, pp. 360–374, 2016.

[14] Y. Zhao et al., Comprehensive review of polysaccharide-based materials in edible packaging: A sustainable approach, vol. 10, no. 8. 2021.

[15] L. Sharma, C. S. Saini, H. K. Sharma, and K. S. Sandhu, "Biocomposite edible coatings based on cross linked-sesame protein and mango puree for the shelf life stability of fresh-cut mango fruit", J. Food Process Eng., vol. 42, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1111/jfpe.12938.

[16] B. Hassan, S. A. S. Chatha, A. I. Hussain, K. M. Zia, and N. Akhtar, "Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review", Int. J. Biol. Macromol., vol. 109, pp. 1095–1107, 2018.

“Development of biodegradable starch-based foams incorporated with grape stalks for food packaging”, Carbohydr. Polym., vol. 225, p. 115234, 2019.

[31] J. Peng, X. Peng, J. Runt, C. Huang, K. Huang, and J. Yeh, “Thermoplastic starch and glutaraldehyde modified thermoplastic starch foams prepared using supercritical carbon dioxide fluid as a blowing agent”, Polym. Adv. Technol., vol. 29, no. 10, pp. 643–2654, 2018.

[32] L. Zheng, Y. Yu, Z. Tong, Q. Zou, S. Han, and H. Jiang, “The characteristics of starch gels molded by 3D printing”, J. Food Process. Preserv., vol. 43, no. 7, p. e13993, 2019.

[33] W. Chen et al., “Fortification of edible films with bioactive agents: A review of their formation, properties, and application in food preservation”, Crit. Rev. Food Sci. Nutr., pp. 1–27, 2021.

[34] L. do Val Siqueira, C. I. L. F. Arias, B. C. Maniglia, and C. C. Tadini, “Starch-based biodegradable plastics: Methods of production, challenges and future perspectives”, Curr. Opin. Food Sci., vol. 38, pp. 122–130, 2021.

[35] H. Cheng et al., “Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry”, Trends Food Sci. Technol., vol. 114, no. July 2020, pp. 70–82, 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.05.017.

[36] M. Kouhi, M. P. Prabhakaran, and S. Ramakrishna, “Edible polymers: An insight into its application in food, biomedicine and cosmetics”, Trends Food Sci. Technol., vol. 103, pp. 248–263, 2020.

[37] M. Mondragón, O. López Villegas, S. Sánchez Valdés, and F. J. Rodríguez González, “Effect of Thermoplastic Starch and Photocrosslinking on the Properties and Morphology of Electrospun Poly (ethylene- co- vinyl alcohol) Mats”, Polym. Eng. Sci., vol. 60, no. 3, pp. 474–480, 2020.

[38] H. A. Fonseca-Florido et al., “Effects of multiphase transitions and reactive extrusion on in situ thermoplasticization/succination of cassava starch”, Carbohydr. Polym., vol. 225, p. 115250, 2019.

[39] E. Xu, O. H. Campanella, X. Ye, Z. Jin, D. Liu, and J. N. BeMiller, “Advances in conversion of natural biopolymers: a reactive extrusion (REX)–enzyme-combined strategy for starch/protein-based food processing”, Trends Food Sci. Technol., vol. 99, pp. 167–180, 2020.

[40] B. Palai, M. Biswal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “In situ reactive compatibilization of polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends; synthesis and evaluation of extrusion blown films thereof”, Ind. Crops Prod., vol. 141, p. 111748, 2019.

[41] K. Junlapong, P. Boonsuk, C. Chaibundit, and S. Chantarak, “Highly water resistant cassava starch/poly (vinyl alcohol) films”, Int. J. Biol. Macromol., vol. 137, pp. 521–527, 2019.

[42] E. Gatt, L. Rigal, and V. Vandenbossche, “Biomass pretreatment with reactive extrusion using enzymes:

[17] P. J. P. Espitia, R. J. Avena-Bustillos, W.-X. Du, R. F. Teófilo, N. F. F. Soares, and T. H. McHugh, “Optimal antimicrobial formulation and physical–mechanical properties of edible films based on açaí and pectin for food preservation”, Food Packag. Shelf Life, vol. 2, no. 1, pp. 38–49, 2014.

[18] S. A. A. Mohamed, M. El-Sakhawy, and M. A. M. El-Sakhawy, “Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review”, Carbohydr. Polym., vol. 238, p. 116178, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116178.

[19] S. Ebnesajjad, Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications. William Andrew, 2012.

[20] A. Jimenez, M. J. Fabra, P. Talens, and A. Chiralt, “Edible and biodegradable starch films: a review”, Food Bioprocess Technol., vol. 5, no. 6, pp. 2058–2076, 2012.

[21] T. Jiang, Q. Duan, J. Zhu, H. Liu, and L. Yu, “Starch-based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities”, Adv. Ind. Eng. Polym. Res., 2019, doi: 10.1016/j.aiepr.2019.11.003.

[22] P. Chen, L. Yu, G. Simon, E. Petinakis, K. Dean, and L. Chen, “Morphologies and microstructures of cornstarches with different amylose–amylopectin ratios studied by confocal laser scanning microscope”, J. Cereal Sci., vol. 50, no. 2, pp. 241–247, 2009.

[23] P. Chen, L. Yu, L. Chen, and X. Li, “Morphology and microstructure of maize starches with different amylose/amylopectin content”, Starch Stärke, vol. 58, no. 12, pp. 611–615, 2006.

[24] H. Liu, L. Yu, G. Simon, X. Zhang, K. Dean, and L. Chen, “Effect of annealing and pressure on microstructure of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios”, Carbohydr. Res., vol. 344, no. 3, pp. 350–354, 2009.

[25] P. Chen, L. Yu, G. P. Simon, X. Liu, K. Dean, and L. Chen, “Internal structures and phase-transitions of starch granules during gelatinization”, Carbohydr. Polym., vol. 83, no. 4, pp. 1975–1983, 2011.

[26] Y. Ai and J. Jane, “Understanding starch structure and functionality”, in Starch in food, Elsevier, 2018, pp. 151–178.

[27] D. Domene-López, J. C. García-Quesada, I. Martin-Gullon, and M. G. Montalbán, “Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films”, Polymers (Basel)., vol. 11, no. 7, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3390/polym11071084.

[28] L. do Val Siqueira, C. I. L. F. Arias, B. C. Maniglia, and C. C. Tadini, “Starch-based biodegradable plastics: methods of production, challenges and future perspectives”, Curr. Opin. Food Sci., vol. 38, pp. 122–130, 2021, doi: 10.1016/j.cofs.2020.10.020.

[29] J. V Barbosa, J. Martins, L. Carvalho, M. M. S. M. Bastos, and F. D. Magalhães, “Effect of peroxide oxidation on the expansion of potato starch foam”, Ind. Crops Prod., vol. 137, pp. 428–435, 2019.

[30] J. B. Engel, A. Ambrosi, and I. C. Tessaro,

amylose content on starch-chitosan composite film and its application as a wound dressing", J. Polym. Res., vol. 26, no. 6, pp. 1–13, 2019.

[56] L. Ren, X. Yan, J. Zhou, J. Tong, and X. Su, "Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films", Int. J. Biol. Macromol., vol. 105, pp. 1636–1643, 2017.

[57] Y. Qin, W. Wang, H. Zhang, Y. Dai, H. Hou, and H. Dong, "Effects of citric acid on structures and properties of thermoplastic hydroxypropyl amylomaize starch films", Materials (Basel)., vol. 12, no. 9, p. 1565, 2019.

[58] K. Wilpiszewska, A. K. Antosik, and M. Zdanowicz, "The effect of citric acid on physicochemical properties of hydrophilic carboxymethyl starch-based films", J. Polym. Environ., vol. 27, no. 6, pp. 1379–1387, 2019.

[59] Z. Wu et al., "Preparation and application of starch/polyvinyl alcohol/citric acid ternary blend antimicrobial functional food packaging films", Polymers (Basel)., vol. 9, no. 3, p. 102, 2017.

[60] J. H. Mina Hernandez, "Effect of the incorporation of polycaprolactone (PCL) on the retrogradation of binary blends with cassava thermoplastic starch (TPS)", Polymers (Basel)., vol. 13, no. 1, p. 38, 2020.

[61] L. Yu, E. Petinakis, K. Dean, H. Liu, and Q. Yuan, "Enhancing compatibilizer function by controlled distribution in hydrophobic polylactic acid/hydrophilic starch blends", J. Appl. Polym. Sci., vol. 119, no. 4, pp. 2189–2195, 2011.

[62] J. Zhou, J. Zhang, Y. Ma, and J. Tong, "Surface photo-crosslinking of corn starch sheets", Carbohydr. Polym., vol. 74, no. 3, pp. 405–410, 2008.

[63] E. Olsson, C. Menzel, C. Johansson, R. Andersson, K. Koch, and L. Järnström, "The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid", Carbohydr. Polym., vol. 98, no. 2, pp. 1505–1513, 2013.

[64] X. Ge, L. Yu, Z. Liu, H. Liu, Y. Chen, and L. Chen, "Developing acrylated epoxidized soybean oil coating for improving moisture sensitivity and permeability of starch-based film", Int. J. Biol. Macromol., vol. 125, pp. 370–375, 2019.

[65] L. Meng et al., "Improvement of interfacial interaction between hydrophilic starch film and hydrophobic biodegradable coating", ACS Sustain. Chem. Eng., vol. 7, no. 10, pp. 9506–9514, 2019.

[66] K. Zhang, T.-S. Huang, H. Yan, X. Hu, and T. Ren, "Novel pH-sensitive films based on starch/polyvinyl alcohol and food anthocyanins as a visual indicator of shrimp deterioration", Int. J. Biol. Macromol., vol. 145, pp. 768–776, 2020.

[67] C. L. Luchese, V. F. Abdalla, J. C. Spada, and I. C. Tessaro, "Evaluation of blueberry residue incorporated cassava starch film as pH indicator in different simulants and foodstuffs", Food Hydrocoll., vol. 82, pp. 209–218, 2018.

[68] I. Choi, J. Y. Lee, M. Lacroix, and J. Han, "Intelligent A review", Ind. Crops Prod., vol. 122, pp. 329–339, 2018.

[43] A. Rodrigues and M. Emeje, "Recent applications of starch derivatives in nanodrug delivery", Carbohydr. Polym., vol. 87, no. 2, pp. 987–994, 2012.

[44] K. Sampathkumar, K. X. Tan, and S. C. J. Loo, "Developing nano-delivery systems for agriculture and food applications with nature-derived polymers", Iscience, vol. 23, no. 5, p. 101055, 2020.

[45] A. T. Issa, K. A. Schimmel, M. Worku, A. Shahbazi, S. A. Ibrahim, and R. Tahergorabi, "Sweet potato starch based nanocomposites: Development, characterization, and biodegradability", Starch Stärke, vol. 70, no. 7–8, p. 1700273, 2018.

[46] M. J. Fabra, A. López-Rubio, J. Ambrosio-Martín, and J. M. Lagaron, "Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging", Food Hydrocoll., vol. 61, pp. 261–268, 2016.

[47] M. Aghazadeh, R. Karim, R. A. Rahman, M. T. Sultan, M. Paykary, and S. Johnson, "Effect of glycerol on the physicochemical properties of cereal starch films", Czech J. Food Sci., vol. 36, no. 5, pp. 403–409, 2018.

[48] E. Basiak, A. Lenart, and F. Debeaufort, "How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films", Polymers (Basel)., vol. 10, no. 4, p. 412, 2018.

[49] P. Boonsuk, A. Sukolrat, K. Kaewtatip, S. Chantarak, A. Kelarakis, and C. Chaibundit, "Modified cassava starch/poly(vinyl alcohol) blend films plasticized by glycerol: Structure and properties", J. Appl. Polym. Sci., vol. 137, no. 26, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1002/app.48848.

[50] X. Ma, Y. Cheng, X. Qin, T. Guo, J. Deng, and X. Liu, "Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films", LWT, vol. 86, pp. 318–326, 2017.

[51] C. K. Reddy, S. M. Choi, D.-J. Lee, and S.-T. Lim, "Complex formation between starch and stearic acid: Effect of enzymatic debranching for starch", Food Chem., vol. 244, pp. 136–142, 2018.

[52] M. Babaee, M. Jonoobi, Y. Hamzeh, and A. Ashori, "Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers", Carbohydr. Polym., vol. 132, pp. 1–8, 2015.

[53] O. Moreno, L. Atarés, A. Chiralt, M. C. Cruz-Romero, and J. Kerry, "Starch-gelatin antimicrobial packaging materials to extend the shelf life of chicken breast fillets", Lwt, vol. 97, pp. 483–490, 2018.

[54] K. Wang et al., "Mechanical and barrier properties of maize starch–gelatin composite films: effects of amylose content", J. Sci. Food Agric., vol. 97, no. 11, pp. 3613–3622, 2017.

[55] W.-C. Wu, P.-Y. Hsiao, and Y.-C. Huang, "Effects of

applications", in Bionanocomposites for packaging applications, Springer, 2018, pp. 49–69.

[82] M. H. M. A. Shibraen, H. Yagoub, X. Zhang, J. Xu, and S. Yang, "Anti-fogging and anti-frosting behaviors of layer-by-layer assembled cellulose derivative thin film", Appl. Surf. Sci., vol. 370, pp. 1–5, 2016.

[83] A. Valdés, M. Ramos, A. Beltrán, A. Jiménez, and M. C. Garrigós, "State of the art of antimicrobial edible coatings for food packaging applications", Coatings, vol. 7, no. 4, p. 56, 2017.

[84] R. A. Batista et al., "Hydrogel as an alternative structure for food packaging systems", Carbohydr. Polym., vol. 205, pp. 106–116, 2019.

[85] S. Rojas-Lema et al., "Microencapsulation of copper (II) sulfate in ionically cross-linked chitosan by spray drying for the development of irreversible moisture indicators in paper packaging", Polymers (Basel)., vol. 12, no. 9, p. 2039, 2020.

[86] V. Suganya and V. Anuradha, "Microencapsulation and nanoencapsulation: a review", Int. J. Pharm. Clin. Res, vol. 9, no. 3, pp. 233–239, 2017.

[87] B. S. Esposto, P. Jauregi, D. R. Tapia-Blácido, and M. Martelli-Tosi, "Liposomes vs. chitosomes: Encapsulating food bioactives", Trends Food Sci. Technol., vol. 108, pp. 40–48, 2021.

[88] N. Dasgupta, S. Ranjan, and M. Gandhi, "Nanoemulsions in food: Market demand", Environ. Chem. Lett., vol. 17, no. 2, pp. 1003–1009, 2019.

[89] S. D. do Nascimento Sousa, R. G. Santiago, D. A. S. Maia, E. de Oliveira Silva, R. S. Vieira, and M. Bastos-Neto, "Ethylene adsorption on chitosan/zeolite composite films for packaging applications", Food Packag. Shelf Life, vol. 26, p. 100584, 2020.

[90] A. Rajeswari, E. J. S. Christy, E. Swathi, and A. Pius, "Fabrication of improved cellulose acetate-based biodegradable films for food packaging applications", Environ. Chem. Ecotoxicol., vol. 2, pp. 107–114, 2020.

[91] M. Yadav, Y.-K. Liu, and F.-C. Chiu, "Fabrication of cellulose nanocrystal/silver/alginate bionanocomposite films with enhanced mechanical and barrier properties for food packaging application", Nanomaterials, vol. 9, no. 11, p. 1523, 2019.

[92] W. Lan, L. He, and Y. Liu, "Preparation and properties of sodium carboxymethyl cellulose/sodium alginate/chitosan composite film", Coatings, vol. 8, no. 8, p. 291, 2018.

[93] P. Dhar et al., "Reactive extrusion of polylactic acid/cellulose nanocrystal films for food packaging applications: influence of filler type on thermomechanical, rheological, and barrier properties", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 56, no. 16, pp. 4718–4735, 2017.

[94] P. Lu et al., "Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging", Carbohydr. Polym., vol. 249, p. 116831, 2020.

pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato", Food Chem., vol. 218, pp. 122–128, 2017.

[69] V. A. dos Santos Garcia et al., "Gelatin/starch orally disintegrating films as a promising system for vitamin C delivery", Food Hydrocoll., vol. 79, pp. 127–135, 2018.

[70] R. Zhang, X. Wang, and M. Cheng, "Preparation and characterization of potato starch film with various size of nano-SiO2", Polymers (Basel)., vol. 10, no. 10, p. 1172, 2018.

[71] W. G. Sganzerla et al., "Bioactive food packaging based on starch, citric pectin and functionalized with Acca sellowiana waste by-product: Characterization and application in the postharvest conservation of apple", Int. J. Biol. Macromol., vol. 147, pp. 295–303, 2020.

[72] X. Zhou, R. Yang, B. Wang, and K. Chen, "Development and characterization of bilayer films based on pea starch/polylactic acid and use in the cherry tomatoes packaging", Carbohydr. Polym., vol. 222, p. 114912, 2019.

[73] M. Hassan, K. Dave, R. Chandrawati, F. Dehghani, and V. G. Gomes, "3D printing of biopolymer nanocomposites for tissue engineering: Nanomaterials, processing and structure-function relation", Eur. Polym. J., vol. 121, p. 109340, 2019.

[74] A. Fadeyibi, Z. D. Osunde, E. C. Egwim, and P. A. Idah, "Performance evaluation of cassava starch-zinc nanocomposite film for tomatoes packaging", J. Agric. Eng., vol. 48, no. 3, pp. 137–146, 2017.

[75] A. Brogniart, A. B. Pelonze, and R. Dumas, "Report on a Memoir of M. Payen, on the Composition of the Woody Nature", Comptes Rendus, vol. 8, pp. 51–53, 1839.

[76] G. David, N. Gontard, and H. Angellier-Coussy, "Mitigating the impact of cellulose particles on the performance of biopolyester-based composites by gas-phase esterification", Polymers (Basel)., vol. 11, no. 2, p. 200, 2019.

[77] L. Dai et al., "3D printing using plant-derived cellulose and its derivatives: A review", Carbohydr. Polym., vol. 203, pp. 71–86, 2019.

[78] Y. Liu et al., "Trends in Food Science & Technology A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application", Trends Food Sci. Technol., vol. 112, no. April, pp. 532–546, 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.04.016.

[79] M. Pooresmaeil, S. B. Nia, and H. Namazi, "Green encapsulation of LDH (Zn/Al)-5-Fu with carboxymethyl cellulose biopolymer; new nanovehicle for oral colorectal cancer treatment", Int. J. Biol. Macromol., vol. 139, pp. 994–1001, 2019.

[80] W. Wang et al., "Multilayer surface construction for enhancing barrier properties of cellulose-based packaging", Carbohydr. Polym., vol. 255, p. 117431, 2021.

[81] H. P. S. Abdul Khalil et al., "Cellulose reinforced biodegradable polymer composite film for packaging

[95] A. Aydogdu, G. Sumnu, and S. Sahin, "Fabrication of gallic acid loaded Hydroxypropyl methylcellulose nanofibers by electrospinning technique as active packaging material", Carbohydr. Polym., vol. 208, pp. 241–250, 2019.

[96] M. Al-Moghazy, M. Mahmoud, and A. A. Nada, "Fabrication of cellulose-based adhesive composite as an active packaging material to extend the shelf life of cheese", Int. J. Biol. Macromol., vol. 160, pp. 264–275, 2020.

[97] Q. Li et al., "Flexible cellulose nanofibrils as novel pickering stabilizers: The emulsifying property and packing behavior", Food Hydrocoll., vol. 88, pp. 180–189, 2019.

[98] J. Padrao et al., "Bacterial cellulose-lactoferrin as an antimicrobial edible packaging", Food Hydrocoll., vol. 58, pp. 126–140, 2016.

[99] A. S. Patel, S. Lakshmibalasubramaniam, B. Nayak, C. Tripp, A. Kar, and P. K. Sappati, "Improved stability of phycobiliprotein within liposome stabilized by polyethylene glycol adsorbed cellulose nanocrystals", Int. J. Biol. Macromol., vol. 163, pp. 209–218, 2020.