مروری بر کاربرد نانو سلولز در بسته‌بندی مواد غذایی

جواد طریقی[1] رضا رسول‌زاده [2]

[1]استادیار و عضو هیئت علمی گروه مهندسی بیوسیستم، دانشگاه محقق اردبیلی Tarighi@uma.ac.ir

[2]دانشجوی کارشناسی مهندسی مکانیزاسیون کشاورزی، دانشگاه محقق اردبیلی Reza.Rasoulzadeh97@gmail.com

چکیده

سلولز مولکولی طویل و پلیمری قوی است که از منابع بسیاری به دست می‌آید. از نانو بلورهای سلولزی برای تقویت نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. استخراج نانو بلورها از منابع سلولزی به روش هیدرولیز اسیدی انجام می‌شود که طی آن پلیمرهای لیگنین، همی سلولز و بخش‌های آمورف بدون تغییر در ساختار نانوبلورها حذف می‌شوند. جدا سازی و اضافه کردن نانوبلور سلولز به ماتریکس ماده ضعف مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی نانو کامپوزیت‌ها را حل می‌کند. استفاده از نانو کامپوزیت‌های تقویت شده در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی باعث بهبود امنیت و مدت زمان نگهداری مواد غذایی می‌شود. همچنین به علت زیست‌تخریب‌پذیر بودن، آلایندگی حاصل از مواد بسته‌بندی را کاهش می‌دهد و به علت تجدیدپذیر و در دسترس بودن ماده اولیه باعث کاهش هزینه‌های تولید می‌شود. در این مقاله مروری بر کاربرد سلولز در بسته بندی مواد غذایی در کشاورزی پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: نانوسلولز، نانوبلور، نانوکامپوزیت، بسته‌بندی موادغذایی

A Review on the Application of Nano cellulose in Food Packaging

Javad Tarighi[1], Reza Rasoulzadeh[2]

1. Assistant Professor, Department of Biosystems Engineering, university of Mohaghegh Ardabili, Tarighi@uma.ac.ir

2. M.Sc. Student of Agricultural Mechanization Engineering, university of Mohaghegh Ardabili, Reza.Rasoulzadeh97@gmail.com

ABSTRACT

Cellulose is a long molecule and strong polymer that can be produce from many sources. Cellulose Nano crystals is used to strengthen Nano composites. Extraction of Nano-crystals from cellulose sources is carried out by acid hydrolysis method, in which lignin, hemicellulose and amorphous polymers are removed without changing the structure of nanocrystals. The separation and addition of cellulose nanocrystal to the material matrix solves the weakness of mechanical, chemical, and thermal resistance of nanocomposites. The use of reinforced Nano-composites in the food packaging industry improves the safety and shelf-life of foodstuffs. Due to its biodegradability, it also reduces the contamination from packaging materials and reduces the cost of production due to the availability of raw material and its availability. This paper discusses the using of cellulose in food packaging in agriculture.

Keywords: Nano-Cellulose, Nano Crystal, Nanocomposite, Food Packing

یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم و مکانیزاسیون ایران

۱- جواد طریقی، دانشگاه محقق اردبیلی، گروه مهندسی بیوسیستم، Tarighi@uma.ac.ir، ۰۹۱۴۸۰۶۵۱۳۱

۱- مقدمه

چوب و گیاهان کمپوزیت‌های سلولزی هستند که توسط طبیعت تولید می‌شوند و سلولز به عنوان فاز تقویت کننده در آنها وجود دارد.[۵] سلولز، ماده ساختمانی سلولی دراز و یک پلیمر بسیار قوی است که به صورت گسترده می‌توان از منابع بسیاری تهیه کرد، علاوه بر گسترده بودن منابع می‌توان به ارزان بودن مواد اولیه و زیست‌تخریب‌پذیر بودن آن نیز اشاره کرد. [۷]

به همین دلیل اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است. نانو بلورها از منابع تجدیدپذیری هستند که برای تولید کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و به دلیل خواصی که دارند از توجه ویژه‌ای برخوردار هستند. [۱۰]

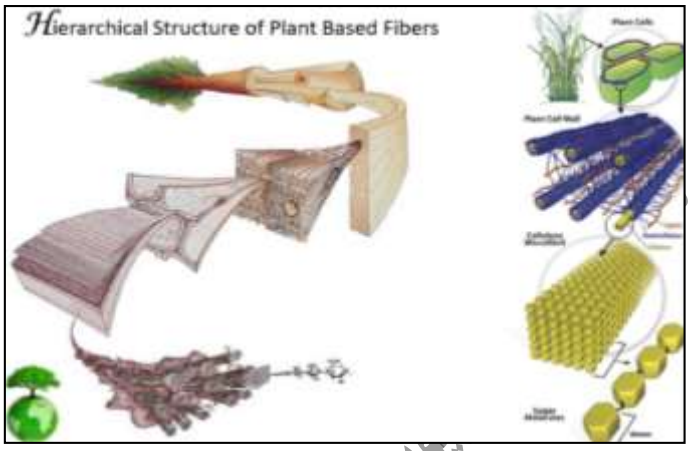

Figure 1. Cellulose structure in plants and algae.

شکل ۱- ساختار سلولز در گیاهان و جلبک‌ها.

مواد پلاستیکی به علت قیمت پایین‌تر، چگالی کمتر، مقاومت به خوردگی، در دسترس بودن، هدایت گرمایی فوق‌العاده کم، مقاومت در برابر نفوذ گازها و مقاومت بالا در مقابل نفوذ آب بالایی که دارند سال‌های زیادی است که به عنوان کاربردی‌ترین و اقتصادی‌ترین گزینه در صنعت بسته بندی بکار می‌روند. مهم‌ترین مشکل این مواد زمان‌بر بودن فرآیند تجزیه آن است که باعث بروز مشکلات زیست محیطی بسیاری می‌شود. از دیگر مشکلات این مواد می‌توان به کمبود منابع نفتی و وارد شدن مواد نامطلوب از بسته‌بندی به غذا که باعث کاهش ایمنی غذایی و تغییر طعم می‌گردند، اشاره کرد.[۱۲]

اخیراً توسعه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر از توجه بسیاری برخوردار بوده است. علت این امر افزایش تقاضای عموم برای مصرف مواد زیست-دوست بوده است. در بین کمپوزیت‌های زیست-دوست، فیبرهای طبیعی به دلیل هزینه و چگالی کم، منابع تجدیدپذیر و زیست تخریب‌پذیری از توجه ویژه برخوردار بوده است. [۱۳]

با وجود این مزایا متأسفانه این مواد دارای معایبی همچون مقاومت مکانیکی و ترمودینامیکی پایین، حساسیت به آب، نفوذپذیری نامناسب و عدم دوخت‌پذیری می‌باشد که اخیراً تحقیقاتی برای رفع این مشکلات انجام گرفته، از جمله Lee, Koon-Yang, et al.(2014) گزارش دادند که با استفاده از خاصیت سختی و مقاومت نانو کریستال می‌توان مقاومت مکانیکی نانو کامپوزیت‌ها را تقویت کرد. Shakeri, A. R., et al.(2015) گزارش دادند که با کاهش قطر الیاف، میزان مواد استخراجی و لیگنین نمونه‌ها کاهش و با افزاش میزان بلورینگی، میزان جذب آب نمونه‌ها کاهش نشان می‌دهد. همچنین Spence, Kelley L., et al.(2010) گزارش دادند که تولید سلولز میکروفیبریل شده از فیبرهای حاوی لینگنین می‌تواند با کاهش انرژی و مواد شیمیایی مورد نیاز، باعث کاهش هزینه و افزایش شفافیت فیلم‌های تولیدی شود. همچنین Separdar, H., et al.(2016) گزارش دادند که افزودن نانو سلولز به فیلم کامپوزیت ایزوله پروتئین سویا-کتیرا، موجب تقویت خصوصیات کاربردی و عملکردی و در نتیجه بهبود خصوصیات فیزیکوشیمیایی نمونه‌ها می‌شود.

هدف از این تحقیق ارائه روش علمی و عملی برای تولید و استفاده نانو سلولز در کامپوزیت‌ها برای مصرف در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی برای بهبود کیفیت بسته‌بندی با جایگزین کردن کامپوزیت‌های سلولزی زیست‌تخریب‌پذیر که به دنبال آن می‌توان مشکل آلایندگی حاصل از پلیمرهای نفتی و کمبود منابع نفتی را تا حدودی حل کرد.

۲- تهیه میکرو و نانوبلور سلولز به روش هیدرولیز اسیدی

برای تهیه بلور سلولز از منابع بسیاری همچون چوب، پنبه، کنف، کتان، کاه گندم، چغندر قند، سیب زمینی، پوست درخت توت، رامی، جلبک و تونیسین استفاده می‌شود.[۷] مواد خام تهیه شده پس از جداسازی مواد اضافی و خورد شدن در قطعات ریز در محدوده سانتی‌متر آماده تهیه خمیر می‌شوند. خمیر به روش سودا با قلیات فعال ۲۸ درصدی که با نسبت مشخصی انجام می‌شود تهیه شده و وارد مرحله رنگبری می‌شود، در این مرحله ابتدا محلولی از سدیم‌کلریت ۷ درصد و بافر استات تهیه شده و به مدت ۹۰ دقیقه و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد رفلاکس شده و در نهایت با آب مقطر شسته می‌شود. این فرایند تا زمانی تکرار می‌شود که رنگبری به صورت کامل انجام شود، پس از رنگبری خمیر آماده شده در شرایط رفلاکس در محیط اسیدی هیدرولیز شده و نهایتا با آب مقطر شسته می‌شود و پس از خشک شدن در دمای اتاق بلور سلولز تهیه می‌گردد. اندازه میکروبلورهای تهیه شده به غلظت اسید استفاده شده در هیدرولیز بستگی دارد که در محدوده میکرومتر بوده و کمتر از ۵۰ میکرومتر می‌باشند.

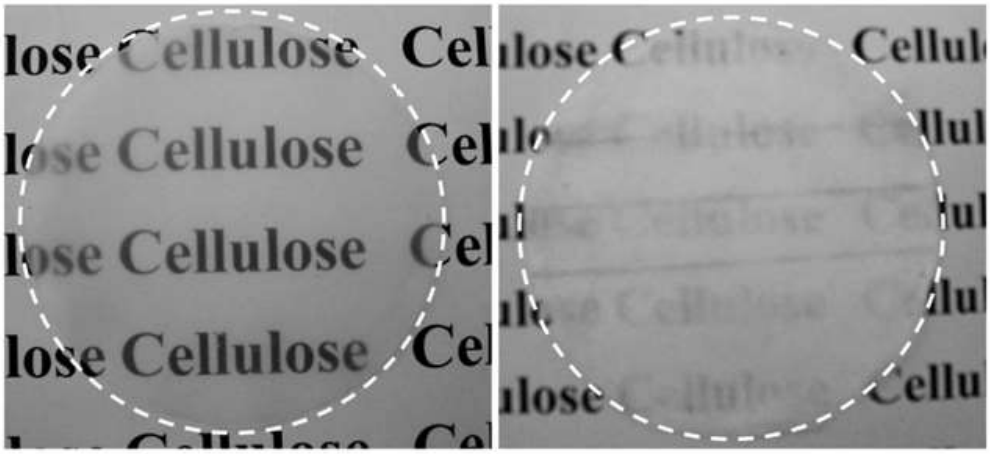

Figure 2. Comparison of the crystallinity of films made of micro and nano crystals (the nanocrystal in left side and the microcrystalline in right side).

شکل ۲- مقایسه بلورینگی فیلم‌های ساخته شده از میکرو و نانوبلور (سمت چپ نانوبلور و سمت راست میکروبلور)

پس از تهیه میکروبلور، همراه با هیدروبرمیک اسید به یک بالن مجهز به ستون رفلاکس که در زیر آن یک همزن مکانیکی قرار دارد به آرامی و ضمن هم خوردن محلول توسط همزن ریخته می‌شود. سپس به مدت ۴ ساعت و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در همان محیط هم زده می‌شود، پس از طی این مدت در دمای اتاق به آرامی سرد شده و به مدت یک ساعت و به صورت متناوب و در زمان‌های کوتاه در معرض فراصوت قرار گرفته و به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ می‌شود، سپس با آب مقطر خنثی سازی شده و به مدت ۴۸ ساعت در خشک‌کن انجمادی قرار می‌گیرد. قطر نانو بلورهای تهیه شده کمتر از ۳۰ نانومتر گزارش شده است.[۱۱]

Figure 3. Obtained nanocellulose gel

شکل ۳- ژل نانوسلولز بدست آمده

۳- کاربرد در ساخت نانوکامپوزیت

از نانو بلورهای سلولزی به عنوان فاز تقویت‌کننده در تولید نانوکامپوزیت استفاده می‌شود. در طبیعت این ماده به عنوان تقویت‌کننده مکانیکی در گیاهان و بعضی از جانوران نقش دارد. الیاف‌های سلولزی از میکروفیبریل‌های بسیار محکمی تشکیل شده‌اند که سفتی ۱۴۵گیگاپاسکال و مقاومت کششی ۷٫۵ گیگاپاسکال دارد.[۲]

علاوه بر خواص مکانیکی، فراوانی سلولز نیز بسیار حائز اهمیت می‌باشد، به این دلیل که فراوان ترین پلیمر زیستی بوده و سالانه حدود صد میلیارد تن از طریق بیوسنتز گیاهی تولید می‌شود. [۴] سلولز می‌تواند منبع گیاهی یا جانوری داشته باشد، مقدار سلولز موجود در بافت‌های مختلف متفاوت است به گونه‌ای که این مقدار در پنبه ۹۸درصد، در الیاف رامی ۷۵درصد و در چوب بین ۴۰ تا ۵۰درصد است.[۱]

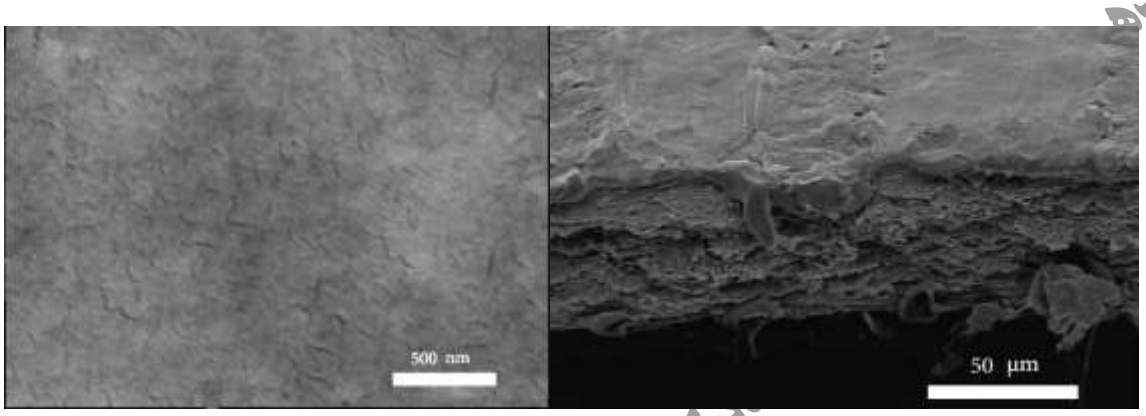

Figure 5. Cellulose Nano Composite Surface **Figure 4. Cross section of cellulose nanocomposite**

شکل ۵- سطح نانو کامپوزیت سلولزی **شکل ۴- مقطع عرضی نانوکامپوزیت سلولزی**

فیبرهای سلولزی موجود در دیواره الیاف گیاهان عامل مقاومت کششی هستند. این فیبرها خود از نانو بلورها و بخش‌های بی‌شکل ساخته می‌شوند و به عنوان فاز تقویت کننده در ماتریکس پلیمر یا ماده زمینه استفاده می‌شوند.[۲] نانو بلورهای سلولز مقاومت بالایی در مقابل حرارت و مواد شیمیایی دارند. این مواد به علت وجود اتم‌های هیدروژن و گروه‌های هیدروکسیل (نانوبلورها) در اطراف زنجیره سلولز از فعالیت شیمیایی سطحی بالایی برخوردارند که باعث ایجاد شبکه بسیار محکم شده و مقاومت مکانیکی آن را افزایش می‌دهد.[۳]

دیواره سلولی گیاهی که نوعی نانوکامپوزیت است از میکروفیبریل‌های سلولزی که در ماتریکسی از پلیمرهای طبیعی مانند لیگنین و همی سلولز قرار دارد، تشکیل شده است. از آنجا که خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های به طور چشمگیری به درجه کریستالینی پرکننده‌های سلولزی (نانوبلورها) بستگی دارد، جداسازی لیگنین، همی سلولز و بخش‌های آمورف بدون اینکه ساختار بلوری دچار تغییر شود برای حفظ مقاومت‌های نانو بلور سلولز و نانو کامپوزیت تقویت شده با آن ضروری است.[۱۲]

اصطلاح سلولز میکروبلور (MFC) به مخلوطی از نانوسلولزهای منفرد و دسته آن اطلاق می‌شود که از فرایند همگن سازی به دست آمده و شامل میکروالیافی با قطر ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. MFC تهیه شده را نمی‌توان با روش‌های معمولی خشک کرد چون طی فرایند خشک کردن پیوند هیدروژنی قوی تشکیل می‌شود که عمل حل کردن را دچار مشکل می‌کند و باید از خشک کن انجمادی استفاده شود.[۱۱]و[۱۲]

۳-۱- مزایا

-کامپوزیت‌های ساخته شده از سلولز و نانو بلور سلولز به راحتی پس از سوزاندن به چرخه طبیعت باز می‌گردند. (زیست‌تخریب پذیر هستند)[۱۲]

- دامنه منابع اولیه نانوسلولز بسیار گسترده بوده و سالانه در حدود ۱۰۰ میلیارد تن از طریق بیوسنتز تولید می‌شود و همچنین قیمت بسیار پایینی دارد.[۵]

- به علت وجود گروه هیدروکسیل و هیدروژن فعالیت سطحی بالایی دارند که همین امر باعث ایجاد شبکه بسیار محکم شده و مقاومت مکانیکی آن را افزایش می‌دهد.[۳]

- سطح ویژه بالا در حدود ۵۷۵ مترمربع در هر گرم دارند.[۳]

- سختی و ضریب کششی بسیار بالایی دارند.[۱۱]

۲-۳- معایب

با وجود ماده اولیه ارزان قیمت، با توجه به روش‌های موجود برای استخراج نانو بلور که عامل تقویت‌کننده نانو کامپوزیت است، بسیار زمان‌بر و هزینه‌بر است. به همین دلیل با اینکه در مقیاس آزمایشگاهی تولید می‌شود ولی نمی‌توان آن را در سطح صنعتی تولید کرد. [۳]

۴- نتیجه‌گیری

وجود منابع تجدیدپذیر و فراوان سلولز که با هزینه کم در هر زمان و مکانی در دسترس است، در سال‌های اخیر توجه محققان را به خود جلب کرده است. [۷]

تولید نانوکامپوزیت‌های سلولزی برای بسته‌بندی مواد غذایی با مشکلاتی همچون مقاومت مکانیکی کم، مقاومت نسبت به حرارت و مواد شیمیایی و مقاومت کم نسبت به نفوذ آب روبرو است، که این مشکلات با اضافه کردن نانوبلورها به ماده زمینه پلیمری حل می‌شود[۶] ولی همچنان استخراج این نانوبلورها به هزینه و زمان زیادی نیاز دارد. همین امر باعث شده است که امکان تولید و استفاده از نانوکامپوزیت‌های سلولزی به صورت صنعتی وجود نداشته باشد.[۳]

در نتیجه در میان مواد زیادی که بشریت به آن وابسته است، استفاده وسیع از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر همچنان در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی از بیشترین توجه برخوردار است. در حال حاضر تقریباً همه این پلیمرها از مواد پتروشیمی درست می‌شوند. استفاده از نانوکامپوزیت‌های سلولزی در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، اول موجب افزایش امنیت و زمان ماندگاری محصولات غذایی می‌شود، دوم به دلیل زیست‌تخریب‌پذیر بودن می‌توان آلایندگی حاصل از پلاستیک‌های مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی را حذف کرد یا حداقل کاهش داد و سوم چون منبع آن نامحدود است دیگر نگرانی تمام شدن نفت یا ماده اولیه را نخواهیم داشت و همیشه به هر مقدار و با هزینه بسیار کم در دسترس است.

۵- مراجع

Book:
Takahashi, Y. (2007). Cellulose nanoparticles: A route from renewable resources to biodegradable nanocomposites (Doctoral dissertation, State University of New York College of Environmental Science and Forestry). (English)

Conference Proceeding:
Pesarkalou, M., Akbarpour, I., Karian, I., Soleimani, A & Imani, M. (2014). Producing resistant nanocomposites using cellulose nanofibers. *First National Conference on Natural Resources Management.*(Persian)

Journal Article:
Aliniyay Lakani, S., Afra, E., & Yousefi, H. (2016). Studying the effect of pulp refining and paper pressing and using nano fibrillated cellulose to improve the CMP pulp properties. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(2), 224-236. (Persian)

de Souza Lima, M. M., & Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular rapid communications*, *25*(7), 771-787. (English)

Fengel, D., & Wegener, G. (1984). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. *Walter de Gruyter*, *613*, 1960-82. (English)

Lee, K. Y., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, *105*, 15-27. (English)

Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. *European Polymer Journal*, *59*, 302-325. (English)

Lu, J., Wang, T., & Drzal, L. T. (2008). Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *39(5)*, 738-746. (English)

Salas, C., Nypelö, T., Rodriguez-Abreu, C., Carrillo, C., & Rojas, O. J. (2014). Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *19*(5), 383-396. (English)

Separdar, H., Rahimi, E., Shahabi Ghahfarokhi, I. (2016). Study of Physical and Mechanical Properties of Nanocomposite Film of Isolated Protein of Soybean-Kithia-Nanocellulose. *Iranian Journal of Biosystem Engineering*, 47(3), 431-439. (Persian)

Shakeri, A. R., Imani, M., & Miraki, F. (2015). Preparation and characterization of Microcrystalline cellulose (MCC) and Nano crystalline cellulose (NCC) from cotton stem. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, *30*(2), 299-307. (Persian)

Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2010). The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. *Cellulose*, *17*(4), 835-848. (English)

Tang, X. Z., Kumar, P., Alavi, S., & Sandeep, K. P. (2012). Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials. *Critical reviews in food science and nutrition*, *52*(5), 426-442. (English)

یازدهمین کنگره ملی مهندسی مکانیک بیوسیستم (ماشین‌های کشاورزی) و مکانیزاسیون ایران