

مدلسازی مهاجرت پلی اتیلن ترفتالاتی در بسته‌بندی‌های غذایی

امین میرزائی، احد قائمی*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه طراحی فرایند

پیام‌نگار: aghaemi@iust.ac.ir

چکیده

در این تحقیق، مهاجرت پلی اتیلن ترفتالاتی از بسته بندی‌ها به داخل مواد غذایی مطالعه شده و یک مدل دقیق برای پیش بینی میزان مهاجرت آن ارائه شده است. معادلات مدل به صورت دیفرانسیل پاره‌ای بوده و با استفاده از روش جداسازی متغیرها به صورت تحلیلی حل شده است. در مدل سازی اثر پارامترهای مختلف شامل دما، ضریب نفوذ، جرم مولکولی و زمان بر میزان مهاجرت پلی اتیلن ترفتالاتی به داخل مواد غذایی بررسی شده است. همچنین اثر نسبت میزان مهاجرت بر میزان مهاجرت مجاز و ضخامت لایه مواد بسته بندی بر مدت نگهداری مواد غذایی ارائه شده است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که ضخامت بسته بندی‌های بسیاری باید بر اساس نوع ماده مهاجرت کننده، دمای محیط و مدت زمان نگهداری بهینه گردد. بررسی اثر جرم مولکولی مواد بسته بندی نشان داد که با کاهش جرم مولکولی سرعت انتقال جرم مواد به داخل مواد غذایی افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: مهاجرت، پلی اتیلن ترفتالات، ضریب نفوذ، ضخامت بسیار، مدلسازی

۱- مقدمه

شامل ترکیبات مختلف می‌باشند [۳]. این ترکیبات افزوده شده به پلاستیک‌ها یا بسپارها برای بدست آوردن خصوصیات مورد نیاز از قبیل انعطاف پذیری، جلوگیری از اکسایش، بهبود چسبندگی، افزایش مقاومت فیزیکی و غیره به صورت عمدی و غیر عمدی وارد پلاستیک‌ها یا بسپارها می‌شوند. مهاجرت به انتقال مواد اعم از افزودنی‌ها یا خود بسپار بسته بندی به درون ماده غذایی می‌باشد و به عبارت دیگر تغییرات بین بسته بندی و محتویات بسته بندی را مهاجرت گویند [۴-۲]. تمامی بسپارها اجازه می‌دهند فرایندهای انتقال مانند نفوذ و مهاجرت و جذب مواد با جرم مولکولی پایین به داخل مواد غذایی انجام گیرد. میزان این پدیده‌های انتقال به مشخصات بسیار وابسته است. امروزه بیش از ۳۰ نوع مواد پلاستیکی مختلف برای بسته بندی

بسته بندی مواد غذایی باعث ذخیره مناسب و افزایش ایمنی در مقابل میکرو ارگانیسم‌ها، تغییرات شیمیایی و زیست‌شناختی شده و در نهایت باعث افزایش ماندگاری آن می‌شود [۱]. بنابراین بسته بندی جزء عوامل لاینفک مراحل تولید مواد غذایی بوده و انواع مختلف افزودنی‌ها از قبیل آنتی اکسیدانها، نگه دارنده‌ها، روغن‌ها و دیگر افزودنی‌ها برای بهبود عملکرد مواد بسته بندی به کار برده می‌شوند. انتخاب مواد بسته بندی و افزودنی‌های لازم بستگی به ماده غذایی در داخل بسته و عوامل متعدد شامل تغییرات بین محیط درونی و محیط خارج مانند تراوش و تغییرات بین محصول بسته بندی و مواد بسته بندی از جمله مهاجرت جذب دارد [۱ و ۲]. به طور کلی رزین‌های پلاستیکی استفاده شده در صنعت بسته بندی مواد غذایی

ریاضی مختلفی برای پیش بینی میزان مهاجرت ارائه شده است. ساده ترین مدل توسط کرانک^۲ برای پیش بینی مهاجرت بسیار ارائه شده است [۱۴]:

$$M_t = 2C_{p0} \sqrt{\frac{D_p t}{\pi}} \quad (1)$$

که در آن M_t مهاجرت کل بسیار در زمان t و C_{p0} غلظت اولیه مهاجرت و D_p ضریب نفوذ بسیار می باشد. در این مدل فرض شده که حلال کاملاً مخلوط و با مهاجرت کننده اشباع بوده و بسیار به اندازه کافی ضخیم می باشد. بانر و همکاران^۳ مدل ارائه شده توسط کرانک را به صورت زیر اصلاح کردند [۱۵]:

$$C_{F,t} = \frac{A}{m_F} \cdot \rho_p C_{p0} \sqrt{D_p t} \quad (2)$$

که در آن $C_{F,t}$ غلظت پیش بینی شده، ρ_p چگالی مواد پلاستیکی، D_p ضریب نفوذ مهاجرت کننده و A/m_F مساحت سطح بسته بندی می باشند [۱۵]. تیل و همکاران^۴ معادله (۲) را اصلاح کرده اند تا یک معادله قابل کاربرد برای حلال به عنوان فاز غذا قابل استفاده باشد [۱۶]. لذا باید مهاجرت برای فاز غذا باید از طریق نفوذ صورت پذیرد. بنابراین ضریب نفوذ باید برای فاز غذا در نظر گرفته شود:

$$M_t = 2C_{p0} \sqrt{\frac{2D_p t}{\pi}} \cdot \left[\frac{\beta}{(1+\beta)} \right] \quad (3)$$

که:

$$\beta = K \sqrt{\frac{D_s}{D_p}} \quad (4)$$

که در آن K ، ضریب تعادل، D_s ضریب نفوذ مهاجرت کننده می باشد. مرسر و همکاران این مدل را برای نفوذ DEHA از PVC برای مواد غذایی مختلف استفاده کردند [۱۷]. لو و ونگ^۵ با استفاده از قانون

استفاده می شود [۲]. پلی اتیلن ترفتالات^۱ یکی از مهم ترین مواد بسیاری بوده که با افزایش کاربرد در زمینه های بسته بندی مواجه شده است. پلی اتیلن ترفتالات دارای ترکیب بسیاری با زنجیره بلند و ساده بوده که برای کاربردهای بسته بندی غذایی بسیار مناسب می باشد [۵-۷]. یک ماده بی اثر شیمیایی همراه با دیگر خصوصیات فیزیکی که برای بسته بندی غذایی مورد استفاده قرار می گیرد [۸-۹]. پیش بینی مهاجرت مواد بسیاری و افزودنی ها به داخل مواد غذایی با استفاده از داده های مهاجرت و اطلاعات مواد بسته بندی تعیین می شود. به طور سنتی داده های مهاجرت با استفاده از آزمون های مهاجرت بدست می آیند. آزمون های مهاجرت زمان بر و پرهزینه بوده و برای فائق آمدن بر این مشکلات، محققان از مدل های پیش بینی کننده میزان مهاجرت استفاده می کنند. با توجه به اینکه میزان مهاجرت مواد بسیاری به داخل مواد غذایی به پارامترهای مختلفی وابسته است. امروزه مدل سازی یکی از مهم ترین ابزارها در پیش بینی میزان مهاجرت مواد بسته بندی به داخل مواد غذایی می باشد [۱۰-۱۳]. با مدل سازی می توان همزمان تأثیر پارامترها را بررسی و مقادیر بهینه این پارامترها را تعیین کرد. مدل های مختلفی برای پیش بینی میزان مهاجرت ارائه شده است [۱۴-۲۱]. در ارائه این مدل ها اغلب از ساده سازی های مختلفی در شرایط اولیه و مرزی استفاده شده است. با این که معادلات ساده ای ارائه گردیده ولی متأسفانه باعث ایجاد خطا در پیش بینی مهاجرت شده است. بنابراین در این تحقیق با مطالعه مدل های ارائه شده برای پیش بینی میزان مهاجرت مواد بسیاری به داخل مواد غذایی، یک مدل دقیق توسعه یافته است. در این مدل فرایند انتقال مواد بر اثر نفوذ مدل سازی شده و پارامترهای موثر بر مهاجرت مواد به داخل مواد غذایی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین با توجه به اینکه ضخامت مواد بسته بندی مهم ترین پارامتر بسته بندی بوده بنابراین اثرات دما، جرم مولکولی در تعیین ضخامت بهینه مواد بسته بندی ارائه شده است.

۲- مدل های پیش بینی کننده مهاجرت

مطالعات مهاجرت مواد بسیاری به داخل مواد غذایی نشان می دهد که مهاجرت با نفوذ بسیار کنترل می شود. برای محاسبه انتقال مواد در مدل های مهاجرت اغلب از قانون فیک استفاده می شود. مدل های

1. Polyethylene Terephthalate (PET)

2. Crank
3. Baner et al.
4. Till and et al.
5. Low and Wong

دوم فیک یک مدل دیگری ارائه کردند [۱۸]:

$$M_t = \frac{2\sqrt{D_s t} \cdot K C_{p0}}{1 + K \alpha} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \operatorname{erfc} \left(\frac{L}{2\sqrt{D_p t}} \right) \right] \quad (5)$$

که در آن K ضریب تعادل، D_s ضریب نفوذ در غذا و D_p ضریب نفوذ بسیار می‌باشد. اخیراً از پلاستیک‌های بازیافتی در بسته‌بندی مواد غذایی با تماس غیر مستقیم استفاده می‌شود. برای پیش بینی مهاجرت این مواد به داخل غذا فرناز و همکاران^۱ بر مبنای مدل کرانک معادله زیر را ارائه کردند [۱۹]:

$$M_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[C_p \cdot \left(1 + \frac{b}{d}\right) - C_B \cdot \frac{b}{d} \right] \cdot \rho_p \sqrt{D_p} \left(\sqrt{\theta_r + t} - \sqrt{\theta_r} \right) \quad (6)$$

که در آن b ضخامت لایه مانع و d ضخامت لایه پلاستیک بازیافتی و C_B غلظت مهاجرت‌کننده به لایه مانع، θ_r زمان مهاجرت به لایه مانع و ρ_p چگالی پلاستیک بازیافتی می‌باشد. برای حالتی که در آن آلاینده‌ها از محیط اطراف باشند لو و وانگ برای میزان مهاجرت مدل زیر را ارائه کردند:

$$M_t = C_{sat} \gamma_{air} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \cdot [1.33\beta t - 0.54(\beta t)^2 + 0.15(\beta t)^3 + \dots] \quad (7)$$

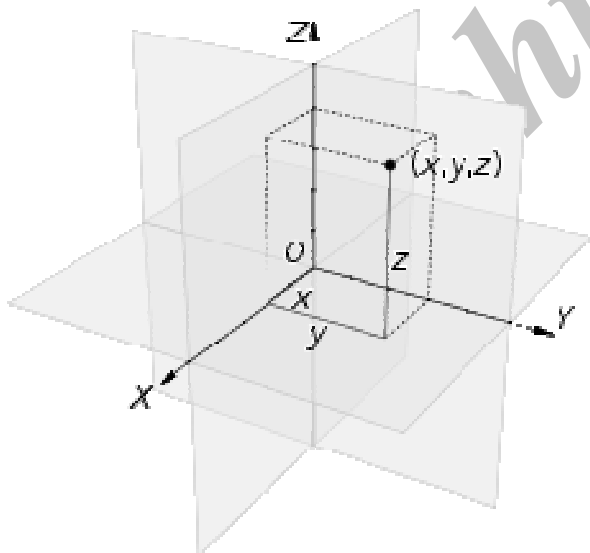
که در آن β فاکتور سینتیک، C_{sat} غلظت اشباع مهاجرت‌کننده در مواد بسته‌بندی وقتی که ماده مهاجرت‌کننده به فاز بخار باشد، γ_{air} نسبت مهاجرت‌کننده در هوا به غلظت مهاجرت‌کننده اشباع در هوا می‌باشد. این مدل برای مهاجرت نفتالین از هوا به شیر در چگالی پایین پلی اتیلن نتیجه خوبی داده است [۲۰-۲۱].

با مطالعه مدل‌های ارائه شده و نتایج آنها می‌توان دریافت که معادلات ارائه شده با ساده سازی‌هایی در قسمت مدل‌سازی همراه بوده است. همچنین این مدل‌ها برای شرایط خاصی ارائه شده و نمی‌توان برای کلیه مواد بسته‌بندی از آنها استفاده کرد. یکی از

مهم‌ترین پارامترها ضخامت مواد بسته‌بندی بوده که خود ضخامت مواد به پارامترهای مختلفی وابسته است که در کارهای قبلی اثر پارامترها بر ضخامت مواد بسته‌بندی ارائه نشده است. بنابراین در این تحقیق سعی شده یک مدل دقیق عمومی ارائه شود که بتوان برای کلیه مواد بسته‌بندی در شرایط مختلف استفاده شده و بر اساس آن بتوان ضخامت بهینه مواد بسته‌بندی را محاسبه کرد.

۳- ارائه مدل توسعه یافته

در بسته‌بندی مواد غذایی از مواد مختلف بسیاری برای جداره بسته‌بندی‌ها استفاده می‌شود [۱۱]. در طول زمان و با توجه به تغییر شرایط محیطی این مواد کم‌کم شروع به نفوذ در داخل مواد غذایی می‌کنند. نفوذ این مواد باعث فاسد شدن مواد غذایی می‌شود. برای تعیین میزان مهاجرت این مواد باید سیستم، مدل‌سازی شود و مدل مناسبی برای انتقال این مواد ارائه گردد [۱۱-۱۲]. در این تحقیق برای مدل‌سازی از مختصات کارتزین مطابق شکل (۱) استفاده شده است. در مدل‌سازی این سیستم‌ها فرض بر این است که ضخامت لایه بسیار، بسیار کم بوده (در حدود ۰/۵ میلی‌متر) و شعاع بسته‌بندی نسبت به ابعاد سیستم، بزرگ می‌باشد.



شکل ۱- طرح اجمالی مدل سازی کارتزین مهاجرت

1. Farnaz et al.

۱- نفوذ از بسیار بسته بندی به خارج سیستم وجود ندارد. یعنی:

$$at \quad x = 0 \quad , \quad \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} = 0 \quad (12)$$

۲- در مکان تماس محتویات بسته بندی با لایه بسیاری، غلظت صفر است.

$$at \quad x = L \quad , \quad C(x,t) = 0 \quad (13)$$

۳- برای بدست آوردن شرط اولیه، نیاز به داشتن غلظت اولیه بسیار ضروری است [۲۴].

$$at \quad t = 0 \quad , \quad C(x,0) = c_0 \quad (14)$$

برای حل معادله فوق در شرایط مرزی و اولیه مسئله از روش جداسازی متغیرها استفاده شده است. معادله غلظت به صورت زیر بدست می آید.

$$C(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} A B e^{-D \lambda_n^2 t} \cdot \cos \lambda_n x = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-D \lambda_n^2 t) \cdot \cos \lambda_n x \quad (15)$$

با توجه به شرط مرزی مقادیر λ_n بدست می آید:

$$\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2L} \quad (16)$$

با اعمال شرط اولیه:

$$C(x,0) = c_0 = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot \cos \lambda_n L \quad (17)$$

$$E_n = \frac{2}{L} \int_0^L C_0 \cdot \cos \lambda_n x \cdot dx \quad (18)$$

$$E_n = \frac{4c_0}{\pi \cdot (2n+1)} \cdot \sin\left(\frac{2n+1}{2}\pi\right) \quad (19)$$

مهاجرت مونومرها (M_1) به داخل ماده غذایی از لایه بسیاری به آسانی به صورت ریاضی تحلیل شده و بر اساس قانون اول فیک محاسبه می شود. طبق قانون اول فیک مونومرها در واحد سطح و در واحد زمان متناسب با گرادیان غلظت در جهت نفوذ می باشند.

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8)$$

D ضریب نفوذ تابع دما و فشار و غلظت ماده نفوذ کننده و جنس محیط می باشد. علامت منفی به خاطر این است که نفوذ در جهت کاهش غلظت است. طبق قانون دوم فیک توزیع غلظت تابع زمان بوده و سیستم ناپایدار خواهد بود [۲۳-۱۲].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (9)$$

البته معادله (۹) حالت خاصی از معادله کلی انتقال جرم است. این معادله از موازنه جرم بر روی مونومر بدست می آید. معادله کلی انتقال جرم با در نظر گرفتن واکنش شیمیائی به صورت معادله (۱۰) در می آید.

$$\frac{DC_A}{DT} = D \cdot \nabla^2 C_A + R_A \quad (10)$$

که:

$$\frac{DC}{DT} = \frac{\partial c}{\partial t} + u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} + u_z \frac{\partial c}{\partial z} \quad (11)$$

اگر در سیستم واکنش شیمیائی وجود نداشته باشد و نفوذ در جهت y و z در نظر گرفته نشود. معادله (۹) به راحتی از معادله (۱۰) قابل استخراج می باشد.

۴- روش حل معادلات

برای حل معادله دیفرانسیلی فوق به دو شرط مرزی و یک شرط اولیه نیاز می باشد. شرایط مرزی مسئله با توجه به فیزیک مسئله مشخص می شود:

برای بدست آوردن مقدار مهاجرت مونومر اتیلن ترفتالات به داخل مایع با در نظر گرفتن مایع داخل بسته به عنوان سیستم، موازنه جرم نوشته می‌شود:

$$(20) \quad \text{تجمع} = \text{تولید} + \text{مصرف} - \text{خروجی} - \text{ورودی}$$

$$(21) \quad J_{ET} \cdot A \Big|_{x=L} = \frac{dM}{dt}$$

$$(22) \quad J_{ET} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L}$$

$$(23) \quad \int_{M_0}^{M_t} dM = \int_0^t J_{ET} \cdot A \Big|_{x=L} \cdot dt$$

$$(24) \quad M_t = \left(\frac{-8 \cdot A \cdot C_0 \cdot L}{\pi^2} \right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} (e^{-D \lambda_n^2 t} - 1)$$

معادله (24) مدل مهاجرت بدست آمده برای مهاجرت مواد از لایه داخلی بسته‌بندی می‌باشد. پارامترهای موثر بر مدل مهاجرت شامل ضریب نفوذ، دما، مدت نگهداری، جرم مولکولی مهاجر، مساحت بسته‌بندی، ضخامت لایه سپاری می‌باشند. برای محاسبه ضرائب نفوذ روابط متعددی ارائه شده‌اند. در این تحقیق از رابطه‌ای که توسط پیرینگر و بنر^۱ در سال ۲۰۰۰ ارائه شد استفاده شده است [۲۴، ۲۲-۲۵].

$$(25) \quad D_p^* = (10^4) \exp \left[A_p^* - 0.1351 M_r^{\frac{2}{3}} + 0.003 M_r - \frac{10454}{T} \right] \left(\frac{cm^2}{s} \right)$$

که در آن:

$$(26) \quad A_p^* = A_p^* - \frac{\tau}{T}$$

$$(27) \quad E_A = (10454 + \tau)R$$

که در آن: M_r وزن مولکولی نسبی ماده مهاجرت کننده، A_p^* پارامتر نفوذ ویژه لایه رویی سپار، τ پارامتر انرژی فعال سازی ویژه سپار، T دما و E_A انرژی فعال سازی (کیلوژول بر مول) می‌باشد. برای بدست آوردن ضریب نفوذ مونومرهای مختلف PET از جدول‌های (۱) و (۲) استفاده می‌شود. جدول (۱) مقادیر τ ، A_p^* را در دمای شیشه‌ای انتقال‌های متفاوت نشان می‌دهد. جدول (۲) لیست تعدادی از مونومرهای PET را با وزن مولکولی و حدود میزان مهاجرت ویژه (SML) و غلظت اولیه نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقادیر τ ، A_p^* [۹، ۲۱، ۲۳]

τ	A_p^*	سپار
۱۵۷۷	۶/۴	PET > T _g (۷۰ °C)
۱۵۷۷	۳/۱	PET < T _g (۷۰ °C)
۱۵۷۷	۵/۰	PEN

جدول ۲- مقادیر ویژه برای مونومرهای PET [۲۱]

PM/REF	نام شیمیائی	M _r	SML(mg/kg)	C _{p,0} (%)
۵۱۷۰۰	2-(4,6Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyloxy phenol)	۴۲۵	۰/۰۵	۰/۲
۶۰۳۲۰	2-(2-Hydroxy-3,5-bis(1,1-dimethylbenz-yl)phenyl)benzo-triazole	۴۴۸	۱/۵	۰/۲
۶۰۴۸۰	2,2'-Methylenebis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol)	۳۵۸	۳۰	۰/۲
۷۱۶۸۰	Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]	۱۱۷۸	۶۰	۰/۰۸

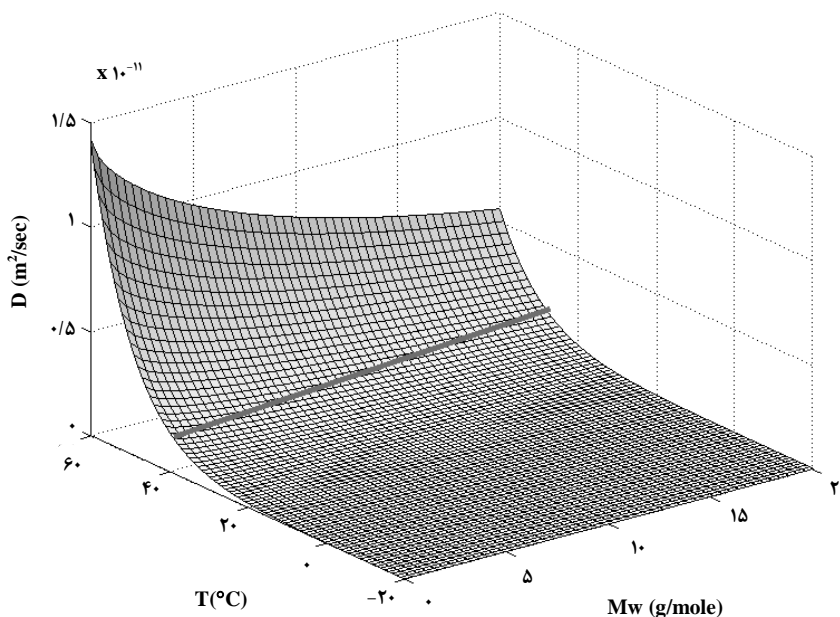
۵- بحث و نتایج

معادله (۲۴) مدل توسعه یافته مهاجرت است که تابع پارامترهای مختلف می‌باشد. در این معادله از معادله نفوذ (۲۵) استفاده شده است. رابطه (۲۶) برای انواع مواد مهاجر استفاده شده و در بسیاری از بسپارها τ صفر می‌باشد. برای LDPE، E_A برابر ۸۶/۹۲ کیلوژول بر مول بوده که توافق نسبی برای E_A برابر با ۸۷ کیلوژول بر مول وجود دارد. برای گروهی از پلاستیک‌هایی برای بسته‌بندی‌های خوب مواد غذایی، مانند پلی اتیلن با چگالی بالا و پلی اتیلن ترفتالات، انرژی فعالسازی زیادی مشاهده شده است. یک مقدار متوسط برای این مواد در τ برابر صفر و انرژی فعالسازی ۱۰۰ کیلو ژول بر مول است [۹،۲۱،۲۳].

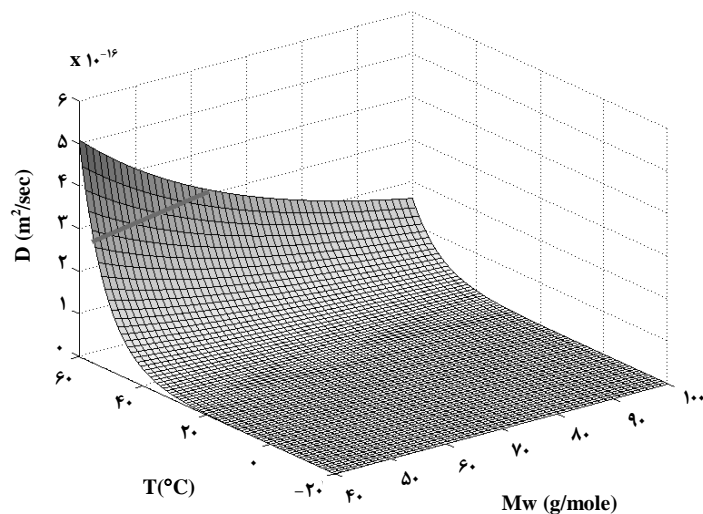
برای مولکول‌های مختلف می‌توان اثرات دما و جرم مولکولی را بر روی ضریب نفوذ بررسی نمود. شکل (۲) ضرایب نفوذ را برای مولکول‌های با جرم مولکولی کم (۲۰-۰) گرم بر مول نشان می‌دهد. ضریب نفوذ آب در PET در دمای ۴۰ درجه سلسیوس برابر با $1/6 \times 10^{-12}$ (m^2/sec) است و در شکل (۲) با یک خط، محدوده

این نفوذ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش دما ضریب نفوذ افزایش یافته و با افزایش جرم مولکولی مواد ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. شکل (۳) ضرایب نفوذ در دماهای مختلف برای مولکول‌هایی با جرم مولکولی (۱۰۰-۴۰) گرم بر مول را نشان می‌دهد. ضریب نفوذ اتانول در PET در دمای ۴۰ درجه سلسیوس برابر با $2/7 \times 10^{-16}$ (m^2/sec) می‌باشد [۲۴]. نتایج نشان می‌دهد که هر چه جرم مولکولی مواد بسته‌بندی‌ها کاهش یابد نفوذ این مواد به داخل مواد غذایی افزایش خواهد یافت.

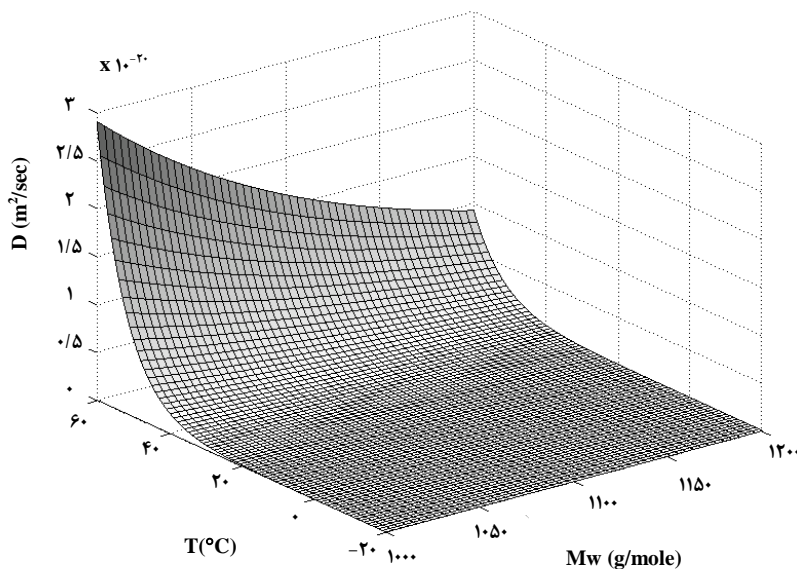
شکل (۴) مقادیر ضریب نفوذ را در دماهای مختلف برای مواد با جرم مولکولی ۱۲۰۰-۱۰۰۰ گرم بر مول نشان می‌دهد. منحنی‌ها نشان می‌دهند که در دمای محیط ضریب نفوذ این مونومرها بسیار ناچیز است. با بررسی نمودارهای ۲ تا ۴ اثرات دما و جرم مولکولی بر ضریب مولکولی مشخص گردید. از آنجا که ضریب نفوذ تأثیر بسزایی بر منحنی‌های مهاجرت دارند، لازم است اثرات متغیرهای جرم مولکولی، دما و ضخامت لایه بسته‌بندی بسیاری ارائه شود.



شکل ۲- منحنی ضریب نفوذ در دماهای مختلف برای مواد با جرم مولکولی (۲۰-۰) گرم بر مول



شکل ۳- منحنی ضریب نفوذ در دماهای مختلف برای مواد با جرم مولکولی ۴۰-۱۰۰ گرم بر مول

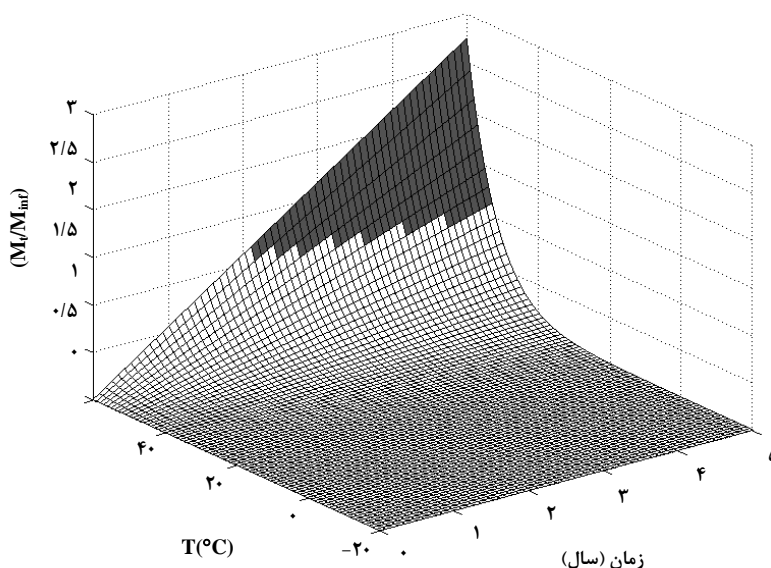


شکل ۴- منحنی ضریب نفوذ در دماهای مختلف برای مواد با جرم مولکولی ۱۰۰۰-۱۲۰۰ گرم بر مول

برای مونومر هیدروکسی دی اتیل بنزن فنول^۱ با جرم مولکولی ۴۴۸ گرم بر مول، مدل بدست آمده در معادله ۲۵ با در نظر گرفتن تغییرات دما ۲۰- تا ۶۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان ۵ سال بر حسب واحد بی بعد M_t/M_{inf} در شکل (۵) ارائه شده است. رنگ در شکل (۵) نشانگر محدوده مجاز $M_t/M_{inf}=1$ است. ناحیه سفید گرفتن حجم بسته‌بندی بر حسب مول بدست می‌آید. ناحیه سفید رنگ در شکل (۵) نشانگر محدوده مجاز است که این نسبت در آن بیشتر از تیره رنگ بیانگر ناحیه غیر مجاز است که این نسبت در آن بیشتر از یک است که سلامت ماده غذایی داخل بسته‌بندی به خطر می‌افتد.

برای مونومر هیدروکسی دی اتیل بنزن فنول^۱ با جرم مولکولی ۴۴۸ گرم بر مول، مدل بدست آمده در معادله ۲۵ با در نظر گرفتن تغییرات دما ۲۰- تا ۶۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان ۵ سال بر حسب واحد بی بعد M_t/M_{inf} در شکل (۵) ارائه شده است.

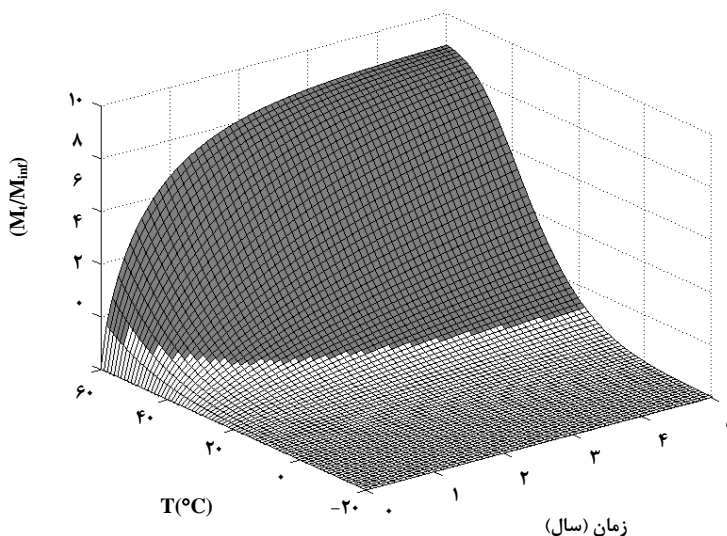
1. 2-(2-Hydroxy-3,5-bis (1,1-dimethylbenz-yl)phenyl)benzo-triazole



شکل ۵- منحنی M_t/M_{inf} برای مونومر هیدروکسی دی اتیل بنزن فنول

همان گونه که از شکل (۵) مشخص است نسبت (M_t/M_{inf}) می تواند تا $2/7$ برابر حالت مجاز در مدت زمان ۵ سال و در دمای 60 درجه سلسیوس افزایش یابد. برای استالدهید با جرم مولکولی $44/1$ گرم بر مول منحنی (M_t/M_{inf}) بر حسب دما و زمان با همان بازه زمانی و دمایی رسم شده که شکل (۶) این منحنی مهاجرت را نشان می دهد. در این شکل فصل مشترک دو ناحیه بیانگر محدوده مجاز

$(M_t/M_{inf})=1$ و ناحیه تیره رنگ بیانگر ناحیه مخاطره آمیز است. برای استالدهید نسبت (M_t/M_{inf}) می تواند بعد از مدت ۵ سال و در دمای 60 درجه سلسیوس تا $8/7$ برابر حالت مجاز افزایش یابد. در هر دو شکل نواحی سفید رنگ برای نگهداری ماده غذایی در بسته بندی PET مناسب می باشد.

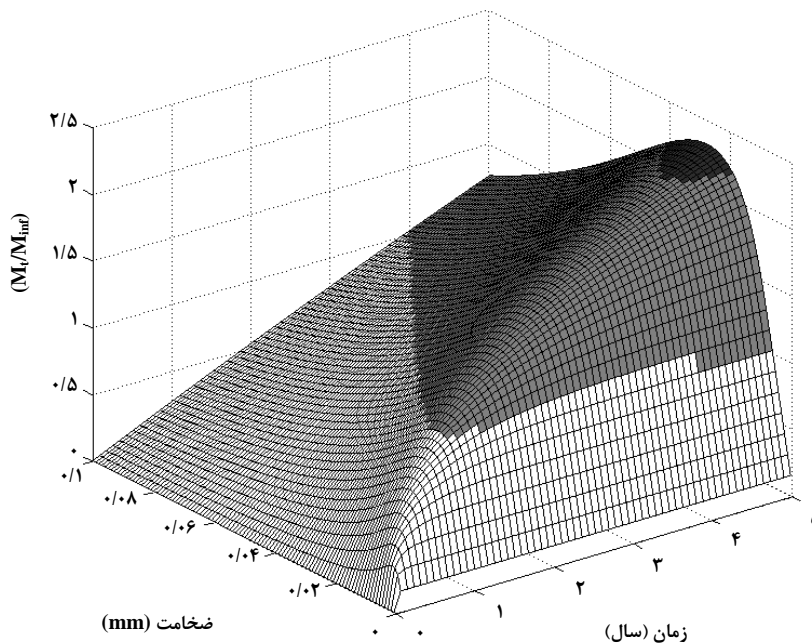


شکل ۶- منحنی (M_t/M_{inf}) برای مهاجرت استالدهید

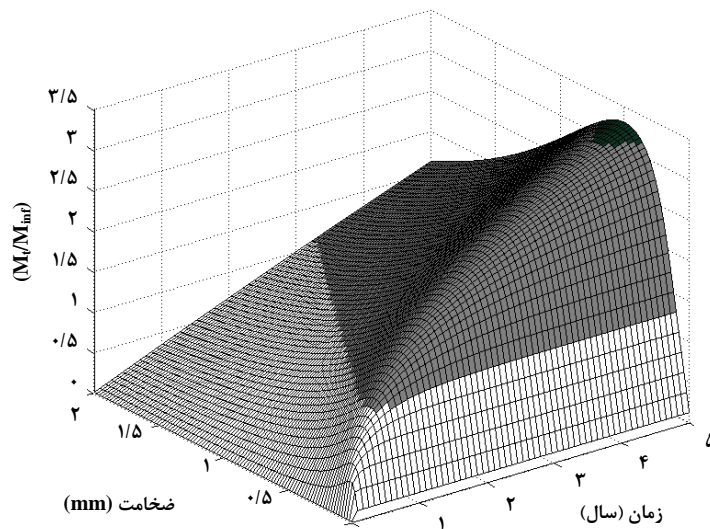
می ماند.

شکل (۸) منحنی (M_t/M_{inf}) را برای نفوذ استالدهید با تغییرات ضخامت (۰/۰۱-۲) میلی متر در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و در مدت زمان صفر تا ۵ سال را نشان می دهد. ناحیه مشکی رنگ بیانگر بیشترین میزان مهاجرت یعنی ۳/۳ برابر مهاجرت مجاز بعد از ۵ سال است که این امر در مقدار ضخامت ۰/۵ میلی متر صورت گرفته که بدترین ضخامت ممکن برای بسته بندی می باشد. روند افزایش مهاجرت در ضخامت کمتر از ۰/۵ میلی متر روند تندی دارد و بعد از ضخامت ۰/۵ میلی متر کاهش مهاجرت روند ملایم تری خواهد داشت. نواحی سفید رنگ برای نگهداری ماده غذایی در این بسته بندی مناسب می باشند. اینکه ضخامت مورد نظر کمتر یا بیشتر از ۰/۵ میلی متر باشد، به عوامل دیگری همچون استحکام، وزن و هزینه ساخت بسته بندی بستگی دارد.

ضخامت بسیار اثر مهمی بر مقدار مهاجرت مواد از لایه بسته بندی به داخل ماده غذایی در طی فرایند نگهداری دارد. منحنی های بدست آمده در شکل های (۷) تا (۹) بیانگر این واقعیت است که ضخامت لایه بسته بندی بسیاری بایستی با توجه به نوع ماده نفوذکننده و عوامل دیگر بهینه سازی شود. شکل (۷) منحنی M_t/M_{inf} را برای مونومر هیدرواکسی دی اتیل بنزن فنول با تغییرات ضخامت ۰/۰۱-۰/۱ میلی متر در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و در مدت صفر تا ۵ سال را نشان می دهد. ناحیه تیره رنگ بیانگر بیشترین میزان مهاجرت یعنی ۲/۳ برابر مهاجرت مجاز بعد از ۵ سال با ضخامت حدود ۰/۰۳ میلی متر صورت گرفته که بدترین ضخامت برای بسته بندی می باشد. افزایش مقدار مهاجرت در ضخامت های کمتر تا ضخامت ۰/۰۳ میلی متر با افزایش زیادی همراه است. بعد از ۰/۰۳ میلی متر کاهش میزان مهاجرت روند ملایم تری دارد. در این شکل نیز در نواحی سفید رنگ ماده غذایی در طی فرایند نگهداری سالم



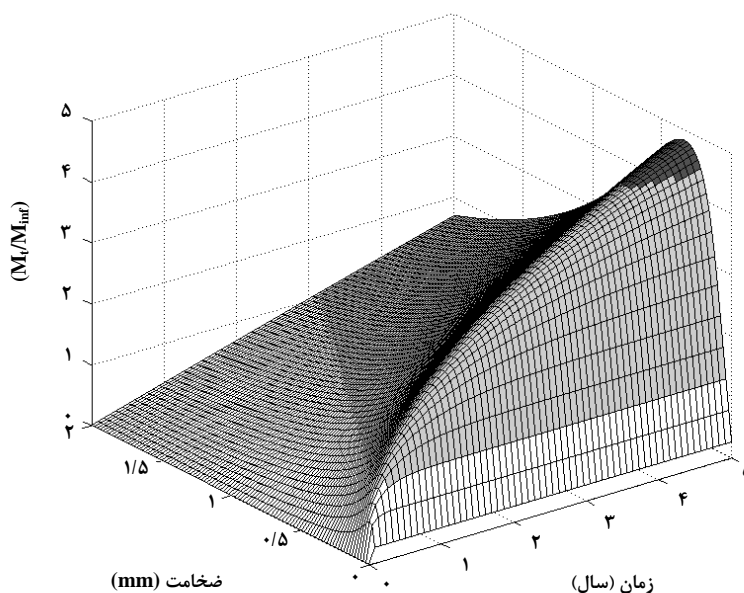
شکل ۷- منحنی (M_t/M_{inf}) برای مونومر هیدرواکسی دی اتیل بنزن فنول در ضخامت های (۰/۰۱-۰/۰۱) میلی متر در ۴۰ سلسیوس



شکل ۸- منحنی (M_t/M_{inf}) برای استالدهید در ضخامت های مختلف (۰/۱-۲) میلی متر در ۴۰ درجه سلسیوس

ضخامت کمتر از ۰/۳ میلی متر روند تندی دارد و بعد از ضخامت ۰/۳ میلی متر کاهش مهاجرت روند ملایم تری خواهد داشت. نواحی سفید رنگ برای نگهداری ماده غذایی در این بسته بندی مناسب می باشند. در اینجا عوامل دیگر موثر بر تعیین ضخامت بسته بندی همچون استحکام، وزن و هزینه ساخت بایستی مورد توجه قرار گیرد.

شکل (۹) منحنی (M_t/M_{inf}) را برای بنزن با تغییرات ضخامت (۰/۱-۲) میلی متر در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و در مدت صفر تا ۵ سال را نشان می دهد. ناحیه تیره رنگ بیانگر بیشترین میزان مهاجرت یعنی ۴/۷ برابر مهاجرت مجاز بعد از ۵ سال است که این مهاجرت در ضخامت ۰/۳ میلی متر صورت گرفته که بدترین ضخامت ممکن برای این نوع بسته بندی می باشد. افزایش مهاجرت در



شکل ۹- منحنی (M_t/M_{inf}) برای بنزن در ضخامت های ۰/۱-۲ میلی متر در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

- [5] Pennarun, P. Y., Dole, P., Feigenbaum, A., "Functional barriers in PET recycled bottles. Part I", Determination of diffusion coefficients in bioriented PET with and without contact with food simulants, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2845–2858, (2004).
- [6] Welle, F., "Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview", *Resources, Conservation and Recycling* 55, 865–875, (2011).
- [7] Mutsuga, M., Kawamura, Y., Sugita-Konishi, Y., Hara-Kudo, Y., Takatori, K., Tanamoto, K., "Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles", *Food Additives and Contaminants*, 23, 212–218, (2006).
- [8] Timothy, H., Begley, "Methods and approaches used by FDA to evaluate the safety of food packaging material, Food additives and contaminants", 14, 6-7 Jun/Jul 97, *Us Food and Drug Administration*, Washington DC, 20204, USA, (2009).
- [9] Franz, R., Welle, F., "Migration measurement and modeling from poly(ethylene terephthalate) (PET) into softdrinks and fruit juices in comparison with food stimulants", *Food Additives and Contaminants*, 25, 1033–1046, (2009).
- [10] Petersen, J. H., Trier X. T., Fabeck B., "Mathematical modeling of migration: a suitable tool for the enforcement authorities", *Food Additives and Contaminants*, 22, 938–944, (2005).
- [11] Reynier, A., Dole, P., Feigenbaum, A., "Migration of additives from polymers into food simulants: numerical solution of a mathematical model taking into account food and polymer interactions", *Food Additives and Contaminants*, 19, 89–102, (2002).
- [12] Franz, R., "Migration modeling from food-contact plastics into foodstuffs as new tool for consumer exposure estimation", *Food Additives and Contaminants*, 22, 920–937, (2005).
- [13] Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., "Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics", *Food Additives and Contaminants*, 22, 73–90, (2005).
- [14] Limm, W., Hollifield, H. C., "Effects of temperature and mixing on polymer adjuvant migration to corn oil and water", *Food Additives and Contaminants*, 12, 609, (1995).
- [15] Baner, A., Brandsch, J., Franz, R., Piringer, O., "The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations" *Food Additives and Contaminants*, 13, 587, (1996).
- [16] Till, D. E., Reid, R. C., Schwartz, P. S., Sidman, K. R., Valentine, J. R., Whelan, R. H., "Plasticizer migration from polyvinyl chloride film to solvents and foods, *Food and chemical toxicology*", 20, 95, (1982).
- [17] Mercer, A., Castle, L., Comyn, J., Gilbert, J., "Evaluation of a predictive mathematical model of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer migration from PVC film into foods", *Food Additives and Contaminants*, 7, 497-507, (1990).

برای مقایسه و ارزیابی نتایج ضخامت لایه بسپاری تا به حال داده‌های تجربی ارائه نشده است. لذا در این تحقیق نتایج ضخامت لایه بسپاری بر اساس مدل ارائه شده پیش بینی شده است.

۶- نتیجه گیری

در این تحقیق یک مدل مهاجرت برای بسته بندی‌های پلی اتیلن ترفتالاتی با استفاده از قانون نفوذ فیک توسعه یافت. با حل تحلیلی معادلات مدل، منحنی‌های سه بعدی برای ضرایب نفوذ بر حسب دما و جرم مولکولی مونومر ارائه گردید. نتایج نشان داد که با افزایش دما برای مواد با جرم مولکولی کمتر باعث افزایش میزان ضریب نفوذ شده و به تبع آن میزان مهاجرت بیشتر خواهد بود. بنابراین برای این نوع بسته بندی‌ها اثرات دمای محیط و همچنین مواد بکار رفته در ساخت لایه‌های بسپاری در تماس با ماده غذایی باید مورد ارزیابی قرار گیرد. منحنی‌های سه بعدی نسبت میزان مهاجرت بر میزان مهاجرت مجاز و ضخامت لایه بسپاری و مدت زمان نگهداری، نشان داد که ضخامت بسته بندی‌های بسپاری باید بر اساس نوع ماده مهاجر و دمای محیط و مدت نگهداری بهینه‌سازی گردد. مقدار ضخامتی که در آن بیشترین میزان مهاجرت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس صورت می‌گیرد، برای مواد مختلف متفاوت بوده و برای مونومر هیدرواکسی دی اتیل بنزن فنول این ضخامت برابر با ۰/۰۳ میلی‌متر، برای بنزن ۰/۳ میلی‌متر و برای استالدهید ۰/۵ میلی‌متر می‌باشد. نتیجه کلی اینکه هر چه جرم مولکولی مهاجر کمتر باشد، این ضخامت برای لایه بسته بندی باید بیشتر باشد. برای اینکه از اثرات منفی مهاجرت در بسته بندی دور بماند بایستی ضخامت بسیار مورد استفاده را بر اساس پارامترهای ذکر شده مهاجرت بهینه کنند تا کمترین مهاجرت صورت پذیرد.

مراجع

- [1] Oi-Wah, L., Siu-Kay, W., "Contamination in food from packaging material", *Journal of Chromatography A*, 882, 255–270, (2000).
- [2] Frans, L., "Packaging and Ecology", Published by Pira International, (1992).
- [3] Tehrany, E. A., Desobry, S., "Partition coefficients in food/ packaging systems: a review", *Food Additives and Contaminants*, 21, 1186–1202, (2004).
- [4] Packaging materials, "Poly ethylene terphetalate (PET) for food packaging applications, ILSI Europe Report Series", Printed in Belgium, (2000).

- [18] Lau, O. W., Wong, S. K., Mathematical model for the migration of plasticisers from food contact materials into solid food", *Analytica Chimica Acta*, 347, 249-256 (1997).
- [19] Franz, R., Huber, M., Piringer, O., "Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs", *Food Additives and Contaminants*, 14, 627-640, (1997).
- [20] Lau, O. W., Wong, S. K., "A mathematical model for the migration of naphthalene from the atmosphere into milk drink packaged in polyethylene bottles", *Packaging Technology and Science*, 8, 261-270, (1995).
- [21] Sanches, S. A., Cruz Freire, J. M., Sendon Garcia, R., Franz, R., Paseiro Losada, P., "Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate spread and margarine", *Food Research International*, 40, 679-686, (2007).
- [22] Simoneau, C., "Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive", 2002/72/EC, EUR 24514 EN, (2010).
- [23] Brandsch, J., Mercea, P., Tosa, V., Piringer, O., "Migration modeling as a tool for quality assurance of food packaging", *Food Additives and Contaminants*, 19, 29-41, (2002).
- [24] Well, F., Franz, R., "Diffusion coefficients and activation energies of diffusion of low molecular weight migrants in Poly (ethylene terphthalate) bottles", *Polymer Testing*, 31, 93-101, (2012).
- [25] Galotto, M. J., Torres, A., Guarda, A., Moraga, N., Romero, J., "Experimental and theoretical study of LDPE: Evaluation of different food simulants and temperatures", *Food Research International*, 44, 3072-3078, (2011).

Archive of SID