



DOI: 10.22034/FR.2021.41207.1755

بهینه‌سازی تولید بیوکامپوزیت نشاسته ترموپلاستیک با پرکننده سلولز

مصطفی شاه ملکی^۱، فرانک بیگ محمدی^{۲*} و فرناز موحدی^۳

تاریخ دریافت: ۹۹/۵/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۹/۹/۲۲

^۱ دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، گروه علوم و صنایع غذایی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

^۲ استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

^۳ استادیار گروه پژوهشی سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد کرج

*مسئول مکاتبه: Email: faranakbm@yahoo.com

چکیده

زمینه مطالعاتی: مشکل عمده دانشگاه و صنعت آلودگی پلاستیک‌ها به‌ویژه با کاربرد بسته‌بندی ست. بیوکامپوزیت زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته به دلیل قیمت پایین، فراوانی و زیست‌تخریب‌پذیری جایگزین مناسبی برای نشاسته است. **هدف:** در این پژوهش با استفاده از نشاسته ذرت و تقویت‌کننده طبیعی سلولز از ۰ تا ۲۰٪ و نسبت‌های مختلف نرم‌کننده گلیسرول/سوربیتول از ۱۰ تا ۲۰٪ به روش اختلاط مذاب با اکسترودر دو ماریپیچ ورق‌های مختلف نشاسته تولید گردید. **روش کار:** در این مطالعه تأثیر سلولز به‌عنوان یک عامل تقویت‌کننده و نسبت‌های متفاوت گلیسرول/سوربیتول به‌عنوان نرم‌کننده برای بهبود خواص در بیوکامپوزیت نشاسته مورد بررسی قرار گرفت. نقطه بهینه بیوکامپوزیت نشاسته توسط نرم‌افزار دیزاین اکسپرت به دست آمد و آزمون‌های ساختاری XRD، TGA بر روی نمونه بهینه انجام شد. **نتایج:** نقطه بهینه تیمار با ۵٪ سلولز و ۱۷/۵٪ از هرکدام از نرم‌کننده‌ها بود که نفوذپذیری به بخار آب معادل $10^{-10} \times 7/81 \text{ m}^{-1} \text{ gs}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ، استحکام کششی ۰/۸۵ مگاپاسکال، مدول یانگ ۳۷۷/۵۶ مگاپاسکال و افزایش طول تا نقطه شکست ۷/۰۸٪ داشت. دمای انتقال شیشه‌ای بیوکامپوزیت نشاسته بهینه به حدود ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. اگرچه XRD بیوکامپوزیت بهینه پیک‌های تیزی مبنی بر وجود کریستال‌هایی را نشان داد، ولی نتایج وزن‌سنجی حرارتی نشان داد که بیوکامپوزیت بهینه در حدود ۳۰۰ تجزیه می‌شود با توجه به دمای تجزیه نشاسته طبیعی که ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد است، مقاومت حرارتی آن را می‌توان به وجود سلولز در ساختارش نسبت داد. **نتیجه‌گیری نهایی:** نتیجه‌گیری می‌شود که تیمار با ۵٪ سلولز و ۱۷/۵٪ گلیسرول و ۱۷/۵٪ سوربیتول (تیمار شماره ۱۱) به‌عنوان یک نقطه بهینه این مدل در نظر گرفته می‌شود. با در نظرگیری نقطه بهینه در این تحقیق، به نظر می‌رسد که سلولز، گلیسرول و سوربیتول اثرات مثبتی بروی صفات بیوکامپوزیت نشاسته دارند. نتایج حاصل از این پژوهش می‌تواند دریچه جدیدی به سوی استفاده از بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر در صنایع غذایی جهت بهبود کیفیت و ایمنی مواد غذایی و کاهش زباله‌های حاصل از غذا بگشاید.

واژگان کلیدی: بیوکامپوزیت نشاسته، بهینه‌سازی، مدول یانگ، سلولز، نرم‌کننده

مقدمه

کیفیت غذا می‌شوند (حسن و همکاران ۲۰۱۸). تحقیقات متعددی بر روی نشاسته به‌منظور تولید فیلم/ ورقه از منابع مختلف و یافتن شرایط بهینه برای تولید فیلم/ ورقه به روش‌های متفاوت صورت گرفته است (چیومارلی و همکاران ۲۰۱۴، قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۰، قاسملو و همکاران ۲۰۱۱، ژانیک و همکاران ۲۰۱۸، کچ و همکاران ۲۰۱۰، آولا و همکاران ۲۰۰۵). برای این‌که نشاسته با پلیمرهای سنتزی موجود قابل رقابت باشد، باید همانند آن‌ها با خطوط تولید رایج قابل فرآیند باشد و همچنین خواص مکانیکی و بازدارندگی محصول نهایی شبیه محصولات ساخته شده از پلیمرهای نفتی موجود باشد ولی به دلیل آبدوستی زیاد نشاسته، آمیلوپکتین شاخه‌ای، بلورینگی مجدد، نشاسته نمی‌تواند چنین خواصی را از خود نشان دهد بنابراین به‌عنوان بیوکامپوزیت و در ترکیب با سایر ترکیبات از آن به‌عنوان فیلم استفاده می‌شود (اولا و همکاران ۲۰۰۰). همچنین فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی نیاز به کشش و انعطاف‌پذیری مناسب و شکنندگی پائین برای جلوگیری از ترک خوردن در طول حمل‌ونقل و ذخیره‌سازی هستند بنابراین، در بیوکامپوزیت‌ها، علاوه بر پلیمر، نرم‌کننده‌ها و حلال‌ها نیز به کار می‌روند (احمد و همکاران ۲۰۱۲).

از دیگر مسائل مربوط به بیوکامپوزیت نشاسته روش تولید بیوکامپوزیت نشاسته است. سه روش برای تولید بیوکامپوزیت نشاسته/ورقه نشاسته عبارت‌اند از: ۱- روش قالب‌گیری ۲- روش قالب فشرده ۳- روش دمش بیوکامپوزیت نشاسته (احمد و همکاران، ۲۰۱۲). از میان این سه روش، روش دمش بیوکامپوزیت نشاسته که توسط اکستروژن تولید می‌شود منجر به تولید بیوکامپوزیت نشاسته با استحکام مکانیکی بالا می‌شود و در اکثر تحقیقات از این روش استفاده شده است. روش اکستروژن معمولاً از روش قالب‌گیری سریع‌تر بوده و انرژی کمتری برای حذف آب نیاز دارد. علاوه بر روش قالب‌گیری نشاسته پری‌ژلاتینه می‌شود

فیلم یا پوشش به‌عنوان لایه‌ای یکپارچه و نازک از ترکیبات پلیمری مختلف، بر روی مواد غذایی قرار داده می‌شود. امروزه آلودگی‌های ناشی از پلیمرهای سنتزی، توجه همگان را به استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر معطوف کرده است و در طی دو دهه اخیر مطالعه بر روی مواد زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها گسترش وسیعی یافته است. این ماکرو مولکول‌ها به‌طور بالقوه می‌توانند جایگزینی مناسب برای پلیمرهای سنتزی حاصل از مشتقات نفتی به شمار روند (بالدوین و همکاران ۲۰۱۱). فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی در مقایسه با پلیمرهای سنتی دارای مزایای منحصر به فردی می‌باشند. زیست‌تخریب‌پذیری، بازدارندگی خوب از تبادل گازهای تنفسی، بازدارندگی از انتقال و تبادل ترکیبات بودار و طعم دار، افزایش ماندگاری، حفاظت محصول در مقابل صدمات مکانیکی و همچنین امکان حامل بودن برای افزودنی‌ها و ترکیبات مختلف مانند مواد ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها از جمله مهم‌ترین مزایای فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی می‌باشند (بورتوم ۲۰۰۸). خواص کاربردی فیلم‌ها به میزان زیادی متأثر از عللی مانند فرمولاسیون، تکنولوژی تهیه فیلم، ویژگی‌های حلال و افزودنی‌ها (وو و همکاران ۲۰۰۲). استفاده از منابع ارزان‌قیمت، تجدید پذیر و تخریب‌پذیر که مانع از آلودگی محیط‌زیست شده برای بسته‌بندی مواد غذایی از اهمیت بسزایی برخوردار است. در بحث کامپوزیت‌های دوستدار محیط‌زیست، الیاف طبیعی به دلیل هزینه کم، دانسیته پایین، تجدیدپذیری و زیست‌تخریب‌پذیری معمولاً به‌عنوان کاندیدایی ایده آل به شمار می‌روند. نشاسته به دلیل فراوانی، ارزان‌قیمت بودن، عدم سمیت، تجزیه‌پذیری و کمپوست‌پذیری و دسترسی راحت مورد توجه محققین قرار گرفته است. فیلم‌های نشاسته‌ای علاوه بر اینکه تجزیه‌پذیرند و محیط‌زیست را آلوده نمی‌کنند، بلکه با تبدیل شدن به بیومس باعث حاصلخیزی خاک و افزایش

به‌طور یکنواخت انجام شد. بیوکامپوزیت نشاسته یا ورق تولیدشده به مدت یک هفته در رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرند و سپس آزمایشات لازم روی آن‌ها انجام شد. در مرحله بعد از دستگاه قالب تحت فشار استفاده شد تا ورق نشاسته با ضخامت ۱ mm تولید شد. ورق‌ها در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۲۵ مگاپاسکال طی ۲ دقیقه تولید شدند. توسط جریان آب سرد که در اطراف قالب جریان دارد دما به ۵۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و فشار حذف شد. سپس هر ورق به‌طور جدا در شرایط RH ۵۸٪ و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد واجد شرایط شده و وارد مرحله آزمایش شدند (قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۱).

ضخامت فیلم

ضخامت فیلم با ریزسنج مدل اینسایز^۱ W-3275-A (USA) با قدرت تفکیک ۰/۰۱ میلی‌متر به‌طور تصادفی در ۵ موقعیت تعیین و میانگین آن‌ها برای محاسبات استفاده شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی

به‌منظور بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های نانو کامپوزیتی ویژگی‌های مکانیکی شامل تنش کششی، کشیدگی در نقطه شکست^۲ (کرنش)، مدول یانگ^۳ محاسبه شدند. ویژگی‌های مکانیکی در هر پارگی مشخص شدند. تنش و کرنش پاره‌کنندگی (ϵ , σ) برای هر نمونه محاسبه شد. نوارهای فیلم به طول ۱۰۰ میلی‌متر و عرض ۲۰ میلی‌متر بریده شد و به مدت ۴۸ ساعت در دما ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۳٪ تنظیم شد. آنالیز بافت انجام شده توسط دستگاه بافت سنج مدل plus TA.XT ساخته شده شرکت استیل میکروسیستم انگلستان و با نرم‌افزار تکسچر اکسپوننت^۴ ۳۲، به‌منظور اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم به کارگرفته شد. جداسازی سرعت اولیه و

درحالی‌که در روش اکستروژن ژلاتینه شدن کامل صورت می‌گیرد؛ بنابراین اکستروژن برای تولید بیوکامپوزیت نشاسته یک روش صنعتی است.

هدف از این تحقیق نیز دست یافتن به ترکیب مناسبی از نشاسته با سلولز (طبیعی و تخریب‌پذیر) است که نشاسته را به پلیمرهای سنتزی با نفوذپذیری پایین به آب و استحکام مکانیکی بالا شبیه می‌سازد و می‌تواند جایگزین خوبی برای آن‌ها باشد. بعلاوه از افزودنی‌های غذایی مانند اسیدسیتریک و اسیداستئاریک به‌منظور سهولت فرایند و بهبود خصوصیات فیلم نیز در مقدار ثابت استفاده می‌شود.

مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش نشاسته ذرت از شرکت گلوکزان قزوین، سلولز میکروکریستالین (آویسل) (Punchem ID) از شرکت چنگدو (چین) و گلیسرول، اسیدسیتریک و اسیداستئاریک از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. سایر مواد مورد استفاده از درجه آزمایشگاهی تهیه شدند.

روش تولید بیوکامپوزیت نشاسته به طریق

اکستروژن یا اختلاط مذاب

ابتدا سوسپانسیونی از سلولز و مقدار مشخصی آب هموزنیزه شد و تحت امواج فراصوت قرار گیرد تا بتواند در بستر نشاسته به‌خوبی پخش شود. مواد اولیه تولید بیوکامپوزیت نشاسته که شامل نشاسته ذرت (به‌عنوان بستر)، گلیسرول و سوربیتول (به‌عنوان نرم‌کننده و هرکدام از ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی نشاسته)، مقادیر مختلف فیبر سلولز (از ۰ تا ۲۰ درصد وزنی نشاسته)، اسیدسیتریک ۱ درصد وزنی نشاسته برای بهبود بیوکامپوزیت نشاسته و اسیداستئاریک به‌عنوان کمک فرآیند (برای جلوگیری از چسبیدگی نشاسته به تجهیزات و ۱ درصد وزنی نشاسته) و آب به‌طور فیزیکی مخلوط شدند (رضایی و همکاران، ۱۴۰۰). مخلوط کردن اصلی در دستگاه اکسترودر دو مارپیچ

¹ In size

² Elongation at break

³ Yang's Modulus

⁴ Texture Exponent

میلی آمپر مورد قرار گرفت (ویلم و همکاران ۲۰۰۳).

آنالیز توزین حرارتی یا TGA

دستگاه وزن‌سنج حرارتی مورد استفاده توسط دستگاه وزن‌سنج حرارتی SDT Q600 V20.9 Build 20, USA تحت اتمسفر نیتروژن و حرارت دهی با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. وزن نمونه $5/2$ میلی‌گرم درجه حرارت از دمای اتاق تا 600 درجه سانتی‌گراد بالا رفت (گارسیا و همکاران ۲۰۱۱).

تجزیه و تحلیل آماری

برنامه آماری برای انتخاب نوع و تعداد تیمارها و بهینه‌سازی بیوکامپوزیت نشاسته‌های تشکیل شده Mixture Design در نرم‌افزار Design Expert (DX11) با آزمون با D-Optimal با ۱۶ تیمار است که در جدول ۱ اطلاعات کامل نشان داده شده است. ابتدا از طریق جدول ANOVA اثرات معنی‌دار فاکتورهای مستقل تعیین شده و مدل پیش‌بینی می‌شود. سپس بهینه‌سازی صورت گرفت و بهترین بیوکامپوزیت نشاسته پیشنهاد شد.

نتایج و بحث

خواص مکانیکی

پس از تهیه کامپوزیت نشاسته حاوی مقادیر مختلف سلولز، گلیسرول و سوربیتول آزمون‌های خواص مکانیکی (استحکام کشش نهایی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول یانگ) و نفوذپذیری به بخار آب بر روی نمونه‌ها انجام شد تا پاسخ‌ها توسط آنالیز آماری تجزیه و تحلیل شوند. در این قسمت نتایج به دست آمده از این آزمون‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت و بهترین تیمار گزارش می‌شود. سپس آزمایشات ساختاری بر روی تیمار بهینه انجام گردید. خلاصه پاسخ‌های به دست آمده در جدول ۲ آمده است.

سرعت برش به ترتیب 50 و 30 میلی‌متر بر دقیقه بود. کشیدگی و قدرت کشش در نقطه پاره شدن از تغییر شکل و نیروی داده ثبت شده توسط نرم‌افزار محاسبه شد. ۸ تکرار هر نمونه مورد ارزیابی قرار گرفت (ASTM D822-91, 2010).

تعیین نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

از روش اصلاح شده فنجان وزنی به روش استاندارد ملی آمریکا ASTM E96-05 برای تعیین میزان نفوذپذیری در فیلم‌ها استفاده شده است (ASTM 2005). در این آزمون فنجان‌ها با آب پر شدند و هوا حدود $1/5$ سانتی‌متر بین سطح فیلم و آب بود. فیلم‌ها به اندازه دهانه فنجان بریده شدند و به کمک خمیربازی بر روی فنجان نگه‌داشته شدند. در ابتدا وزن اولیه کاپ‌ها با ترازو با دقت $0/001$ اندازه‌گیری شد و سپس درون دسیکاتور که با سیلیکاژل (خشک‌کن) برای تولید رطوبت نسبی صفر درصد پر شده بود قرار گرفتند. پس از آن هر ۲ ساعت یکبار نمونه‌ها توزین شد که تا ۷ نقطه این روند ادامه داشت. سپس از نمودار وزن به دست آمده در مقابل زمان برای تعیین سرعت گذر بخار آب استفاده شد. شیب قسمت خطی این نمودار نشان‌دهنده مقدار پایدار از نفوذ بخار آب در میان فیلم سرعت گذر بخار آب بر اساس گرم بر مترمربع در هر روز بیان شد. رگرسیون دامنه ضرایب $0/99\%$ یا بالاتر به دست آمد. تراوانی بخار آب فیلم توسط ضرب کردن سرعت گذر بخار آب در ضخامت متوسط فیلم و تقسیم آن بر فشار بخار آب در سطح فیلم محاسبه می‌شود (مالی و همکاران ۲۰۰۵).

پراش اشعه ایکس یا XRD

دستگاه XRD مورد استفاده در این تحقیق XRD Philips PW 1730 کشور هلند بود. دستگاه با لامپ Cu LFF با $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$ زاویه 2θ از 10 تا 80 با گام $0/05$ درجه و سرعت 1 درجه در دقیقه تنظیم شد. مولد پرتو ایکس با ولتاژ 40 کیلوولت و جریان 30

جدول ۲- داده‌های به دست آمده از آنالیز مکانیکی بیوکامپوزیت نشاسته در این پژوهش

Table 2- Data obtained from mechanical analysis of starch biocomposite in this study

Independent variables				Dependent variables (Answers)			
Test	Cellulose (A) (%)	Glycerol (B) (%)	Sorbitol (C) (%)	UTS Mpa	E Mpa	ϵ_r (%)	WVP $gs^{-1}m^{-1}Pa^{-1}$
1	10	15	15	0.8	283.34	6.27	3.67×10^{10}
2	10	20	10	0.53	354.21	4.92	1.29×10^9
3	15	10	15	1.77	159.24	4.46	9.54×10^{10}
4	10	10	20	0.76	913.56	1.01	1.36×10^9
5	10	20	10	0.53	354.56	4.92	1.29×10^9
6	0	20	20	0.95	285.75	6.17	1.71×10^9
7	15	15	10	1.08	540.9	7.13	1.76×10^9
8	5	20	15	0.97	324.65	5.91	6.33×10^{10}
9	10	20	10	0.53	354.21	4.92	1.29×10^9
10	0	20	20	0.95	285.75	6.17	1.71×10^9
11	5	17.5	1.5	0.97	240.28	10.24	9.64×10^{10}
12	20	10	10	1.28	870.8	7.18	8.42×10^{10}
13	15	12.5	12.5	1.52	372.82	3.63	8.22×10^{10}
14	20	10	10	1.28	870.8	7.18	8.42×10^{10}
15	5	15	20	0.51	854.86	4.67	1.22×10^9
16	10	10	20	0.76	913.56	1.01	1.36×10^9

TS: Tensile Strength E: Elasticity Modulus EL: Elongation at Break WVP: Water Vapor Permeability

استحکام کششی

مقایسه بین استحکام کششی تیمارهای بیوکامپوزیت نشاسته با درصدهای متفاوت بدین صورت بیان می‌شود: پایین‌ترین میزان استحکام کششی ۰/۵۱ مگاپاسکال در ۵٪ سلولز، ۱۵٪ گلیسرول و ۲۰٪ سوربیتول بود (تیمار شماره ۱۵) و بالاترین سطح ۱/۷۷ مگاپاسکال با ۱۵٪ سلولز، ۱۰٪ گلیسرول و ۱۵٪ سوربیتول بود (تیمار شماره ۳). با توجه به نتایج، با افزودن سلولز استحکام کششی افزایش می‌یابد. به منظور بررسی دقیق‌تر هر یک از فاکتورهای متغیر بر روی استحکام کششی بایستی جدول ANOVA و اثرات معنی‌داری هر یک از فاکتورها مورد بررسی قرار گرفت. میزان ارزش p مدل پیشنهادی معادل ۰/۰۰۰۱ به دست آمد، بنابراین، مدل معنی‌دار است. همچنین عدم برآزش معنی‌دار نبود؛ و با توجه به مقادیر p تیمارها، میزان غلظت سلولز، غلظت سوربیتول، اثر متقابل سلولز-سوربیتول، اثر متقابل گلیسرول-سوربیتول و سلولز-

گلیسرول-سوربیتول معنی‌دار بود. ضرایب رگرسیون چندگانه از طریق روش حداقل مربعات به منظور پیش-بینی مدل چندجمله‌ای درجه سوم برای متغیر پاسخ ایجاد شد و با توجه به معنی‌داری ضرایب، مدل پیشنهادی زیر ارائه گردید:

$$TS = -0.246 \times \text{سلولز} - 0.263 \times \text{گلیسرول} - 0.47 \times \text{سوربیتول} + 0.023 \times \text{سلولز} \times \text{گلیسرول} + 0.039 \times \text{سلولز} \times \text{سوربیتول} - 2.074 \times 10^{-3} \times \text{سلولز} \times \text{گلیسرول} \times \text{سوربیتول}$$

[معادله ۱]

مکانیکی یک پلیمر یا بیوپلیمر، هم توسط اتصال‌دهنده‌های عرضی و هم توسط نرم‌کننده‌ها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. معمولاً اتصال‌دهنده‌های عرضی و نرم‌کننده‌ها اثر متضاد بر روی خواص مکانیکی بیوکامپوزیت نشاسته‌ها دارند. به‌طور کلی با افزایش میزان اتصال‌دهنده‌های عرضی استحکام کششی افزایش و کرنش تا نقطه شکست کاهش می‌یابد درحالی‌که نرم‌کننده‌ها اثری کاملاً برعکس دارند. استحکام کششی به‌عنوان حداکثر استحکام کششی که یک بیوکامپوزیت نشاسته می‌تواند حفظ کند تعریف می‌شود. استحکام یک پلیمر، توسط ترکیبات نرم‌کننده هم تحت تأثیر قرار می‌گیرد به‌طوری‌که با افزایش میزان نرم‌کننده استحکام کششی کاهش می‌یابد (پارا و همکاران ۲۰۰۴). بر اساس مطالعات پیشین، گلیسرول و سلولز به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مکانیکی مطلوب مانند استحکام کششی نهایی بالا، می‌تواند ویژگی‌های مکانیکی بیوکامپوزیت نشاسته مرکب را بهبود بخشد. این امر همچنین مربوط به اختلاط و برهمکنش مناسب نشاسته و گلیسرول به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل می‌باشد. هنگام ژلاتینه شدن نشاسته، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های نشاسته از هم جدا شده و پیوندهای هیدروژنی جدید بین مولکول‌های نشاسته و گلیسرول تشکیل می‌شود (رودریگز و همکاران، ۲۰۰۶). نتایج مشابهی در این مورد توسط مالی و همکاران (۲۰۰۵) گزارش شده است (مالی و همکاران ۲۰۰۵). شکل ۱ نمودار سه‌بعدی جهت نشان دادن تأثیر متقابل و هم‌زمان سلولز، گلیسرول و سوربیتول بر استحکام کششی نشان می‌دهد. بیشترین استحکام کششی در تأثیر متقابل دوتایی فاکتورهای متغیر دیده می‌شود.

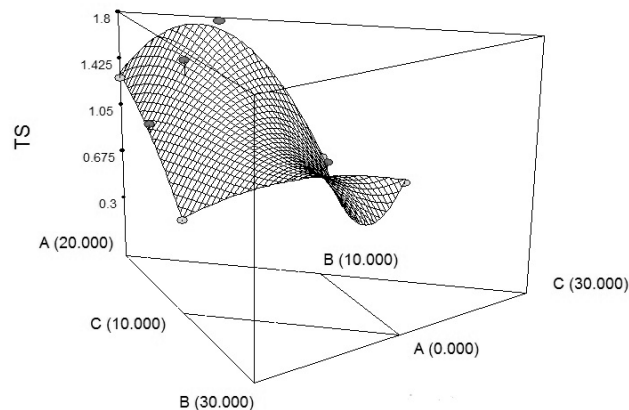
جدول ۱- ترکیب تیمارهای بیوکامپوزیت بر پایه نشاسته

با سلولز

Table 1- Composition of starch-based biocomposite treatments with cellulose

Run	Component 1 A:Cellulose (%)	Component 2 B:Glycerol (%)	Component 3 C:Sorbitol (%)
1	10	15	15
2	10	20	10
3	15	10	15
4	10	10	20
5	10	20	10
6	0	20	20
7	15	15	10
8	5	20	15
9	10	20	10
10	0	20	20
11	5	17.5	17.5
12	20	10	10
13	10	15	15
14	20	10	10

همان‌طور که مشاهده می‌شود همه فاکتورهای متغیر بر روی استحکام کششی بیوکامپوزیت نشاسته تأثیر معنی‌دار داشته است. ضریب منفی نشان‌دهنده تأثیر کاهش و ضریب مثبت نشان‌دهنده اثر افزایشی آن فاکتور بر استحکام کششی است؛ بنابراین اثرات متقابل سلولز- گلیسرول، سلولز- سوربیتول و گلیسرول سوربیتول اثر افزایشی بر استحکام کششی داشته است. اگرچه تأثیر متقابل سلولز- سوربیتول بیشترین اثر افزایشی را داشته و نشان می‌دهد که کاربرد سوربیتول به همراه سلولز نقش مهمی در خواص مکانیکی بیوکامپوزیت نشاسته دارد. ویژگی‌های



شکل ۱- نمودار سه بعدی فاکتورهای متغیر بر استحکام کششی بیوکامپوزیت نشاسته

Figure 1 - Three- dimensional diagram of the factors affecting the tensile strength of biocomposite

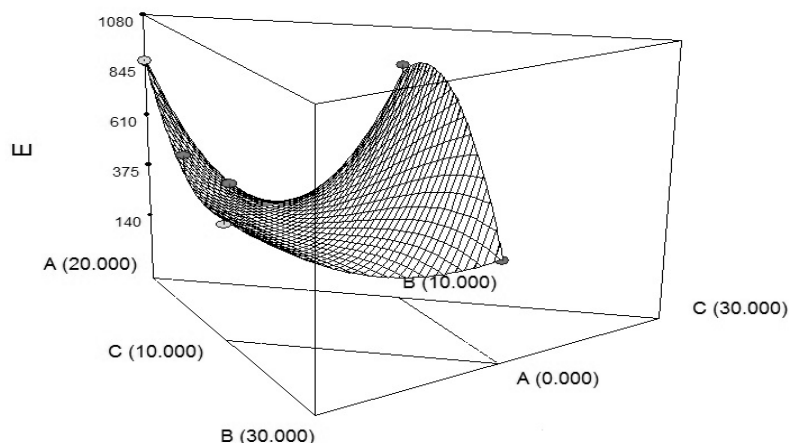
سوربیتول تأثیر معنی‌داری بر روی مدول یانگ بیوکامپوزیت نشاسته داشته‌اند. مشاهده می‌شود اثرات سلولز، گلیسرول و سوربیتول به‌تنهایی و اثرات متقابل هر سه این فاکتورها افزایشی می‌باشد، درحالی‌که اثر متقابل هر یک یک از این فاکتورها با دیگری اثر کاهشی است. ملاحظه می‌شود که با افزایش گلیسرول، افزایش سوربیتول و کاهش سلولز مدول یانگ افزایش می‌یابد. ویژگی‌های مکانیکی به توزیع و پراکنش پرکننده‌ها در بستر نشاسته وابسته هستند. این احتمالاً می‌تواند توسط اثرات تقویت‌کننده از اثر پراکنش یکنواخت پرکننده با عملکرد بالا در ماتریکس و برهمکنش‌های قدرتمند پیوند هیدروژنی بین آن‌ها توضیح داده شود و توزیع ضعیف و مورفولوژی ناهمگون در بسیاری از بیوکامپوزیت‌های نشاسته سبب کاهشی در ویژگی‌های مکانیکی شده است. مدول الاستیسیته یا همان مدول یانگ برابر است با نسبت تنش بر کرنش ایجادشده به واسطه‌ی تنش وارده بر جسم در حالتی که جسم در ناحیه الاستیک قرار گرفته باشد. مدول یانگ نشان‌دهنده سختی بیوکامپوزیت نشاسته است. با افزایش میزان نرم‌کننده‌های سختی بیوکامپوزیت نشاسته کاهش یافت.

مدول یانگ

روندهای متفاوتی برای مدول یانگ مشاهده شدند. مدول یانگ به‌طور معنی‌داری از ۱۵۹ به ۹۱۵ مگاپاسکال برای بیوکامپوزیت‌های متفاوت نشاسته افزایش یافت. بهترین نتایج برای مدول یانگ، با ۱۰٪ سلولز، ۱۰٪ گلیسرول و ۲۰٪ سوربیتول به دست آمد. این نتایج همخوانی خوبی با دیگر تحقیقات بروی همین زمینه دارند و سازگاری ساختاری و شیمیایی بین زنجیره‌های سلولز و نشاسته را منعکس می‌کنند. ضرایب رگرسیون چندگانه به‌منظور پیش‌بینی مدل چندجمله‌ای درجه سوم برای متغیر پاسخ ایجاد شد و با توجه به معنی‌داری ضرایب، مدل پیشنهادی زیر ارائه گردید:

$$E = +378/96 \times \text{سلولز} + 221/89 \times \text{گلیسرول} + 453/32 \times \text{سوربیتول} - 25/61 \times \text{سلولز} \times \text{گلیسرول} - 33/05 \times \text{سوربیتول} \times \text{گلیسرول} + 1/87 \times \text{سلولز} \times \text{سوربیتول} \times \text{گلیسرول} \quad [2 \text{ معادله}]$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود در سطح اطمینان ۹۵٪ غلظت سلولز، غلظت سوربیتول، اثر متقابل سلولز-سوربیتول، اثر متقابل گلیسرول-سوربیتول، اثر متقابل سلولز-گلیسرول و اثرات متقابل سلولز-گلیسرول-



شکل ۲- نمودار سه بعدی غلظت تیمارها بر مدول یانگ بیوکامپوزیت نشاسته

Figure 2- Three-dimensional diagram of the concentration of treatments on the elastic modulus of starch biocomposite

افزایش طول تا نقطه شکست

افزایش طول تا نقطه شکست از ۱/۰۱ تا ۱۰/۲۴ متغیر است که می‌تواند به درصد افزایش در طول به دست آمده توسط یک ماده قبل از شکستگی ارتباط داشته باشد. معمولاً ۱٪ بالاتر بیانگر کیفیت بهتر مواد، وقتی که با استحکام کششی ترکیب شود را بیان می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که برخلاف سلولز که اثر مثبتی بر روی این فاکتورها دارد، گلیسرول و سوربیتول سبب کاهش در طول شدن در نقطه شکستگی می‌شوند. بعلاوه، برهمکنش هر دو فاکتور بهبود طول شدگی، به ویژه برهمکنش دو عامل نرم‌کننده را نشان می‌دهد. ضرایب رگرسیون چندگانه به منظور پیش‌بینی مدل چندجمله‌ای درجه سوم برای متغیر پاسخ ایجاد شد و با توجه به معنی‌داری ضرایب، مدل پیشنهادی زیر ارائه گردید:

$$EL = +0.068 \times \text{سلولز} - 1.054 \times \text{گلیسرول} + 0.035 \times \text{سوربیتول} + 0.063 \times \text{سلولز} \times \text{گلیسرول} + 0.1754 \times \text{سلولز} \times \text{سوربیتول} \quad [3 \text{ معادله}]$$

از دیاد طول تا نقطه شکست به عنوان حداکثر تغییر در طول آزمون قبل از شکستن تعریف می‌شود. نتایج به دست آمده مطابق با نتایج لائوهاکونجیت و همکاران (۲۰۰۴) بود که به بررسی اثر پلاستی‌سایزرها بر

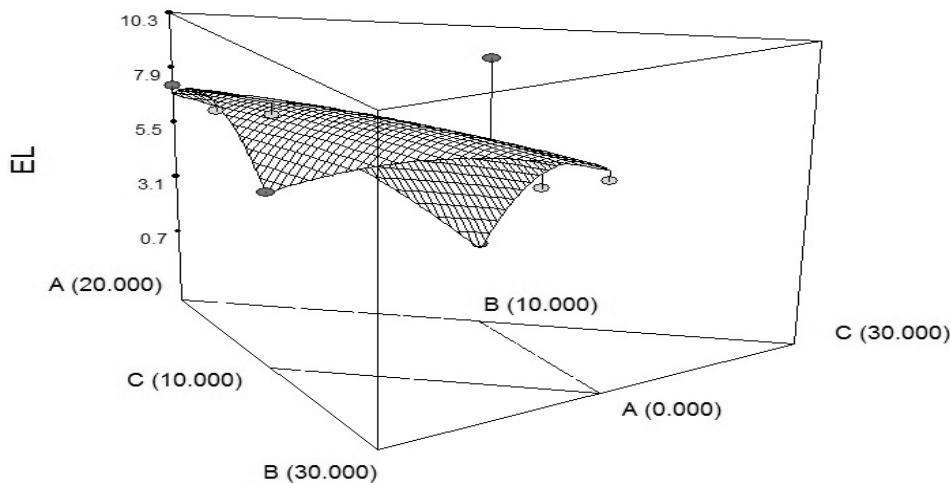
بیوکامپوزیت نشاسته برنج پرداختند و مشاهده کردند که در غلظت‌های کم پلاستی‌سایزرها، بیوکامپوزیت نشاسته به شدت شکننده شده بود (لائوهاکونجیت و همکاران ۲۰۰۴). این محققین گزارش دادند که گلیسرول و سوربیتول منجر به افزایش طول در بیوکامپوزیت نشاسته شدند اما گلیسرول در محدوده ۳۰-۲۰٪ تأثیرگذار بود اما در غلظت ۳۵٪ اثر معکوس بر افزایش طول به جا گذاشت. بیوکامپوزیت نشاسته با ۴۵ و ۴۰٪ سوربیتول، از دیاد طولی را بین ۲۳.۷ و ۲۲.۴٪ به ترتیب نشان داد. بر اساس نتایج این محققین درصد بالای از دیاد طول بیوکامپوزیت نشاسته با نرم‌کننده سوربیتول، می‌توان به ماهیت مولکولی سوربیتول نسبت داد که نسبتاً کوچک و هیدروفیلی است و با تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل که باعث ایجاد پیوند هیدروژنی می‌شوند، اگرچه شبکه بیوکامپوزیت نشاسته‌های با نرم‌کننده سوربیتول جدا شده بود، می‌توانست رطوبت را حفظ انعطاف‌پذیری بیوکامپوزیت نشاسته‌ها را حفظ کند. به طور کلی، با نرم شدن ساختار بیوکامپوزیت نشاسته، استحکام کششی کاهش و از دیاد طول افزایش می‌یابد. افزایش طول زیاد نشان می‌دهد که بیوکامپوزیت نشاسته انعطاف‌پذیری بیشتری دارد زمانی که در معرض تنش یا استرس مکانیکی است. این بدان معنی است که در هنگام

سوربیتول اثرات مثبتی بر روی افزایش WVP دارد که توسط شکل ۴ نیز تأیید می‌شود. برهمکنش‌های هر دو فاکتور یک اثر افزایش‌یابنده بر روی WVP دارد درحالی‌که ترکیبی از تمامی فاکتورها سبب کاهش در WVP بیوکامپوزیت نشاسته می‌شود. ضرایب رگرسیون چندگانه از طریق روش حداقل مربعات به‌منظور پیش‌بینی مدل چندجمله‌ای درجه سوم برای متغیر پاسخ ایجاد شد و با توجه به معنی‌داری ضرایب، مدل پیشنهادی زیر طی معادله ۴-۴ ارائه گردید:

فرآوری مواد غذایی بیوکامپوزیت نشاسته ممکن است در مقابل آسیب مکانیکی مقاومت کند.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

پایین‌ترین WVP مربوط به ۱۰٪ سلولز و ۱۵٪ گلیسرول و ۱۵٪ سوربیتول (تیمار شماره ۱) برابر با $3.67E-010 \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ درحالی‌که بالاترین WVP به کامپوزیتی با ۱۵٪ سلولز، ۱۵٪ گلیسرول و ۱۰٪ سوربیتول $1.76E-009 \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (تیمار شماره ۷) به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که سلولز و گلیسرول اثرات منفی بر روی WVP دارند اما



شکل ۳- نمودار سه‌بعدی غلظت تیمارها برافزایش طول تا نقطه شکست بیوکامپوزیت نشاسته

Figure 3 - 3D diagram of the concentration of treatments by increasing the length to starch biocomposite breakpoint

گلیسرول بیشتر است که این اثر ممکن است به قطبیت بیشتر سوربیتول و توانایی آن در حفظ رطوبت و کاهش سرعت تبخیر بخار نسبت به بیوکامپوزیت نشاسته‌های گلیسرولی مرتبط باشد. گلیسرول یک مولکول هیدروفیلی نسبتاً کوچک است و می‌تواند بین مولکول‌های نشاسته‌ای به‌منظور ایجاد پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل آمیلوز و آمیلوپکتین در نشاسته ایجاد شود. بیوکامپوزیت نشاسته مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی، اغلب نیازمند جلوگیری یا حداقل کاهش انتقال رطوبت بین غذا و باید تا حد امکان در اتمسفر اطراف

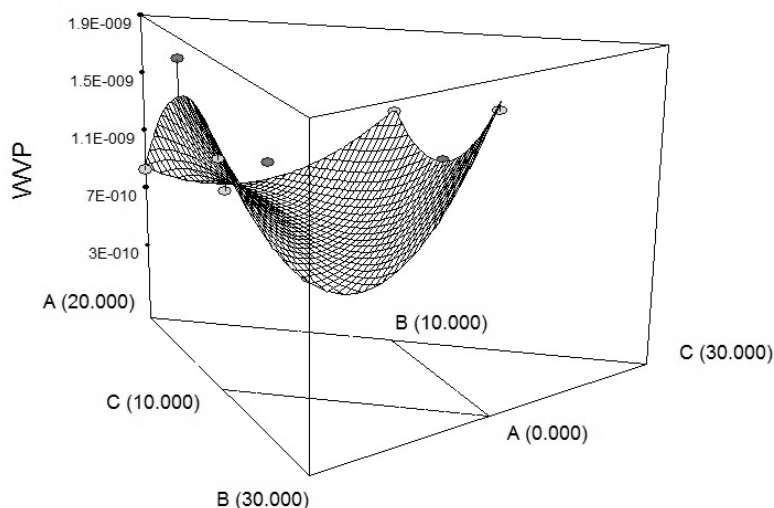
$$WVP = -3/37 \times 10^{-10} \times \text{سلولز} - 1/43 \times 10^{-10} \times \text{گلیسرول} + 1/38 \times 10^{-10} \times \text{سوربیتول} + 4/73 \times 10^{-11-10} \times \text{سلولز} \times \text{گلیسرول} + 1/94 \times 10^{-11} \times \text{سلولز} \times \text{سوربیتول} - 4/63 \times 10^{-12} \times \text{گلیسرول} \times \text{سوربیتول} + 3/07 \times 10 \times \text{سلولز} \times \text{گلیسرول} \times \text{سوربیتول}$$

معادله ۴]]

تأثیر غلظت تیمارها بر نفوذپذیری به بخار آب در شکل ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که با افزایش میزان سوربیتول و کاهش سلولز و گلیسرول، نفوذپذیری نسبت به بخار بیشتر می‌شود. تأثیر سوربیتول نسبت به

آن‌ها، فرآیند و نحوه تولید پلیمر، نوع و مقدار افزودنی‌ها به پلیمر، وجود منافذ و ترک‌خوردگی، انحنا پلیمر و در نهایت ساختار پلیمر دارد. قنبرزاده و همکاران (۲۰۱۱) فیلم نشاسته نرت با پرکننده کربوکسی متیل سلولز به روش قالب‌گیری تولید کردند و توانستند WVP را از $10^{-7} \times 2/66$ برای فیلم کنترل به $10^{-7} \times 2/35$ برای فیلم پرشده با ۱۵۵ کربوکسی متیل سلولز برسانند. درحالی‌که WVP برای بیوکامپوزیت نشاسته به‌دست‌آمده در تحقیق ما خیلی کمتر بود.

هستند، بنابراین WVP آن‌ها کاهش یابد. نفوذپذیری به بخار آب بیوکامپوزیت نشاسته اثر زیادی بر روی عمر ماندگاری مواد غذایی دارد که مقیاسی برای اندازه‌گیری انتقال رطوبت از طریق مواد است. توانایی کنترل از دست‌دادن مولکول آب از محصول برای بیوکامپوزیت نشاسته، یک ویژگی مهم است که بر کیفیت محصول نهایی مؤثر است. درجایی که هدف بسته‌بندی مواد غذایی مدنظر باشد باید انتقال رطوبت بین مواد غذایی و محیط خارج بسته‌بندی را به حداقل برسانیم. خاصیت نفوذپذیری پلیمرها، ارتباط مستقیمی با خاصیت هیدروفیل یا هیدروفوب بودن ترکیبات تشکیل‌دهنده



شکل ۴- نمودار کانتور غلظت تیمارها بر نفوذپذیری نسبت به بخار بیوکامپوزیت نشاسته

Figure 4- Contour chart of the concentrations of treatments on vapor permeability to starch biocomposite

این مدل در نظر گرفته می‌شود. با در نظرگیری نقطه بهینه در این تحقیق، به نظر می‌رسد که سلولز، گلیسرول و سوربیتول اثرات مثبتی بر روی صفات بیوکامپوزیت نشاسته دارند. یک مطلوبیت برابر به‌اندازه ۰/۷۹۱، موقعیت خوبی برای ترکیبی از این فاکتورهای مستقل بر روی بیوکامپوزیت نشاسته است.

بهینه‌سازی فرآیند

برای بهینه‌سازی این فرآیند از بهینه‌سازی روش مخلوط استفاده شد. هدف اصلی از بهینه‌سازی قرار گرفتن پارامترهای استحکام کشش، ازدیاد طول و مدول یانگ در محدوده موردنظر و به حداقل رساندن نفوذپذیری به بخار آب بود (جدول ۳). بر اساس نتایج نرم‌افزار طراحی آزمایش، می‌تواند پیشنهاد شود که تیمار با ۵٪ سلولز و ۱۷/۵٪ گلیسرول و ۱۷/۵٪ سوربیتول (تیمار شماره ۱۱) به‌عنوان یک نقطه بهینه

نتوانسته در ساختار کریستالی سلولز نفوذ کند و در نتیجه نیاز به اختلاط بیشتر این دو فاز می‌باشد. زوایای کمتر و به دنبال آن فاصله صفحات بیشتر نشان‌دهنده امکان آمیختن مناسب بستر با پرکننده است. به نظر می‌رسد به‌غیر از آن پنج نقطه که دارای پیک‌های تیز می‌باشند، سایر نقاط آمورفی هستند و بعلاوه نشان‌دهنده آمیختن مناسب بستر با پرکننده می‌باشد که البته ممکن است در اثر گذشت زمان کریستالی شوند. وجود چند پیک تیز نشان‌دهنده چندین نوع متفاوت از کریستال‌ها است. در تحقیقی مشابه که نسبت‌های مساوی گلیسرول و سوربیتول به‌عنوان نرم‌کننده فیلم نشاسته ذرت بکار برده شد نشان داده شده که کریستال‌های فیلم نشاسته که در ابتدای تولید در فیلم تشکیل شده بودند در طول زمان ماندگاری ثابت مانده و افزایش نیافتند. این پدیده به وجود ترکیب سوربیتول و گلیسرول و عدم مهاجرت آن‌ها که مانع از کریستالیزاسیون مجدد نشاسته است، نسبت داده شد (کورگارس و همکاران ۲۰۰۳). همچنین مقایسه نمونه بهینه (نمونه شماره ۱۱) پس از ۱۰ ماه نگهداری در شکل ۶ نشان داده شده است. نمونه‌های نگهداری شده، بلورینگی کمتری نشان دادند که نشان‌دهنده رتروگراسیون کمتر و در نتیجه عملکرد مناسب فیلم‌ها بوده است. این فرآیند نتیجه یک برهمکنش مولکولی است. بین O-6 از یک مولکول گلوکز و OH-2 از مولکول دیگر گلوکز در بین زنجیره‌های جانبی آمیلوپکتین و همچنین بین OH-2 از یک مولکول گلوکز در آمیلوز و O-6 واحد گلوکز زنجیر جانبی مولکول آمیلوپکتین پیوند هیدروژنی برقرار می‌شود و این برهمکنش افزایش بلورینگی را نتیجه خواهد داشت (لی و همکاران، ۲۰۰۴).

جدول ۳- شاخص‌های بهینه‌سازی در تولید بیوکامپوزیت

نشاسته

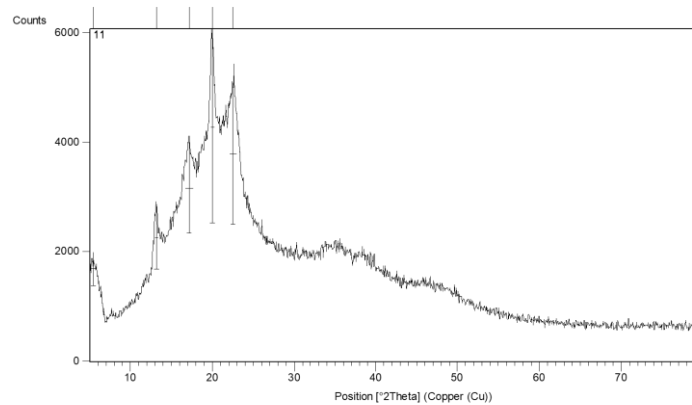
Table 3- Optimization indices in starch biocomposite production

Standard	Goal	Low limit	High limit
Cellulose	In the range	0	20
Glycerol	In the range	10	10
Sorbitol	In the range	10	10
WVP	Minimum	3.67×10^{-10}	1.76×10^{-9}
UTS	In the range	0.51	1.77
E	In the range	159.24	913.56
EL	In the range	1.01	10.24

UTS: Tensile Strength E: Elasticity Modulus EL: Elongation at Break WVP: Water Vapor Permeability

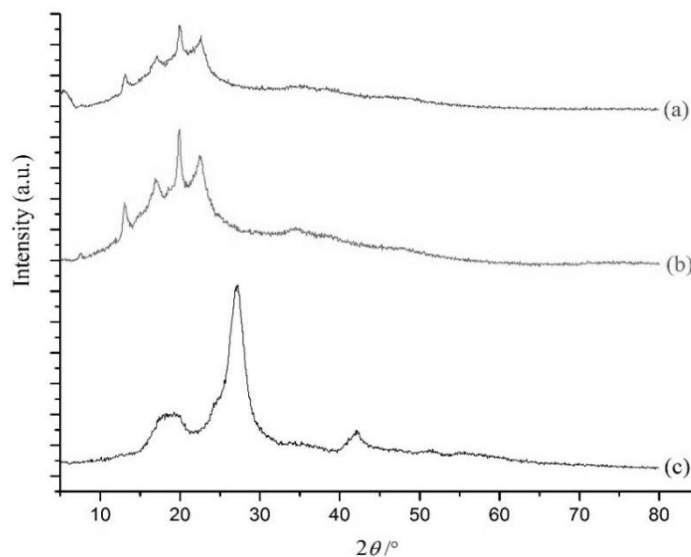
پراش پرتو ایکس بیوکامپوزیت نشاسته بهینه

آزمون XRD یک آزمون رایج برای مطالعه ساختارهای کریستالی بوده و از آن بیشتر برای تعیین فاصله بین لایه‌های کریستالی استفاده می‌شود. در مورد بیوکامپوزیت نشاسته‌ای، این آزمون می‌تواند دو کاربرد مختلف داشته باشند. با استفاده از این روش، می‌توان نوع کریستال‌های نشاسته را تشخیص داد و در مورد میزان رتروگراسیون و نحوه کریستالیزاسیون نشاسته در فیلم تولید شده، اظهار نظر نمود. XRD در کامپوزیت می‌تواند کاربرد دیگری نیز داشته باشد. با استفاده از روش XRD، می‌توان نحوه توزیع ذرات در بستر پلیمر را تعیین نمود. منحنی XRD برای بیوکامپوزیت نشاسته بهینه در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر دقیق پیک پراش و فاصله بین لایه‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. با توجه به شکل آن، پنج پیک تیز در زوایای مشخص شده مشاهده شد و در این جدول فاصله بین صفحات کریستالی هم بر اساس قانون براگ مشخص شده است. وجود پیک‌های تیز می‌تواند نشان‌دهنده این باشد که در آن نقاط نشاسته



شکل ۵- الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه بهینه

Figure 5. X-ray diffraction patterns for the optimum starch biocomposite sample



شکل ۶- الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه بیوکامپوزیت نشاسته بهینه پس از ده ماه نگهداری

(a) نمونه بهینه بعد از ده ماه، (b) نمونه بهینه در بدو تولید و (c) سلولز

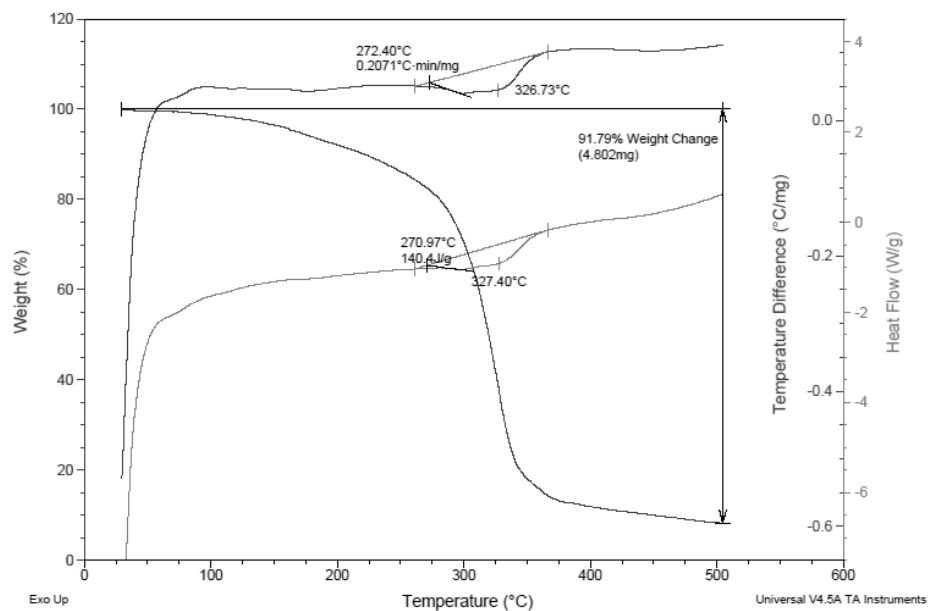
Figure 5- X-ray diffraction patterns for optimal starch biocomposite samples after one year of storage (a) optimal sample after 10 months, (b) optimal sample at production and (c) cellulose

(۲۵ درجه سانتی‌گراد) تا دمای ۱۰۰ بود که افت وزنی کمی در نمونه به وجود آمده است. نمونه‌ها قبل از آزمون در آن با دمای ۱۰۵ درجه خشک شده‌اند. این ۱۰۰ درجه دمای تبخیر آب محسوب می‌شود. این موضوع بیانگر این است که در نمونه‌ها آب بسیار کمی وجود دارد. در محدوده دمایی (۱۵۰-۲۵۰) میزان اتلاف وزن شدیدتری دیده می‌شود. مرحله‌ی دوم تخریب

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) بیوکامپوزیت نشاسته بهینه ترموگرام یا الگوهای رفتاری مرتبط با تغییرات گرمایی- وزنی بیوکامپوزیت نشاسته بهینه در شکل ۷ آورده شده است؛ بنابراین مشخص می‌شود که سه مرحله اصلی تخریب و کاهش وزن در بیوکامپوزیت نشاسته مشاهده شد. کاهش وزن اول از دمای محیط

(۲۰۱۵) در بررسی تجزیه وزنی حرارتی بیوکامپوزیت نشاسته پالم با سوربیتول، در محدوده ۳۰۰ تا ۳۲۰ درجه سانتی‌گراد، تخریب سوربیتول را گزارش دادند. خزینی و همکاران (۱۳۹۸) در بررسی ساخت بیوکامپوزیت با مخلوط پلی‌پروپیلن و نشاسته به‌عنوان ماده زمینه و نانو و میکرو الیاف سلولزی به‌عنوان تقویت‌کننده پرداختند. آن‌ها گزارش کردند که افزودن نانو الیاف سلولز، ثبات گرمایی بیوکامپوزیت‌ها را افزایش داد.

بیانگر شروع تخریب و تجزیه دمایی در بستر بیوکامپوزیت نشاسته است که به‌عنوان مهم‌ترین دمای شروع کاهش وزن نام‌برده می‌شود. در این محدوده دمایی تخریب نشاسته و سلولز اتفاق می‌افتد. مارتینز و همکاران (۲۰۰۹) دمای تخریب نشاسته و نانوسلولز را در محدوده ۳۳۰-۳۴۰ درجه سانتی‌گراد اعلام کردند. سومین مرحله تخریب کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۷۵ تا ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد که بیشترین کاهش وزن مشاهده‌شده بود. سانینگ و همکاران



شکل ۷- آنالیز گرم‌وزن‌سنجی نمونه بهینه شماره ۱۱ (۵٪ سلولز، ۱۷٪ گلیسرول و ۱۷٪ سوربیتول)

Figure 7- Thermal analysis of optimum sample size 11

استحکام کشش، ازدیاد طول و مدول یانگ در محدوده موردنظر و به حداقل رساندن نفوذپذیری به بخار آب بود. مطابق با مدل‌سازی انجام‌گرفته تیمار بهینه در تولید بیوکامپوزیت نشاسته تهیه‌شده شامل ۵٪ سلولز، ۱۷٪ گلیسرول و ۱۷٪ سوربیتول بود. نتایج اعتبارسنجی پاسخ‌ها نشان داد که نتایج حاصل از مدل از قرابت قابل قبولی با نتایج عملی برخوردارند. آزمون تفرق اشعه ایکس جهت بررسی نحوه پراکنش ذرات در ماتریس پلیمر نشان داد که اجزای کامپوزیت‌ها به‌خوبی

نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق نیز دست یافتن به ترکیب مناسبی از نشاسته با سلولز (طبیعی و تخریب‌پذیر) و نرم‌کننده‌های گلیسرول و سوربیتول است که نشاسته را به پلیمرهای سنتزی با نفوذپذیری پایین به آب و استحکام مکانیکی بالا شبیه می‌سازد و می‌تواند جایگزین خوبی برای آن‌ها باشد. در این پژوهش بهینه‌سازی فرمولاسیون بیوکامپوزیت نشاسته با روش مخلوط اپتیمال انجام شد. هدف اصلی از بهینه‌سازی قرار گرفتن پارامترهای

کیفیت و ایمنی مواد غذایی و کاهش زباله‌های حاصل از غذا بگشاید. تحقیقات بیشتری در این زمینه مورد نیاز است تا پلاستیک‌های معمولی را با انواع کامپوزیت‌های سبز جایگزین کند تا حداقل از سلامت انسان و محیط‌زیست محافظت کند.

درهم پخش شده‌اند. الگوهای رفتاری مرتبط با تغییرات گرمایی - وزنی بیوکامپوزیت نشاسته نشان داد که سه مرحله اصلی تخریب و کاهش وزن در بیوکامپوزیت نشاسته‌ها مشاهده شد. نتایج حاصل از این پژوهش می‌تواند دریچه جدیدی به سوی استفاده از بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر در صنایع غذایی جهت بهبود

منابع مورد استفاده

- خرزینی آ، طبرسات و شاکری ع. ۱۳۹۸. بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی بیوکامپوزیت ساخته شده از نشاسته - پلی‌پروپیلن و الیاف سلولزی میکرو و نانو، پایان‌نامه دکتری، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.
- رضائی ا، رضائی م، و آل بو فتیله می، ۱۴۰۰. تهیه فیلم کامپوزیت زیست تخریب‌پذیر کربوکسی متیل سلولز - صمغ عربی و ارزیابی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و حرارتی آن. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۱۷(۲)، ۲۸۷-۲۹۷.
- Ahmed J, Tiwari B K, Imam S H and Rao M, 2012. Starch-based polymeric materials and nanocomposites: Chemistry, processing, and applications: CRC Press.
- Avella M, De Vlieger J J, Errico M E, Fischer S, Vacca P and Volpe M G, 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. Food Chemistry 933: 467-474.
- Baldwin E A, Hagenmaier R and Bai Jm 2011. Edible coatings and films to improve food quality: CRC Press.
- Bourtoom T, 2008. Edible films and coatings: characteristics and properties. International Food Research Journal 153: 237-248.
- Chiumarelli M and Hubinger M D, 2014. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. Food hydrocolloids 38: 20-27.
- García N L, Ribba L, Dufresne A, Aranguren M and Goyanes S, 2011. Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. Carbohydrate polymers 841: 203-210.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Entezami A A, 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. Innovative food science & emerging technologies 114: 697-702.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Entezami A A, 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. Industrial crops and Products 331: 229-235.
- Ghasemlou M and Khodaiyan Fand Oromiehie A, 2011. Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefirin. Carbohydrate polymers 841: 477-483.
- Hassan B, Chatha S A S, Hussain A I, Zia K M and Akhtar N, 2018. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. International Journal of Biological Macromolecules 109: 1095-1107.
- Janik H, Sienkiewicz M, Przybytek A, Guzman A, Kucinska-Lipka J and Kosakowska A, 2018. Novel Biodegradable Potato Starch-based Compositions as Candidates in Packaging Industry, Safe for Marine Environment. Fibers and Polymers 196: 1166-1174.
- Koch K, Gillgren T, Stading M and Andersson R, 2010. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films. International Journal of Biological Macromolecules 461: 13-19.
- Krogars K, Heinämäki J, Karjalainen M, Niskanen A, Leskelä M and Yliruusi J, 2003. Enhanced stability of rubbery amylose-rich maize starch films plasticized with a combination of sorbitol and glycerol. International journal of pharmaceuticals 2511: 205-208.
- Laohakunjit N and Noomhorm A, 2004. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. Starch-Stärke 568: 348-356.

- Lee, Kwang Yeon, Jaeyong Shim, and Hyeon Gyu Lee. 2004. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers* 56: 251-254.
- Mali S, Sakanaka L S, Yamashita F and Grossmann M, 2005. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate polymers* 603: 283-289.
- Martins I M, Magina S P, Oliveira L, Freire S, Silvestre, A J, Neto C P and Gandini A, 2009. New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *Composites Science and Technology* 69: 2163-2168.
- Parra D F, Tadini C. C, Ponce P and Lugão A. B, 2004. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate polymers* 584: 475-481.
- Rodríguez, Maria, Javier Oses, Khalid Ziani, and Juan I Mate, 2006. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International* 39 : 840-846.
- Sanyang M, Sapuan S, Jawaid M, Ishak M and Sahari J, 2015. Effect of glycerol and sorbitol plasticizers on physical and thermal properties of sugar palm starch based films. Paper presented at the Proceedings of the 13th International Conference on Environment ,Ecosystems and Development.
- Wilhelm H.-M, Sierakowski M.-R, Souza G and Wypych F, 2003. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate polymers* 522: 101-110.
- Wu Y, Weller C L, Hamouz F, Cuppett S L and Schnepf M, 2002. Development and application of multicomponent edible coatings and films: A review. *Advances in Food and Nutrition Research* 44: 347-394.

Journal of Food Researches/vol.31 No.4 2021/pp 97-113
<https://foodresearch.tabrizu.ac.ir>
DOI: 10.22034/FR.2021.41207.1755

Optimization of thermoplastic starch biocomposite production with cellulose filler

M Shahmaleki¹, F Beigmohammadi^{2*} and F Movahedi³

Received: August 11, 2020

Accepted: December 12, 2020

¹PhD Student, Department of Food Science and Technology, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

²Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran

³Assistant Professor, Department of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, Karaj, Iran

Introduction: Plastic contamination, especially in packaging application, has been the main issue for universities and industry. Bio-composite of biodegradable Starch is considered as an appropriate replacement for starch due to low price, availability and biodegradability. The film or coating is placed on the food as an integrated and thin layer of different polymer compounds. Today, contaminants from synthetic polymers have drawn attention to the use of biodegradable materials, and over the past two decades, the study of biodegradable materials derived from proteins and carbohydrates has expanded. These macromolecules could potentially be a viable alternative to synthetic polymers derived from petroleum products.

Material and methods: In the present study, different starch films have been produced by corn starch and natural cellulose booster from 0% to 20% applying melt mixing with twin extruder. The aim of this study is to obtain a suitable combination of starch with cellulose (natural and degradable) that makes starch similar to synthetic polymers with low water permeability and high mechanical strength and can be a good alternative for them. In addition, food additives such as citric acid and stearic acid are used in a constant amount to facilitate the process and improve the properties of the film. The current study aims at investigating the effect of cellulose, as an intensifier, and different ratio of glycerol/sorbitol, as a plasticizer, on the improvement of starch bio-composite. The optimum point for starch bio-composite is obtained by Design Expert Software and structural tests, TGA and XRD, were conducted on this point.

First, a suspension of cellulose and a certain amount of water were homogenized or subjected to ultrasound so that the starch could be well dispersed in the matrix. Raw material for the production of starch biocomposites, including corn starch (as a matrix), glycerol and sorbitol (as a softener and each from 10 to 20% by weight of starch), different amounts of cellulose fiber (from 0 to 20% by weight of starch), citric acid 1% by weight to improve the biocomposite, starch and stearic acid were physically mixed as a process aid (to prevent starch from adhering to equipment and 1% by weight of starch). The main mixing was done uniformly in the two-screw face extruder. The produced starch biocomposite or sheet was exposed to 50% relative humidity and 30°C for one week and then the necessary tests were performed on them. In the next step, the mold was used under pressure, until a starch sheet with a thickness of 1 mm was produced. The sheets were produced at a temperature of 160°C and a pressure of 25 Mpa for 2 minutes. The temperature reached 50-40°C by the flow of cold water flowing around the mold and the pressure was removed. Then each sheet was qualified separately at 58% RH and 30°C and entered the test stage. The thickness of the film was measured randomly in 5 positions with the micrometer of incision (model W-3275-A, USA) with a resolution of 0.01 mm and their average was used for calculations.

Results and discussion: Tensile strength, Young's modulus and elongation at break were measured from the stress-strain curves gained from the prepared starch sheets. Table 1 shows that there was irregularity effect with the addition of cellulose, glycerol and sorbitol in the composite. The lowest yield of tensile strength was 0.51 MPa at 5% cellulose, 15% glycerol and 20% sorbitol and the highest level was 1.52 MPa with 15% cellulose, 12.5% glycerol and 12.5% sorbitol. The mechanical properties are prejudiced by the ingredients of a composite. The adding of component is estimated to rise the mechanical properties of a composite because of the increasing affinity in the composite. Different trends were observed for Young's modulus. A significant improvement for Young's modulus from 283 to 915 MPa was obtained for different starch biocomposites. The best result for Young's modulus was obtained with 10% of cellulose, 10% glycerol and 20% sorbitol. Elongation at break had range from 1.01 to 10.24 that could be related to the percentage increase in length that a material will achieve before breaking. A higher percentage usually indicates a better quality material when combined with good UTS. Negative coefficient of sorbitol and glycerol means they caused to fall down elongation of starch biocomposite. Those starch biocomposites with cellulose had more elongation at break. The optimum point was 5% cellulose and 17.5% of each emollient which has Water Vapor Permeability (WVP) as $7.81 \times 10^{-10} \text{ gs}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, tensile strength of 0.85 Mpa, Young module 277.56 Mpa and elongation at break point 7.08%. The optimum glass transition temperature of bio-composite starch increases to 130° C. Although optimum bio-composite XRD show high picks demonstrating crystals, the findings from thermal weighting reveal that optimum bio-composite will be decomposed about 300. According to decomposition of natural starch at 220°C, this thermal resistance can be ascribed to the cellulose in its structure.

Conclusion: The aim of this study was to obtain a suitable combination of starch with cellulose (natural and degradable) and glycerol and sorbitol softeners that make starch similar to synthetic polymers with low water permeability and high mechanical strength. In this study, optimization of starch biocomposite formulation was performed by epithelial mixing method. The main purpose of optimization was to place the parameters of tensile strength, elongation and elastic modulus in the desired range and to minimize water vapor permeability. According to the modeling, the optimal treatment in the production of starch biocomposite was 5% cellulose, 17.5% glycerol and 17.5% sorbitol. The validation results of the answers showed that the results of the model have an acceptable similarity with the practical results. X-ray diffraction test to investigate the distribution of particles in the polymer matrix showed that the components of the composites are well dispersed. Behavioral patterns related to heat-weight changes of starch biocomposite showed that three main stages of degradation and weight loss were observed in starch biocomposites. It is concluded that the composition of microcrystal cellulose and equal glycerol/sorbitol ratio lead to the development of starch bio-composite properties. The results of this study can open a new window towards the use of biodegradable packaging in the food industry to improve food quality and safety and reduce food waste. More research is needed to replace conventional plastics with green composites to at least protect human health and the environment.

Keywords: Starch biocomposite, Optimization, Young modulus, Cellulose, Plasticizer