

علمی - مروری

انواع تکنیک‌های اصلاح کردن پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر مبتنی بر نشاسته

علی ابراهیم‌زاده<sup>۱</sup>، ناصر صداقت<sup>۲\*</sup>

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

(دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۵)

چکیده

نشاسته مهم‌ترین پلی‌ساکاریدی است که به‌طور گسترده برای تهیه فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر استفاده می‌شود. فیلم‌های مبتنی بر نشاسته انعطاف‌پذیر و قوی هستند، اما گروه‌های هیدروکسیل آزاد در ساختار نشاسته، فیلم‌ها را آب‌دوست می‌کند و بخاطر استحکام مکانیکی و کششی پایین، کاربرد نشاسته را در صنعت بسته‌بندی محدود می‌کند. هدف از این بررسی راه‌های بهبود خواص فیلم‌های تشکیل شده از نشاسته است. بطور کلی با استفاده از تکنیک‌های اصلاح از جمله استفاده از نرم‌کننده‌ها، کopolymerها، نانوکامپوزیت‌ها و ترکیب با سایر بیوپلیمرها میتوان خصوصیات مکانیکی فیلم‌های نشاسته را بهبود بخشید. یا با اصلاح ساختار خود نشاسته به‌روش شیمیایی (اتصالات عرضی، استری کردن و اکسید کردن) خصوصیات عملکردی نشاسته را تغییر داد تا منجر به بهبود فیلم‌های تهیه شده از آن، از جمله کاهش جذب رطوبت، نفوذپذیری به بخار آب، پایداری حرارتی، افزایش آبگریزی و ... شود. اخیراً از فرآیندهای غیر حرارتی مخصوصاً پلاسمای سرد برای بهبود فیلم‌های نشاسته استفاده شده است که نتایج قابل قبولی را ارائه داده است.

کلیدواژه‌ها: بسته‌بندی مواد غذایی، فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر، نشاسته، نرم‌کننده‌ها، کopolymerها، نانوکامپوزیت‌ها، اصلاح شیمیایی، اصلاح غیر حرارتی

۱- مقدمه

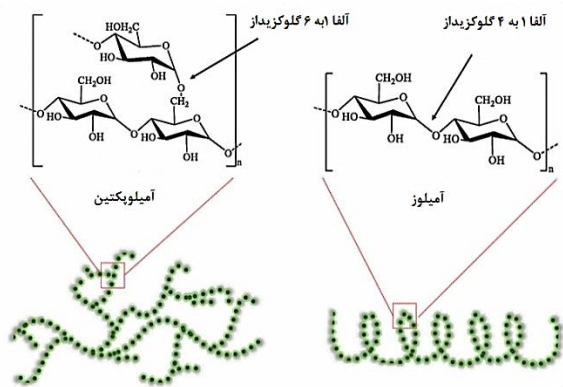
این جهت صنعت بسته‌بندی مواد غذایی نقش مهمی در تولید ضایعات پلاستیکی ایفا می‌کند [۵]. مردم در سرتاسر جهان نگران از دست دادن منابع طبیعی موجود مانند فسفیل‌ها برای تولید پلیمرهای مصنوعی هستند؛ که میلیون‌ها سال زمان می‌برد تا دوباره بازیابی شوند. مصرف‌کنندگان امروزی از مسائلی مانند محیط زیست، ایمنی مواد غذایی، کیفیت غذا و قیمت گذاری محصول آگاه هستند [۶]. بنابراین، تقاضای فزاینده‌ای برای حل مشکلات دفع زباله به میزان جامع وجود دارد [۷]. این موضوع صنایع بسته‌بندی را تشویق به گسترش تحقیقات خود در زمینه مواد زیست تخریب‌پذیر با تمرکز بر تولید بسته‌بندی‌های کم‌آلاینده کرده است [۸]. در این چارچوب، پلیمرهای زیستی، به ویژه آن‌هایی که از منابع آلی تجدیدپذیر به دست می‌آیند، به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده مواد پلاستیکی غیرقابل تجزیه در نظر گرفته می‌شوند [۹]. برخلاف بسته‌بندی‌های پلاستیکی، بازار پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر در سال ۲۰۲۰، ۹/۱۷ میلیارد دلار بود و انتظار می‌رود که از سال ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۸، ۱۷/۱ درصد نرخ رشد سالانه داشته باشد [۲]. پلیمرهای زیستی را می‌توان از دو منبع به دست آورد: (۱) توسط منابع خام

بسته‌بندی مواد غذایی به‌طور گسترده‌ای برای محافظت از مواد غذایی در برابر آلودگی‌های شیمیایی، میکروبی، آسیب‌های فیزیکی و افزایش ماندگاری مواد غذایی با حفظ کیفیت و ایمنی آن استفاده شده است. اولین بسته‌بندی‌های غذایی، بطری‌های شیشه‌ای با درب چوب پنبه‌ای بودند که توسط نیکلاس آپرت در فرانسه ساخته شد. اما کاربرد پلاستیک در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی برای اولین بار، به جنگ جهانی دوم باز می‌گردد، زمانی که مواد پلاستیکی برای اهداف ارتش توسعه یافتند [۱]. بسته‌بندی پلاستیکی یکی از بزرگترین بازار تجارت با اندازه ۳۴۸/۰۸ میلیارد دلار سالانه، در سطح جهان است و نرخ رشد سالانه ۴/۲ درصد از سال ۲۰۲۱ تا ۲۰۲۶ پیش‌بینی شده است [۲]. در سطح جهانی، صنعت بسته‌بندی بیشترین حجم پلاستیک را مصرف می‌کند و به منبع اصلی تولید زباله‌های پلاستیکی در محیط اطراف با سرعت هشدار دهنده‌ای تبدیل شده است [۳]. به طوری که، یک سوم استفاده از مواد پلاستیکی در صنعت بسته‌بندی است [۴]. از

نشاسته و بهبود خواص فیزیکوشیمیایی، حرارتی و مورفولوژیکی آن است.

## ۲- نشاسته و پتانسیل تشکیل فیلم خوراکی

نشاسته به وفور در طبیعت یافت می‌شود و در غلات (ذرت، گندم و برنج)، ریشه، غده‌ها (سیب زمینی و کاساوا)، شکر، میوه‌ها و سبزیجات وجود دارد [۱۵]. نشاسته به طور طبیعی به شکل گرانول‌های نیمه بلوری و متشکل از دو پلیمر اصلی آمیلوز و آمیلوپکتین است که به ترتیب حدود ۲۵ و ۷۵ درصد نشاسته را در بر می‌گیرند. هر دو ماکرومولکول، توسط زنجیره‌ای از مونومرهای D-گلوکز ( $\alpha \rightarrow 41$ ) با جرم مولی حدود  $10^6$  دالتون (آمیلوز) و  $10^9$  دالتون (آمیلوپکتین) ساخته می‌شوند. آمیلوز عمدتاً توسط زنجیره‌های گلوکز بصورت خطی، در حالی که آمیلوپکتین دارای انشعابات نیز می‌باشد که یک ساختار خوشه‌ای ایجاد می‌کند (شکل ۱) [۱۶].



شکل (۱): شماتیک اجزای نشاسته [۱۶]

این دو جزء اصلی نشاسته دارای خواص متفاوتی هستند؛ در محیط آبی، آمیلوز در مقایسه با آمیلوپکتین تمایل بیشتری به پراکندگی، تشکیل ژل، فیلم و همچنین تبلور مجدد دارد. بنابراین، مقدار متغیر آنها در منابع مختلف دمای ژلاتینه شدن نشاسته را کنترل می‌کند (جدول ۱). علاوه بر این، آنها همچنین بر خواص عملکردی نشاسته از جمله توانایی فیلم‌سازی تأثیر می‌گذارند [۲]. با این حال، نشاسته در شکل بومی خود هنگام تهیه فیلم، به دلیل نفوذپذیری بالا در برابر بخار آب و ویژگی‌های مکانیکی ضعیف فیلم‌های به دست آمده، محدودیت‌هایی در تشکیل فیلم‌ها نشان می‌دهد [۱۷]. پس به دلیل اینکه نمی‌توان از نشاسته مستقیماً به عنوان ماده پلاستیکی استفاده کرد، باید قبل از پلاستیک‌سازی برای کاربردهای مختلف، نشاسته بومی اصلاح (نشاسته گرمانرم) شود. برای تولید نشاسته گرمانرم، شکست در گرانول‌های نشاسته در طول ژلاتینه شدن مورد نیاز است. در طی این فرآیند، انحلال مولکول‌های آمیلوز و ذوب بلورهای آمیلوپکتین رخ می‌دهد و یک ژل را تشکیل می‌دهند [۱۸].

تجدیدپذیر (میکروارگانوسم‌ها، سبزیجات، حیوانات و پروتئین‌ها) است که در این میان پلی‌هیدروکسی آلکانوات‌ها (PHA<sup>۱</sup>)، پلی‌ساکاریدها (سلولز، نشاسته، آلژینات، کیتوزان، پکتین) و پلی‌اسید لاکتیک (PLA<sup>۲</sup>) مهم‌ترین هستند. (۲) بیوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر مشتق شده از نفت هستند؛ که پلی‌کاپرولاکتون<sup>۳</sup>، پلی‌بوتیلن سوکسینات (PBS<sup>۴</sup>) و برخی از کopoly استرهای آلیفاتیک-آروماتیک مهم هستند، که کاربردهای صنعتی نیز دارند [۱۰]. بیوپلیمرها به طور گسترده‌ای در دسترس هستند و بخاطر غیر سمی بودن، سازگاری با محیط و اقتصادی بودن، می‌توانند به طور گسترده در کاربردهای مختلفی مانند بسته‌بندی، پوشش کاغذ، زیست پزشکی، علوم غذایی و کشاورزی استفاده شود [۵]. همچنین این نوع فیلم‌ها، به ویژه هنگامی که به عنوان مواد بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شوند، نگرانی‌های بهداشتی مرتبط با تماس مستقیم بسته با مواد غذایی و همچنین مهاجرت مضر مونومرها به خصوص در pHها و دماهای بالا را کاهش می‌دهند [۱۱]. قبل از استفاده تجاری از مواد خام بسته‌بندی مبتنی بر زیست، باید به موضوعات متعددی از جمله میزان تجزیه در موقعیت‌های مختلف، تغییرات احتمالی برخی از خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی در طول نگهداری، مقاومت آن‌ها در برابر رشد میکروارگانوسم‌ها و خطر انتشار ترکیبات مضر در مواد غذایی بسته‌بندی توجه شود [۱۲]. در میان مواد بیوپلیمری که می‌توان برای ساخت فیلم‌های غذایی استفاده کرد، توجه زیادی به پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌ها شده است [۱۳]. نشاسته یک پلی‌ساکارید است که به عنوان یک ماده بسیار امیدوارکننده در توسعه پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر در نظر گرفته می‌شود، زیرا دارای مزایای متعددی است؛ از جمله می‌توان به غیر سمی بودن، زیست تخریب‌پذیری، دسترسی آسان، ارزان، سازگار با محیط، و استخراج با راندمان بالا اشاره کرد. به طور کلی فیلم‌های تولید شده از نشاسته بی‌بو، بی‌رنگ و شفاف هستند. با این حال، این مواد دارای خواص مکانیکی ضعیف، نفوذپذیری بالا در برابر بخار آب و حلالیت بالا به دلیل ماهیت آبدوست هستند [۱۴]. در سال‌های اخیر تکنیک‌های مختلفی از جمله اصلاحات، افزودن نرم‌کننده‌ها و کopolyمرها، اختلاط با سایر بیوپلیمرها، اصلاح شیمیایی (اتصالات عرضی، استری کردن، اکسید کردن و ...) و ... برای بهبود خواص محدودکننده فیلم‌های نشاسته انجام شده است. هدف از این مطالعه بررسی تغییرات ناشی از اصلاحات انجام شده روی فیلم

<sup>۱</sup> Poly Hydroxy Alkanoate

<sup>۲</sup> Poly Lactic Acid

<sup>۳</sup> Poly Caprolactone

<sup>۴</sup> Poly Butylene Succinate

جدول (۱): درصد آمیلوز، آمیلوپکتین و دمای ژلاتینه شدن

نشاسته‌های رایج از منابع مختلف [۲]

منبع نشاسته	آمیلوز (%)	آمیلوپکتین (%)	دمای ژلاتینه شدن (°C)
برنج	۲۰-۲۹/۱	۷۰/۹-۸۰	۶۱-۸۰
سیب‌زمینی	۲۱-۲۶/۹	۷۳/۱-۷۹	۵۸/۲
سیب‌زمینی شیرین	۲۲/۶-۳۵/۵	۶۴/۵-۷۷/۴	۶۱/۳
تاپوکا	۱۷-۲۰	۸۰-۸۳	۵۲-۶۴
جو دوسر	۲۹/۸	۷۰/۲	۵۵-۶۳
جو	۱۷/۳-۳۳/۶	۶۶/۴-۸۲/۷	۶۰/۴
گندم	۲۱/۵-۲۶/۶	۷۳/۴-۷۸/۵	۵۳-۷۲
ذرت	۲۱-۲۹	۷۱-۷۹	۶۲-۸۰
کاساوا	۱۹/۸	۸۰/۲	۵۶-۶۳

### ۳- تکنیک‌های اصلاح کردن فیلم‌های نشاسته

#### ۳-۱- نرم‌کننده‌ها یا پلاستی‌سایزرها<sup>۱</sup>

نرم‌کننده‌ها معمولاً برای افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر و سازگاری ساختاری با مولکول‌های پلیمر استفاده می‌شوند. این نرم‌کننده‌ها، اندازه مولکولی کم و مایعات آلی با نقطه جوش زیاد هستند که وارد ماتریکس پلیمری می‌شوند و پیوند هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی را مختل می‌کنند، تا بین خود یا با نشاسته برهمکنش ایجاد کنند که منجر به افزایش فاصله بین مولکولی می‌شود. که این عمل سبب افزایش انعطاف‌پذیری و پردازش‌پذیری می‌شود. بنابراین ساختار شیمیایی، نوع و تعداد گروه‌های عاملی، طول زنجیره، وزن مولکولی و غلظت آن‌ها نقش مهمی در تعیین میزان پلاستیسیته فیلم دارند. فراریت و نرخ انتشار کم نرم‌کننده‌ها برای ایجاد پایداری فیلم ضروری است [۱۹]. ترکیبات پلی‌هیدروکسی مانند گلیسرول، گلیکول، سوربیتول نرم‌کننده‌هایی هستند که بیشتر برای پلاستیک‌سازی فیلم‌های مبتنی بر نشاسته استفاده می‌شوند [۲۰]. آب همچنین به عنوان نرم‌کننده استفاده می‌شود اما برخلاف سایر نرم‌کننده‌ها با گذشت زمان و در دمای بالا بسیار سریع تبخیر می‌شود. این فرآیند منجر به جمع شدن و ناپایداری فیلم می‌شود [۲۱]. در مطالعه‌ای تأثیر انواع نرم‌کننده‌ها (گلیسرول، سوربیتول و ترکیب آن‌ها) را در غلظت‌های مختلف (۰، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ درصد وزنی بر وزنی) بر ویژگی‌های کششی، حرارتی و بازدارنده‌گی (مانع آ) فیلم‌های تهیه شده از نشاسته پالم

را مورد بررسی قرار دادند. صرف‌نظر از انواع نرم‌کننده‌ها، مقاومت کششی<sup>۳</sup> همه فیلم‌ها کاهش یافت، در حالی که افزایش طول تا نقطه پاره شدن<sup>۴</sup> با افزایش غلظت نرم‌کننده‌ها افزایش یافت. با این حال، این پارامتر برای فیلم‌های گلیسرول و گلیسرول/سوربیتول به طور قابل توجهی در غلظت‌های بالاتر (۴۵ درصد وزنی بر وزنی) کاهش یافت. این فیلم‌ها بدون در نظر گرفتن انواع نرم‌کننده، باعث افزایش نفوذپذیری به بخار آب<sup>۵</sup> شدند [۲۲]. در پژوهشی دیگر نیز، هازرول و همکاران (۲۰۲۱)، از سوربیتول و گلیسرول و ترکیب آن‌ها به عنوان نرم‌کننده در غلظت‌های ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درصد وزنی/وزنی برای تهیه فیلم نشاسته ذرت استفاده کردند. گزارش کردند که فیلم‌های نشاسته بدون نرم‌کننده‌ها با چندین ترک قابل مشاهده، شکننده بودند و به راحتی از سطح ریخته‌گری جدا نمی‌شدند. با افزودن نرم‌کننده‌ها به نشاسته، منجر به کاهش شکنندگی<sup>۶</sup> و افزایش کشش‌پذیری فیلم‌های نشاسته شد. افزایش غلظت نرم‌کننده‌ها سبب بهبود ضخامت، وزن و رطوبت فیلم کمک شد، و بر عکس فیلم‌های شاهد، چگالی و جذب آب فیلم را با افزایش غلظت نرم‌کننده کاهش دادند [۲۳].

#### ۳-۲- ترکیب نشاسته با کوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر<sup>۷</sup> یا پرکننده‌ها<sup>۸</sup>

فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر ساخته شده توسط نشاسته و نرم‌کننده‌ها به تنهایی، خواص فیزیکوشیمیایی و مکانیکی مناسبی از خود نشان نمی‌دهند و همچنین دچار رترورگرسیون می‌شوند. افزودن یک کوپلیمر زیست تخریب‌پذیر یا پرکننده می‌تواند ویژگی‌های فیلم ترکیبی<sup>۹</sup> را که موضوع بررسی است، تغییر دهد. در حال حاضر، بیشتر فیلم‌های نشاسته‌ای از ترکیب با سایر پلیمرهای دیگر ساخته می‌شوند و مطالعات نشان می‌دهد که این پلیمرها با تأثیر بر دمای ژلاتینه شدن، رفتار حرارتی و رترورگرسیون، ویژگی‌های فیلم را ارتقا می‌دهند. هیدروکلوئیدهای غذایی مانند پکتین، صمغ عربی، گوار، گالاکتومانان، کاراگینان و صمغ زانتان معمولاً دمای ژلاتینه شدن را کاهش می‌دهند. آنها از طریق پیوندهای بین مولکولی به ترکیبات نشاسته و نرم‌کننده‌ها می‌پیوندند (شکل ۲) و با توجه به ماهیت و جرم مولی خود بر روی خواص فیلم تأثیر می‌گذارند [۲].

<sup>3</sup> Tensile Strength

<sup>4</sup> Elongation at Break

<sup>5</sup> Water Vapor Permeability

<sup>6</sup> Fragility and Brittleness

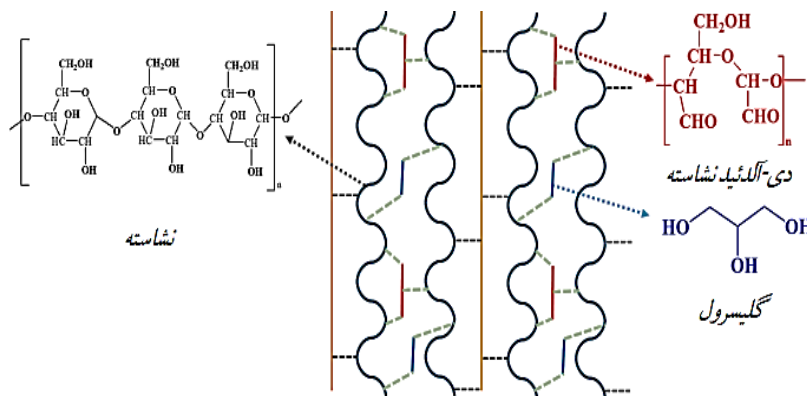
<sup>7</sup> Co-biopolymers

<sup>8</sup> Fillers

<sup>9</sup> Composite Films

<sup>1</sup> Plasticizer

<sup>2</sup> Barrier



شکل (۲): واکنش میان مولکول‌های نشاسته، نرم‌کننده‌ها و کوپلیمرها [2]

به دلیل ماهیت آبگریز کیتوزان و نانوالیاف سلولز باکتریایی، فیلم‌های ترکیبی تهیه شده از آن‌ها، خاصیت آب دوستی کمتری نشان می‌دهند. مقاومت در برابر رطوبت فیلم، به پیوند هیدروژنی بین مولکولی بهتر بین ماتریکس نشاسته، کیتوزان و الیاف نسبت داده می‌شود که باعث کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد می‌شود [۲۵]. برای مثال در مطالعه‌ای (۲۰۲۱)، از دو پلیمر ذکر شده در فیلم نشاسته استفاده کردند. تمام فیلم‌های مبتنی بر کیتوزان دارای فعالیت ضد باکتریایی بودند. افزودن نانوالیاف به این فیلم منجر به افزایش استحکام کششی و بالاترین مقاومت حرارتی شد. وجود نانوالیاف باعث افزایش مقاومت در برابر رطوبت شد. افزودن نانو الیاف منجر به کاهش شفافیت شد. اما، این نوع فیلم نیمه شفاف حاصل هنوز به وضوح قابل مشاهده است. به طور کلی، می‌تواند جایگزینی برای بسته‌بندی‌های پلاستیک مبتنی بر هیدروکربن باشد [۲۶]. در ادامه مطالعاتی که در تهیه فیلم‌های نشاسته از نرم‌کننده‌ها و کوپلیمرها استفاده شده است به‌طور خلاصه در جدول (۲) آورده شده است.

در پژوهشی به بهبود ویژگی‌های فیلم‌های تهیه شده از نشاسته کاساوا پرداختند. در این پژوهش، از صمغ‌های ژلان، زانتان و پولولان به عنوان کوپلیمرهای زیست تخریب‌پذیر در غلظت‌های ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی و از گلیسرول به عنوان نرم‌کننده در غلظت ۰/۲۵ وزنی/وزنی برای تهیه فیلم استفاده کردند. گزارش کردند که، ترکیب نشاسته با صمغ ژلان سبب کاهش ظرفیت جذب رطوبت و نفوذپذیری به بخار آب در فیلم نشاسته شدند و همچنین، افزایش استحکام و مقاومت فیلم در برابر پاره شدن و حفظ فیلم‌ها در برابر رترودگراداسیون<sup>۱</sup> نشاسته در طول زمان نگهداری مؤثر بودند. صمغ زانتان رفتار کششی فیلم‌های نشاسته را بهبود بخشید، اما ظرفیت جذب آب و نفوذپذیری بخار آب را کاهش نداد. پولولان به طور قابل توجهی خواص عملکردی فیلم‌های نشاسته را بهبود بخشید. به‌طور کلی صمغ ژلان در ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی در ترکیب فیلم نشاسته خواص مناسب تر برای اهداف بسته بندی مواد غذایی می‌تواند باشد [۲۴].

جدول (۲): فیلم‌های تهیه شده از انواع نشاسته‌ها، با استفاده از نرم‌کننده‌ها و کوپلیمرها

منبع	توضیحات	کوپلیمر/نرم‌کننده	نرم‌کننده	نوع نشاسته
[26]	افزایش ضد باکتریایی، استحکام به کشش و رطوبت، مقاومت به حرارت	نانوالیاف سلولزی، کیتوزان	گلیسرول	تاپیوکا
[27]	نتایج نشان داد که ۲/۵ درصد نشاسته، ۲ درصد گلیسرول و ۱/۵ درصد ژلاتین (بر پایه آب) بهترین خواص عملکردی و مکانیکی را دارد	ژلاتین	گلیسرول	سیب‌زمینی
[28]	رنگ، ضخامت، افزایش طول تا نقطه پاره‌شدن و ظرفیت آنتی‌اکسیدانی با افزایش ژئین افزایش، نفوذ پذیری به بخار آب و استحکام کششی کاهش	سوربیتول، اسید سیتریک	سوربیتول، اسید سیتریک	ذرت/ گندم
[29]	خواص مکانیکی خوب و نفوذپذیری کم در برابر بخار آب	وی پروتئین، موم زنبورعسل	گلیسرول	کاساوا
[30]	کاهش حلالیت، افزایش انعطاف پذیری، کاهش نفوذ به بخار	ژلاتین، کیتوزان	سوربیتول، اسید سیتریک	کاساوا
[31]	افزایش استحکام کششی، مقاومت به رطوبت، عملکرد بهتر دی‌آلدئید نشاسته نسبت به سلیکا	دی‌آلدئید نشاسته، سلیکا	گلیسرول	کاساوا
[32]	بهبود ماندگاری و خواص مکانیکی، کاهش حلالیت در آب و جذب آب	ژلاتین، سیتریک اسید	گلیسرول	برنج و ذرت

<sup>1</sup> Retrogradation

### ۳-۳- نانوکامپوزیت‌های<sup>۱</sup> زیست تخریب‌پذیر

نانوکامپوزیت‌های زیستی معمولاً از یک ماتریس پلیمری با یک نانوپرکننده تشکیل شده‌اند. پرکننده‌ها می‌توانند از نوع آلی یا معدنی باشند. اما چند عامل وجود دارد که اثربخشی نانوپرکننده‌ها به آنها بستگی دارد. که شامل خواص هندسی، مانند شکل، اندازه و نسبت ابعاد، خواص مکانیکی، مانند استحکام کششی، مدول الاستیک و ... است. نانوپرکننده‌های بسته‌بندی مواد غذایی را می‌توان بر اساس مواد خام مورد استفاده طبقه‌بندی کرد که شامل نانو پرکننده‌های آلی (ویسکرها) سلولزی<sup>۲</sup>، لیگنوسلولزی، ویسکر کیتین، نانو بلور نشاسته و نانوپرکننده‌های معدنی است. نانو پرکننده‌های معدنی می‌توانند نانوذرات فلزی (Au, Ag)، اکسیدهای فلزی (TiO<sub>2</sub>, MgO)، CuO و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> یا نانولوله‌های کربنی یا سیلیکات‌های لایه‌ای باشند [۳۳]. تولید نانومواد از نشاسته می‌تواند با فرآیندهای شیمیایی، آنزیمی، فیزیکی و ترکیب بیش از یکی از این فرآیندها باشد. برای به دست آوردن نانوبلورهای نشاسته، از فرآیندهای هیدرولیتیکی استفاده می‌شود، زیرا استفاده از اسیدهای قوی یا آنزیم‌های بسیار اختصاصی به مناطق آمورف تشکیل‌دهنده نشاسته حمله می‌کند و کریستال‌های بسیار کریستالی به اندازه نانومتر را آزاد می‌کند [۳۴]. مارتینس و همکاران (۲۰۲۲)، در مطالعه‌ای از نانوبلورهای نشاسته تهیه شده از نشاسته‌های برنج و سیب‌زمینی در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۳ درصد در فیلم‌های تهیه شده از نشاسته برنج بومی و هیدرولیز شده استفاده کردند. گزارش کردند که افزودن این نانوبلورها، باعث افزایش بلوری شدن بیشتر تمام فیلم‌های تولید شده شد. افزودن ۰/۱ درصد نانوبلورهای برنج به فیلم‌های نشاسته‌ای بومی برنج نفوذپذیری بخار آب را تا ۶۴ درصد در مقایسه با شاهد کاهش داد. ادغام ۰/۱ درصد نانوبلورهای سیب‌زمینی حلالیت را به ۱۴ درصد کاهش داد. کاربرد ۰/۳ درصد نانوبلور نشاسته برنج و ۰/۱ درصد نانوبلور نشاسته سیب‌زمینی در فیلم نشاسته بومی و نشاسته هیدرولیز شده، زبری سطح و شکستگی را کاهش داد و فیلم‌ها را منسجم‌تر کرد. بنابراین، نانو بلورها به عنوان یک عامل تقویت‌کننده ساختاری عمل می‌کنند و چندین ویژگی فیلم را بهبود می‌بخشد [۳۵].

### ۳-۴- اصلاح شیمیایی فیلم نشاسته

با توجه به روش‌های مختلف اصلاح، نشاسته اصلاح شده را می‌توان به چهار دسته فیزیکی، شیمیایی، آنزیمی و ترکیبی تقسیم کرد. در این میان، روش‌های شیمیایی بهترین نشاسته‌های اصلاح‌شده را تولید می‌کنند و بیشترین کاربرد را دارند. علاوه بر

این، نشاسته اصلاح شده شیمیایی را می‌توان به نشاسته اکسید شده، استری شده، اتری شده، اتصال عرضی و پیوندی بر اساس مکانیسم واکنش دنا تورا سیون طبقه‌بندی کرد [۳۶]. بر اساس مطالعات، ویژگی‌های فیلم‌های نشاسته اصلاح شده با اتصالات عرضی، استری و اکسید شده بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است که در ادامه توضیح داده شده است.

### ۳-۴-۱- اتصالات عرضی در نشاسته<sup>۳</sup>

توسعه روش اتصال عرضی یک استراتژی نوآورانه برای بهبود خواص مکانیکی، فیزیکی و حرارتی فیلم‌های پلیمری است. این روش شامل تشکیل پیوندهای شیمیایی بین زنجیره‌های مولکولی مختلف برای ایجاد یک شبکه سه بعدی قوی‌تر است. طبقه‌بندی‌های مختلفی برای عوامل اتصال عرضی به کار رفته وجود دارد. آن‌ها را می‌توان بر اساس نوع پیوند رخ داده طبقه‌بندی کرد، که منجر به اتصال عرضی کووالانسی، یونی و فیزیکی ایجاد شده توسط پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی می‌شوند. امکان وارد کردن عوامل اتصال عرضی به ساختار بیوپلیمرها به شدت به آرایش شیمیایی، حضور گروه‌های فعال و وزن مولکولی بیوپلیمرها و همچنین سازگاری اتصال دهنده و پلیمر برای ایجاد برهمکنش‌های مناسب بستگی دارد [۳۷]. از عوامل رایج اتصالات عرضی مورد استفاده در برخی از فیلم‌های خوراکی زیست تخریب‌پذیر می‌توان به فرمالدئید، کلسیم کلرید، اسید فرولیک، تانن اسید، دی‌آلدئید کربوکسی متیل سلولز، کربوکسی متیل کیتوزان، ترانس گلوتامیناز میکروبی، گلی‌اکسال<sup>۴</sup>، لاکتوز، سیتریک اسید و کربنات کلسیم اشاره کرد [۳۸-۴۵]. یکی از مهمترین عوامل اتصال عرضی برای بهبود خصوصیات فیلم نشاسته، سیتریک اسید است که یک اسید آلی طبیعی تری کربوکسیلیک است و به طور کلی به عنوان یک افزودنی غذایی ایمن طبقه‌بندی می‌شود؛ که در بسیاری از مطالعات مورد بررسی قرار گرفته است [۴۶]. بطور مثال، در پژوهشی ردی و همکاران (۲۰۱۰)، از سیتریک اسید برای اتصال عرضی فیلم‌های نشاسته ذرت به منظور بهبود خصوصیات مکانیکی و پایداری فیلم‌های تشکیل شده استفاده کردند. در این مطالعه نشان دادند که، این نوع فیلم‌ها حدود ۱۵۰ درصد استحکام بیشتری نسبت به فیلم‌های بدون اتصال عرضی داشتند. همچنین فیلم‌هایی که با اسید سیتریک (۵ درصد) اتصال عرضی داشتند، پس از قرار گرفتن در اسید فرمیک به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، تنها ۳۵ درصد افت وزن داشتند، در حالی که فیلم‌های بدون اتصال عرضی بلافاصله حل شدند. به علاوه، سیتریک اسید به عنوان اتصال دهنده، باعث افزایش

<sup>۳</sup> Crosslinking

<sup>۴</sup> Glyoxal

<sup>۱</sup> Nanocomposites

<sup>۲</sup> Cellulosic Whiskers

### ۳-۴-۳- اکسید کردن نشاسته

هدف از اکسیداسیون به عنوان یک روش اصلاح، تولید گروه‌های عاملی بیشتر، یعنی کربونیل و کربوکسیل، در نشاسته اکسید شده است، در نتیجه عملکرد و واکنش پذیری نشاسته‌ها افزایش می‌یابد. تأیید شده است که نشاسته‌های اکسید شده سفیدتر هستند و می‌توانند رتروگراداسیون را نسبت به نشاسته‌های اصلی کاهش دهند. اکسید کننده ارجح، هیپوکلریت سدیم است. اکسیدکننده‌های دیگر عبارتند از پراکسید هیدروژن، پراستیک اسید، پرمنگنات پتاسیم، کرومیک اسید و دی‌اکسید نیتروژن است. در این فرآیند تحت حرارت و pH کنترل شده و در حضور اکسیدکننده‌ها، گروه‌های هیدروکسیل ابتدا به گروه‌های کربونیل و سپس به گروه‌های کربوکسیل اکسید می‌شوند. در طی اکسیداسیون، تبدیل برخی از گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های کربوکسیل، فضاهای بین زنجیره‌ها را افزایش می‌دهد و از هم‌ترازی مجدد مولکول‌های آمیلوز جلوگیری می‌کند و در نتیجه تمایل به رتروگراداسیون را کاهش می‌دهد [۵۲]. گزارش شده است که فیلم‌های تهیه شده از نشاسته اکسید شده، می‌تواند شفاف‌تر و انعطاف‌پذیرتر از فیلم‌های تهیه شده از نشاسته بومی باشند چون، ویسکوزیته کم، پایداری بالا و شفافیت افزایش یافته نشاسته‌های اکسید شده با خواص تشکیل فیلم در صنایع غذایی مرتبط است [۵۳]. در مطالعه‌ای (۲۰۲۱)، از اسید سیتریک به عنوان اتصال عرضی و اکسید کلسیم به عنوان اکسید کننده نشاسته برنج برای تهیه فیلم استفاده کردند؛ گزارش کردند که استفاده از اسید سیتریک به تنهایی در اصلاح نشاسته منجر به کاهش بلوری شدن، تورم، جذب رطوبت اما افزایش صافی فیلم و دمای تخریب حرارتی شد. با این حال با اضافه شدن اکسید کلسیم به همراه اسید سیتریک برای اصلاح نشاسته، باعث کاهش بیشتر تورم و جذب رطوبت و همچنین افزایش قابل مدول یانگ، پایداری حرارتی و همچنین فعالیت ضد باکتریایی علیه استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیا اکلای بیشتر شد. بیشترین عملکرد مکانیکی و ضدباکتریایی فیلم اصلاح شده در حضور ۵ درصد اکسیدکلسیم گزارش شد [۴۶].

### ۴- اصلاح فیزیکی

اگرچه روش‌های شیمیایی معمولاً برتر هستند و کارایی بالایی دارند، محدودیت‌های آنها شامل هزینه بالا و تولید ضایعات، تشکیل بقایای شیمیایی است [۵۴]. در دهه گذشته، بسیاری از تکنیک‌های اصلاح فیزیکی از جمله تشعشع، اولتراسوند، فشار برای نشاسته به عنوان امیدوارکننده‌ترین روش گزارش شده‌اند، زیرا سریع و سازگار با محیط‌زیست هستند و هیچ ماده سمی تولید نمی‌کنند. تیمار با پلاسما سرد به طور گسترده به صورت

پایداری حرارتی و کاهش نفوذپذیری به بخار آب و عدم تاثیر منفی بر مورفولوژی فیلم شده بودند [۴۷]. اخیراً در پژوهشی از سیتریک اسید در فیلم‌های تشکیل شده از ترکیب بیوپلیمرها به عنوان اتصال عرضی استفاده کردند؛ هجون و همکاران (۲۰۱۹)، در این پژوهش فیلم‌های تشکیل شده از نشاسته سیب‌زمینی/کیتوزان با اسید سیتریک در غلظت‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند. تجزیه و تحلیل FTIR, XRD و DSC نشان داد که تعاملات اتصال عرضی بین کیتوزان و نشاسته رخ داده است. فیلم‌های تشکیل شده ساختاری همگن‌تر و متراکم‌تر بودند و همچنین مقاومت در برابر آب، خواص مکانیکی و ضد میکروبی بهتری نسبتاً به فیلم‌های بدون اتصال عرضی بودند [۴۸].

### ۳-۴-۲- استری کردن نشاسته<sup>۱</sup>

استری کردن نشاسته یک روش اصلاح است که در آن بخشی از گروه‌های هیدروکسیل واحدهای آنهیدرو گلوکز که زنجیره نشاسته را تشکیل می‌دهند به گروه‌های آلکیل تغییر می‌کنند و در نتیجه ساختار مولکولی نشاسته را تغییر می‌دهند. نشاسته استیل‌ه یا استات نشاسته از واکنش نشاسته با آنهیدرید استیک در یک محیط قلیایی، ترجیحاً سود که به عنوان کاتالیزور عمل می‌کند، تولید می‌شود زیرا قابل بازیابی و استفاده مجدد است. جایگزینی مولی در طول استیل‌اسیون نشاسته به پارامترهای خاصی مانند نوع کاتالیزور، غلظت آنهیدرید استیک و نشاسته، منبع نشاسته، زمان واکنش و pH سوسپانسیون بستگی دارد [۴۹]. این اصلاح می‌تواند آب‌گریزی، فرآیندپذیری و انعطاف پذیری نشاسته اصلاح شده را بهبود بخشد [۵۰]. در پژوهشی، تأثیر استفاده از دودسنیل سوکسینیک آنهیدرید<sup>۲</sup> و اکتینیل سوکسینیک آنهیدرید<sup>۳</sup>، بر خواص مکانیکی فیلم‌های نشاسته ذرت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییرات سطحی به طور قابل توجهی استحکام کششی و مدول یانگ فیلم‌های نشاسته را افزایش داد. این اصلاح باعث کاهش کشیدگی در هنگام پاره‌شدن فیلم‌های نشاسته در رطوبت نسبی ۷۵ درصد شد اما در رطوبت نسبی ۹۵ درصد باعث افزایش شد. فیلم‌های اصلاح شده با دودسنیل سوکسینیک آنهیدرید قوی‌تر و سفت‌تر بودند، در حالی که فیلم‌های اصلاح شده با اکتینیل سوکسینیک آنهیدرید انعطاف پذیرتر بودند [۵۱]. مارتینس و همکاران (۲۰۲۱)، از اسید سیتریک به عنوان استری کردن نشاسته برنج، برای تهیه فیلم استفاده کردند. فیلم‌های تهیه شده آب‌گریزی سطحی بیشتری را با زاویه تماس ۷۲/۶ درجه نشان داد در حالی که نمونه شاهد (بدون استری شدن) زاویه تماس ۴۵/۸ درجه را نشان داد [۱۴].

<sup>1</sup> Acetylation

<sup>2</sup> Dodecanyl Succinic Anhydride

<sup>3</sup> Octenyl Succinic Anhydride

قوی و دارای خواص مانع گاز خوبی هستند، ولی نسبت به پلیمرهای مصنوعی در بسته بندی خصوصیات ضعیف‌تری دارند که می‌توان با استفاده از نرم‌کننده‌ها و کوپلیمرها سبب کاهش حلالیت، افزایش انعطاف‌پذیری، کاهش نفوذ به بخار فیلم‌ها و با نانوکامپوزیت‌ها باعث افزایش بلوری شدن فیلم‌ها شد و با استفاده از اصلاحات شیمیایی و فرآیندهای غیر حرارتی (پلازما) می‌توان آبرگریزی و رتروداسیون نشاسته را بهبود بخشید.

## ۶- مراجع

- [1] S. J. Risch, 'Food Packaging History and Innovations', *J. Agric. Food Chem.*, vol. 57, no. 18, pp. 8089–8092, 2009, doi: 10.1021/jf900040r.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] A. Moeini, N. Germann, M. Malinconico, and G. Santagata, 'Formulation of secondary compounds as additives of biopolymer-based food packaging: A review', *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 114, no. June, pp. 342–354, 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2021.05.040.
- [6] N. A. Al-Tayyar, A. M. Youssef, and R. Al-hindi, 'Antimicrobial food packaging based on sustainable Bio-based materials for reducing foodborne Pathogens: A review', *Food Chem.*, vol. 310, p. 125915, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125915.
- [7] S. F. Hosseini, M. Rezaei, M. Zandi, and F. Farahmandghavi, 'Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles', *Food Hydrocoll.*, vol. 44, pp. 172–182, 2015, doi: 10.1016/j.foodhyd.2014.09.004.
- [8] M. E. V. Hormaiztegui, B. Daga, M. I. Aranguren, and V. Mucci, 'Bio-based waterborne polyurethanes reinforced with cellulose nanocrystals as coating films', *Prog. Org. Coatings*, vol. 144, no. February, p. 105649, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105649.

غیرخطرناک و غیرحرارتی برای افزایش عمر مفید مواد غذایی مورد استفاده قرار گرفته است، زیرا می‌تواند آبرگریزی سطح نشاسته را بهبود بخشد و آنزیم‌های میکروبی را غیرفعال کند [۵۵]. در سال‌های اخیر، پلاسمای سرد نیز به‌طور گسترده‌ای برای اصلاح ماکرومولکول‌های بیولوژیکی (مانند نشاسته و پکتین) استفاده شده است، زیرا غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست است [۵۶]. تخلیه سد دی الکتریک<sup>۱</sup> یک روش رایج برای تولید پلاسمای سرد است که در فشار اتمسفر عمل می‌کند. بسیار کارآمد است، انرژی کم مصرف می‌کند و واکنش‌های جانبی کمی مانند روش‌های خشک و غیرحرارتی دارد. پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک بدون از بین بردن یکپارچگی دانه‌های نشاسته، می‌تواند خواص فیزیکی و شیمیایی نشاسته را تغییر دهد. این روش منجر به تیمار یکنواخت، افزایش استحکام مکانیکی و ازدیاد طول، بهبود خواص آبرگریز فیلم‌ها، بدون به خطر انداختن خواص پلیمرها می‌شود [۵۷]. گویانا و همکاران (۲۰۲۱)، در پژوهشی از پلاسمای تخلیه سد دی الکتریک برای بهبود فیلم تهیه‌شده از نشاسته‌ی ذرت استفاده کردند. در این مطالعه گزارش کردند که این فرآیند منجر به افزایش استحکام کششی و کاهش آبدوستی و حلالیت در آب شده است که این اثرات به اکسیداسیون احتمالی هیدروکسیل به گروه‌های کربونیل و در نتیجه تشکیل پیوندهای هیدروژنی و همچنین تغییرات توپوگرافی سطحی نسبت داده می‌شوند که مستقیماً مسئول کاهش ماهیت رطوبت‌سنجی فیلم‌های نشاسته هستند [۵۸]. در مطالعه‌ای دیگر، گئو و همکاران (۲۰۲۲)، اثرات تیمار پلازما با تخلیه سد دی الکتریک را بر خواص فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نشاسته سیب‌زمینی مورد مطالعه قرار دادند که گزارش کردند یک تیمار ۹ دقیقه‌ای، سبب کاهش نفوذ پذیری فیلم‌ها به بخار آب و افزایش مقاومت کششی و مدول یانگ شد. در نتیجه، استفاده از پلازما با تخلیه دی الکتریک یک روش ساده و سبز برای افزایش خواص نشاسته سیب زمینی و فیلم آن است [۵۹].

## ۵- نتیجه‌گیری

افزایش آگاهی زیست محیطی منجر به افزایش نگرانی در مورد پلاستیک و بسته‌بندی‌های مرتبط با پلاستیک شده است. این موضوع محققان را تشویق به گسترش تحقیقات خود در زمینه مواد زیست تخریب‌پذیر با تمرکز بر تولید بسته‌بندی‌های کم‌آلاینده کرده است. فیلم‌های مبتنی بر نشاسته پتانسیل زیادی برای جایگزینی پوشش‌های پلاستیکی در بخش بسته‌بندی دارند. ترکیب و منابع نشاسته از جمله عوامل مهمی هستند که بر خواص کلی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. اما بطور کلی آنها انعطاف‌پذیر،

<sup>1</sup> Dielectric Barrier Discharge

- [19] V. Tyagi and B. Bhattacharya, 'Role of plasticizers in bioplastics', *MOJ Food Process. Technol.*, vol. 7, no. 4, pp. 128–130, 2019, doi: 10.15406/mojfpt.2019.07.00231.
- [20] H. Y. Kim, J. lin Jane, and B. Lamsal, 'Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch', *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pp. 175–183, 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.10.025.
- [21] L. Yu and G. Christie, 'Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches', *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 111–116, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-5694-1.
- [22] M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, and J. Sahari, 'Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch', *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 6, pp. 1106–1124, 2015, doi: 10.3390/polym7061106.
- [23] M. D. Hazrol, S. M. Sapuan, E. S. Zainudin, M. Y. M. Zuhri, and N. I. A. Wahab, 'Corn starch (*Zea mays*) biopolymer plastic reaction in combination with sorbitol and glycerol', *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 2, pp. 1–22, 2021, doi: 10.3390/polym13020242.
- [24] M. Sapper, P. Talens, and A. Chiralt, 'Improving Functional Properties of Cassava Starch-Based Films by Incorporating Xanthan, Gellan, or Pullulan Gums', vol. 2019, no. 6, pp. 1–9, 2019.
- [25] H. Abral, A. S. Anugrah, F. Hafizulhaq, E. Sugiarti, and A. N. Muslimin, 'AC PT Faculty of Pharmacy', no. 2017, p. #pagerange#, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.067.
- [26] H. Abral et al., 'Antimicrobial Edible Film Prepared from Bacterial Cellulose Nanofibers / Starch / Chitosan for a Food Packaging Alternative', vol. 2021, 2021.
- [27] X. Niu et al., 'Preparation and Characterization of Biodegradable Composites Films Based on Potato Starch/Glycerol/Gelatin', *J. Food Qual.*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/6633711.
- [28] G. Zuo, X. Song, F. Chen, and Z. Shen, 'Physical and structural characterization of edible bilayer films made with zein and corn-wheat starch', *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 324–331, 2019, doi: https://doi.org/10.1016/j.jssas.2017.09.005.
- [29] M. Cortés-Rodríguez, C. Villegas-Yépez, J. H. Gil González, P. E. Rodríguez, and R. Ortega-Toro, 'Development and evaluation of edible films based on cassava starch, whey protein, and bees wax', *Heliyon*, vol. 6, no. 9, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04884.
- [30] O. A. Silva et al., 'Synthesis and characterization of a low solubility edible film based on native cassava starch', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 128, pp. 290–296, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.132.
- [9] D. Dehnad, Z. Emam-Djomeh, H. Mirzaei, S. M. Jafari, and S. Dadashi, 'Optimization of physical and mechanical properties for chitosan-nanocellulose biocomposites', *Carbohydr. Polym.*, vol. 105, no. 1, pp. 222–228, 2014, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.01.094.
- [10] A. Salerno, G. Cesarelli, P. Pedram, and P. A. Netti, 'Modular strategies to build cell-free and cell-laden scaffolds towards bioengineered tissues and organs', *J. Clin. Med.*, vol. 8, no. 11, 2019, doi: 10.3390/jcm8111816.
- [11] T. M. Guerreiro, D. N. de Oliveira, C. F. O. R. Melo, E. de Oliveira Lima, and R. R. Catharino, 'Migration from plastic packaging into meat', *Food Res. Int.*, vol. 109, pp. 320–324, 2018, doi: 10.1016/j.foodres.2018.04.026.
- [12] S. Tajik, Y. Maghsoudlou, F. Khodaiyan, S. M. Jafari, M. Ghasemlou, and M. Aalami, 'Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging', *Carbohydr. Polym.*, vol. 97, no. 2, pp. 817–824, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.037.
- [13] B. Ghanbarzadeh and A. R. Oromiehi, 'Biodegradable biocomposite films based on whey protein and zein: Barrier, mechanical properties and AFM analysis', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 43, no. 2, pp. 209–215, 2008, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2008.05.006.
- [14] P. C. Martins and V. G. Martins, 'Effect of Rice Starch Hydrolysis and Esterification Processes on the Physicochemical Properties of Biodegradable Films', *Starch/Staerke*, vol. 73, no. 9–10, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1002/star.202100022.
- [15] S. C. Saraiva Rodrigues, A. S. da Silva, L. H. de Carvalho, T. S. Alves, and R. Barbosa, 'Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application', *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 15670–15678, 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.11.030.
- [16] C. Menzel, 'Improvement of starch films for food packaging through a three-principle approach: Antioxidants, cross-linking and reinforcement', *Carbohydr. Polym.*, vol. 250, no. March, p. 116828, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116828.
- [17] S. Punia, 'Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic - A review', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 144, pp. 578–585, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.088.
- [18] D. W. Wang et al., 'Mechanical retention and waterproof properties of bacterial cellulose-reinforced thermoplastic starch biocomposites modified with sodium hexametaphosphate', *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 6, pp. 3168–3194, 2015, doi: 10.3390/ma8063168.



- [42] C. Mu, J. Guo, X. Li, W. Lin, and D. Li, 'Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films', *Food Hydrocoll.*, vol. 27, no. 1, pp. 22–29, 2012, doi: 10.1016/j.foodhyd.2011.09.005.
- [43] N. Cao, Y. Fu, and J. He, 'Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid', *Food Hydrocoll.*, vol. 21, no. 4, pp. 575–584, 2007, doi: 10.1016/j.foodhyd.2006.07.001.
- [44] G. Galiotta, L. Di Gioia, S. Guilbert, and B. Cuq, 'Mechanical and Thermomechanical Properties of Films Based on Whey Proteins as Affected by Plasticizer and Crosslinking Agents', *J. Dairy Sci.*, vol. 81, no. 12, pp. 3123–3130, 1998, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(98)75877-1.
- [45] N. Chaiwong and K. Leelapornpisid, Pimporn Jantanasakulwong, 'Antioxidant and Moisturizing Properties of', *Polymer (Guildf.)*, vol. 12, no. 7, p. 1445, 2020.
- [46] K. Sornsumdaeng, P. Seeharaj, and J. Prachayawarakorn, 'Property improvement of biodegradable citric acid-crosslinked rice starch films by calcium oxide', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 193, no. PA, pp. 748–757, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.157.
- [47] N. Reddy and Y. Yang, 'Citric acid cross-linking of starch films', *Food Chem.*, vol. 118, no. 3, pp. 702–711, 2010, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.05.050.
- [48] H. Wu et al., 'Effect of citric acid induced crosslinking on the structure and properties of potato starch/chitosan composite films', vol. 97. Elsevier Ltd, 2019.
- [49] S. L. M. El Halal et al., 'Structure, morphology and functionality of acetylated and oxidised barley starches', *Food Chem.*, vol. 168, pp. 247–256, 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2014.07.046.
- [50] X. Wang et al., 'Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review', vol. 240. Elsevier Ltd., 2020.
- [51] L. Ren, M. Jiang, J. Tong, X. Bai, X. Dong, and J. Zhou, 'Influence of surface esterification with alkenyl succinic anhydrides on mechanical properties of corn starch films', *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 3, pp. 1010–1013, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.05.041.
- [52] S. P. Bangar, W. S. Whiteside, A. O. Ashogbon, and M. Kumar, 'Recent advances in thermoplastic starches for food packaging: A review', *Food Packag. Shelf Life*, vol. 30, no. August, p. 100743, 2021, doi: 10.1016/j.fpsl.2021.100743.
- [53] N. L. Vanier, S. L. M. El Halal, A. R. G. Dias, and E. da Rosa Zavareze, 'Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review', *Food Chem.*, vol. 221, pp. 1546–1559, 2017, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.138.
- [31] O. O. Oluwasina, B. P. Akinyele, S. J. Olusegun, O. O. Oluwasina, and N. D. S. Mohallem, 'Evaluation of the effects of additives on the properties of starch-based bioplastic film', *SN Appl. Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04433-7.
- [32] M. K. Marichelvam, M. Jawaid, and M. Asim, 'Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials', *Fibers*, vol. 7, no. 4, pp. 1–14, 2019, doi: 10.3390/fib7040032.
- [33] S. H. Othman, 'Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler', *Agric. Agric. Sci. Procedia*, vol. 2, pp. 296–303, 2014, doi: 10.1016/j.aaspro.2014.11.042.
- [34] Q. Sun, *Starch Nanoparticles*. Elsevier Ltd, 2018.
- [35] P. C. Martins, J. M. Latorres, and V. G. Martins, 'Impact of starch nanocrystals on the physicochemical, thermal and structural characteristics of starch-based films', *Lwt*, vol. 156, p. 113041, 2021, doi: 10.1016/j.lwt.2021.113041.
- [36] L. Dai, J. Zhang, and F. Cheng, 'Effects of starches from different botanical sources and modification methods on physicochemical properties of starch-based edible films', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 132, pp. 897–905, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.197.
- [37] F. Garavand, M. Rouhi, S. H. Razavi, I. Cacciotti, and R. Mohammadi, 'Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 687–707, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.093.
- [38] S. Benavides, R. Villalobos-Carvajal, and J. E. Reyes, 'Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration', *J. Food Eng.*, vol. 110, no. 2, pp. 232–239, 2012, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.05.023.
- [39] N. Reddy, Q. Jiang, and Y. Yang, 'Preparation and properties of peanut protein films crosslinked with citric acid', *Ind. Crops Prod.*, vol. 39, no. 1, pp. 26–30, 2012, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.02.004.
- [40] R. Bhat and A. A. Karim, 'Towards producing novel fish gelatin films by combination treatments of ultraviolet radiation and sugars (ribose and lactose) as cross-linking agents', *J. Food Sci. Technol.*, vol. 51, no. 7, pp. 1326–1333, 2014, doi: 10.1007/s13197-012-0652-9.
- [41] R. A. De Carvalho and C. R. F. Grosso, 'Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde', *Food Hydrocoll.*, vol. 18, no. 5, pp. 717–726, 2004, doi: 10.1016/j.foodhyd.2003.10.005.

- [57] S. Beikzadeh, M. Ghorbani, N. Shahbazi, F. Izadi, Z. Pilevar, and A. M. Mortazavian, 'The Effects of Novel Thermal and Nonthermal Technologies on the Properties of Edible Food Packaging', *Food Eng. Rev.*, vol. 12, no. 3, pp. 333–345, 2020, doi: 10.1007/s12393-020-09227-y.
- [58] M. L. Goiana et al., 'Corn starch based films treated by dielectric barrier discharge plasma', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 183, no. May, pp. 2009–2016, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.210.
- [59] Z. Guo, Q. Gou, L. Yang, Q. li Yu, and L. Han, 'Dielectric barrier discharge plasma: A green method to change structure of potato starch and improve physicochemical properties of potato starch films', *Food Chem.*, vol. 370, no. August 2021, p. 130992, 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130992.
- [54] S. Gao et al., 'Rheological, thermal and in vitro digestibility properties on complex of plasma modified Tartary buckwheat starches with quercetin', *Food Hydrocoll.*, vol. 110, p. 106209, 2021, doi: 10.1016/j.foodhyd.2020.106209.
- [55] A. Zahoranová et al., 'Effect of Cold Atmospheric Pressure Plasma on Maize Seeds: Enhancement of Seedlings Growth and Surface Microorganisms Inactivation', *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 38, no. 5, pp. 969–988, 2018, doi: 10.1007/s11090-018-9913-3.
- [56] Y. Guo et al., 'Supramolecular structure and pasting/digestion behaviors of rice starches following concurrent microwave and heat moisture treatment', *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 437–444, 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.189.

---

## **Types of Techniques for Modifying Starch-Based Biodegradable Plastics**

**Ali Ebrahimzadeh, Naser Sedaghat \***

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

(Received: 31/01/2022; Accepted: 15/05/2022)

### **Abstract**

*The growing concerns about wasting natural resources and the increasing environmental issues in the world due to the usage of petro-based materials, have led to the advent of bio-degradable material usage for food packaging. Starch is one of the most important polysaccharides which has been widely used for bio-degradable-film production. The starch-based films are flexible and strong, but the presence of free hydroxyl groups in starch structure, is the reason for these films to be hydrophilic and due to reduced mechanical strength and low elasticity is limiting the usage of starch in packaging industries. The purpose of this study is to find ways to improve the properties of films composed of starch. In general, modification techniques, including plastic softeners, co-polymers, nano-composites and mixing with other bio-polymers it is possible to modify the functional properties of starch to obtain better films from it. Some of these favorable properties are: reducing moisture absorption, water vapour permeability, heat stability, increasing the hydrophobicity, etc. recently, Non-thermal processes specially cold-plasma have been used for modifying the starch films with good results.*

**Keywords:** Plasticizer, Co-Polymer, Nanocomposites, Chemical Modification, Non-Thermal Modification