

BIBLIOGRAPHIC STUDY ON BIO-NANOCOMPOSITE MATERIALS USED IN FOOD PACKAGING

ENE Elena

Facultatea de Inginerie Industrială și Robotică, Specializarea: Inginerie Economică Industrială,
Anul de studii: II, e-mail: ene_elena123@yahoo.com

Conducători științifici: Prof.dr.ing. **Alexandra BANU**, Asist.drnd.ing. **Gabriela Marina PÂRVU**

SUMMARY: The purpose of this paper is to acquaint with recent developments in biopolymer-based food packaging materials like natural biopolymers, synthetic biopolymers, biopolymer blending, and nanocomposites grounded on natural and synthetic biopolymers.

Plastic packaging for food and associated applications is nonbiodegradable and uses up valuable and treasured non-renewable petroleum products. With the current focus on researching alternatives to petroleum, research is progressively being channelized towards the development of biodegradable food packaging, thereby reducing adverse impact on the environment. Natural biopolymer-based nanocomposite packaging materials seem to have a sparkling future for a broad range of applications in the food industry, including advanced active food packaging with bio-functional attributes.

KEYWORDS: Plastics, Biopolymers, Bio-nanocomposites, Biodegradable packaging

1. Introducere

Utilizarea unor materiale și metode de ambalare care să asigure minimizarea pierderilor de alimente și furnizarea unor produse alimentare sigure și sănătoase a fost întotdeauna un deziderat major în industria alimentară. Există o nevoie reală de a dezvolta materiale de ambalare biodegradabile pentru a rezolva problema acumulării de materiale plastice persistente în mediul nostru.

Cantități mari de deșuri de plastic se acumulează în mediul înconjurător și se dezintegrează în microplastice - MP (bucăți cu dimensiuni mai mici de 5 mm), un subiect de reală îngrijorare în special pentru produsele și aplicațiile în care materialele plastice sunt utilizate pentru o perioadă scurtă de timp înainte de a deveni deșuri și pentru cele care sunt dificil de recuperat după utilizare și rămân în mediu.

Deși utilizarea polimerilor biodegradabili pare a fi extrem de promițătoare pe baza studiilor recente, trebuie investite eforturi intense în dezvoltarea de noi polimeri biodegradabili. În diferite articole de specialitate [1,2,7] se discută scenariul actual al acceptabilității de către mediu a polimerilor biodegradabili, oportunitățile și provocările pe care le oferă în ceea ce privește rezolvarea problemei microplastice și impactul acestora asupra mediului.

Bionanocompozitele sunt o nouă generație de materiale nanostructurate de ambalare a alimentelor, care sunt extrem de utile pentru a minimiza creșterea microorganismelor contaminante, pentru a prelungi durata de valabilitate a alimentelor și pentru a menține calitatea și siguranța produselor în timpul depozitării.

Încorporarea diferitelor nanomateriale în polimeri bio, cum ar fi (chitosan, amidon de cartofi sau de porumb, carboximetil celuloză (CMC) și gumă arabică) poate îmbunătăți diferitele proprietăți ale materialelor de ambalare prin creșterea activității antimicrobiene. Astfel se studiază potențialul utilizării filmelor cu bionanocompozite pentru a rezolva problemele atât a deșeurilor de mediu, cât și pentru a reduce deteriorarea produselor alimentare.

Majoritatea materialelor plastice detectate în mediu sunt poliolefine, polietilenă (PE), polipropilenă (PP) și polietilen tereftalat (PET). Acești polimeri persistă în mediu pentru o perioadă foarte lungă de timp care se întinde pe câteva zeci și sute de ani. Prin urmare, polimerii biodegradabili sunt foarte des discutați ca fiind una dintre soluțiile problemelor actuale de poluare cu plastic.

Trebuie investite eforturi intense în dezvoltarea de noi polimeri biodegradabili. Astfel a fost studiat scenariul actual al acceptabilității de către mediu a polimerilor biodegradabili, oportunitățile și

provocările pe care le oferă, pentru a rezolva problema maselor plastice dar și impactul lor asupra mediului [2].

1.1. Biodegradarea și polimerii biodegradabili

Este important inițial să punctăm unele dintre elementele de bază ale biodegradării. Degradarea lanțurilor macromoleculare prin acțiunea microorganismelor se numește biodegradare. La nivel molecular, este în principal un proces în doi pași care poate avea loc oriunde, de exemplu, în sol, apă sau în corpul uman (vezi figura 1).

Primul pas este o etapă de fragmentare, în care un lanț macromolecular cu masă molară mare este descompus în oligomeri cu capete de lanț polare funcționale și monomeri, rezultând pierderea proprietăților specifice ale polimerului, cum ar fi rezistența mecanică.

În a doua etapă, oligomerii și monomerii sunt mineralizați de microorganisme care formează în cele din urmă dioxid de carbon (CO_2), metan, apă și biomasă.

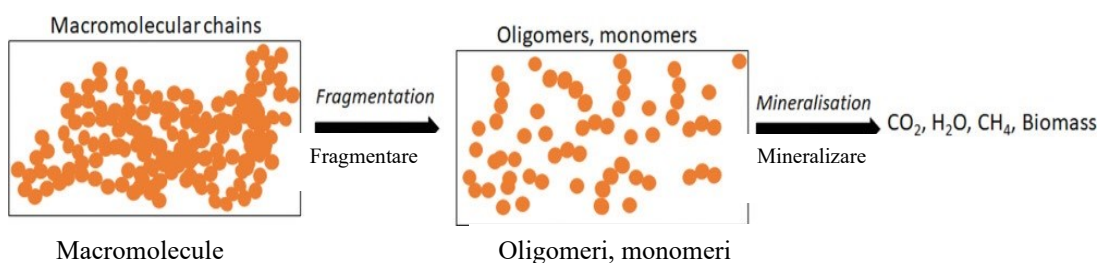


Fig. 1. Etapele biodegradării

Poliesterii alifatici conțin unități esterice ușor hidrolizabile, pe când cei aromatici necesită condiții dure de hidroliză (în mod normal acid sulfuric la 150°C) și nu sunt biodegradabili.

Unele dintre exemplele din categoria poliesterilor alifatici biodegradabili cunoscuți în literatură sunt policaprolactona semi-cristalină (PCL), acidul polilactic (PLA), poliglicolida, copolimerii acestora și poliesterii speciali produși de bacterii: polihidroxiclcanoati. Acești poliesteri sunt cunoscuți de câteva decenii și, până în prezent, au fost în principal cercetați și utilizați ca biomateriale pentru diferite aplicații.

Deoarece procesul de biodegradare este influențat nu numai de proprietățile polimerului, ci depinde și de factorii de mediu, cum ar fi disponibilitatea de oxigen, lumină, pH, temperatura, umiditatea, microorganismul, tipul și concentrația de enzime, același polimer prezintă diferite viteze de degradare în diferite medii, cum ar fi apa, sol etc.

Prin urmare, biodegradabilitatea polimerilor, care are loc în condiții fiziologice, poate varia în funcție de condițiile de mediu, de viteza biodegradării și a mecanismului de degradare. De asemenea, este important în cazul în care biodegradabilitatea unui polimer este dovedită în condiții naturale de mediu, ca polimerul să se biodegradeze complet într-un timp scurt, astfel încât să nu persiste în mediu [3].

Unul dintre polimerii biodegradabili clasificați disponibili comercial, fiind foarte utilizat ca biomaterial este acidul polilactic (PLA) (vezi figura 2), acesta însă se degradează lent în condițiile specifice solului mediteranean [4].

Deși experimental nu au fost urmărite până la degradarea completă în sol, rezultatele privind biodegradabilitatea materialului realizat de *Cunha* și colaboratorii săi, din PBAT/PLA sunt extrem de încurajatoare. Aceștia au obținut rezultate promițătoare ale biodegradării în solul agricol pentru amestecurile PBAT/PLA și amidon [5].

Factorii de mediu, cum ar fi lumina soarelui, vântul, viteza vântului și umiditatea, pot avea o influență semnificativă asupra vitezei și mecanismului biodegradării polimerilor în condiții naturale, deoarece fotodegradarea și foto-oxidarea devin semnificative în mediul natural [6].

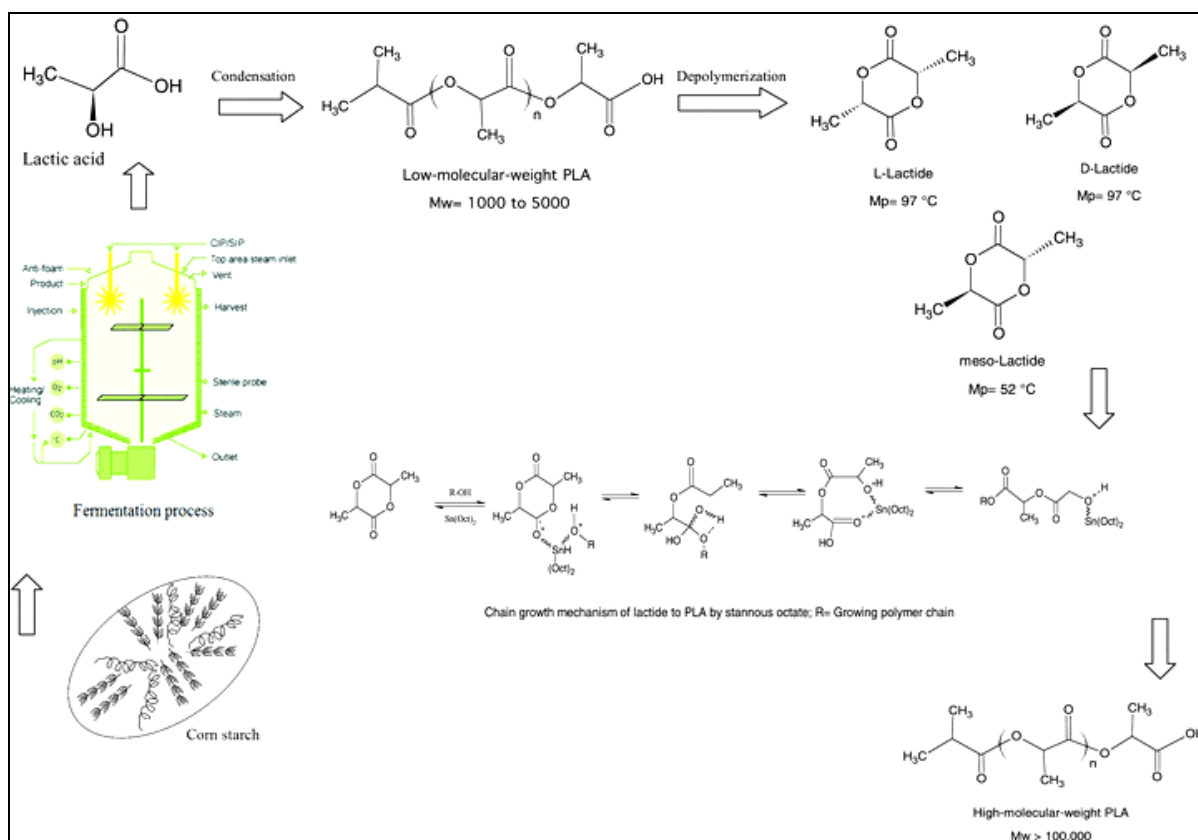


Fig.

2. Fabricarea PLA-ului [7]

1.2 Clasificarea polimerilor degradabili din mediu

Este din ce în ce mai clar că biodegradarea nu înseamnă că un polimer specific se va degrada cu aceeași viteză în fiecare mediu. Clasificarea polimerilor este cea prezentată în cele ce urmează:

- Polimeri obținuți direct din biomasă, inclusiv proteine (precum zeină, gluten, proteine din zer, proteine din soia și cazeinați) și polizaharide (cum ar fi celuloză, amidonul și chitosanul).
- Polimeri sintetici obținuți din monomeri derivați din biomasă sau monomeri pe bază de ulei, inclusiv acidul polilactic (PLA), alcool etilen-vinilic (EVOH), alcool polivinilic (PVA) și policaprolactoni (PCL).
- Polimeri dezvoltati din microorganisme modificate genetic sau naturale, cum ar fi celuloză bacteriană sau polihidroxialcanoatii (PHA) [8].

Literatura academică actuală consideră un polimer biodegradabil în sol, dacă există vreo dovadă a transformării Carbonului său organic în CO₂ (mineralizare). Prin urmare, polimerul ar trebui să fie în mod ideal degradabil într-un timp definit, fie în toate tipurile de sol, fie în apă, astfel încât să i se poată atribui o clasificare clară, adică biodegradabil în sol sau biodegradabil în apă. Conform acestui argument, nu există în prezent niciun polimer care să poată avea eticheta de biodegradabil în sol și biodegradabil în apă.

Polimerul biodegradabil pur, fără aditivi, de obicei nu poate fi folosit în nicio aplicație. Materialele utilizate ca ambalaje alimentare sunt materiale compozite. În funcție de scopul aplicației sunt adăugați aditivi diferiți, fie pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice, a stabilității termice sau a proprietăților de barieră împotriva gazelor. Aditivii pot influența, de asemenea, mecanismul și timpul biodegradării influențând, de exemplu, cristalinitatea și hidrofilicitatea polimerului de bază. Prin urmare, un produs complet cu aditivi ar trebui să respecte criteriile de degradabilitate în mediu și să obțină certificarea, ceea ce întărește, de asemenea, argumentul clasificării polimerilor biodegradabili, specificând precis mediul și aplicația [9].

Durata pentru biodegradarea completă a filmelor specificate în ISO17556 este în prezent de maximum 2 ani, dar filmele cu biodegradare completă într-un timp care corespunde ciclului de cultură ar fi cele mai benefice. În caz contrar, va exista în continuare o acumulare de fragmente de plastic, iar migrarea fragmentelor din solul agricol în solul terestru sau în corpurile de apă nu poate fi eliminată.

1.3 Biopolimeri

Materialele polimerice fabricate pornind de la biopolimeri naturali, precum polizaharide (ca amidonul și celuloza) proteine, trigliceride (uleiuri vegetale), în general produse agricole, pot fi biodegradabile și pot juca un rol considerabil în rezolvarea problemelor de mediu ridicate de folosirea materialelor polimerice.

Polimerii biodegradabili se pot obține prin biosinteză bacteriană din materiale naturale (poliesteri în polizaharide), sau prin sinteze chimice din materiale naturale regenerabile (poliesteri ai acidului lactic - obținut prin fermentare pornind de la amidon [10]).

În funcție de procesul de producție și de sursă, biopolimerii pot avea proprietăți similare cu cei sintetici. În general, aceștia sunt împărțiți în trei grupe: poliesteri, polimer pe bază de amidon și alții. Aceste materiale pot fi:

- Polimeri extrași direct din biomasă precum proteine, lipide, polizaharide etc.
- Materiale polimerice sintetizate printr-un procedeu de polimerizare clasic, utilizând monomeri regenerabili bio, cum ar fi acid polilactic și monomeri pe bază de ulei, cum ar fi policaprolactoni.
- Materiale polimerice produse de microorganisme și bacterii cum ar fi polihidroxiclcanoatii.

2. Cercetări bibliografice privind studiul materialelor compozite biodegradabile

Compozitele sunt materiale compuse din două sau mai multe materiale componente cu caracteristici chimice și fizice unice considerabile care, dacă sunt integrate, furnizează un material cu caracteristici diferite de elementele constitutive individuale, rămânând în același timp separat în structură.

Un material compozit este format din matrice, sau faza continuă, care este componentul majoritar și ranforsarea sau faza dispersată.

După morfologia lor, materialele compozite sunt clasificate în trei tipuri majore:

- Compozite laminare; acestea sunt compuse din straturi de material integrate prin matrice de legătură.
- Compozite fibroase; acestea sunt compuse din fibre armate într-o matrice.
- Compozite particulare; acestea cuprind particule dispersate într-o matrice.

Astfel de particule sunt, în general, împărțite în două:

- scheletic, care cuprinde un sistem scheletic frecvent, împachetat cu unul dintre materialele suplimentare mai mari,
- fulgi care, în general, sunt compuși din fulgi plăți având o orientare paralelă unul cu celălalt, o particulă ar putea avea orice dimensiune sau configurație.

Materialele de umplutură pot reduce costurile, coeficientul de expansiune liniară, contracția, ciclurile de turnare, pot îmbunătăți conductivitatea termică și pot reduce rezistivitatea electrică.

Caracteristicile mecanice ale polimerului ranforsat sunt afectate de orientarea, dimensiunea și forma materialelor de umplutură.

3. Cercetări bibliografice privind studiul materialelor bionanocompozite sau materiale hibride biodegradabile

Materialele hibride sunt materiale compozite formate din constituenți dispersați la nivel nanometric sau molecular. În mod obișnuit, unul dintre acești compuși este anorganic, iar celălalt organic. Astfel, acestea diferă de compozitele tradiționale în care constituenții sunt la nivel macroscopic.

3.1 Clasificarea bio-nanocompozitelor

Bionanocompozitele pot fi clasificate în funcție de tipurile de matrice utilizate, dimensiunea, forma și originea armăturilor. De exemplu, pe baza întăririi formei particulelor, bionanocompozitele pot fi clasificate în structuri stratificate, particule alungite sau particulare.

Bionanocompozite particulare

În bionanocompozite particulele izodimensionale filme active (PLA / PHB) sunt utilizate în general ca ranforsări. Există un impact moderat al întăririi din cauza ratei reduse de aspect și al cauzei majore a utilizării unui astfel de tip de ranforsare pentru îmbunătățirea rezistența la inflamabilitate, costurile compozitului și permeabilitatea.

Bionanocompozite cu particule alungite

Particulele alungite (nanofibre de celuloză și nanotuburi de carbon) sunt desfășurate pentru consolidare în bionanocompozite alungite cu particule. Astfel de bionanocompozite au proprietăți mecanice mai bune datorită raportului ridicat de aspect.

Bionanocompozite întărite cu particule stratificate

Bionanocompozitele întărite cu particule stratificate, cunoscute și sub numele de nanocompozite polimerice stratificate sunt clasificate în trei componente pe baza dispersiei particulelor în matrice.

Nanocompozitele polimerice, în special polimerii naturali bio, încorporați cu nanoumplură anorganică sau organică, au caracteristici de ambalare mai bune, datorită raporturilor ridicate de aspect a nanoumpluturii. Cea mai importantă caracteristică a polimerilor naturali bio care urmează să fie utilizați ca materiale de ambalare este biodegradabilitate mai bună.

Materialele convenționale pentru ambalarea alimentelor sunt derivate din resurse fosile neregenerabile, cum ar fi materialele plastice pe bază de petrol și se confruntă cu dificultăți în eliminare și reciclare. Bionanocompozitele sunt o sursă bună pentru înlocuirea lor datorită biodegradabilității, costului comparabil, disponibilității și capacității de a reduce utilizarea pe scară largă a combustibililor fosili.

Astfel, bionanocompozitele sunt foarte promițătoare pentru a fi utilizate ca materiale de ambalare pentru brânză, cereale, produse de panificație, produse din carne, fasole verde, roșii, pere, mere, ciuperci, pepeni etc., precum și pentru fabricarea recipientelor termoformate pentru sucurile de fructe și produse lactate sau sticle pentru apă, bere și băuturi carbogazoase. Ele pot fi, de asemenea, utilizate pentru ambalajele de unică folosință, cum ar fi tacâmurile de unică folosință, pahare și ustensile, saci de gunoi, învelișuri și filme de laminare.

În ciuda cercetării și dezvoltării extrem de dinamice privind materialele provenite din surse bio și/sau biodegradabile (peste 1.400 de publicații științifice/an din ultimii 10 ani), ambalajele disponibile în comerț nu satisfac încă în mod corespunzător cerințele imense ale pieței și ale consumatorilor [11].

4. Concluzii

În urma studierii literaturii de specialitate avantajele și dezavantajele observate pentru utilizarea diferitelor materiale compozite în ambalajele pentru industria alimentară sunt prezentate următoarele concluzii:

- Deși biopolimerii sunt prietenoși cu mediul, aplicațiile industriale sunt limitate deoarece este necesară îmbunătățirea proprietăților mecanice, a rezistenței termice și a barierei pentru menținerea oxigenului sau a vaporilor de apă. Toate acestea cu un cost destul de ridicat.

- Nanomaterialele au capacitatea de a îmbunătăți proprietățile termice, mecanice și chimice precum și permeabilitatea. Acestea pot avea diferite funcționalități și aplicații în ambalajele alimentare cum ar fi: agenți antimicrobieni, biosenzori etc.

- Materialele compozite cu nanoparticule pot fi folosite cu succes datorită proprietăților antibacteriene, dar și pentru îmbunătățirea proprietăților fizice ale unui material.

- Bionanocompozitele pot îmbunătăți proprietățile fizice și chimice unice, ca și materiale în ambalajele pentru brânzeturi, produse de patiserie, fructe, legume, carne etc. însă nu se cunoaște și nu a fost studiată foarte mult migrația nanoparticulelor din ambalaj în produsul alimentar.

În urma acestui studiu bibliografic se poate observa necesitatea studierii și realizării unui material hibrid obținut din compozite cu umplutură fibroasă și biopolimeri.

Pentru obținerea unui material cu caracter biodegradabil sau compostabil se poate adăuga PLA și PCL, în diferite concentrații.

5. Bibliografie

- [1]. Al-Tayyar, N. A., Youssef, A. M., & Al-Hindi, R. (2020). Antimicrobial food packaging based on sustainable Bio-based materials for reducing foodborne Pathogens: A review. *Food Chemistry*, 310, 125915.
- [2]. Shah, T. V., & Vasava, D. V. (2019). A glimpse of biodegradable polymers and their biomedical applications. *e-Polymers*, 19(1), 385-410.
- [3]. Phale, T., Agnihotri, J., & Khale, A. (2013). Technical advancement in biodegradable polymers and their recent patents. *International Journal of Research and Development in Pharmacy & Life Sciences*, 3(1), 808-816.
- [4]. Ma, P., Jiang, L., Yu, M., Dong, W., & Chen, M. (2016). Green antibacterial nanocomposites from poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/nanocrystal cellulose–silver nanohybrids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 6417-64
- [5]. Cunha, M., Fernandes, B., Covas, J. A., Vicente, A. A., & Hilliou, L. (2016). Film blowing of PHBV blends and PHBV-based multilayers for the production of biodegradable packages. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(2).
- [6]. Ciriminna, R., & Pagliaro, M. (2020). Biodegradable and compostable plastics: A critical perspective on the dawn of their global adoption. *ChemistryOpen*, 9(1), 8-13.
- [7]. Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(5), 552-571.
- [8]. Nitin Kumar, Preetinder Kaur, Surekha Bhatia, (2017) "Advances in bio-nanocomposite materials for food packaging: a review", *Nutrition & Food Science*, 47(4), 591-606
- [9]. Mahmoudi Yayshahri, A., Peighambaroust, S. J., & Shenavar, A. (2019). Impact, thermal and biodegradation properties of high impact polystyrene/corn starch blends processed via melt extrusion. *Polyolefins Journal*, 6(2), 151-158
- [10]. Paul, M., Cadar, O., Cadar, S., Chintoanu, M., Cioica, N., Fenesan, M., ... & Pascalau, V. (2011). Biopolimeri Naturali-Sursa de Materie Prima în Realizarea Ambalajelor Biodegradabile, în Vederea Protecției Mediului. *ProEnvironment/ProMediu*, 4(7).
- [11]. Gan, I., & Chow, W. S. (2018). Antimicrobial poly (lactic acid)/cellulose bionanocomposite for food packaging application: A review. *Food packaging and shelf life*, 17, 150-161.

6. Notații

Următoarele simboluri sunt utilizate în cadrul lucrării:

C - Carbon	PE-polietilenă
CMC - carboximetilceluloză	PET - polietilenă tereftalat
CO ₂ - dioxid de carbon	PHA - acizi polihidroxi
EVOH - etilen vinil alcool	PLA- acid polilactic
MP - microplastic	PP - polipropilenă
PCL - policaprolactonă	PVA – alcool polivinilic