Региональная конференция по научно-техническому творчеству школьников «Лабиринты науки»

Секция биотехнологии

Биоразлагаемые пленки и покрытия из съедобного биопластика

Исследовательская работа

Сургучев Сергей Андреевич,
обучающийся 11 класса МОУ СОШ №32 имени академика А. А. Ухтомского

Научный руководитель - Муратова Татьяна Вячеславовна, заведующая библиотекой МОУ СОШ №32 имени академика А. А. Ухтомского

Рыбинск, 2023

Содержание

Введение……..……3

Глава I. Теоретические основы изучения проблемы

1. Использование пластика в повседневной жизни…….....…….5
2. Биополимеры: крахмал и каррагинан……5

Глава II. Получение биоразлагаемых пленок

1. Технологии получения биополимеров…….……..……..….7
2. Получение пленок из крахмала и каррагинана…….…….…….....7
3. Исследование свойств плёнок…….…….…….……8

Заключение……9

Список использованных источников……...…..……..10

Приложение……...……12

Введение

Человечество вошло в новый 21 век. Он ознаменован самыми прогрессивными технологиями получения, распространения и обработки информации. Новые данные открывают нам всё больше и больше проблем, о которых мы раньше не знали и даже не догадывались. Среди них немалое число связаны с экологией: загрязнение сред обитания, изменение климата человеком и другие. Способы их решения ищут множество ученых по всему миру. Но даже когда ответ найден, то возникают не менее сложные задачи связанные с массовым внедрением новейших идей. Малочисленное изготовление в условиях лаборатории зачастую очень трудно преобразовать в полноценное большое производство.

Почти любой материал когда-нибудь разлагается или разрушается. Вопрос лишь в том, за какой срок это происходит и что при этом выделяется.

В последние годы возрос интерес к биоразлагаемым материалам в основном из-за обеспокоенности по поводу утилизации обычных синтетических пластмасс, полученных из нефти. Разложение пластмасс требует длительного времени, и большинство из них в конечном итоге чрезмерно нагружают окружающую среду. С точки зрения конечного применения упаковка остается одним из основных видов применения пластмасс в мире. Упаковка для пищевых продуктов стала центральным направлением усилий по сокращению отходов, поскольку в большинстве случаев она основана на различных пластиковых материалах нефтяного происхождения из-за их доступности в больших количествах при низкой стоимости и хороших функциональных характеристиках. Съедобные натуральные полимерные пленки предлагают альтернативную упаковку с более низкими экологическими затратами. Основные возобновляемые и природные биополимерные пленки получают из полисахаридов, липидов и белков. Наблюдается интенсивный поиск новых возобновляемых источников для производства съедобных и биоразлагаемых материалов, нацеленных, в

частности, на недостаточно используемые организмы и биологические остатки. Большой интерес представляют уникальные углеводы, содержащиеся в морских организмах и сельскохозяйственных культурах, в значительной степени недоиспользуемые, которые могут стать ценным источником новых биоматериалов.

Ранее вопросом производства и изучения свойств пленок и полимеров занимались зарубежные авторы, отраженные в списке литературы.

Цель проекта: получение более безопасных и долгохранящихся продуктов питания, используя съедобные биоразлагаемые пищевые покрытия и пленки в качестве барьеров для загрязнения. Она будет включать извлечение биополимеров из природных возобновляемых источников, и их смешения с пищевыми добавками для получения пищевых покрытий, которые будут использоваться для защиты, например, свежих или переработанных фруктов и овощей, и биоразлагаемых пленок для упаковки пищевых продуктов.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи:

- Изучить теоретические основы изготовления пленок;
- Изучить биоразлагаемые съедобные полимеры и методы их производства;
- Рассмотреть существующие механические свойства пленок;
- Получить компоненты пленки;
- Изготовить пленки и изучить их свойств;
- Провести опыты с образцами пленок;
- Провести анализ барьерных свойств пленок;
- Сделать выводы и обозначить дальнейшее направление исследований.

Глава I. Теоретические основы изучения проблемы

1. Использование съедобного пластика в повседневной жизни

Ожидается, что рынки упаковочных материалов для пищевых продуктов на биологической основе станут нишевыми рынками, где уникальные свойства материалов на биологической основе дадут преимущество концепции упаковки. Безусловно, новым материалам для биоразлагающихся пищевых пленок и покрытий, в будущем, откроется больше возможностей, поскольку разработки в этой сфере идут очень быстро.

2. Биополимеры: крахмал и каррагинан

Крахмал

Помимо того, что крахмал является основным питательным веществом, он в последнее время приобрел интерес как возобновляемый и биоразлагаемый пластик. Крахмал является основной формой запасенной энергии в растениях и встречается в виде легко изолируемых гранул. Гранулы имеют различную форму и размеры, а также нерастворимы в холодной воде и в большинстве органических растворителей. Крахмал представляет собой сложный гомополимер из глюкозных звеньев и содержится в основном в двух структурно и функционально различных формах – амилозе и амилопектине. Амилоза представляет собой чаще линейный и реже разветвленный (рис. 3a), в то время как амилопектин сильно разветвлен (рис. 3b).

Чтобы получить однородную, аморфную полимерную пленку, гранулированный крахмал следует подвергнуть термической и механической обработке, чтобы разрушить его полукристаллическую гранулированную структуру и сделать ее более обрабатываемой. При нагревании в присутствии воды крахмал претерпевает ряд необратимых изменений, обычно называемых желатинизацией. Наблюдается, что гранулы набухают, поглощают воду, теряют кристалличность и выщелачивают амилозу.

На рисунке 4 показан механизм желатинизации крахмала, где (a)гранулы сырого крахмала, состоящие из амилозы (спирали) и амилопектина (разветвления); (b)добавление воды нарушает кристалличность амилозы и разрушает спирали, гранулы набухают; (c) добавление тепла и большего количества воды вызывает большее набухание, амилоза начинает диффундировать из гранул; (d) гранулы, содержащие в основном амилопектин, деформировались и находятся в окружении амилозы, вследствие чего образуется гель.

Каррагинан

Различные виды красных водорослей содержат природные полисахариды, которые заполняют пустоты в структуре целлюлозы растения. Это семейство полисахаридов включает каррагинан, фурцелларан и агар.

Различные каррагинаны обладают широким спектром реологических свойств - от вязкого загустителя до термически обратимых гелей, текстура которых варьируется от мягкой и эластичной до твердой и хрупкой.

Каррагинан - водорастворимый биополимер, все чаще используемый в качестве природного загустителя, стабилизатора или желирующей добавки в различных областях применения, начиная от пищевой промышленности (в основном молочные продукты) и заканчивая фармацевтикой.

Смеси крахмала и каррагинана

Промышленное применение крахмальных пленок для непищевых целей ограничено из-за их хрупкости и гидрофильной природы. Как указывалось ранее, пластификаторы, такие как глицерин, часто используются для преодоления этих ограничений путем улучшения обработки и гибкости крахмальных пленок. Другим способом уменьшения этих недостатков является включение другого биополимера.

Добавление каррагинана в гели на основе крахмала приводит к различным физическим эффектам, которые в настоящее время хорошо задокументированы. Каррагинан может в равной степени действовать как загуститель раствора крахмала, добавка, ускоряющая или замедляющая

образование геля, добавка, укрепляющая или ослабляющая гель, в зависимости оттипа полисахарида.

Глава II. Получение биоразлагаемых пленок

1. Технологии получения биополимеров

Крахмал. Принципиальная технологическая схема получения картофельного крахмала представлена на рис. 7.

Каррагинан. Принципиальную технологическую схему получения каррагинана можно изучить на рис. 8.

В некоторых случаях каррагинан из водорослей приходится модифицировать (см. рис. 6), это можно сделать на разных этапах производства, добавив щелочи (в основном гидроксид калия) в экстрагент, а также в готовый экстракт, или обработав водоросли на этапе первичной обработки.

2. Получение пленок из крахмала и каррагинана

Для изготовления пленок нужно сначала получить необходимые компоненты:

- *Получение крахмала*

Для эксперимента были использован местный картофель, который выращен в Рыбинске. Вымытые и очищенные от поверхностного слояклубни картофеля были перемолоты в кашицу с помощью кухонного комбайна, которая тут же была помещена в холодную воду с температурой 5°C для предотвращения изменения её цвета. В ходе дальнейшего промывания полученной кашицы осталась значительная часть крахмала и были удалены посторонние примеси. Сушка сырого крахмала проводилась в дегидраторе для минимизации потемнения, далее был осуществлен его помол. Было измерено содержание влаги в исходном продукте, которое составило 74%. С помощью дальнейших расчетов было установлено, что выход конечного продукта составил 46% для высушенного картофеля и 12% для несушеного.

- *Получение каррагинана*

Сушеные слоевища водорослей Chondruscrispus, не содержащие в себе посторонних примесей, были помещены в круглодонную колбу вместе с кипелками. Далее в колбу был прилит 10% раствор гидроксида калия. Колба была закреплена на штативе, к ней был присоединен шариковый холодильник Аллина. Впоследствии была произведена экстракция каррагинана длительностью в 2,5 часов. После этого раствор был подвергнут грубой фильтрации через сито, чтобы избавится от остатков водорослей. Так как следы гидроксида калия в конечном продукте являются нежелательными, то нам нежно нейтрализовать его. Для этого была использована аскорбиновая кислота. С помощью неё среда раствора была доведена до слабо кислотной. Чтобы осадить каррагинан к его холодному раствору был добавлен излишек концентрированного раствора хлорида калия. Осадок был профильтрован через фильтровальную бумагу. Фильтрат был доохлажден, но результата это не дало. Полученный каррагинан был много раз промыт холодной водой, высушен и перемолот.

Получение пленок

Нужный объем дистиллированной воды наливается в химический стакан из термоустойчивого стекла, туда добавляется крахмал, при этом содержимое постоянно интенсивно перемешивается, для предотвращения образования сгустков и комочков. Полученная смесь ставится в микроволновую печь и кипятится в течение нескольких минут. Затем в нее добавляется необходимое количество каррагинана и глицерина. После этого раствор перемешивается и еще раз кипятится в микроволновой печи. В дальнейшем, после того каксмесь чуть охладиласьи дегазировалась, содержимое выливается на тефлоновую подложку и высыхает на ней в течение, примерно, пяти дней. Для ускорения процесса высыхания можно было бы использовать дегидратор.

3. Исследование свойств плёнок

Вначале были изучены свойства пленок из крахмала и каррагинана. Был выбран диапазон содержания полимеров в пленке от 0.5% до 2.5% включительно, с шагом в 0.5%. В каждой из позиций было пять вариаций соотношения полимеров 1) 100% крахмала; 2) 75% крахмала, 25% каррагинана; 3) 50% крахмала, 50% каррагинана; 4) 25% крахмала, 75% каррагинана; 5) 100% каррагинана. В дальнейшем у каждого образца было измерено относительное удлинения (см. рис. 9).

По результатам измерений было выбрано пять пленок с лучшими показателями относительного удлинения. В их состав был добавлен пластификатор глицерин в диапазоне от 0.5% до 2.5% включительно, с шагом в 0.5%. У получившихся пленок было замерено относительное удлинение, которое оказалось на порядок выше, чем у пленок без глицерина (см. рис. 10). К тому же улучшились оптические свойства пленок – их цвет стал более равномерен и прозрачен. Процесс отделения пленок от тефлоновой подложки упростился за счет смазывающих свойств глицерина.

Для увеличения срока хранения полученных биоразлагаемых плёнок в их состав можно добавить бензоаты, например натрия, кислоты, например лимонную или аскорбиновую, нитриты, например натрия, и другие консерванты.

Заключение

Целью этой работы было изготовление и исследование съедобных биоразлагаемых пленок и покрытий для пищевых продуктов, полученных из биополимеров, извлеченных из красных водорослей Chondrus crispus и из традиционного источника крахмала-картофеля.

Биополимеры каррагинан и крахмал, произведенные из ирландского мха и клубней картофеля, были охарактеризованы для последующего использования в новых рецептурах для производства пленок и покрытий.

Пленки, полученные с помощью каррагинана, в целом показали отличные свойства:

- Пленки обладали хорошими оптическими свойствами с точки зрения прозрачности.
- Прочность на растяжение этих пленок превосходна, особенно для пленок только из каррагинана.

Однако они показали плохие свойства при удлинении и были очень хрупкими. Эти недостатки были преодолены с помощью добавления пластификатора.

Были изучены пластификаторы. Наилучшие результаты были получены с глицерином, улучшившим почти все свойства: пленки с глицерином стали более деформируемыми и более легкими в обработке, несмотря на увеличение их гигроскопичности.

Пленки, полученные из крахмала, были очень хрупкими, и их было трудно удалить с подложки, не сломав. Чтобы преодолеть такой недостаток, их смешали с каррагинаном. Полученные результаты были хорошими с точки зрения механических свойств.

В качестве окончательного вывода следует отметить, что оба биополимера, рассмотренных в этом исследовании, оказались перспективными материалами для производства пищевых покрытий и биоразлагаемых пленок, с хорошими свойствами.

Дальнейшее направление исследования

Сейчас, на данном этапе, изучение пленок не закончено - ведется исследование применения полученных покрытий на практике: съедобным биопластиком покрываются вишни. Это должно существенно продлить срок их хранения, сохранить приемлемый товарный вид и уменьшить потерю массы. Результаты первой партии вы можете увидеть на рис. 11. Уже можно говорить о значительном влиянии покрытий из съедобного пластика на уменьшение потери массы.

Список литературы

1. Ban, W., Song, J., Lucia, L.A. (2007). Influence of Natural Biomaterials on the Absorbency and Transparency of Starch-Derived Films: An Optimization Study. Industrial & Engineering Chemistry Research.

2. Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V., Ball, S. (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules.

3. van Soest, J.J.G, Vliegenthart, J.F.G. (1997). Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. Trends in Biotechnology.

4. Blaga, A. (1973). Properties and Behaviour of Plastics, Canadian Building Digest.

5. Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J.L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. Journal of Food Science.

6. Naylor, J. (1976). Production, trade and utilization of seaweeds andseaweedproducts.FAO Fisheries Technical Paper

7. Laohakunjit, N., Noomhorm, A. (2004). Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. Starch/Stärke

8. Lai, L.S., Kokini, J.L. (1991). Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (A review). Biotechnology Progress

9. Hilliou, L., Larotonda, F.D.S., Abreu, P., Ramos, A.M., Sereno, A.M., Gonçalves, M.P. (2006). Effect of extraction parameters on the chemical structure and gel properties of κ/ι-hybrid carrageenans obtained from Mastocarpusstellatus. Biomolecular Engineering.

10. Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Yamamoto, N. (1996). Edible films made from natural resources; microcrystalline cellulose (MCC), methylcellulose (MC) and corn starch and polyols – Part 2. Carbohydrate Polymers.

11. Rueda, D. R., Secall, T., Bayer, R. K. (1999). Differences in the interaction of water with starch and chitosan films as revealed by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. Carbohydrate Polymers.

Приложение



Рис. 1 Типичная кривая напряжения-деформации при растяжении для полимерных материалов (адаптировано из Blaga, A., 1973)

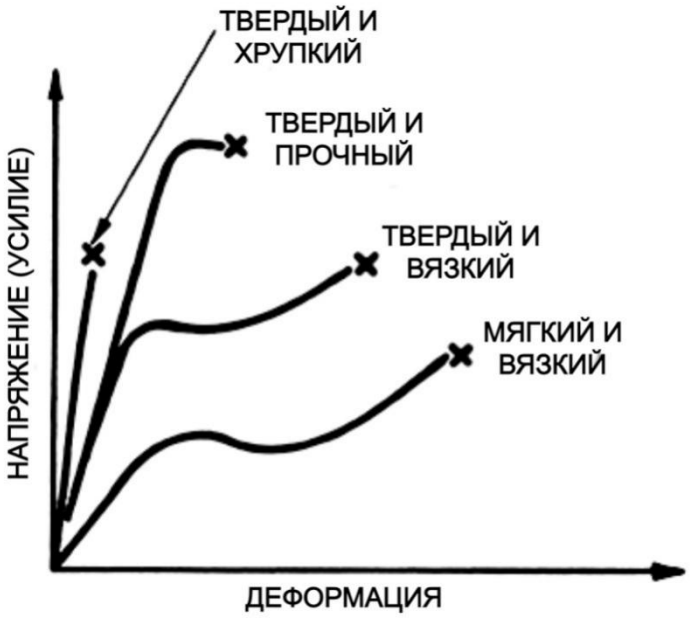


Рис. 2 Классификация материалов на основе кривых напряжения-деформации (адаптировано из Blaga, A., 1973)

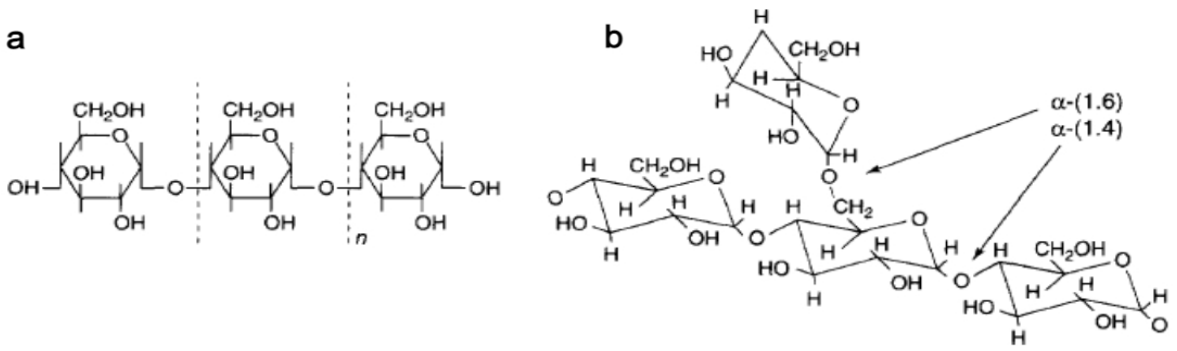


Рис. 3 Структура основных компонентов крахмала: (a) амилоза; (b) амилопектин(vanSoest, J.J.G, Vliegenthart, J.F.G., 1997).

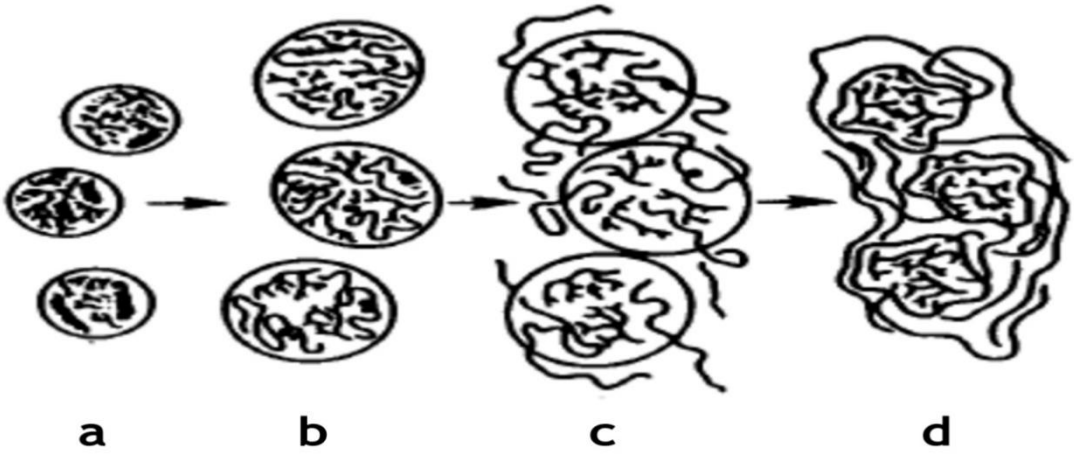


Рис. 4 Механизм желатинизации крахмала (адаптирован из Lai, L.S., Kokini, J.L.,1991).

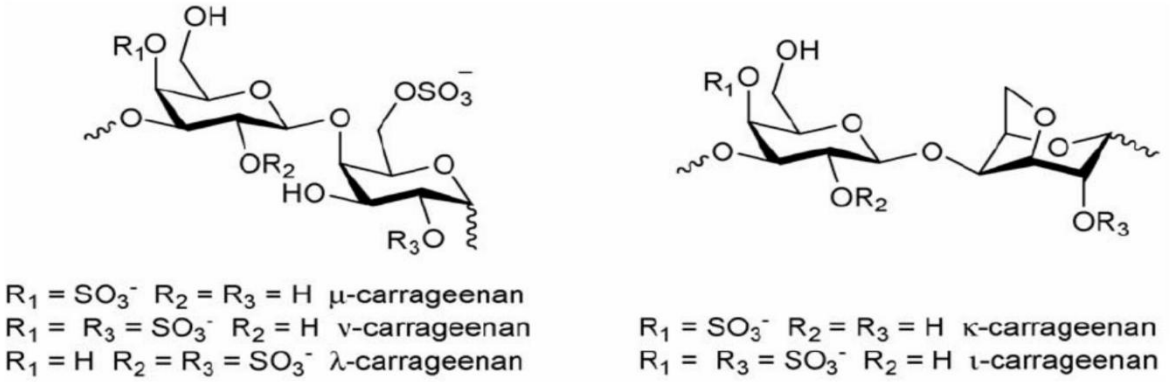


Рис. 5 Молекулярная структура мономеров каррагинана (Hilliou, L., Larotonda, F.D.S., Abreu, P., Ramos, A.M., Sereno, A.M., Gonçalves, M.P., 2006)

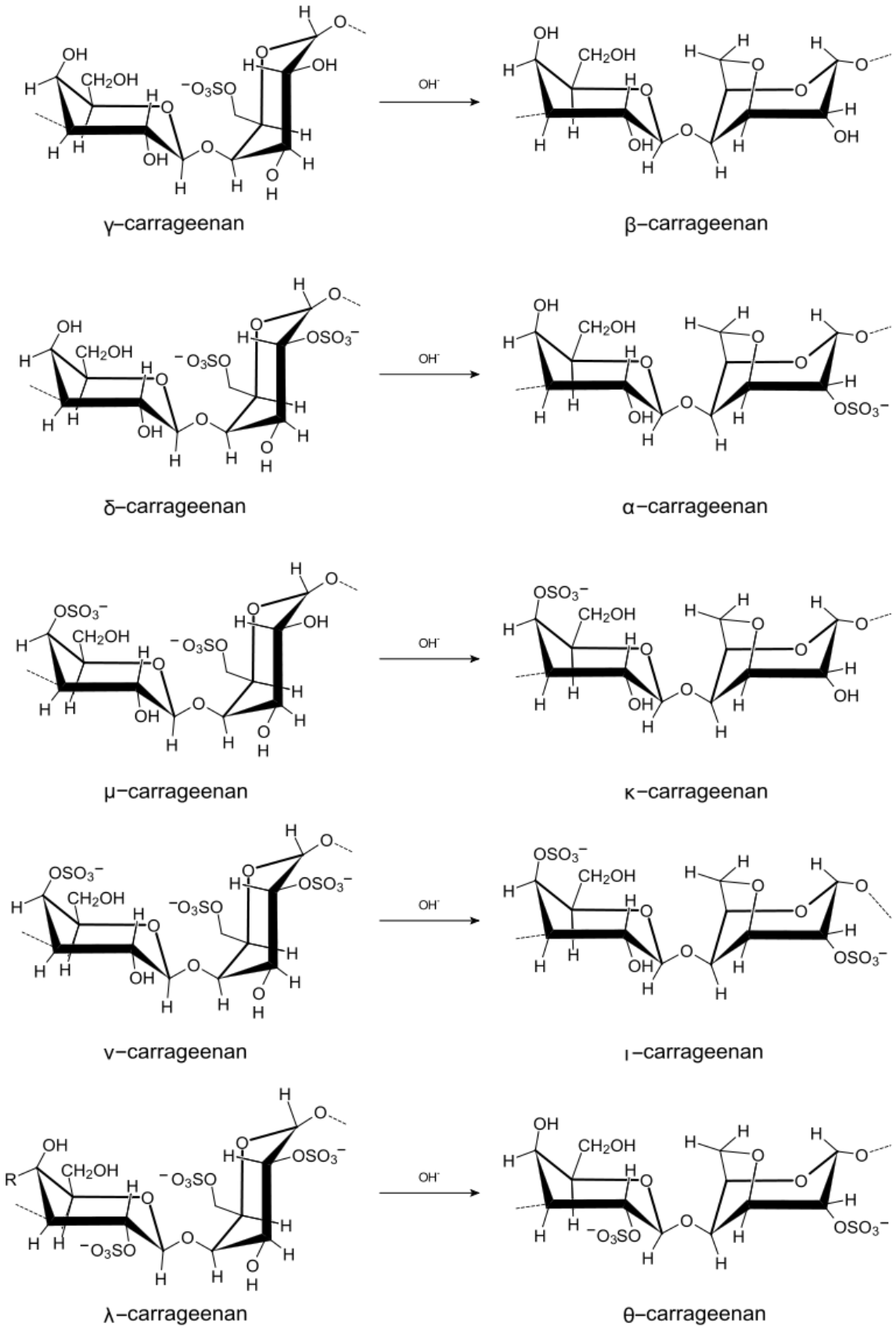


Рис. 6 Различные виды модификации молекулярной структуры мономеров каррагинана



Рис. 7 Принципиальная технологическая схема получения картофельного крахмала

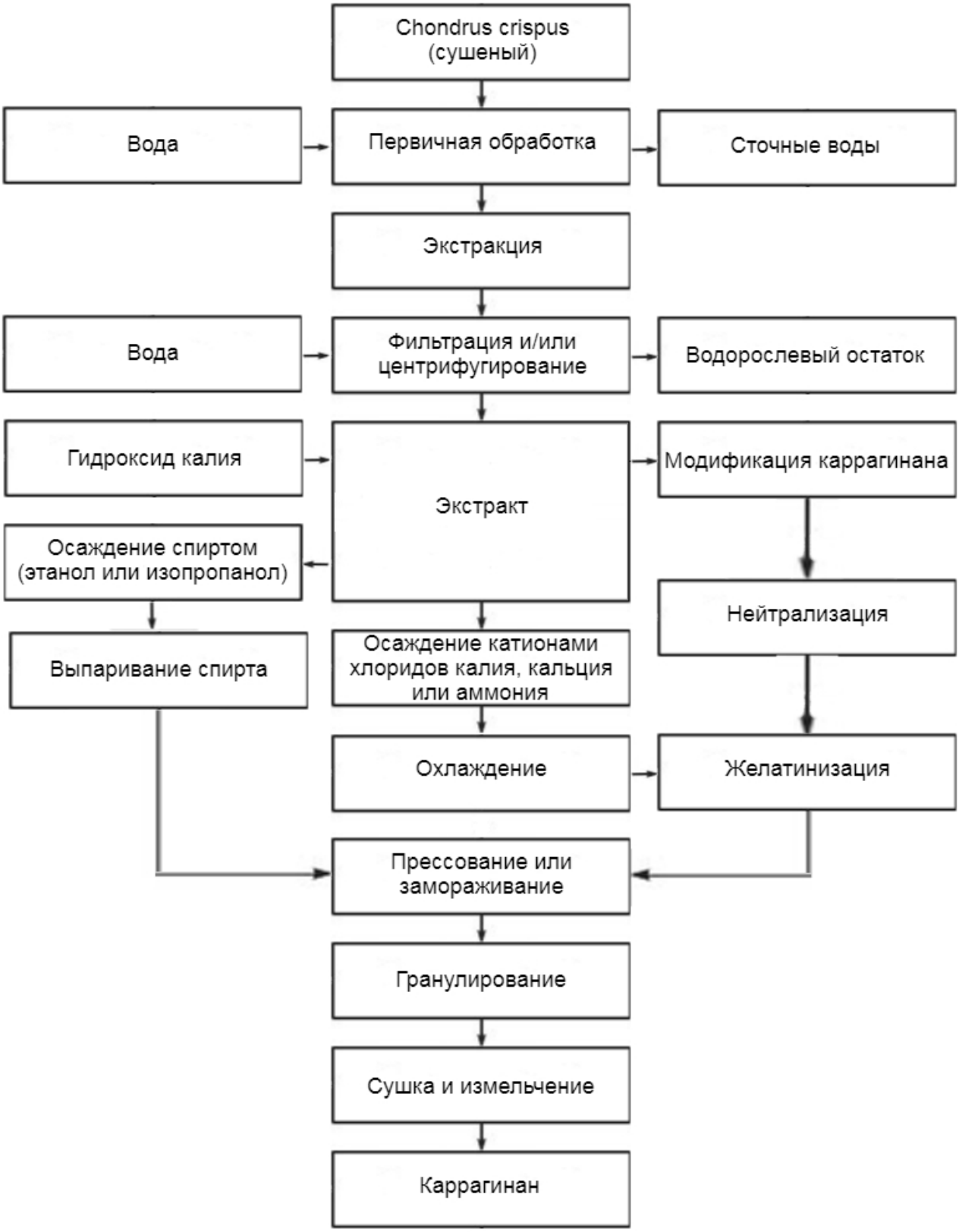


Рис. 8 Принципиальная технологическая схема получения каррагинана

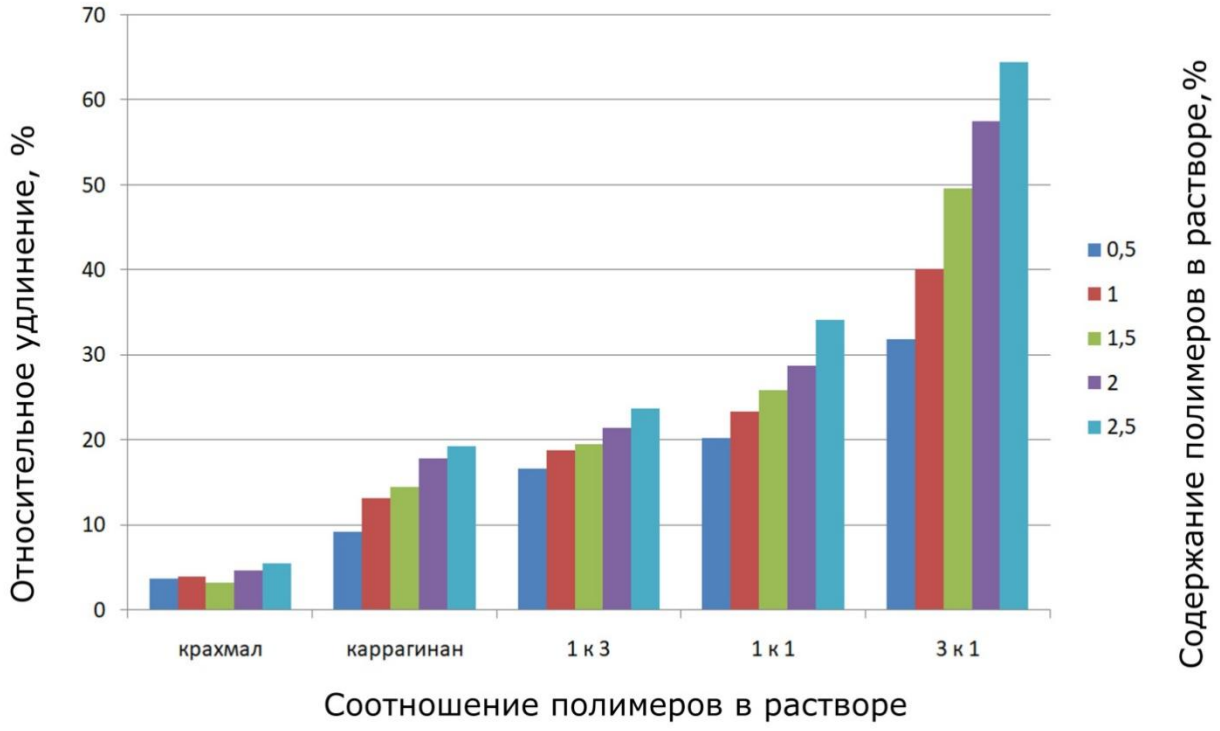


Рис. 9 Относительное удлинение пленок из смесей крахмала и каррагинана

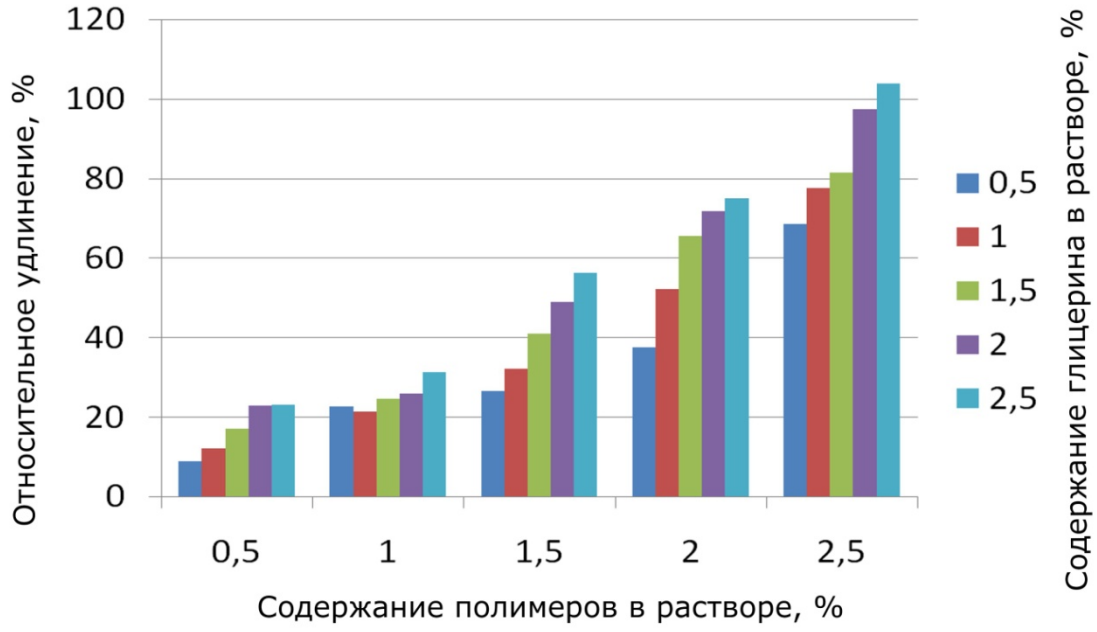


Рис. 10 Относительное удлинение пленок из смесей крахмала и каррагинана с добавлением глицерина

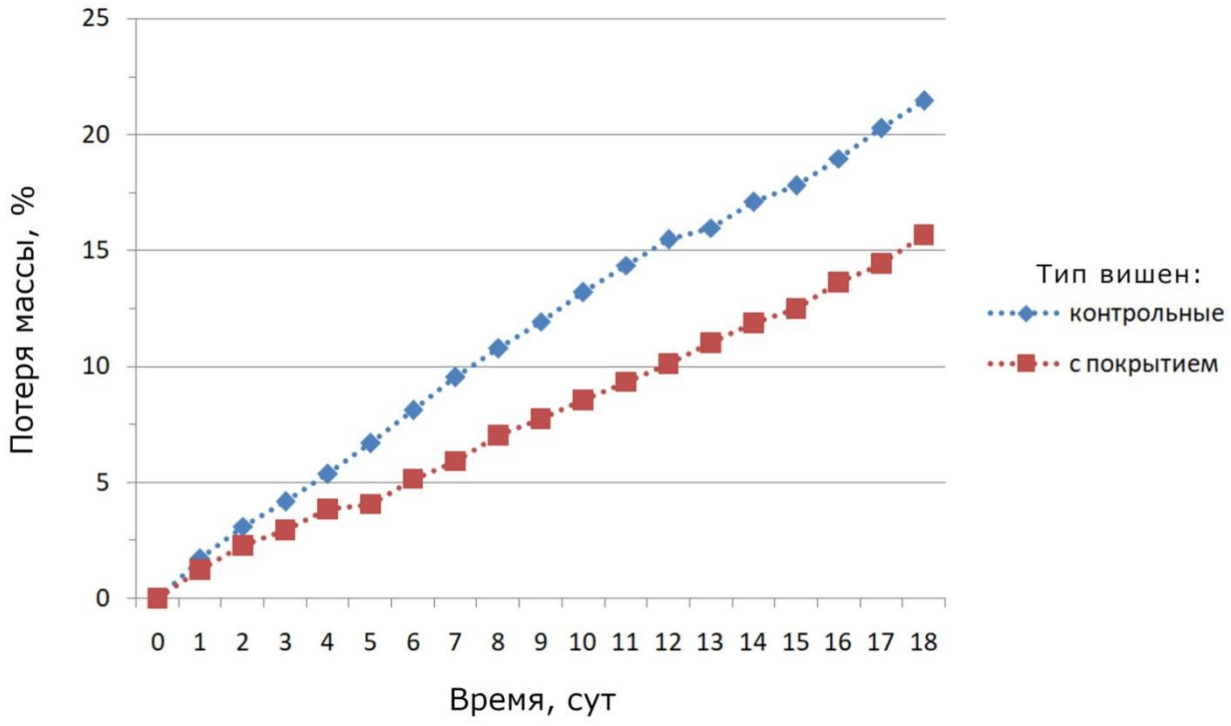


Рис. 11 Относительная потеря массы вишен с покрытием и без