

Sinteza aktivne biodegradabilne plastike na bazi skroba i otpuštanje vitamina B3

U suvom ostatku ljubičastog slatkog krompira nalaze se antocijani, grupa pigmenata koja ima svojstvo pH osetljivosti. U literaturi je poznato da plastični filmovi napravljeni od suvog ostatka ljubičastog slatkog krompira takođe imaju isto svojstvo, i da se promenom pH sredine menja boja plastičnih filmova. Ova karakteristika plastičnih filmova mogla bi da se iskoristi kada je u pitanju kvarenje hrane, pri čemu prehrambeni proizvodi ispuštaju supstance drugačije pH u odnosu na početnu. U ovom radu je ispitana nova metoda za formiranje biodegradabilnih plastičnih filmova na bazi skroba. Formirana su dva tipa plastičnih filmova: jedan u kome je izvor skroba kukuruzno brašno i drugi u kome je izvor skroba suvi ostatak ljubičastog slatkog krompira. U polimernu blendu inkorporiran je vitamin B3, antioksidans, čija je namena produžavanje svežine hrane, i na ovaj način su formirani aktivni biodegradabilni plastični filmovi. Migracija vitamina B3 je praćena u četiri simulanta hrane: vodi, 3% rastvoru sirćetne kiseline, kao i 10% i 90% rastvoru etanola. HPLC analizom uzoraka migracije antioksidansa uočeno je da je otpuštanje vitamina B3 u 90% rastvoru etanola postepeno, čemu se teži kod formiranja ovakvih sistema. Analizom otpuštanja vitamina B3 u ostale simulante hrane, uočeno je da se plastični filmovi ne mogu koristiti kao aktivno pakovanje za hranu sa visokim sadržajem vode, zbog degradacije filmova.

Uvod

Plastika se u današnje vreme dosta upotrebljava, uprkos tome što zadaje velike ekološke probleme. Niska cena, laka obradivost, mala masa su jedni od razloga sve veće primene plastike u različitim oblastima. Neadekvatno odlaganje plastičnog otpada dovodi do zagađenja reka, mora, zemlje, a samim tim ugrožava i staništa živog sveta. Jedan od načina kojim može da se reši deo ovih problema jeste korišćenje biodegradabilne plastike. Biodegradabilna plastika je plastika koja može biti razgrađena dejstvom određenih mikroorganizama, najčešće bakterija. Kod biodegradabilnih plastika nerazgrađive komponente mogu biti zamenjene celulozom, skrobom ili drugim biorazgrađivim jedinjenjima (Park *et al.* 2005).

Skrob ima loša mehanička svojstva, i sam ne može biti korišćen za proizvodnju plastičnih materijala, zbog čega je neophodno da se prave blende polimera, čime se poboljšavaju svojstva smeše. Polimerne blende predstavljaju smeše dva ili više polimera. Skrob-PVA blende pokazuju odlična mehanička svojstva, i jedne su od retkih koje maju i komercijalni uspeh. Poli(vinil-alkohol) (PVA) je netoksični, biodegradabilni polimer rastvoran u vodi, otporan na ulja. Fleksibilan je i čvrst, i ima visoku tačku topljenja, što zahteva korišćenje dodatne energije pri preradi (Mao *et al.* 2000). Kombinovanje PVA sa nekim jeftinim materijalom, poput skroba, može da smanji celokupnu cenu izrade, i da poboljša biodegradabilnost (Tang i Alavi 2011).

U suvom ostatku ljubičastog slatkog krompira nalaze se antocijani, pH osetljiva grupa pigmenata. Promena boje koji se kod ovih pigmenata uočava pri promeni pH sredine, može biti

Dunja Arsenijević (2000), Beograd, učenica 4. razreda III beogradske gimnazije

MENTORKA: Anamarija Nikoletić, studentkinja Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

iskorišćena pri izradi ambalaže koja bi mogla da ukaže na kvarenje hrane. Različite namirnice otpuštaju određene supstance pri njihovom kvarenju koje menjaju pH sredine. Iskoristivši ovo svojstvo za formiranje plastičnih filmova za ambalažu hrane, bilo bi moguće uočiti kada je hrana počela da se kvari na osnovu promene boje ambalaže (Ishak *et al.* 2015).

Aktivna pakovanja za hranu su ona koja imaju dodatnu funkciju pored one osnovne da pasivno štite hranu. Ova pakovanja mogu da prikazuju informacije o kvalitetu i svežini hrane, ili da produžuju njenu svežinu (Piñeros-Hernandez *et al.* 2017). U ovom istraživanju u pakovanje, tj. polimernu blendu dodat je vitamin B3, koji migrirajući iz folije produžava svežinu hrane, zbog svojih antioksidativnih svojstava (Ashwar *et al.* 2014). Ispitivano je otpuštanje vitamina u četiri simulanta hrane. Voda predstavlja simulant hrane sa visokim sadržajem vode, 3% rastvor sirćetne kiseline predstavlja simulant hrane blago kiselog karaktera, 10% rastvor etanola predstavlja simulant hrane koja sadrži alkohole, i 90% rastvor etanola je simulant hrane koja ima visok sadržaj višemasnih kiselina. Cilj rada je sinteza aktivne biodegradabilne plastike na bazi skroba i određivanje najpogodnijeg simulanta hrane za otpuštanje vitamina B3.

Materijal i metode

Neophodne hemikalije. Za ovo istraživanje korišćene su sledeće supstance: kukuruzno brašno, suvi ostatak ljubičastog slatkog krompira, poli(vinil-alkohol) (PVA, d. r.), skrob (Kemika), nikotinska kiselina (vitamin B3) (Kemika).

Formiranje plastičnih filmova

1. Polimerne blende **kukuruznog skroba i PVA.** Kukuruzni skrob (0.5 g) je rastvoren u vrućoj vodi (95°C), i mešan mehaničkom mešalicom 10 minuta. PVA je rastvoren u vrućoj vodi (0.5 g, 95°C) i smeša je presuta u smešu skroba i vode koja se meša. Ukupna masa polimera je 10 g (Park *et al.* 2005). Smeša je mešana mehaničkom mešalicom 2 h nakon čega je izlivena u PLA (poli(mlečna kiselina)) modle (4 cm · 1 cm · 1 mm), i ostavljena da se suši preko noći na sobnoj temperaturi. Nakon toga filmovi su

pincetom izvađeni iz modla, i na njima su vršena dalja ispitivanja.

2. Polimerne blende skroba **ljubičastog slatkog krompira i PVA** su napravljene na isti način, samo što je umesto kukuruznog brašna, korišćen suvi ostatak ljubičastog slatkog krompira. Dobijeni filmovi su ljubičaste boje.

3. **Polimerne blende sa dodatkom vitamina B3.** Plastični filmovi sa vitaminom B3 su formirani na prethodno opisani način, uz dodatak 45 mg vitamina, menjajući udeo vode, tako da masa polimera ostane 10 g.

Ispitivanje pH osetljivosti. Plastični filmovi od suvog ostatka ljubičastog slatkog krompira su isečeni na delove (1 cm · 1 cm), i ispitana je njihova pH osetljivost. Na svaki od filmova sipane su supstance različite pH vrednosti i posmatrana je promena boje; za ovo su korišćeni: rastvor HCl (0.6 M), fosfatni pufer (pH = 7.4) i rastvor NaOH (0.5 M).

Migracija vitamina B3. Migracija vitamina B3 je praćena iz plastičnih filmova površine 2 cm² u četiri različita rastvarača: vodi, 3% rastvoru sirćetne kiseline, 10% rastvoru etanola, 90% rastvoru etanola (López-de-Dicastillo *et al.* 2012). Uzimani su alikvoti od 50 µL na 5, 10, 15, 30 minuta, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h i 5 h od postavljanja ependorfa u kojima su se nalazili plastični filmovi uronjeni u različite rastvarače, u rotator. Rotator je podešen na 100 obrtaja po minuti. Za HPLC analizu uzoraka korišćen je uređaj Agilent Technologies HPLC 1250 Infinity Series uz DAD detekciju. Za HPLC analizu je korišćena metoda sledećih parametara: Hypersil Gold kolona (50 · 3 mm), veličina čestica – 5 µm, zapreminski protok od 0.5 mL/min, UV detekcija na 261 nm, temperatura kolone 25°C. Injektovano je 2 µL uzorka. Mobilna faza je 1% rastvor sirćetne kiseline u vodi.

Stepen bubrenja i rastvorljivost. Suvi uzorci polimerne blende su postavljeni u dejonizovanu vodu na sobnoj temperaturi. Nakon 24 h uzorci su izvađeni iz vode, i zatim je izmerena masa filmova, na osnovu kojih je urađen proračun o stepenu bubrenja polimera. Stepenu bubrenja (DS) izračunat je formulom:

$$DS = \frac{W_c - W_0}{W_0}$$

W_c predstavlja masu polimera nakon bubrenja, a W_0 masu suvog polimera (Park *et al.* 2005).

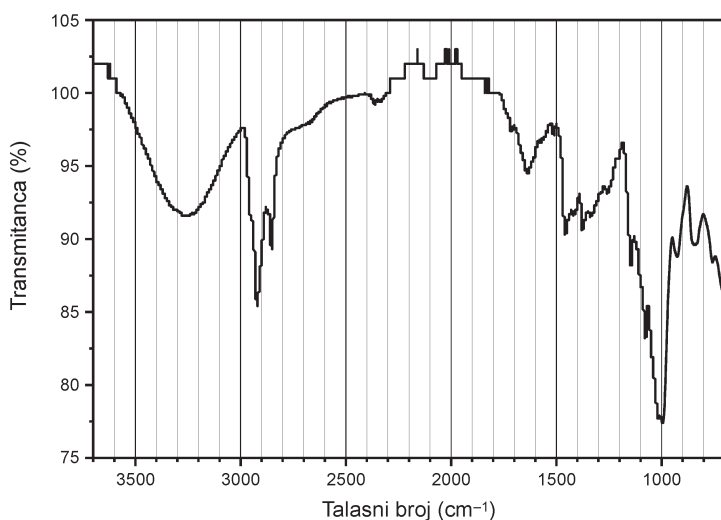
Nabubrela polimeri su ponovo sušeni 24 h na sobnoj temperaturi, i izmerene su mase na osnovu kojih je urađen proračun o rastvorljivosti polimera u vodi. Rastvorljivost (S) je računata pomoću formule:

$$S = \frac{W_d - W_0}{W_0}$$

gde je W_d masa osušenog polimera koji je bio potapan u vodu, a W_0 masa suvog polimera (Park *et al.* 2005).

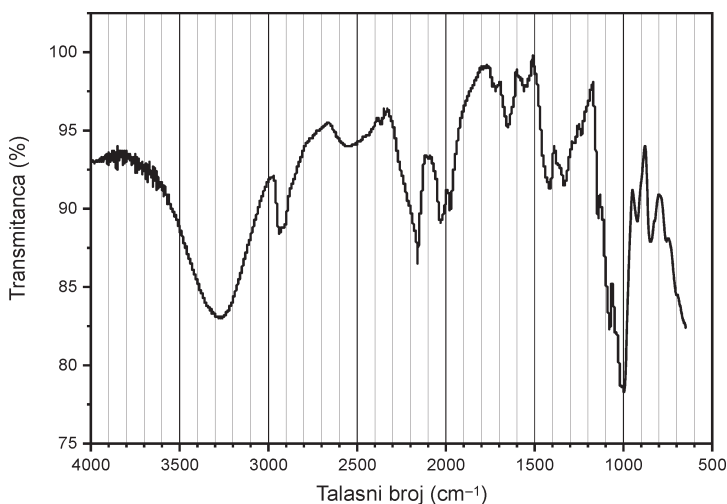
Rezultati

Karakterizacija. Karakterizacija polimernih blendi je vršena na FTIR spektrofotometru (Thermo Scientific Nicolet i S10). FTIR analizom polimerne blende od kukuruznog brašna dobijen je spektar koji sadrži dominantne trake karakteristične za supstance sadržane u blendi, to jest za škrob koji potiče iz kukuruznog brašna, i za PVA (slika 1). Na spektru postoji odstupanje traka u opsegu talasnih dužina od 1900 do 2150 cm^{-1} u odnosu spektre dobijene FTIR analizom



Slika 1. FTIR spektar polimerne blende od ljubičastog slatkog krompira

Figure 1. FTIR spectrum of purple sweet potato powder polymer blend



Slika 2. FTIR spektar polimerne blende od kukuruznog brašna

Figure 2. FTIR spectrum of corn starch polymer blend

Tabela 1. Podaci o stepenu bubrenja i rastvorljivosti u zavisnosti od tipa polimerne blende

Tip blende	Stepen bubrenja	Rastvorljivost
Kukuruzno brašno	2.849	0.805
Suvi ostatak lj. krompira	1.077	0.860

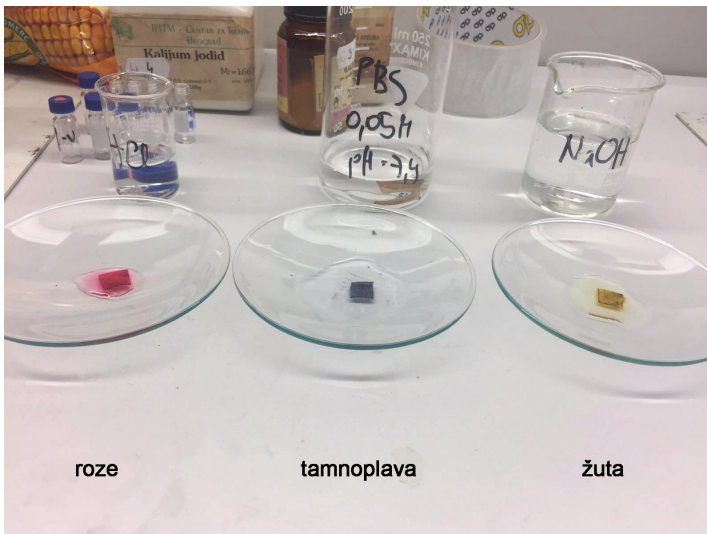
blendu opisanih u literaturi. Ova odstupanja se objašnjavaju nečistoćama zastupljenim u kukuruznom brašnu, u odnosu na kukuruzni škrob korišćen u istraživanjima (Negim *et al.* 2014). Spektar sintetisanih blendi od ljubičastog slatkog krompira (slika 2) sadrži karakteristične trake PVA, kao i skroba i antocijana sadržanih u suvom ostatku krompira, i poklapa se sa spektrom dobijenim u literaturi (Zhai *et al.* 2017). Ovim je potvrđena sinteza blendi.

Stepen bubrenja i rastvorljivost. Na osnovu dobijenih vrednosti za stepen bubrenja uviđeno je da polimerne blende napravljene od kukuruznog brašna imaju veći stepen bubrenja od suvog ostatka ljubičastog slatkog krompira. Ovo se objašnjava time što se dodatkom antocijana smanjuje dostupnost hidroksilnih grupa skroba i PVA, i samim tim interakcije sa vodom (Zhai *et al.* 2017). Rastvorljivost polimera može da se smanji odabirom adekvatnog umreživača, kod oba tipa blendi (Ramaraj 2007). Zadržavanje

vode dovodi do deformacije materijala pod uticajem promene zapremine, i samim tim je poželjno umreženje radi poboljšanja mehaničkih svojstava.

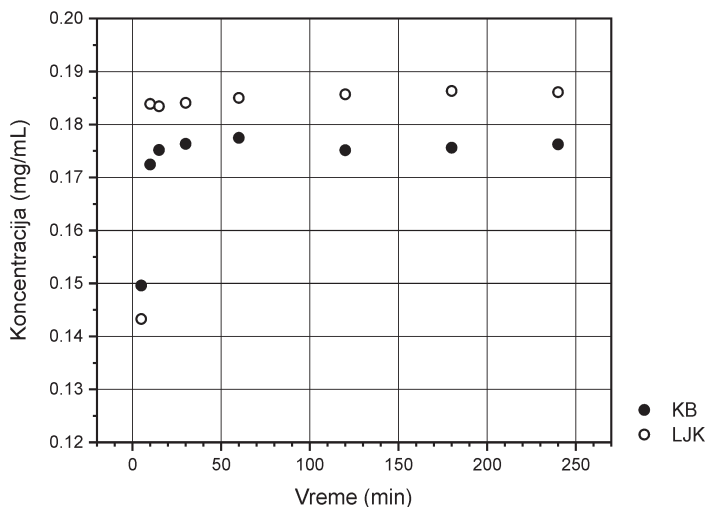
Promena boje filmova. Na plastični film na koji je sipan rastvor HCl (0.6 M), došlo je do promene boje filma u roze. Na plastični film na koji je sipan fosfatni pufer došlo je do promene boje u tamnoplavo. Na film na koji je sipan rastvor NaOH (0.5 M), došlo je do promene boje u žuto (slika 3). Pomenut prelaz odgovara prelazu boja antocijana na različitim pH vrednostima (Ishak *et al.* 2015).

Migracija vitamina B3. Podaci o migraciji vitamina B3 su predstavljeni grafički, i na svakom grafiku je predstavljeno otpuštanje vitamina iz polimerne blende od kukuruznog brašna, i iz polimerne blende od suvog ostatka ljubičastog slatkog krompira, u određeni simulant hrane. Vrednosti koncentracija predstavljaju srednje vrednosti dobijenih koncentracija u dve probe.



Slika 3. Promena boje plastičnih filmova u zavisnosti od pH: u kiseljoj sredini boja filma je roze, u neutralnoj tamnoplava, a u baznoj žuta.

Figure 3. Color change of the plastic films depending on the pH: in acidic solutions the color of the plastic film is pink, in neutral solutions it is blue, and in basic solutions it is yellow.

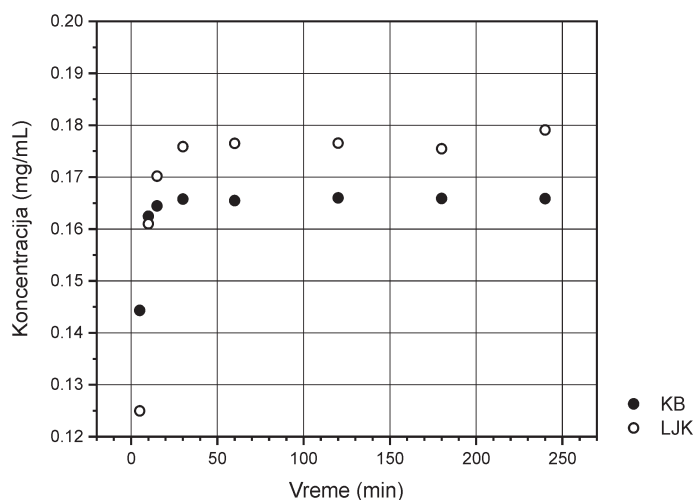


Slika 4. Otpuštanje vitamina B3 iz plastičnih filmova u 3% rastvor AcOH

KB – polimerna blenda sa kukuruznim brašnom
LJK – polimerna blenda sa ljubičastim krompirom

Figure 4. Migration of vitamin B3 from plastic films to a 3% AcOH solution

KB – cornflour polymer blend
LJK – purple sweet potato powder polymer blend

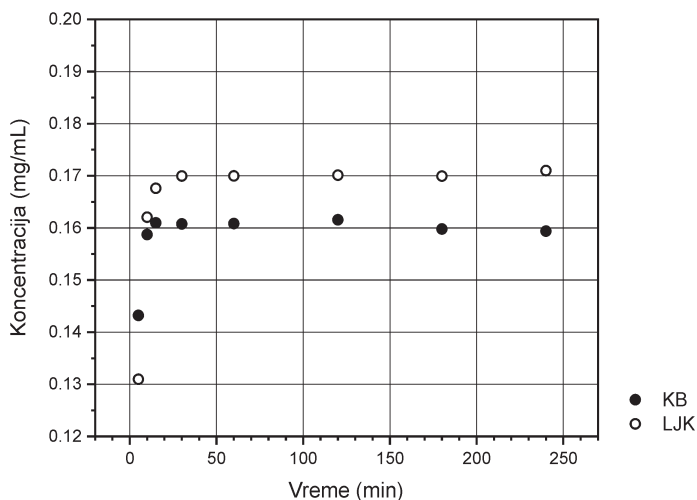


Slika 5. Otpuštanje vitamina B3 iz plastičnih filmova u 10% rastvor EtOH

KB – polimerna blenda sa kukuruznim brašnom
LJK – polimerna blenda sa ljubičastim krompirom

Figure 5. Migration of vitamin B3 from plastic films to a 10% EtOH solution

KB – cornflour polymer blend
LJK – purple sweet potato powder polymer blend

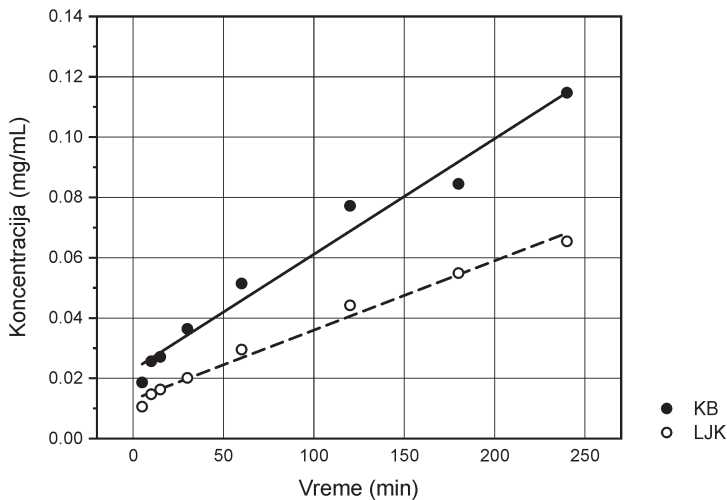


Slika 6. Otpuštanje vitamina B3 iz plastičnih filmova u vodu

KB – polimerna blenda sa kukuruznim brašnom
LJK – polimerna blenda sa ljubičastim krompirom

Figure 6. Migration of vitamin B3 from plastic films to water

KB – cornflour polymer blend
LJK – purple sweet potato powder polymer blend



Slika 7. Otpuštanje vitamina B3 iz plastičnih filmova u 90% rastvor EtOH

KB – polimerna blenda sa kukuruznim brašnom
LJK – polimerna blenda sa ljubičastim krompirom

Figure 7. Migration of vitamin B3 from plastic films to a 90% EtOH solution

KB – cornflour polymer blend
LJK – purple sweet potato powder polymer blend

Na osnovu dobijenih rezultata, uočeno je da se u svim rastvorima koji imaju veliki udeo vode migracija odigrava na isti način (slike 4, 5 i 6): vitamin B3 se otpušta u prvih sat vremena od postavljanja filmova u određeni rastvor, nakon čega je koncentracija otpuštenog vitamina konstantna. Do ovakvog otpuštanja dolazi zbog delimične degradacije polimerne blende. Sintetisani plastični filmovi su relativno rastvorni u vodi, zbog čega se u ovim rastvorima deo folije degradira nakon 1 h od potapanja plastičnih filmova u određeni rastvor sa visokim sadržajem vode. Međutim, ovi plastični filmovi nisu rastvorni u etanolu, i uviđeno je da se u navedenom vremenskom periodu više vitamina otpušta u rastvorima na bazi vode gde dolazi do delimične degradacije filma, u odnosu na otpuštanje u 90% rastvoru etanola (slika 7). Uočeno je da je migracija najpovoljnija u 90% rastvoru etanola, jer dolazi do postepenog otpuštanja vitamina.

kiselinama, što znači da bi plastični film potencijalno imao primenu za pakovanje hrane koja spada u ovu kategoriju. Pri formiranju folije površine 27 cm² otpušta se 16 mg vitamina B3, što je preporučeni dnevni unos ovog vitamina. Filmovi napravljeni od suvog ostatka ljubičastog slatkog krompira menjaju boju u zavisnosti od pH sredine, zbog čega se mogu koristiti kao indikatori kvarenja određenih prehrambenih proizvoda. Naredna istraživanja mogu da budu usmerena ka unapređivanju polimernih blendi odabirom odgovarajućeg umreživača, i testiranju mehaničkih svojstava opisanih i novosintetisanih blendi.

Zahvalnost. Zahvaljujem se laboratoriji Garage Lab iz Beograda na saradnji i izradi 3D štampanih modli za plastične filmove, korišćenih u ovom radu.

Zaključak

Sintetisani su plastični filmovi od kukuruznog brašna i od suvog ostatka ljubičastog slatkog krompira. U polimerne blende je dodat vitamin B3, koji migrira u četiri simulanta hrane: vodu, 3% rastvor sirćetne kiseline, 10% rastvor etanola i 90% rastvor etanola. Uočeno je da je najpogodnije otpuštanje u 90% rastvoru etanola. Ovaj rastvor predstavlja simulant hrane sa višemasnim

Literatura

- Ashwar B. A., Shah A., Gani A., Shah U., Gani A., et al. 2014. Rice starch active packaging films loaded with antioxidants-development and characterization. *Starch/Stärke*, **67** (3-4): 294.
- Ishak I., Muhamad I. I., Marsin A. M., Iqbal T. 2015. Development of purple sweet potato starch based biodegradable film. *Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)*, **77** (31): 75.

López-de-Dicastillo C., Gómez-Estaca J., Catalá R., Gavara R., Hernández-Munoz P. 2012. Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. *Food Chemistry*, **131** (4): 1376.

Mao L., Imam S., Gordon S., Cinelli P., Chiellini E. 2000. Extruded Cornstarch–Glycerol–Polyvinyl Alcohol Blends: Mechanical Properties, Morphology, and Biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, **8** (4): 205.

Negim E., Rakhmetullayeva R., Yeligbayeva G., Urkimbaeva P., Primzharova S., *et al.* 2014. Improving biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blend films for packaging applications. *International Journal of Basic and Applied Sciences*, **3** (3): 263.

Park H-R., Chough S-H., Yun Y-H., Yoon S-D. 2005. Properties of starch/PVA blend films containing citric acid as additive. *Journal of Polymers and the Environment*, **13** (4): 375.

Piñeros-Hernandez D., Medina-Jaramillo C., López-Córdoba A., Goyanes S. 2017. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids*, **63**: 488.

Ramaraj B. 2007. Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *Applied Polymer Science*, **103** (2): 909.

Tang X., Alavi S. 2011. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate polymers*, **85**: 7.

Zhai X., Shi J., Zou X., Wand S., Jiang C., *et al.* 2017. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. *Food Hydrocolloids*, **69**: 308.

Dunja Arsenijević

Synthesis of Active Biodegradable Starch-Based Plastic and Migration of Vitamin B3

Anthocyanins are a pH sensitive group of pigments, which can be found in dried purple sweet potato powder. It was determined that the plastic films made of purple sweet potato powder also change their color upon the change in pH. This feature of plastic films could be used in food packaging, for food products that release compounds that change the original pH when spoiled. A new method for starch-based biodegradable plastic film synthesis was studied. Two types of plastic films were formed: one, in which the starch source was dried purple sweet potato powder, and the other, in which the starch source was cornflour. Vitamin B3 was incorporated into the polymer blend, with the intention of extending food shelf-life. Active biodegradable food packaging was obtained. Migration of vitamin B3 was observed in four different food stimulants, water, 3% acetic acid, 10% and 90% ethanol solution. By HPLC analysis of antioxidant migration samples, it was determined that vitamin B3 releases gradually to the 90% ethanol solution, which is wanted when forming these systems. By HPLC analysis of antioxidant migration samples for other food stimulants, it was determined that the plastic films cannot be used as active food packaging for food that contains a high percentage of water, because of plastic film degradation in water. 