



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ & ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Χαρακτηρισμός της υδροφοβικότητας διαφόρων υλικών συσκευασίας
και η επίδραση του ψυχρού πλάσματος στη γωνία επαφής

Ειρήνη Ν. Παυλίδου

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Τσιρώνη Θεοφανία, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ

**ΑΘΗΝΑ
2024**

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Χαρακτηρισμός της υδροφοβικότητας διαφόρων υλικών συσκευασίας
και η επίδραση του ψυχρού πλάσματος στη γωνία επαφής

Characterization of the hydrophobicity of various packaging materials
and the effect of cold plasma on the contact angle

Ειρήνη Ν. Παυλίδου

Εξεταστική επιτροπή:

Τσιρώνη Θεοφανία, Επίκουρη Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Κουτίνας Απόστολος, Καθηγητής ΓΠΑ

Μαντάλα Ιωάννα, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Χαρακτηρισμός της υδροφοβικότητας διαφόρων υλικών συσκευασίας και η επίδραση του ψυχρού πλάσματος στη γωνία επαφής

*ΠΜΣ Επιστήμη & Τεχνολογία Τροφίμων
Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Μηχανικής & Επεξεργασίας Τροφίμων*

Περίληψη

Το ψυχρό πλάσμα αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία που έχει πολλαπλές εφαρμογές στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων. Κύριος σκοπός της χρήσης του είναι η ενίσχυση της πρόσφυσης και την εκτυπωσιμότητας των πολυμερών, μέσω της αύξησης της επιφανειακής ενέργειά τους. Η παρούσα εργασία εξετάζει την επίδραση της επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (CAPP) στην υδροφιλικότητα μεμβρανών συσκευασίας τροφίμων. Εστιάζει τόσο σε παραδοσιακά πολυμερή υλικά, όσο και σε νέα υλικά βιοαποικοδομήσιμα ή/και εδώδιμα. Η μελέτη περιλαμβάνει, κατασκευή εδώδιμων και βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών με χρήση της υγρής μεθόδου (χύτευση με διαλύτη), ακολουθούμενη από την εφαρμογή δύο διαφορετικών ειδών CAPP, αργού και ατμοσφαιρικού αέρα. Στα επεξεργασμένα και μη υλικά μετρήθηκε η γωνία επαφής του νερού, προκειμένου να προσδιορισθεί η υδροφιλικότητα τους. Επιπλέον, μελετήθηκε το φαινόμενο της γήρανσης, που σχετίζεται με την επαναφορά των επιφανειακών ιδιοτήτων των υλικών με την πάροδο του χρόνου έπειτα από επεξεργασία με CAPP, σε μεμβράνες LDPE/LLDPE υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Τα αποτελέσματα κατέληξαν σε σημαντικές παρατηρήσεις, όπως στο ότι η επεξεργασία με CAPP αργού φαίνεται να ήταν πιο αποτελεσματική ως προς τη μείωση της γωνίας επαφής συγκριτικά με το CAPP ατμοσφαιρικού αέρα. Ακόμη, στις εδώδιμες μεμβράνες με βάση πρωτεΐνες παρατηρήθηκε μείωση 71% της γωνίας επαφής με την χρήση CAPP αργού. Η μεταβολή της υδροφιλικότητας των μεμβρανών μετά την επεξεργασία με CAPP ενδεχομένως οφείλεται στην εισαγωγή πολικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του πολυμερούς, όπως ομάδες υδροξυλίου (-OH), καρβονυλίου (-C=O) ή καρβοξυλίου (-COOH) και στην αύξηση της επιφανειακής ενέργειας ή στην μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας. Η επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα, σε ορισμένες περιπτώσεις αύξησε αισθητά την γωνία επαφής, όπως στην περίπτωση του PP, που υπήρχε αύξηση 54,30%. Όσον αφορά τη γήρανση των μεμβρανών LDPE/LLDPE, ενδιαφέρον παρουσιάζει πως μετά το πέρας 20 ημερών από την επεξεργασία κανένα από τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν σε διαφορετικές συνθήκες δεν επέστρεψε στην αρχική του κατάσταση. Γρηγορότερη επιστροφή προς την αρχική γωνία επαφής επέδειξαν οι μεμβράνες που αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 2,5°C και σχετική

υγρασία 90%. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας ενισχύουν τη γνώση γύρω από τη χρήση του CAPP στην τροποποίηση μεμβρανών προερχόμενων από διαφορετικά υλικά, και τονίζουν τη σημασία της εξέτασης της γωνίας επαφής κατά την επεξεργασία με πλάσμα.

Επιστημονική περιοχή: Συσκευασία τροφίμων

Λέξεις κλειδιά: ψυχρό πλάσμα, εδάδιμες μεμβράνες, πολυμερή, βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, γήρανση, γωνία επαφής, υδροφιλικότητα

Characterization of the hydrophobicity of various food packaging materials and the effect of cold plasma on the contact angle

*MSc Food Process Engineering
Department of Food Science & Human Nutrition
Laboratory of Food Process Engineering*

Abstract

Cold plasma is an innovative technology with numerous applications in the food packaging industry. Its primary purpose is to enhance the adhesion and printability of polymers by increasing their surface energy. The present study examines the effect of cold atmospheric pressure plasma (CAPP) processing on the hydrophilicity of food packaging films, focusing on both traditional polymer materials and new biodegradable and/or edible materials. The study involves the production of edible and biodegradable films using the solvent casting method, followed by the application of two different types of CAPP, argon and atmospheric air. The water contact angle of processed and unprocessed materials was measured to determine their hydrophilicity. Additionally, the aging phenomenon, associated with the restoration of surface properties of materials over time after CAPP processing, was studied in LDPE/LLDPE films stored under different temperature and relative humidity conditions. The obtained results lead to significant observations, such as the greater effectiveness of argon CAPP in reducing the contact angle compared to atmospheric air CAPP. Furthermore, a notable decrease of 71% in the contact angle was observed in edible films based on proteins using argon CAPP. The change in films' hydrophilicity after CAPP processing may be attributed to the introduction of polar functional groups on the polymer surface, such as hydroxyl (-OH), carbonyl (-C=O) or carboxyl (-COOH) groups, and the increase in surface energy or the reduction of surface roughness. Processing with atmospheric air CAPP, in some cases, notably increased the contact angle, such as in the case of PP, which showed an increase of 54.30%. Regarding the aging of LDPE/LLDPE films, it is of interest that after 20 days of processing, none of the samples stored under different conditions returned to their initial state. Films stored at a temperature of 2.5°C and relative humidity of 90% exhibited a faster return to the initial contact angle. The results of this research enhance our understanding of the use of CAPP in modifying films derived from different materials and underscore the importance of examining the contact angle during plasma processing.

Scientific area: Food packaging

Key words: cold plasma, edible films, polymers, biodegradable polymers, aging, contact angle, hydrophilicity

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Στις σπουδές μου ήταν καθοριστική η συμβολή των καθηγητών μου στα γνωστικά αντικείμενα που παρακολούθησα, στους οποίους οφείλω να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες για τη συμβολή τους στην ολοκλήρωση των σπουδών μου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Ειδικότερα, θέλω να ευχαριστήσω την Επίκουρη Καθηγήτρια Τσιρώνη Θεοφανία για την επιστημονική και συμβουλευτική καθοδήγηση που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας με τις εύστοχες και πολύ εποικοδομητικές παρατηρήσεις της. Επίσης, ευγνωμονώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Κουτίνα Απόστολο και κα. Μαντάλα Ιωάννα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τις υποψήφιες διδάκτορες Αθανασοπούλου Ευμορφία και Σπανού Αικατερίνη η αρωγή των οποίων υπήρξε εξαιρετικά πολύτιμη. Επιπλέον, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων, καθώς και τους συναδέλφους μου, για την άψογη συνεργασία.

Τέλος, εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη και την κατανόησή τους σε κάθε στάδιο της ακαδημαϊκής μου πορείας.

Με την άδειά μου, η παρούσα εργασία ελέγχθηκε από την Εξεταστική Επιτροπή μέσα από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής που διαθέτει το ΓΠΑ και διασταυρώθηκε η εγκυρότητα και η πρωτοτυπία της.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	3
Abstract	5
Ευχαριστίες	6
1. Εισαγωγή.....	13
1.1. Συσκευασία Τροφίμων	14
1.1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις υλικών συσκευασίας	16
1.1.2. Καινοτόμες τεχνολογίες στα υλικά συσκευασίας.....	17
1.2. Πολυμερή συσκευασίας τροφίμων.....	20
1.2.1. Μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας.....	22
1.2.2. Βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας.....	25
1.3. Εδώδιμη συσκευασία	27
1.3.1. Κατηγορίες εδώδιμης συσκευασίας.....	28
1.3.2. Κατηγοριοποίηση των πρώτων υλών σύνθεσης εδώδιμης συσκευασίας	30
1.4. Πλάσμα – Γενικά χαρακτηριστικά	43
1.4.1. Ψυχρό πλάσμα – Εφαρμογές	45
1.4.2. Ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (CAPP).....	46
1.4.3. Εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης στη βιομηχανία τροφίμων	49
1.4.4. Εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης σε άλλους τομείς	52
1.4.5. Φαινόμενο γήρανσης	53
1.5. Υδροφιλικότητα- γωνία επαφής.....	54
1.5.1. Τροποποίηση της γωνία επαφής με την χρήση ψυχρού πλάσματος.....	57
1.6. Σκοπός μελέτης	59
2. Υλικά και Μέθοδοι	60
2.1. Πρώτες ύλες	60
2.2. Σύνθεση εδώδιμης μεμβράνης.....	61
2.3. Εφαρμογή ψυχρού πλάσματος	61
2.4. Μέτρηση γωνίας επαφής.....	64
2.5. Γήρανση	66
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	67
3.1 Γωνία επαφής	67
3.1.1. Γωνία επαφής βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών	68
3.1.2 Γωνία επαφής μη βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών	73
3.1.3. Γωνία επαφής εδώδιμων μεμβρανών.....	79
3.2. Γήρανση μεμβρανών LDPE/LLDPE.....	84
4. Συμπεράσματα – Μελλοντική έρευνα.....	88
5. Βιβλιογραφία	90

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1. Εξέλιξη της συσκευασίας	16
Σχήμα 2. Δράση ενεργής συσκευασίας.....	19
Σχήμα 3. Ταξινόμηση πολυμερών	21
Σχήμα 4. Δομή κυτταρίνης και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης	33
Σχήμα 5. Δομή κυτταρίνης, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης, μέθυλοκυτταρίνης, υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης	34
Σχήμα 6. Χημική δομή χιτοζάνης	35
Σχήμα 7. Χημική δομή αμύλου.....	35
Σχήμα 8. Χημική δομή πηκτίνης	36
Σχήμα 9. Δομή κολλαγόνου.....	38
Σχήμα 10. Κατηγοριοποίηση πλάσματος με βάση τη θερμοκρασία.....	44
Σχήμα 11. Σχηματικό διάγραμμα εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού (Dielectric Barrier Discharge) και ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jet)	48
Σχήμα 12. Επιρροή ψυχρού πλάσματος στις μεμβράνες συσκευασίας	52
Σχήμα 13. Εσωτερικές τάσεις σε μια σταγόνα πάνω σε μια επιφάνεια	56
Σχήμα 14. Συσκευή KINPen® IND	62
Σχήμα 15. Εξερχομένη Πίδακα Πλάσματος	63
Σχήμα 16. Μη θερμική διάταξη Pin-to-Plate γεννήτρια ατμοσφαιρικού πλάσματος	64
Σχήμα 17. Βασικά μέρη γωνιομέτρου	65
Σχήμα 18. Theta Flow Optical Tensiometer (Biolin Scientific)	65
Σχήμα 19. Γωνίες επαφής διαφορετικών μεμβρανών PHB, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	68
Σχήμα 20. Γωνία επαφής μεμβρανών PHB που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP Αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	69
Σχήμα 21. Γωνία επαφής εμπορικών μεμβρανών PHB. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία.(Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP Αργού kINPen ®. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα).....	69

Σχήμα 22. Γωνίες επαφής μεμβρανών PVA, μη επεξεργασμένη και επεξεργασμένη με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	70
Σχήμα 23. Γωνία επαφής μεμβρανών PVA που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	71
Σχήμα 24. Γωνίες επαφής μεμβρανών PLA, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	72
Σχήμα 25. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών PLA. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	72
Σχήμα 26. Γωνίες επαφής μεμβρανών PLA που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με πλάσμα Αργού kINPen ®. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	73
Σχήμα 27. Γωνίες επαφής μεμβρανών LDPE/LLDPE, LDPE και HDPE, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	73
Σχήμα 28. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών LDPE/LLDPE. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	74
Σχήμα 29. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών LDPE. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	74
Σχήμα 30. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών HDPE. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	75
Σχήμα 31. Γωνίες επαφής μεμβρανών PP, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	76
Σχήμα 32. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών PP. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	76
Σχήμα 33. Γωνίες επαφής μεμβρανών MVP, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	77
Σχήμα 34. Γωνίες επαφής δειγμάτων EPS, μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	78
Σχήμα 35. Γωνίες επαφής πολυαμιδίου, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	79

Σχήμα 36. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών πολυαμιδίου. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	79
Σχήμα 37. Γωνίες επαφής εδώδιμων μεμβρανών πολυσακχαριτών, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	80
Σχήμα 38. Γωνίες επαφής μεμβρανών μεθυλοκυτταρίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	81
Σχήμα 39. Γωνίες επαφής μεμβρανών καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	81
Σχήμα 40. Γωνίες επαφής μεμβρανών πηκτίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού kINPen®. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	82
Σχήμα 41. Γωνίες επαφής εδώδιμων μεμβρανών πρωτεϊνών, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.	83
Σχήμα 42. Γωνίες επαφής μεμβρανών κολλαγόνου. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	84
Σχήμα 43. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών ζελατίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.	84
Σχήμα 44. Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με CAPP αργού για 10 min μεμβρανών LDPE/LLDPE.....	85
Σχήμα 45. Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα για 10 min μεμβρανών LDPE/LLDPE.	86

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1. Χαρακτηρισμός υδροφιλικότητας ανάλογα με την γωνία επαφής	55
Πίνακας 2. Γωνία επαφής συμβατικών πολυμερών συσκευασίας.....	58
Πίνακας 3. Συνθήκες γήρανσης μεμβρανών LDPE/LLDPE.	66

Συντομογραφίες

CMC	Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη
CAPP	Ψυχρό Πλάσμα Ατμοσφαιρικής Πίεσης
EPS	Διογκωμένο Πολυστυρένιο
HPMC	Υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
MC	Μεθυλοκυτταρίνη
SA	Αλγινικό Νάτριο
PP	Πολυπροπυλένιο
PHB	Πολύ(3-υδροξυβουτυτικός) εστέρας
PLA	Πολυγαλακτικό Οξύ
PVA	Πολυνιβυλική Αλκοόλη
PHA	Πολύ-β-υδροξυαλκανοικός Εστέρας
PA	Πολυαμίδιο
PS	Πολυστυρένιο

1. Εισαγωγή

Η διαχείριση και η ανάπτυξη αποτελεσματικών συσκευασιών τροφίμων αποτελούν ζωτικό τμήμα της αλυσίδας παραγωγής και διανομής. Η συσκευασία τροφίμων παρέχει προστασία, επεκτείνει τη διάρκεια ζωής των προϊόντων και διευκολύνει την επικοινωνία με τους καταναλωτές αλλά και τη μεταφορά των τροφίμων. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το χαρτί, το πλαστικό, το μέταλλο και το γυαλί. Τα πετροχημικά πλαστικά είναι το κύριο υλικό συσκευασίας στη βιομηχανία τροφίμων λόγω του χαμηλού βάρους τους, της ευελιξίας τους, της υψηλής τους απόδοσης και του χαμηλού τους κόστους.

Ωστόσο, η βιομηχανία συσκευασίας καταναλώνει τις μεγαλύτερες ποσότητες πλαστικών που παράγονται παγκοσμίως και αποτελεί την κύρια πηγή πλαστικών αποβλήτων στο περιβάλλον. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει αυξανόμενη ανάγκη για φιλικά προς το περιβάλλον βιώσιμα υλικά συσκευασίας με τα επιθυμητά φυσικά, μηχανικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες φραγμού για τη συσκευασία τροφίμων. Η χρήση εδωδιμων και βιοαποικοδομήσιμων υλικών συσκευασίας αποτελεί σπουδαία λύση αντικατάστασης των συμβατικών πλαστικών από πετρελαιοχημικούς πόρους.

Η επιφάνεια των περισσότερων πολυμερών, βιοαποικοδομήσιμων η μη, είναι υδρόφοβη και συχνά χαρακτηρίζεται από χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Λόγω αυτού δεν διαθέτουν τις κατάλληλες επιθυμητές επιφανειακές ιδιότητες που απαιτούνται για διάφορες εφαρμογές. Για να αλλάξει αυτό και να αποκτήσουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται διάφορες επεξεργασίες. Η τροποποίηση των επιφανειών των πολυμερών πραγματοποιείται είτε με χημικές είτε με φυσικές μεθόδους. Λόγω της μεγαλύτερης ακρίβειας και της φιλικότητας προς το περιβάλλοντος, οι φυσικές μέθοδοι έχουν επικρατήσει των χημικών. Η τεχνολογία ψυχρού πλάσματος είναι μια αναδυόμενη, φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία που προσφέρει πολλές πιθανές εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων. Προκαλεί διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες εντός του όγκου του πλάσματος και στη διεπιφάνεια πλάσματος-πολυμερούς, οι οποίες τροποποιούν τις ιδιότητες της επιφάνειας. Αναπτύχθηκε για την αύξηση της επιφανειακής ενέργειας των πολυμερών, ενισχύοντας την πρόσφυση και την ικανότητα εκτύπωσης.

Η παρούσα διπλωματική μελέτη εστιάζει στον χαρακτηρισμό της υδροφοβικότητας διαφόρων υλικών συσκευασίας και εξετάζει την επίδραση του ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής

πίεσης στη γωνία επαφής. Η υδροφοβικότητα αναφέρεται στην τάση ενός υλικού να απωθεί το νερό από την επιφάνεια του. Η υδροφοβικότητα και η επίδραση του πλάσματος σε αυτή εξετάστηκε σε διάφορες μεμβράνες συσκευασίας βιοαποικοδομήσιμες και μη, και σε εδώδιμες μεμβράνες. Η γνώση της επίδρασης του ψυχρού πλάσματος στην επιφάνεια των μεμβρανών αποτελεί βασικό κριτήριο για την επιλογή της σε συγκεκριμένα προϊόντα.

1.1. Συσκευασία Τροφίμων

Από την αρχαιότητα, οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν φυσικά υλικά όπως φύλλα, δέρματα, ξύλο, κεραμικά και πηλό για να συσκευάσουν και να προστατεύσουν τα τρόφιμα (Knorr & Watzke, 2019). Η βιομηχανική επανάσταση έφερε σημαντικές εξελίξεις στη συσκευασία τροφίμων. Με την πρόοδο της τεχνολογίας, η συσκευασία τροφίμων έχει γνωρίσει μεγάλη εξέλιξη ενώ οι παραδοσιακές μέθοδοι έχουν αντικατασταθεί με σύγχρονα συστήματα συσκευασίας που προσφέρουν καλύτερη διατήρηση του τροφίμου σε όλα τα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας. Η συσκευασία τροφίμων αποτελεί βασικό κομμάτι της εφοδιαστικής αλυσίδας τροφίμων καθώς συμβάλλει στην διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων προστατεύοντας τα από εξωτερικές καταπονήσεις, ενώ ταυτόχρονα δύναται να επεκτείνει την διάρκεια ζωής τους. Σύμφωνα με τον ορισμό του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών για τη Διατροφή και τη Γεωργία (FAO), η συσκευασία τροφίμων αναφέρεται σε κάθε υλικό ή σύνολο υλικών που χρησιμοποιείται για την προστασία, τη μεταφορά, την αποθήκευση, την προβολή και την διανομή των τροφίμων. Οι τέσσερις κύριες κατηγορίες υλικών συσκευασίας που χρησιμοποιούνται και έρχονται σε άμεση επαφή με τα τρόφιμα είναι το γυαλί, το μέταλλο, το χαρτί και το πλαστικό (Marsh & Bugusu, 2007).

Τα υλικά συσκευασίας τροφίμων έχουν πολλαπλούς ρόλους, όπως να παρέχουν προστασία από χημικές, βιολογικές και φυσικές επιδράσεις (Kirwan et al., 2003). Η προστασία της συσκευασίας έναντι των χημικών κινδύνων ελαχιστοποιεί τις μεταβολές που προκαλούνται από το περιβάλλον, όπως η έκθεση σε αέρια, η πρόσληψη ή η αποβολή υγρασίας του τροφίμου από και προς το περιβάλλον και η έκθεση του τροφίμου στο φως. Επιπλέον, η συσκευασία παρέχει φραγή έναντι βιολογικών κινδύνων όπως είναι οι μικροοργανισμοί, τα έντομα, και τα τρωκτικά, αποτρέποντας έτσι ασθένειες και επιδημίες. Η συσκευασία προστατεύει και ως προς τους φυσικούς κινδύνους όπως είναι οι μηχανικές βλάβες και οι καταπονήσεις που μπορεί να υποστεί το τρόφιμο κατά τη μεταφορά του.

Η πρώτη επαφή των καταναλωτών με ένα προϊόν πραγματοποιείται μέσω της συσκευασίας, για τον λόγο αυτό μπορεί να λειτουργήσει ως εργαλείο μάρκετινγκ προσελκύοντας την προσοχή των καταναλωτών. Συνεπώς, μια καινοτόμα συσκευασία μπορεί να αυξήσει τις πωλήσεις σε ένα ανταγωνιστικό περιβάλλον. Επιπλέον, παρέχει πληροφορίες σχετικά με το προϊόν στους καταναλωτές. Στην ετικέτα αναγράφονται τα συστατικά, η θρεπτική αξία και το καθαρό βάρος του προϊόντος αλλά και οδηγίες μαγειρέματος, ημερομηνία παραγωγής και λήξης και άλλες σημαντικές πληροφορίες απαραίτητες για τον καταναλωτή (Marsh & Bugusu, 2007). Επιπλέον, πληροφορίες μπορεί να είναι οι ισχυρισμοί υγείας, δηλαδή δηλώσεις σχετικά με τις επιπτώσεις ενός τροφίμου ή των συστατικών του στην υγεία του καταναλωτή, ισχυρισμοί σχετικά με την προέλευση ή την επεξεργασία του τροφίμου και τα αλλεργιογόνα που μπορεί να περιέχει ένα τρόφιμο.

Στις ετικέτες των προϊόντων αναγράφονται κωδικοί που βοηθάνε στην ανάγνωση των προϊόντων από τους παρασκευαστές σε όλη τη διαδικασία διανομής (Temple, 2020). Στην ετικέτα της συσκευασίας των τροφίμων, επιπλέον, αναγράφεται ένας κωδικός ο οποίος χρησιμεύει στον εντοπισμό της προέλευσης και της συσκευασίας του τροφίμου. Σύμφωνα με τον Codex Alimentarius, η ιχνηλασιμότητα αναφέρεται στην δυνατότητα να εντοπιστεί και να παρακολουθηθεί η κίνηση ενός τροφίμου, σε όλα τα στάδια παραγωγής, επεξεργασίας και διανομής (Codex Alimentarius Commission, 2004). Αυτό περιλαμβάνει τη οργάνωση και την ανάκτηση πληροφοριών σχετικά με το προϊόν σε περίπτωση προβλημάτων σχετικά με την ασφάλεια αυτού του προϊόντος. Η σημασία της ιχνηλασιμότητας για την εξασφάλιση της ασφάλειας και της ποιότητας των τροφίμων, καθώς και για την προστασία της δημόσιας υγείας είναι μεγάλη. Τέλος, η συσκευασία πρέπει να είναι εύκολη στη χρήση, επιτρέποντας στον καταναλωτή να ανοίξει, να αποθηκεύσει και να επαναχρησιμοποιήσει το προϊόν. Επιπλέον, σήμερα η συσκευασίες κρίνεται απαραίτητο να σχεδιάζονται με γνώμονα την περιβαλλοντική βιωσιμότητα, μειώνοντας τα απόβλητα και χρησιμοποιώντας υλικά που μπορούν να ανακυκλωθούν (Marsh & Bugusu, 2007).

Εξέλιξη της Συσκευασίας



Σχήμα 1. Εξέλιξη της συσκευασίας <https://www.globalparachem.com/history-of-packaging/>

1.1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις υλικών συσκευασίας

Η συσκευασία τροφίμων είναι απαραίτητη για την προστασία και τη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων αλλά επίσης δύναται να έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παγκοσμίως χρησιμοποιούνται μεγάλες ποσότητες διαφορετικών υλικών, όπως χαρτί, γυαλί, μέταλλο και πλαστικά για την κατασκευή υλικών συσκευασίας ενώ περισσότερο από το δύο τρίτα χρησιμοποιούνται στον τομέα τροφίμων. Σύμφωνα με το Eurostat τα υλικά συσκευασίας από χαρτί αντιπροσωπεύουν το 40,3% των αποβλήτων συσκευασίας και ακολουθούν τα πλαστικά υλικά με 19,0% (Eurostat, 2021). Τα περισσότερα υλικά συσκευασίας αποσυντίθενται με αργό ρυθμό ενώ μεγάλο μέρος τους καταλήγει σε χώρους υγειονομικής ταφής ή σε αποτεφρωτήρες. Στη βιομηχανία της συσκευασίας το 50% των συνθετικών πλαστικών της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών, προέρχονται από ορυκτά καύσιμα και δεν αποσυντίθενται (Guillard et al., 2018). Τα πλαστικά απορρίμματα μπορούν να μολύνουν το περιβάλλον, τόσο τα χερσαία όσο και τα υδάτινα οικοσυστήματα (Steenis et al., 2017). Εκτός από το πλαστικό, άλλα υλικά συσκευασίας τροφίμων, όπως το γυαλί, το μέταλλο και το χαρτί έχουν επίσης περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Για παράδειγμα, η παραγωγή γυαλιού και μετάλλου απαιτεί πολλή ενέργεια και νερό, ενώ η χάρτινη συσκευασία μπορεί να είναι επιβλαβής για το περιβάλλον εάν δεν παράγεται από βιώσιμες πηγές ή εάν δεν ανακυκλώνεται σωστά. Πιο συγκεκριμένα, καθώς στην παραγωγή γυαλιού για την τήξη των πρώτων υλών απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες, οπότε και υψηλό ποσοστό ενέργειας ανά τόνο προϊόντος, η βιομηχανία γυαλιού αναφέρεται ως βιομηχανία υψηλής ενεργειακής έντασης (Schmitz et al., 2011). Τα χημικά από τα υλικά συσκευασίας τροφίμων, όπως τα μελάνια και οι

χρωστικές από την επισήμανση, μπορεί να διαρρεύσουν στα υπόγεια ύδατα και το έδαφος, να μολύνουν το πόσιμο νερό και να βλάψουν την υδρόβια ζωή. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) το 2010, τα τρόφιμα και τα υλικά συσκευασίας τροφίμων αποτελούν σχεδόν το ήμισυ του συνόλου των αστικών στερεών αποβλήτων στις ΗΠΑ (EPA, 2010).

Ένα σημαντικό βήμα για τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της συσκευασίας τροφίμων είναι η μείωση της ποσότητας της συσκευασίας που χρησιμοποιείται εξαρχής. Αυτό μπορεί να γίνει είτε αγοράζοντας τρόφιμα χωρίς συσκευασία, είτε επιλέγοντας προϊόντα που είναι συσκευασμένα σε ανακυκλώσιμα υλικά και αποφεύγοντας τα πλαστικά μιας χρήσης (Ncube et al., 2020). Για την προστασία του περιβάλλοντος σημαντική είναι και η ανακύκλωση των συσκευασιών όποτε αυτό κρίνεται εφικτό. Για τη σωστή ανακύκλωση των υλικών συσκευασίας είναι απαραίτητη η ενημέρωση των καταναλωτών για το σωστό τρόπο απόρριψης των συσκευασιών στους κάδους ανακύκλωσης (Marsh & Bugusu, 2007). Τα τελευταία χρόνια, λόγω των αυξανόμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούν τα συμβατικά υλικά συσκευασίας, η έρευνα στρέφεται προς βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις στη βιομηχανία τροφίμων. Αυτές οι εναλλακτικές λύσεις συμπεριλαμβάνουν τα βιοδιασπώμενα και κομποστοποιήσιμα υλικά μειώνοντας το οικολογικό αποτύπωμα της συσκευασίας τροφίμων. Τα βιοδιασπώμενα υλικά συσκευασίας έχουν σχεδιαστεί για να διασπώνται με φυσικό τρόπο στο περιβάλλον μειώνοντας την επιβάρυνση από τα πλαστικά απόβλητα. Τα κομποστοποιήσιμα υλικά, από την άλλη πλευρά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν από το έδαφος ως μάζα πλούσια σε θρεπτικά συστατικά βελτιώνοντας την σύσταση του. Ωστόσο, ένα σημαντικό εμπόδιο για την χρήση βιώσιμων υλικών είναι το κόστος, καθώς τα φιλικά προς το περιβάλλον υλικά τείνουν να είναι πιο ακριβά από τα παραδοσιακά πλαστικά, γεγονός που μπορεί να αποτρέψει ορισμένες επιχειρήσεις από την υιοθέτησή τους (Ncube et al., 2020).

1.1.2. Καινοτόμες τεχνολογίες στα υλικά συσκευασίας

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις των καταναλωτών για πιο φυσικά και φρέσκα τρόφιμα, και οι συνεχείς αλλαγές στη βιομηχανία των τροφίμων δημιουργούν νέες απαιτήσεις για λιγότερο επεξεργασμένα τρόφιμα που διατηρούν όμως την ποιότητα τους. Έτσι η βιομηχανία των υλικών

συσκευασίας οφείλει να ερευνήσει καινοτόμες λύσεις προκειμένου να ανταποκριθεί στις μεταβαλλόμενες απαιτήσεις της βιομηχανίας τροφίμων και των καταναλωτών.

Η έξυπνη συσκευασία είναι μια καινοτόμα μορφή που παρέχει πληροφορίες στον πωλητή ή τον καταναλωτή σχετικά με το τρόφιμο ή το περιβάλλον του, παρέχοντας μεγαλύτερη ασφάλεια στον καταναλωτή, και διατηρώντας ταυτόχρονα την ποιότητα του συσκευασμένου τροφίμου, πέρα από τα παραδοσιακά χαρακτηριστικά της συσκευασίας (Kerry et al., 2006). Βασίζεται στην αλληλεπίδραση των τροφίμων με τη συσκευασία ή το περιβάλλον τους μέσω διαφόρων τεχνολογικών μέσων, όπως αισθητήρων και δεικτών, και στοχεύει στην επίτευξη βελτιωμένων χαρακτηριστικών ποιότητας και ασφάλειας των τροφίμων. Συγκεκριμένα οι δείκτες ενσωματώνονται στη συσκευασία, παρακολουθούν τις συνθήκες περιβάλλοντος των τροφίμων και παρέχουν έγκυρες πληροφορίες στον καταναλωτή σχετικές με την ποιότητα και την κατάσταση ενός προϊόντος. Έτσι, ανιχνεύονται πιθανοί κίνδυνοι που καθιστούν ένα προϊόν μη ασφαλές για κατανάλωση. Ορισμένοι κοινοί τύποι δεικτών που χρησιμοποιούνται είναι οι δείκτες χρόνου-θερμοκρασίας (TTIs), αερίων και υγρασίας, αλλοίωσης, και επιπλέον χρησιμοποιούνται ετικέτες ραδιοσυχνότητας και βιοαισθητήρες (Roya & Elham, 2016). Συνοπτικά, η έξυπνη συσκευασία παρουσιάζει πολλά οφέλη, συμπεριλαμβανομένης της βελτίωσης της ασφάλειας των τροφίμων, της μείωσης των απωλειών τροφίμων και της ενίσχυσης της εμπιστοσύνης του καταναλωτή στα προϊόντα που αγοράζει (Kalpana et al., 2019).

Μια επίσης καινοτόμα μορφή συσκευασίας είναι και η ενεργή συσκευασία τροφίμων. Η ενεργή συσκευασία περιλαμβάνει την ενσωμάτωση ενεργών ουσιών σε αυτήν, που απελευθερώνονται κατά τη διάρκεια αποθήκευσης του τροφίμου μέχρι την κατανάλωση του, ή την απορρόφηση ουσιών που μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση. Οι ουσίες που είναι υπεύθυνες για την ενεργό λειτουργία της συσκευασίας, μπορούν να ενσωματωθούν άμεσα στο υλικό της συσκευασίας ή στην επιφάνειά της ή να βρίσκονται σε άλλους περιέκτες όπως σακουλάκια, δοχεία και αυτοκόλλητες ετικέτες. Μέσω της ενεργής συσκευασίας, μπορούν να βελτιωθούν οι παράμετροι που επηρεάζουν την ποιότητα του τροφίμου και να διασφαλιστεί ότι οι καταναλωτές λαμβάνουν ασφαλή και ποιοτικά προϊόντα. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως στην ενεργή συσκευασία είναι τα αντιοξειδωτικά, δηλαδή ενώσεις που βοηθούν στην προστασία των τροφίμων από την οξείδωση, και τα αντιμικροβιακά, δηλαδή ενώσεις που βοηθούν στην καταπολέμηση των παθογόνων μικροοργανισμών. Εκτός από αυτές τις δύο βασικές κατηγορίες μπορούν να

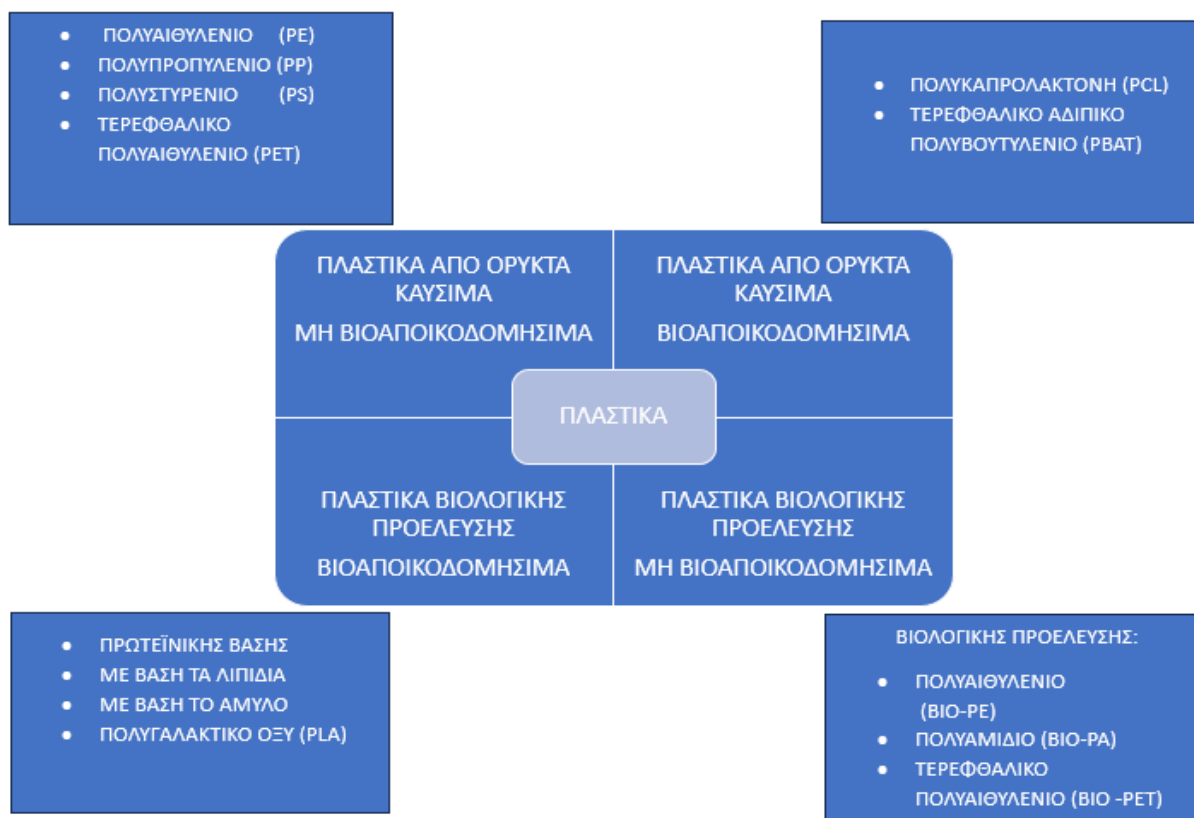
χρησιμοποιηθούν ενώσεις που ρυθμίζουν το pH ή την οξύτητα της συσκευασίας, που προσθέτουν γεύση ή άλλα χαρακτηριστικά στα τρόφιμα και ενώσεις που απομακρύνουν το οξυγόνο, την υγρασία και άλλους αέριους ρύπους. Η κύρια διαφορά μεταξύ της έξυπνης και της ενεργής συσκευασίας είναι ότι η ενεργή συσκευασία αντιλαμβάνεται τις τροποποιήσεις του εσωτερικού ή εξωτερικού περιβάλλοντος και ανταποκρίνεται ανάλογα ώστε να μεταβάλλει τις ιδιότητές της. Από την άλλη πλευρά, η λειτουργία της έξυπνης συσκευασίας ενεργοποιείται και απενεργοποιείται ανάλογα με τις τροποποιήσεις των εξωτερικών ή εσωτερικών περιβαλλοντικών συνθηκών και κοινοποιεί πληροφορίες στον καταναλωτή σχετικά με την κατάσταση της ποιότητας του προϊόντος (Tsironi & Taoukis, 2018).



Σχήμα 2. Δράση ενεργής συσκευασίας

1.2. Πολυμερή συσκευασίας τροφίμων

Πολυμερές είναι ένα υλικό με μεγάλη μοριακή δομή που αποτελείται εξ ολοκλήρου από αλυσίδες πολλών επαναλαμβανόμενων μονάδων, των μονομερών. Τόσο τα συνθετικά, όσο και τα φυσικά πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους λόγω του μεγάλου φάσματος των ιδιοτήτων τους. Είναι ανθεκτικά, ελαφριά, σχετικά οικονομικά και μπορούν να διαμορφωθούν σε μια ποικιλία σχημάτων και μεγεθών μέσω εξώθησης, χύτευσης κ.λπ. (Tajeddin & Arabkhedri, 2020). Οι όροι "πλαστικά" και "πολυμερή" χρησιμοποιούνται συχνά, ιδίως στον τομέα της συσκευασίας, ως συνώνυμοι, ακόμα κι αν δεν έχουν ακριβώς την ίδια σημασία. Πράγματι, τα πλαστικά υλικά συσκευασίας κυρίως αποτελούνται από πολυμερή (70-99%) που περιέχουν διάφορες ποσότητες προσθέτων, όπως πλαστικοποιητές, αντιοξειδωτικά και χρωστικές. Αυτά τα χημικά είναι απαραίτητα για να παρέχουν στην συσκευασία την αναμενόμενη λειτουργικότητα. Όταν πρόκειται για εφαρμογές στη συσκευασία τροφίμων, όλα τα υλικά πρέπει να έχουν τις απαραίτητες εγκρίσεις σύμφωνα με τα χημικά και τοξικολογικά τους χαρακτηριστικά. Τα πλαστικά χρησιμοποιούνται συνήθως στη βιομηχανία συσκευασίας λόγω της εύκολης χύτευσης και μετατροπής τους. Αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της σύγχρονης ζωής λόγω των επιθυμητών ιδιοτήτων τους, όπως η σταθερότητα, η ανθεκτικότητα και η ευκολία παραγωγής τους (Guillard et al., 2018). Επιπλέον, τα πλαστικά είναι χρήσιμα για διαφορετικά μέρη της συσκευασίας τροφίμων χάριν των καλών ιδιοτήτων φραγμού τους, που βοηθούν στη διατήρηση της φρεσκάδας των προϊόντων, στην πρόληψη επιμολύνσεων και στην αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πιο σημαντικό μειονέκτημα των πλαστικών είναι ότι η παραγωγή και η επεξεργασία τους είναι ενεργοβόρες διαδικασίες, που οδηγούν στην παραγωγή αερίων θερμοκηπίου και συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Κατά την καύση τους, τα πλαστικά απελευθερώνουν επιβλαβείς εκπομπές όπως CO₂, χλώριο, υδροχλωρικό οξύ, διοξίνες, φουράνια, αμίνες, βενζόλιο, 1,3-βουταδιένιο, τα οποία απειλούν το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία (Ncube et al., 2020).



Σχήμα 3. Ταξινόμηση πολυμερών

Η συσκευασία τροφίμων εξελίσσεται συνεχώς προσπαθώντας να αντιμετωπίσει τις σύγχρονες προκλήσεις. Τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο (PE), το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), το πολυστυρένιο (PS) το φουρανικό πολυαιθυλένιο (PEF), πολυουρεθάνες κ.λπ. είναι υλικά βιολογικής προέλευσης ωστόσο, είναι μη βιοαποικοδομήσιμα (Tajeddin & Arabkhedri, 2020). Η λέξη βιοαποικοδομήσιμα χρησιμοποιείται για να εξηγήσει τα υλικά που αποσυντίθενται μέσω της ενζυμικής δράσης ζωντανών οργανισμών (για παράδειγμα, ζυμομύκητες, μύκητες και βακτήρια). Τα τελικά προϊόντα της διαδικασίας αποσύνθεσης είναι το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και η βιομάζα. Έτσι, η κύρια πρόκληση είναι η αντικατάσταση των συμβατικών συσκευασιών με βιώσιμα υλικά που είναι βιοαποικοδομήσιμα, όπως το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), το πολυδροξυαλκανοϊκό οξύ (PHA), τα μείγματα αμύλου κ.λπ. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με δήλωση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Βιοπλαστικών ένα πλαστικό υλικό ορίζεται ως βιοπλαστικό, εάν είναι είτε βιολογικής βάσης, είτε βιοδιασπώμενο, είτε διαθέτει και τις δύο ιδιότητες (Tajeddin & Arabkhedri, 2020).

1.2.1. Μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας

Τα μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά αναφέρονται σε υλικά ή ουσίες που δεν διασπώνται ή αποσυντίθενται φυσικά με την πάροδο του χρόνου μέσω της δράσης μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες ή άλλων ζωντανών οργανισμών. Τα υλικά αυτά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, συμβάλλοντας στη ρύπανση του περιβάλλοντος και θέτοντας προκλήσεις για τη διαχείριση των αποβλήτων. Παρακάτω αναλύονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πιο διαδεδομένων μη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών στην συσκευασία τροφίμων.

Πολυαιθυλένιο

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο πολυμερές στην συσκευασία τροφίμων λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων φραγμού και της ικανότητας μεταποίησης που διαθέτει. Το PE παράγεται με τον πολυμερισμό μονομερών αιθυλενίου μεγάλης ποικιλίας κρυσταλλικών δομών. Το PE ανάλογα με την πυκνότητα και τη διακλάδωση της αλυσίδας του μπορεί να είναι γραμμικό ή διακλαδισμένο, ομοπολυμερές ή συμπολυμερές (Achilias et al., 2007). Στην περίπτωση του συμπολυμερούς, το άλλο συνθετικό μπορεί να είναι αλκένιο, δηλαδή προπένιο, βουτένιο, εξένιο ή οκτένιο, ή μια ένωση με πολική λειτουργική ομάδα, δηλαδή οξικό βινύλιο (VA), ακρυλικό οξύ (AA), ακρυλικό αιθύλιο (EA), ακρυλικό μεθύλιο (MA) ή βινυλική αλκοόλη (VOH). Εάν το μοριακό ποσοστό ή το συνθετικό είναι μικρότερο από 10%, το πολυμερές μπορεί να ταξινομηθεί είτε ως συμπολυμερές, είτε ως ομοπολυμερές. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι πολυαιθυλενίου που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). Διαφέρουν ως προς την πυκνότητα, τη διακλάδωση της αλυσίδας, την κρυσταλλικότητα, και κατά συνέπεια ως προς τις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φραγμού (Piergiorganni & Limbo, 2016). Το HDPE είναι ένα γραμμικό πολυμερές με λίγες διακλαδώσεις πλευρικών αλυσίδων, ισχυρό και όχι διαυγές λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας. Σε σύγκριση με το LDPE, το HDPE έχει καλύτερη χημική αντοχή, υψηλότερο σημείο τήξης (συνήθως 135 °C, έναντι 110 °C του HDPE), μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό και είναι πιο σκληρό. Το LDPE έχει πολλές πλευρικές διακλαδώσεις είναι μαλακό, εύκαμπτο και ελαστικό. Επιπλέον, έχει καλή διαύγεια και δυνατότητα θερμικής σφράγισης. Ως εκ τούτου, το LDPE σχεδόν πάντα συναντάται στο εσωτερικό στρώμα πολυστρωματικών δομών ή ως συγκολλητικό υλικό (Shieh & Liu, 1999).

Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET)

Το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) είναι το τρίτο πιο διαδεδομένο πολυμερές που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία συσκευασίας, μονοπωλεί την αγορά φιαλών για ποτά και καλύπτει σχεδόν το 16% της ευρωπαϊκής κατανάλωσης πλαστικού στη βιομηχανία συσκευασίας. Παρόλο που το PET προέρχεται κυρίως από ορυκτά καύσιμα και παραμένει μη βιοδιασπώμενο στο περιβάλλον, οι νέες εξελίξεις στον τομέα, επισήμαναν τη δυνατότητα παραγωγής PET με πιο βιώσιμο τρόπο (π.χ. από βιομάζα) ή τη δυνατότητα βιοαποικοδόμησης αυτού του πολυεστέρα μέσω της ενζυμικής δράσης ειδικών γενετικά τροποποιημένων ενζύμων.

Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στο ρόλο του PET στη βιομηχανία συσκευασίας (Nisticò, 2020). Το PET είναι διαφανές, επιτρέποντας στους καταναλωτές να βλέπουν το περιεχόμενο της συσκευασίας. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για προϊόντα στα οποία η ορατότητα αποτελεί βασικό παράγοντα για την απόφαση αγοράς, όπως τα ποτά. Το PET είναι ελαφρύ, γεγονός που μειώνει το κόστος μεταφοράς και την κατανάλωση ενέργειας. Επιπλέον είναι ανακυκλώσιμο και πολλές εταιρείες τροφίμων και ποτών ενσωματώνουν ανακυκλωμένο PET (rPET) στις συσκευασίες τους για να μειώσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Το ανακυκλωμένο PET μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία νέων συσκευασιών ή άλλων προϊόντων. Τέλος, έχει καλές ιδιότητες φραγμού και είναι ανθεκτικό (Nisticò, 2020).

Πολυπροπυλένιο

Το πολυπροπυλένιο (PP) είναι άλλο ένα πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων, γνωστό για την χρήση του σε μια ευρεία γκάμα προϊόντων (καπάκια, μπουκάλια, δοχεία, σακουλάκια), λόγω των πλεονεκτικών ιδιοτήτων του. Ως θερμοπλαστικό πολυμερές, χαρακτηρίζεται από τη χαμηλή πυκνότητα του (0,89 έως 0,92 g/cc) και την αντοχή σε μηχανική και χημική καταπόνηση. Επιπλέον, διαθέτει υψηλή αντοχή στη θερμότητα, καθιστώντας το κατάλληλο για εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων που απαιτούν υψηλή θερμοκρασία (Piergiovanni & Limbo, 2016). Η αντοχή του στην υγρασία και τις χημικές ουσίες ενισχύει περαιτέρω τη χρησιμότητά του στη διατήρηση της φρεσκάδας και της ακεραιότητας των τροφίμων. Το PP χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή δοχείων τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των δοχείων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μικροκύματα, καθώς και μεμβρανών συσκευασίας τροφίμων. Το PP αναγνωρίζεται επίσης για

την ανακυκλωσιμότητά του, συμβάλλοντας στις προσπάθειες μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των υλικών συσκευασίας (Piergiorganni & Limbo, 2016).

Πολυστυρένιο

Το πολυστυρένιο (PS) είναι ένα ευπροσάρμοστο θερμοπλαστικό πολυμερές που μπορεί να υπάρχει σε διάφορες μορφές, συμπεριλαμβανομένης της στερεάς (γενικής χρήσης πολυστυρένιο) και της αφρώδους (διογκωμένο πολυστυρένιο) (Kirwan et al., 2003). Στη στερεά του μορφή είναι διαφανές και άκαμπτο. Χρησιμοποιείται συνήθως για συσκευασίες και είδη μιας χρήσης. Ενώ υπάρχει δυνατότητα ανακύκλωσης του πολυστυρενίου, η διαδικασία μπορεί να είναι περιορισμένη και δεν είναι εφικτό σε όλες τις εγκαταστάσεις ανακύκλωσης. Το διογκωμένο πολυστυρένιο (EPS) είναι ένας τύπος αφρώδους πολυστυρενίου που δημιουργείται με τη διόγκωση σφαιριδίων πολυστυρενίου με τη χρήση ατμού. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός άκαμπτου αφρώδους υλικού με δομή κλειστών κυψελών. Αναγνωρισμένο για τις εξαιρετικές μονωτικές του ιδιότητες, το EPS χρησιμοποιείται ευρέως στη συσκευασία για την προστασία ευαίσθητων αντικειμένων κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση. Οι συνήθεις εφαρμογές περιλαμβάνουν είδη μιας χρήσης για τρόφιμα, μόνωση για κτίρια και προστατευτικές συσκευασίες για ηλεκτρονικά είδη και συσκευές. Αν και τεχνικά είναι ανακυκλώσιμο, η ανακύκλωση του EPS καθίσταται δυσκολότερη λόγω της χαμηλής πυκνότητάς του (Horvath, 1994).

Πολυαμίδιο

Το πρώτο πολυαμίδιο (PA) (nylon 6,6) αναπτύχθηκε το 1935 από τον Wallace Carothers στις ΗΠΑ (Garlotta, 2001). Αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες αμιδίου που συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς και ήταν το πρώτο εμπορικά επιτυχημένο συνθετικό θερμοπλαστικό πολυμερές που εισήχθη για βιομηχανική χρήση. Το πολυαμίδιο χρησιμοποιείται ευρέως στη συσκευασία τροφίμων, κυρίως σε κατασκευές πολυστρωματικών υλικών. Οι μεμβράνες πολυαμιδίων διαθέτουν χαμηλούς έως μέτρια χαμηλούς ρυθμούς διαπερατότητας οξυγόνου, καλή αντοχή στην διάτρηση και υψηλές αντοχές εφελκυσμού. Το πολυαμίδιο είναι γνωστό για την αντοχή και τη σκληρότητά του, που το καθιστούν κατάλληλο για συσκευασία προϊόντων που απαιτούν προστασία από την πίεση ή την τριβή. Επιπλέον, είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες, καθιστώντας το κατάλληλο για εφαρμογές που σχετίζονται

με υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της συσκευασίας ή της αποθήκευσης (Kirwan et al., 2003).

Sytec MVP

Το SYTEC MVP είναι μια μεμβράνη θερμοσυρρίκνωσης πολυολεφίνης και χρησιμοποιείται για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών συσκευασίας. Τέτοιου είδους μεμβράνες όταν εκτίθενται σε θερμότητα, συρρικνώνονται γύρω από το προϊόν. Η μεμβράνη αυτή είναι ιδιαίτερα κατάλληλη όπου απαιτούνται χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές ταχύτητες συρρίκνωσης.. Το αέριο που παράγεται κατά τη σφράγιση των μεμβρανών συρρίκνωσης αποτελείται από υδρογονάνθρακες παράγωγα της καθαρής πρώτης ύλης και δεν περιέχει βλαβερές ουσίες, ερεθιστικές ουσίες ή παράγωγα χλωρίου (Shorten, 1982).

1.2.2. Βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας

Τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας είναι υλικά που μπορούν να επιδεχθούν διαδικασίες βιοαποικοδόμησης ή ανακύκλωσης μέσω φυσικών διεργασιών αποσύνθεσης στο περιβάλλον. Αυτά τα υλικά συχνά προέρχονται από βιολογικές πηγές, της φυτικά ή ζωικά προϊόντα, και μπορούν να αντικαταστήσουν παραδοσιακά πλαστικά και άλλα μη βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας (Ahmadzadeh & Khaneghah, 2020). Αυτά τα υλικά έχουν ως στόχο τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των συσκευασιών και την προώθηση της βιωσιμότητας. Τα πιο διαδεδομένα βιοαποικοδομήσιμα υλικά συσκευασίας θα αναφερθούν παρακάτω.

Πολυγαλακτικό οξύ

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι ένα από τα σημαντικότερα εμπορικά πολυμερή, ανήκει στα θερμοπλαστικά και είναι βιοδιασπώμενο. Το PLA προέρχεται από από-πολυμερισμό του μονομερούς γαλακτικού οξέος που λαμβάνεται από ζαχαροκάλαμο ή άμυλο καλαμποκιού (Ahmadzadeh & Khaneghah, 2020). Αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον λύση που αντικαθιστά τα συμβατικά πλαστικά από πηγές πετρελαίου. Αυτά τα παραγόμενα βιοπολυμερή χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών όπως οικιακά είδη μιας χρήσης, συσκευασίες τροφίμων, σακούλες απορριμμάτων, τσάντες για ψώνια κ.λπ.. Το PLA χρησιμοποιείται σε εμπορικές συσκευασίες τροφίμων για κατασκευή καπακιών (μείγματα PLA),

κάψουλες καφέ (PLA/PHB) και στις διαφανείς μεμβράνες για φρούτα και λαχανικά (Ahmadzadeh & Khaneghah, 2020).

Πολυβινυλική αλκοόλη

Η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) είναι ένα συνθετικό πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως στη συσκευασία τροφίμων λόγω της βιοαποικοδομησιμότητας του, της μη τοξικότητάς του, της καλής ικανότητας σχηματισμού μεμβρανών, της εύκολης διαθεσιμότητας του, καθώς και του χαμηλού κόστους του (Yam, 2009) Το πολυμερές αυτό έχει πολυάριθμες εφαρμογές, μεταξύ άλλων ως υλικό συσκευασίας τροφίμων και ως μέσο επικάλυψης για συμπληρώματα διατροφής. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες φαρμάκων και καλλυντικών και σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές. Γενικώς, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία εμπορικών συσκευασιών λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών του, όπως της εξαιρετικής ικανότητας σχηματισμού μεμβρανών, του πολύ καλού φραγμού έναντι αερίων, καθώς και των οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων του. Ωστόσο, τα πολυμερή PVA εξακολουθούν να μειονεκτούν λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητας, της χαμηλής αντοχής σε εφελκυσμό και του υψηλού βαθμού απορρόφησης νερού. Λόγω των συγκεκριμένων μειονεκτημάτων και της τάσης των τροφίμων να αλληλεπιδρούν με τη συσκευασία τους, η ποιότητα, η εμφάνιση και η διάρκεια ζωής των τροφίμων που είναι συσκευασμένα με PVA πολυμερή μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά. Αυτού του είδους τα προβλήματα μπορούν να ξεπεραστούν μέσω της παρασκευής μιγμάτων πολυμερών με διαφορετικά είδη υλικών, που δύνανται να βελτιώσουν τις ιδιότητες των μεμβρανών. Ως εκ τούτου, η βελτίωση της σταθερότητας του PVA είναι απαραίτητη για την εφαρμογή του σε διάφορα πεδία (Ounkaew et al., 2018).

Πολύ-β-υδροξυαλκανοϊκος εστέρας

Οι πολυ-β-υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες (PHA) έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια ως βιοδιασπώμενα θερμοπλαστικά με πιθανές εφαρμογές σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας. Ο πολυ(3-υδροξυβουτυρικός) (PHB) είναι από τους γνωστούς βιοδιασπώμενους εστέρες. Το PHB είναι ένας φυσικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας και παράγεται από βακτηριακή ζύμωση, η οποία λαμβάνει χώρα παρουσία μεγάλης ποικιλίας βακτηρίων. Οι μεμβράνες PHB αποικοδομούνται από πολυάριθμους μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες και φύκη) σε διάφορα οικοσυστήματα. Όταν έρχονται σε επαφή με το πολυμερές, οι μικροοργανισμοί εκκρίνουν ένζυμα

που το διασπούν σε διαδοχικά μικρότερα τμήματα, μειώνοντας έτσι το μέσο μοριακό βάρος (Bucci et al., 2005). Το PHB έχει χρησιμοποιηθεί σε προϊόντα μίας χρήσης και σε υλικά συσκευασίας. Ωστόσο, ελάχιστα είναι γνωστά για την εφαρμογή του PHB στη συσκευασία τροφίμων. Μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων στην προσπάθεια παραγωγής βιοδιασπώμενων πρωτογενών συσκευασιών, είναι η πρόβλεψη της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος σε σχέση με την ανθεκτικότητα της συσκευασίας. Το υλικό συσκευασίας βιολογικής βάσης πρέπει να παραμείνει σταθερό χωρίς αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες ή/και στις ιδιότητες φραγμού, και πρέπει να λειτουργεί σωστά κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης μέχρι την απόρριψη. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες που οδηγούν στη βιοαποικοδόμηση πρέπει να είναι πρέπει να αποφεύγονται κατά την αποθήκευση του τροφίμου, ενώ οι βέλτιστες συνθήκες για τη βιοαποικοδόμηση πρέπει να προκύψουν μετά το απόρριψη (Kirwan et al., 2003).

1.3. Εδώδιμη συσκευασία

Η πιο κλασική μέθοδος στη χρήση της εδώδιμης συσκευασίας αναφέρεται για τη συντήρηση εσπεριδοειδών και περιλάμβανε την επικάλυψη των φρούτων με κερί για να αποφευχθεί η απώλεια υγρασίας. Επιπλέον, παραδοσιακά η σακχαρόζη και τα παράγωγα της ζάχαρης χρησιμοποιούνται ως προστατευτικές επικαλύψεις σε ξηρούς καρπούς. Η εδώδιμη συσκευασία βασίζεται στη χρήση βιοπολυμερών και τις αρχές της κυκλικής οικονομίας ενώ ταυτόχρονα δύναται να διατηρούν την ποιότητα και την φρεσκάδα των προϊόντων, συνδυάζοντας έτσι βιώσιμα υλικά συσκευασίας που διατηρούν όμως την ποιότητα των τροφίμων.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην εδώδιμη συσκευασία έχουν προφανή πλεονεκτήματα έναντι των συνθετικών υλικών. Τα κύρια πλεονεκτήματα τους είναι ότι μπορούν να καταναλωθούν με ασφάλεια ως μέρος των τροφίμων, ή να απορριφθούν χωρίς όμως να επιβαρύνουν το περιβάλλον αφού είναι φιλικά προς αυτό, καθώς προέρχονται από βιοαποικοδομήσιμες πρώτες ύλες, και δύναται να αυξήσουν τη διάρκεια ζωής των φρέσκων προϊόντων. Μία από τις σημαντικές λειτουργίες της εδώδιμης συσκευασίας είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φορέας αντιμυκητιασικών και αντιμικροβιακών ουσιών που βελτιώνουν τη διάρκεια ζωής των τροφίμων. Χρησιμοποιούνται επίσης ως φορείς θρεπτικών συστατικών για την αύξηση της διατροφικής αξίας των τελικών τροφίμων, ενισχύουν τη φυσική δομή του τροφίμου, παρέχουν αντοχή στην υγρασία

και επιτρέπουν την ελεγχόμενη ανταλλαγή αερίων που απαιτούνται για την αναπνοή. Επιπλέον, η εδώδιμη συσκευασία διευρύνει σημαντικά τις πηγές των υλικών συσκευασίας, ελαχιστοποιώντας τη ζήτηση για μη ανανεώσιμους πόρους πετρελαίου (Nair et al., 2023). Τέτοιες εξελίξεις στη συσκευασία μπορούν να μειώσουν το αποτύπωμα του άνθρακα και να ωφελήσουν το περιβάλλον. Κύρια διαφορά της εδώδιμης συσκευασίας από την παραδοσιακή συσκευασία είναι η ικανότητα ενσωμάτωσης της με το τρόφιμο που περικλείει. Έτσι, οι καταναλωτές μπορούν να καταναλώσουν το προϊόν χωρίς να το αφαιρέσουν από τη συσκευασία του (Trajkovska Petkoska et al., 2021).

1.3.1. Κατηγορίες εδώδιμης συσκευασίας

Οι κύριες μορφές εδώδιμης συσκευασίας τροφίμων είναι οι εδώδιμες μεμβράνες, που πρώτα συντίθενται και κατόπιν εφαρμόζονται στα τρόφιμα και οι εδώδιμες επικαλύψεις, που το διάλυμά τους εφαρμόζεται απευθείας πάνω στο τρόφιμο. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές εφαρμογής των εδώδιμων επικαλύψεων με κυριότερες την εμβάπτιση, το ψεκασμό ή το βούρτσισμα. Για την παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών υπάρχουν δύο βασικές διαδικασίες η υγρή (έγχυση διαλύματος) που στη διεθνή βιβλιογραφία αναφέρεται ως solvent casting method και η ξηρή μέθοδος (εξώθηση). Η πρώτη μέθοδος, γνωστή και ως μέθοδο χύτευσης (ή χύτευση με διαλύτη), είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την παραγωγή μεμβρανών σε εργαστηριακή κλίμακα (Olivas & Barbosa-Cánovas, 2009). Βασίζεται στην εξάπλωση του διαλύματος ενός πολυμερούς στην επιθυμητή επιφάνεια και στη συνέχεια ξήρανση στον αέρα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε αεριζόμενο φούρνο, για την διαμόρφωση της μεμβράνης. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, η μεμβράνη αποκολλάται από την επιφάνεια, διατηρώντας το σχήμα της επιφάνειας όπου σχηματίστηκε. Ο κύριος περιορισμός αυτής της τεχνικής σχετίζεται με αυτό το στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας καθώς η μεμβράνη μπορεί να τσαλακωθεί ή να σχιστεί κατά τη διάρκεια της αποκόλλησης. Οι τελικές φυσικές και χημικές ιδιότητες της μεμβράνης εξαρτώνται από τη σύνθεση του διαλύματος χύτευσης, το πάχος της υγρής χύτευσης και τις συνθήκες ξήρανσης (θερμοκρασία και σχετική υγρασία), παράμετροι που θα πρέπει να αναλύονται προσεκτικά αναλύονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (Walait et al., 2023).

Όπως αναφέρθηκε, υπάρχουν πολύ μέθοδοι σύνθεσης των εδώδιμων επικαλύψεων με κυριότερες από αυτές τον ψεκασμό, την εμβάπτιση και το βούρτσισμα. Στη μέθοδο του ψεκασμού το διάλυμα που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη ψεκάζεται στην επιφάνεια του τροφίμου.

Μπορεί να γίνει με κλασική μέθοδο ή με ηλεκτροψεκασμό (Kamal, 2019). Ο ηλεκτροψεκασμός είναι μια νέα τεχνική επικάλυψης που είναι γνωστό ότι αποδίδει λεπτά σταγονίδια μεγέθους έως και 20 μm και ακόμη μικρότερα, δίνοντας τη δυνατότητα για εξαιρετικά λεπτές και ομοιόμορφες επιστρώσεις (Khan et al., 2017). Αντίθετα όταν απαιτούνται παχύτερες επικαλύψεις, εφαρμόζεται η μέθοδος της εμβάπτισης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται γενικά για βελτίωση των φυσικοχημικών ποιοτικών χαρακτηριστικών των ελάχιστα επεξεργασμένων φρούτων και λαχανικών καθώς και των προϊόντων κρέατος. Το πάχος της επικάλυψης μπορεί να ελεγχθεί από διάφορες παραμέτρους, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση του διαλύματος επικάλυψης. Στην τεχνική του βουρτσίσματος, το διάλυμα επικάλυψης εφαρμόζεται με βούρτσα στην επιφάνεια του τροφίμου. Κατά την εφαρμογή της εδώδιμης επικάλυψης στο τρόφιμο με οποιοδήποτε από τους παραπάνω τρόπους είναι σημαντικό να ελέγχονται οι παράμετροι εφαρμογής ανάλογα με τις επιθυμητές τελικές ιδιότητες του προϊόντος. Η γνώση των παραμέτρων, η οποία επιτρέπει τον έλεγχο της διαδικασίας επίστρωσης, είναι σημαντική για την απόκτηση προϊόντων υψηλής ποιότητας και την ελαχιστοποίηση πιθανών δαπανών. Το πάχος και η μικροδομή είναι δύο σημαντικές παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την ποιότητα, την αποτελεσματικότητα και τη λειτουργικότητα των επιστρώσεων. Το πάχος των εδώδιμων επικαλύψεων θα πρέπει να καθορίζεται προσεκτικά, καθώς ένα παχύ στρώμα επικάλυψης μειώνει την εσωτερική συγκέντρωση οξυγόνου και αυξάνει τη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στο εσωτερικό του τροφίμου. Αυτού του είδους η κατάσταση, επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα των τροφίμων, δεδομένου ότι συμβαίνει αναερόβια ζύμωση (Dehghani et al. 2018). Οι πληροφορίες σχετικά με τη διαπερατότητα σε αέρια, τα χαρακτηριστικά διάχυσης της επιφάνειας του τροφίμου και η γνώση για την εσωτερική σύνθεση των τροφίμων είναι παράμετροι που πρέπει να ελέγχονται έτσι ώστε να δημιουργηθούν κατάλληλες επικαλύψεις για κάθε είδος τροφίμου (Shahidi & Hossain, 2022).

Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος χύτευσης είναι επαρκής μόνο για εργαστηριακή χρήση και δε μπορεί να εφαρμοστεί σε μια μεγάλης κλίμακας παραγωγή μεμβρανών που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για συσκευασία και περιτυλίγματα τροφίμων. Επομένως, απαιτούνται πιο αποτελεσματικές τεχνικές για την εμπορική παραγωγή μεμβρανών. Η διαδικασία εξώθησης θα ήταν μια ενδιαφέρουσα λύση για την αύξηση του εμπορικού δυναμικού των εδώδιμων μεμβρανών, προσφέροντας πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χύτευση διαλύματος. Η εξώθηση μπορεί να θεωρηθεί μια εξαιρετικά αποδοτική μέθοδος παραγωγής με εμπορικές

δυνατότητες για παραγωγή μεγάλης κλίμακας εδώδιμων μεμβρανών λόγω των χαμηλών επιπέδων υγρασίας, των υψηλών θερμοκρασιών και των σύντομων χρόνων επεξεργασίας (Hernandez-Izquierdo & Krochta, 2008). Στη διαδικασία εξώθησης, τα βιοπολυμερή πλαστικοποιούνται και θερμαίνονται πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) τους υπό συνθήκες χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό για να σχηματιστεί ένα ομοιόμορφο τήγμα με τη χρήση θερμότητας, πίεσης και διάτμησης στην άκρη του εξωθητήρα. Στη θερμική εξώθηση, η θερμοκρασία, ο ρυθμός τροφοδοσίας βιοπολυμερούς και η συγκέντρωση γλυκερόλης είναι σημαντικές παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη (Trajkovska Petkoska et al., 2021). Ουσιαστικά, η ξηρή μέθοδος περιλαμβάνει την εξώθηση ενός ζεστού υλικού που σχηματίζει μεμβράνη μέσω μιας μικρής οπής. Το υλικό σχηματίζει μια μεμβράνη καθώς ψύχεται και σκληραίνει (Olivas & Barbosa-Cánovas, 2009). Η εξώθηση έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεμβρανών με βάση τις πρωτεΐνες και βρέθηκε να έχει σημαντική επίδραση στο προϊόν. Για παράδειγμα οι Ha και Padua το (2001) ανέφεραν ότι η υψηλότερη πίεση και η δύναμη διάτμησης που μπορεί να αναπτυχθεί σε εξώθηση με διπλό κοχλία αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό των εξωθημένων μεμβρανών με βάση τις ρητίνες ζεΐνη (Ha and Padua, 2001).

1.3.2. Κατηγοριοποίηση των πρώτων υλών σύνθεσης εδώδιμης συσκευασίας

Οι εδώδιμες μεμβράνες και επικαλύψεις μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, όπως αναφέρθηκε, σύμφωνα με το δομικό υλικό τους σε υδροκολλοειδή (πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες), λιπίδια και σύνθετα υλικά (Nair et al., 2023). Τα υδροκολλοειδή αποτελούνται από πολυμερή μικροβιακής, φυτικής, ζωικής ή συνθετικής προέλευσης (Nair et al., 2023). Ως επί το πλείστον, είναι μεγάλα μόρια με πολλές ομάδες υδροξυλίου, και για αυτό έχουν τη δυνατότητα να σχηματίζουν εύκολα χημικούς δεσμούς με τα μόρια του νερού και άλλα βιοπολυμερή. Για να ενισχυθεί η ευκαμψία και η ελαστικότητά τους, μπορεί να ενσωματωθεί στο διάλυμα ένας πλαστικοποιητής. Επίσης συχνά στη μήτρα των πολυμερών ενσωματώνονται και άλλα πρόσθετα όπως αντιοξειδωτικά και αντιμικροβιακά για τη σύνθεση ενεργούς συσκευασίας (Zhao et al., 2021). Ανάλογα με την τελική χρήση του τροφίμου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα όπως χρωστικές και αρωματικές ουσίες, για να προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες στη μεμβράνη.

1.3.2.1. Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι το πιο άφθονο φυσικό μακρομόριο στη φύση. Αποτελείται από μακριές αλυσίδες πολυμερών υδατανθράκων που συνδέονται μεταξύ τους μέσω γλυκοζιτικών δεσμών οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή εδώδιμων συσκευασιών. Προέρχονται από πολλές διαφορετικές πηγές, από μικροβιακές (κόμμι ξανθάνης), φυτικές (κυτταρίνη, άμυλο, πηκτίνη), ζωικές (χιτίνη, χιτοζάνη) και θαλάσσιες πηγές (όπως το αλγινικό άλας και τα παράγωγά του). Οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις από πολυσακχαρίτες είναι, είναι άγευστες και άχρωμες, έχουν καλύτερη χημική σταθερότητα και μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα στην επεξεργασία σε σύγκριση με υλικά συσκευασίας με βάση τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Επιπλέον, μπορούν να μειώσουν την απώλεια νερού και την οξειδωτική τάγγιση των τροφίμων που είναι πλούσια σε λιπαρά, με αποτέλεσμα δυνητικά να ενισχύουν τη διάρκεια ζωής των λαχανικών, των φρούτων, των προϊόντων κρέατος και των οστρακοειδών (Zhao et al., 2021). Τα υλικά συσκευασίας με βάση τους πολυσακχαρίτες έχουν αποτελεσματικό φραγμό έναντι του οξυγόνου (O₂) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε χαμηλές και μεσαίες σχετικές υγρασίες λόγω της διαμοριακής δομής τους (Trajkovska Petkoska et al., 2021). Έτσι, λόγω της επιλεκτικής διαπερατότητάς τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση της διάρκειας ζωής των φρεσκοκομμένων φρούτων και λαχανικών μειώνοντας τον ρυθμό αναπνοής και το ρυθμό ανταλλαγής αερίων (Nair et al., 2023). Ωστόσο, παρέχουν χαμηλό φραγμό σε υγρασία λόγω της του μεγάλου αριθμού υδροξυλίων που έχουν στο μόριο τους. Τέλος, έχουν υψηλή απορροφητική ικανότητα και ως εκ τούτου, όταν καταναλώνονται μπορούν να απορροφήσουν και να απομακρύνουν ραδιονουκλίδια, ιόντα μετάλλων και άλλες τοξικές χημικές ουσίες από τον οργανισμό (Zhao et. al., 2021).

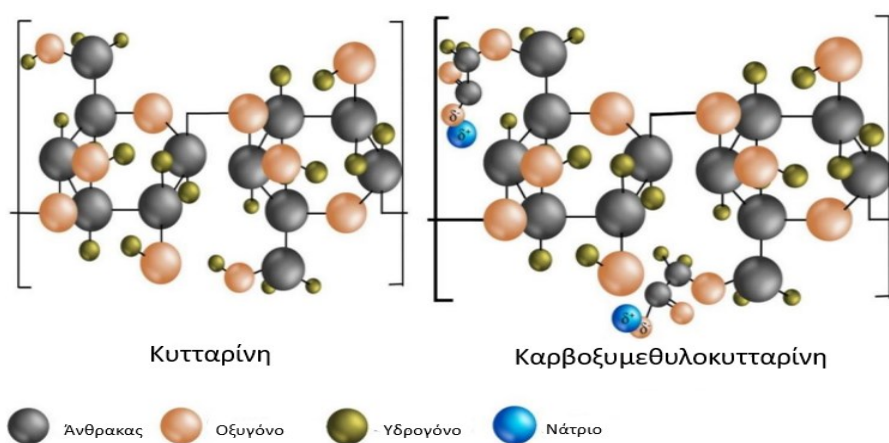
Κυτταρίνη – Μέθυλοκυτταρίνη (MC) - Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC)- Υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC)

Η κυτταρίνη είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης και θεωρείται το πιο διαδεδομένο ανανεώσιμο πολυμερές στον πλανήτη. Η κυτταρίνη αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες γλυκόζης, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς. Βρίσκεται σε όλα τα φυτά καθώς αποτελεί κύριο συστατικό των φυτικών κυττάρων. Η πιο κοινή μέθοδος απομόνωσης της είναι η υδρόλυση με οξέα ή βάσεις, αλλά μπορεί να απομονωθεί ακόμη και με τη χρήση ενζύμων ή με μηχανικές μεθόδους όπως η άλεση. Ωστόσο, οι μηχανικές μέθοδοι δεν έχουν την ίδια αποτελεσματικότητα. Η κυτταρίνη έχει αρκετά πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της

ευκολίας επεξεργασίας, του χαμηλού κόστους, της βιοδιασπασιμότητας, της χαμηλής πυκνότητας, της ανθεκτικότητας, της υψηλής μηχανικής αντοχής και της καλής ικανότητας του να σχηματίζει μεμβράνες (Shahidi & Hossain, 2022). Παρ' όλα αυτά, η δυνατότητα εφαρμογής της κυτταρίνης στην παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών είναι περιορισμένη εξαιτίας της αδυναμίας της να διαλυθεί στο νερό και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Αυτό οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου, την υψηλή κρυσταλλικότητα και τη πολυπλοκότητα της δομής της. Διάφορα παράγωγα κυτταρίνης που χρησιμοποιούνται κυρίως για τη δημιουργία εδώδιμων συσκευασιών τροφίμων περιλαμβάνουν αιθέρες όπως η μεθυλοκυτταρίνη, η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, η υδροξυ-προπυλομεθυλοκυτταρίνη, και η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη καθώς και εστέρες όπως η οξική κυτταρίνη. Η μεθυλοκυτταρίνη και η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη είναι πολύ αποτελεσματικοί φραγμοί οξυγόνου (O_2), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και λιπιδίων, αλλά έχουν χαμηλή αντίσταση στη μεταφορά υδρατμών (Mohamed et al., 2020). Η ικανότητα φραγμού υδρατμών μπορεί να βελτιωθεί με τη συμπερίληψη υδρόφοβων στοιχείων στις μεμβράνες, όπως τα λιπίδια.

Η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) είναι παράγωγο της κυτταρίνης και έχει διαφορετικό βαθμό αντικαταστάσεων των μορίων στη μήτρα του πολυμερούς. Η βασική δομή της CMC μοιάζει με εκείνη της κυτταρίνης, αποτελείται από μακριές, γραμμικές αλυσίδες μορίων γλυκόζης που συνδέονται μεταξύ τους με β -1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς. Ωστόσο, η παρουσία καρβοξυμεθυλικών ομάδων διακρίνει την CMC από τον κυτταρίνη. Αυτές οι ομάδες σχηματίζονται όταν άτομα χλωρίου του χλωροξικού οξέος ($CH_2ClCOOH$) αντιδρούν με τις ομάδες υδροξυλίου ($-OH$) στην αλυσίδα της κυτταρίνης. Οι προκύπτουσες καρβοξυμεθυλικές ομάδες προσδίδουν στην CMC υδροφιλία, καθιστώντας την εύκολα διαλυτή στο νερό. Αποτελεί το πιο διαδεδομένο παράγωγο της κυτταρίνης σε βιομηχανίες όπως η συσκευασία τροφίμων, η κοσμετολογία και η φαρμακοβιομηχανία. Στη συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών της συσκευασίας και της ποιότητας των τροφίμων, επιπλέον είναι εξαιρετικός σταθεροποιητής και αποτελεί την καλύτερη πρώτη ύλη για υλικά συσκευασίας (Šešlija et al., 2018). Οι Hu et. al. (2016) απέδειξαν πως η προσθήκη CMC 2% σε μεμβράνες χιτοζάνης αύξησε τη διαπερατότητα του οξυγόνου και μείωσε τη διαπερατότητα στο φως και την αντιβακτηριακή δράση έναντι θετικών κατά Gram (*Staphylococcus aureus*) και αρνητικών κατά Gram (*Escherichia coli*) βακτηρίων (Hu et al., 2016). Επιπλέον, οι Hidayati et. al. (2021) μελέτησαν την προσθήκη CMC σε βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες από απόβλητα φυκιών και παρατήρησαν πως με την προσθήκη CMC από 1-3% αυξήθηκε η αντοχή των μεμβρανών

αυτών στον εφελκυσμό (Hidayati et al., 2021). Σύμφωνα με τους Tongdeesoontorn et. al. (2016) η προσθήκη CMC σε μεμβράνες αμύλου μειώνει τον εφελκυσμό και αυξάνει την αντοχή στην θραύση (Tongdeesoontorn et al., 2011). Οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις με καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη είναι βιοδιασπώμενες, βρώσιμες και φιλικές στο περιβάλλον. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συσκευασία μιας ποικιλίας τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων φρούτων, λαχανικών, κρέατος, θαλασσινών και γαλακτοκομικών προϊόντων και να βοηθήσουν στη διατήρηση της υγρασίας και της φρεσκάδας τους, και στην πρόληψη ανάπτυξης μικροβίων και της οξείδωσης (Mohamed et al., 2020).

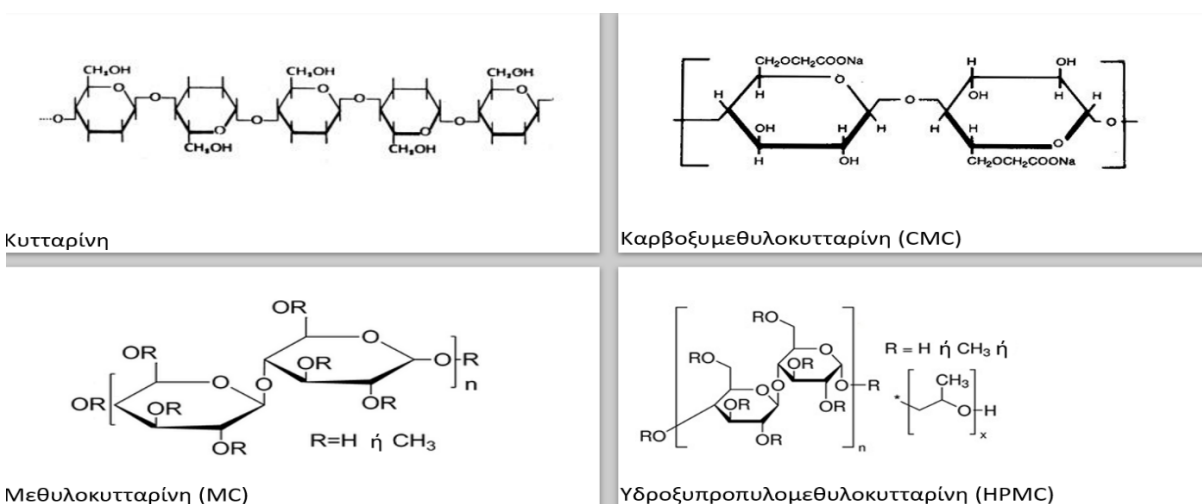


Σχήμα 4. Δομή κυτταρίνης και καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης (Rahman et al., 2021)

Η υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) δεν χρησιμοποιείται συνήθως ως πρωτογενές υλικό για τη συσκευασία τροφίμων. Για να παραχθεί HPMC, η κυτταρίνη υποβάλλεται σε μια σειρά χημικών τροποποιήσεων. Αρχικά, η κυτταρίνη επεξεργάζεται με χρήση διαλύματος αλκαλίου για να υδρολυθούν μερικώς οι γλυκοζιτικοί δεσμοί της, προκειμένου να καταστούν ευκολότερες περαιτέρω αντιδράσεις. Έπειτα, ακολουθεί μεθοξυλίωση, κατά την οποία το χλωριούχο μεθύλιο αντιδρά με την κυτταρίνη που έχει υποστεί υδρόλυση για να εισάγει μεθοξυλομάδες (-OCH₃) στις υδροξυλομάδες (-OH) των μονάδων γλυκόζης. Έτσι, αυξάνεται η υδροφιλικότητα της κυτταρίνης και γίνεται πιο διαλυτή στο νερό. Στη συνέχεια το οξείδιο του προπυλενίου αντιδρά με την μεθοξυλοποιημένη κυτταρίνη για να εισάγει υδροξυπροπυλομάδες (-CH₂CHOHCH₃) στις υδροξυλομάδες. Αυτό αυξάνει επιπλέον τη διαλυτότητα και τις ιδιότητες σχηματισμού μεμβράνης της HPMC (Burdock, 2007). Η HPMC χρησιμοποιείται πιο συχνά ως πρόσθετο τροφίμων μέσα στα ίδια τα τρόφιμα ή ως συστατικό σε επιστρώσεις που εφαρμόζονται

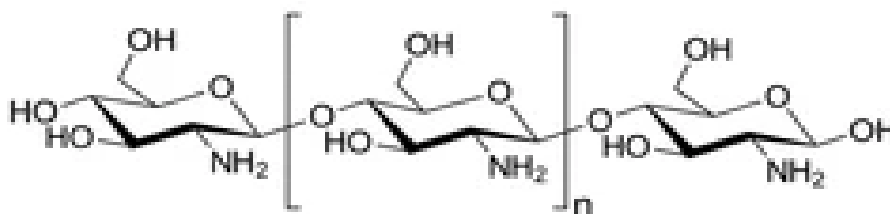
σε ορισμένους τύπους συσκευασίας τροφίμων. Η HPMC μπορεί να αποτελέσει μέρος βρώσιμων επιστρώσεων που εφαρμόζονται σε φρούτα και λαχανικά για την παράταση της διάρκειας ζωής τους. Αυτές οι επιστρώσεις μπορούν να παρέχουν φραγμό στην υγρασία και τα αέρια, βοηθώντας στην επιβράδυνση της φθοράς των προϊόντων.

Η μεθυλοκυτταρίνη (MC) συντίθεται συνήθως με αιθεροποίηση της κυτταρίνης (αντίδραση μεταξύ κυτταρίνης, αλκαλίων και χλωρομεθανίου ή ιωδομεθανίου). Ο υδρόφιλος χαρακτήρας των υδροξυλομάδων παρέχει τη διαλυτότητά της σε υδατικά συστήματα και οι μεθυλικοί υποκαταστάτες εμποδίζουν τη δημιουργία συσκευασίας αλυσίδας-αλυσίδας στην κρυσταλλική φάση της κυτταρίνης (Nasatto et al., 2015). Η διαλυτότητα της μεθυλοκυτταρίνης εξαρτάται από το βαθμό υποκατάστασης και την κατανομή των μεθοξυλικών ομάδων ενώ οι ρεολογικές ιδιότητες εξαρτώνται από τον μέσο βαθμό πολυμερισμού ή το μοριακό βάρος. Η μεθυλοκυτταρίνη μπορεί να αποτελέσει μέρος εδώδιμων επικαλύψεων που εφαρμόζονται σε ορισμένα τρόφιμα. Αυτές οι επικαλύψεις έχουν σχεδιαστεί για να παρέχουν προστατευτικό φραγμό, να βελτιώνουν την εμφάνιση και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των φρούτων, των λαχανικών ή άλλων ευπαθών προϊόντων (Nasatto et al., 2015). Επιπλέον, σύμφωνα με τους Halim et al. 2018 η μεθυλοκυτταρίνη, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία βρώσιμων μεμβρανών (Halim et al., 2018). Αυτές οι μεμβράνες μπορούν να εφαρμοστούν απευθείας σε επιφάνειες τροφίμων ή να χρησιμοποιηθούν ως περιτύλιγμα για τη βελτίωση της διάρκειας ζωής και της ποιότητας των προϊόντων (Debeaufort & Voilley, 1997).



Σχήμα 5. Δομή κυτταρίνης, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης, μεθυλοκυτταρίνης, υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης (Azad et al., 2020; Bampidis et al., 2020; Rahman et al., 2021)

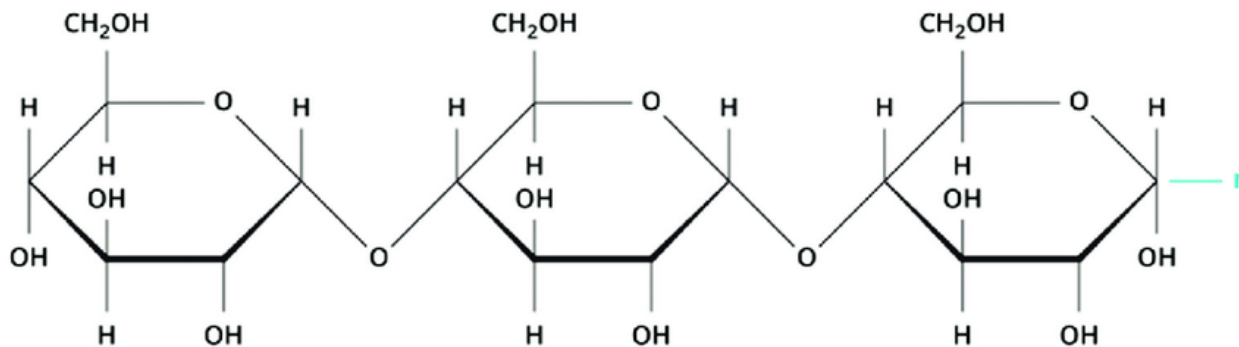
Χιτοζάνη



Σχήμα 6. Χημική δομή χιτοζάνης (Teixeira-Costa & Andrade, 2021).

Η χιτοζάνη είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης που προέρχεται από την αλκαλική N-ακετυλίωση της χιτίνης. Οι κύριες πηγές προέλευσης της χιτίνης είναι οι εξωσκελετοί των καρκινοειδών, διαφόρων εντόμων και μυκήτων. Η χιτοζάνη είναι βιοδιασπώμενη, μη τοξική και βιοσυμβατή. Ενώ η χιτίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και σε άλλους διαλύτες, με την εφαρμογή υψηλών αλκαλικών και θερμών συνθηκών, μετατρέπεται σε χιτοζάνη η οποία είναι διαλυτή σε όξινα μέσα όπως το αραιωμένο υδροχλωρικό και το οξικό οξύ. Η χιτοζάνη έχει καλές μηχανικές, αντιμικροβιακές, και αντιοξειδωτικές ιδιότητες (Kou et al., 2021). Ωστόσο, η χρήση της σε συγκεκριμένα προϊόντα παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς λόγω της υδροφιλικότητας της και της χαμηλής ικανότητας φραγμού υγρασίας. Η τροποποίηση του διαλύτη, του pH, η προσθήκη πλαστικοποιητών και η ενσωμάτωση συστατικών που περιέχουν λιπίδια μπορεί να βελτιώσουν την ιδιότητα αυτή. Μια άλλη κύρια πρόκληση για τις μεμβράνες με βάση τη χιτοζάνη είναι ότι δεν είναι θερμοπλαστικές, περιορίζοντας έτσι τη δυνατότητα τους να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα (Fei Liu et al., 2000).

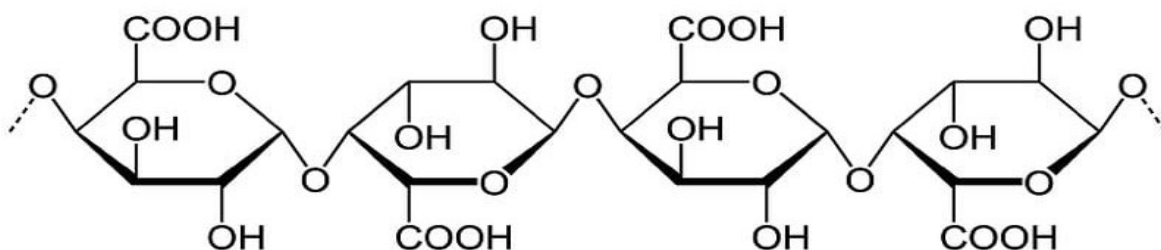
Άμυλο



Σχήμα 7. Χημική δομή αμύλου (Othman, 2018).

Το άμυλο είναι ο πιο δημοφιλής φυτικός πολυσακχαρίτης και αποτελείται από αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη. Η αμυλόζη είναι ένα γραμμικό ή ευθύγραμμο πολυμερές ενώ η αμυλοπηκτίνη σχηματίζει μια διακλαδισμένη αλυσίδα και είναι κρυσταλλική. Συνεπώς, το κρυσταλλικό τμήμα του αμύλου αποτελείται από τις βραχείες διακλαδισμένες αλυσίδες της αμυλοπηκτίνης, ενώ οι άμορφες περιοχές αποτελούνται από σημεία διακλάδωσης της αμυλόζης και της αμυλοπηκτίνης. Το άμυλο έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανάπτυξη εδώδιμων επικαλύψεων και μεμβρανών λόγω της αφθονίας, της οικονομικής αποδοτικότητας και των εξαιρετικών ικανοτήτων σχηματισμού φιλμ. Οι μεμβράνες με βάση το άμυλο έχουν καλές οργανοληπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού αερίων, ωστόσο έχουν φτωχές μηχανικές ιδιότητες και είναι ιδιαίτερα εύθραυστες λόγω της παρουσίας άμορφων περιοχών που δημιουργούνται από την αμυλόζη (Mohamed et al., 2020). Οι ιδιότητες των μεμβρανών μπορούν να επηρεαστούν από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των τύπων αμύλου, της θερμοκρασίας, της ύπαρξης πλαστικοποιητή και των συνθηκών αποθήκευσης (Shah et al., 2016).

Πηκτίνη



Σχήμα 8. Χημική δομή πηκτίνης (Vos, 2008).

Η πηκτίνη είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης που βρίσκεται κυρίως στα κύτταρα των φυτών και παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή και τη σταθερότητα των φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων. Είναι ένα πολύτιμο λειτουργικό συστατικό των τροφίμων που χρησιμοποιείται συχνά ως σταθεροποιητής αλλά και ως υλικό συσκευασίας. Στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων, η πηκτίνη έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία βιώσιμων υλικών συσκευασίας (Šešlija et al., 2018). Η μεγάλη υδροφιλικότητα την καθιστά ικανή να διατηρεί την υγρασία και να περιορίζει την ανταλλαγή αερίων με το περιβάλλον, βοηθώντας έτσι στη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων, τα οποία απαιτούν υψηλή υγρασία κατά τη διάρκεια της συντήρησής τους. Μπορεί να προσδώσει διάφορες λειτουργικές ιδιότητες στις συσκευασίες, όπως ανθεκτικότητα στη διάβρωση, και

προστασία από το φως (Espitia et al., 2014) Σύμφωνα με τους Giancone et. al. η πηκτίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία επικαλύψεων που εμποδίζουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, βοηθώντας έτσι στην αύξηση της διάρκειας ζωής των τροφίμων (Giancone et al., 2011).

Αλγινικά άλατα

Τα αλγινικά άλατα είναι φυσικώς απαντώμενοι πολυσακχαρίτες που παράγονται συνήθως από διάφορα φύκη (κυρίως *Laminaria hyperborean*, *Macrocystis pyrifera*, *Ascophyllum nodosum* και δευτερευόντως από *Laminaria digitate*, *Laminaria japonica*, *Eclonia maxima*, *Lesonia negrescens*, *Sargassum* sp.) (Pooja Saklani et al., 2019). Ορισμένα βακτήρια, όπως το *Azotobacter vinelandii* ή βλεννογόνα στελέχη της *Pseudomonas aeruginosa*, συνθέτουν επίσης αλγινικά πολυμερή σαν εξωκυτταρικά παράγωγα (Parreidt et al., 2018). Είναι βιοδιασπώμενα, βιοσυμβατά, βιοσταθερά, μη τοξικά και υδρόφιλα. Το αλγινικό άλας έχει καταχωριστεί ως ουσία GRAS από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) στον τίτλο 21 του Κώδικα Ομοσπονδιακών Κανονισμών (CFR) και μπορεί να σχηματίσει μεμβράνες με καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλό φραγμό σε υγρασία και συνεκτικότητα (Parreidt et al., 2018). Οι Jost et. al. (2014) συνέκριναν τις επιδράσεις της προσθήκης γλυκερόλης και σορβιτόλης σε φιλμ αλγινικού ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και προσδιόρισαν ότι και οι δύο πλαστικοποιητές μείωσαν την υγρασία ισορροπίας και το πορώδες (Jost et al., 2014). Από την άλλη πλευρά, η ενσωμάτωση γλυκερόλης προκάλεσε υψηλότερη διαπερατότητα σε υδρατμούς και διαπερατότητα οξυγόνου, ενώ η σορβιτόλη δεν άλλαξε τις ιδιότητες φραγμού. Τέλος οι Taria et. al. (2007) μελέτησαν απέδειξαν πως οι μεμβράνες αλγινικού άλατος έχουν αντίσταση στη διάλυση στο νερό και, ως εκ τούτου, έχουν τη δυνατότητα επικάλυψης σε υψηλής υγρασίας τρόφιμα, όπως φρεσκοκομμένα φρούτα (Taria et al., 2007).

1.3.2.2. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες είναι δημοφιλές υλικό για την παραγωγή εδωδιμων υλικών συσκευασίας, καθώς παρέχουν θρεπτική αξία στα τρόφιμα. Αποτελούνται από αμινοξέα που συνδέονται μεταξύ τους με πεπτιδικούς δεσμούς και λόγω της πολυπλοκότητας της σύνθεσης και της δομής τους παρουσιάζουν εξαιρετικές λειτουργικές ιδιότητες. Οι πρωτεϊνικές μεμβράνες έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες και παρέχουν αποτελεσματικούς φραγμούς σε αέρια όπως το οξυγόνο και το

διοξειδίο του άνθρακα, τα λιπίδια και τα αρώματα αλλά έχουν χαμηλές ιδιότητες φραγμού υγρασίας (Mihalca et al., 2021). Οι πρωτεΐνες υπάρχουν ως ιώδεις (αδιάλυτες στο νερό) ή σφαιρικές πρωτεΐνες (υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες). Η δομή των πρωτεϊνών παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαπερατότητα του οξυγόνου (Wang et al., 2022). Οι σφαιρικές πρωτεΐνες, όπως η πρωτεΐνη ορού γάλακτος, η πρωτεΐνη σόγιας, η γλουτένη σιταριού και η ζεΐνη καλαμποκιού έχουν μεγαλύτερη διαπερατότητα οξυγόνου από τις ιώδεις πρωτεΐνες, όπως το κολλαγόνο (Qazanfarzadeh et. al., 2023).

Κολλαγόνο και ζελατίνη

Οι πρωτεΐνες των ζωικών παραγώγων ταξινομούνται ως σαρκοπλασματικές, στρωματικές ή μυοϊνδιακές. Οι σαρκοπλασματικές πρωτεΐνες περιλαμβάνουν ένζυμα, μυοσφαιρίνες και κυτταροπλασματικές πρωτεΐνες. Το κολλαγόνο και η ελαστίνη είναι στρωματικές πρωτεΐνες. Το κολλαγόνο είναι μια πρωτεΐνη ζωικής προέλευσης που χρησιμοποιείται στις εδώδιμες συσκευασίες. Είναι μια υδρόφιλη πρωτεΐνη πλούσια σε γλυκίνη, υδροξυπρολίνη και προλίνη και διογκώνεται σε πολικά υγρά με υψηλές παραμέτρους διαλυτότητας (Coppola et al., 2020). Οι μεμβράνες ζελατίνης αποτρέπουν την απώλεια υγρασίας και προσδίδουν στο προϊόν ομοιόμορφα χαρακτηριστικά (Olivas & Barbosa-Cánovas, 2009).



Σχήμα 9. Δομή κολλαγόνου

https://www.physio-pedia.com/File:Collagen_image_shutterstock_1807269727.jpg

Η ζελατίνη είναι μια υδατοδιαλυτή πρωτεΐνη με υποκίτρινο χρώμα που παράγεται ως αποτέλεσμα της υδρόλυσης του κολλαγόνου (Olivas & Barbosa-Cánovas, 2009). Το ψάρι, το χοιρινό κρέας αλλά και τα βοοειδή αποτελούν πηγές κολλαγόνου για την παραγωγή ζελατίνης (Mihalca et al., 2021). Σύμφωνα με τις πηγές της ζελατίνης που λαμβάνεται με ελεγχόμενη υδρόλυση του κολλαγόνου, η ζελατίνη χωρίζεται σε τρεις κύριους τύπους κολλαγόνου: κολλαγόνο τύπου I, τύπου II και τύπου III. Το κολλαγόνο τύπου I βρίσκεται κυρίως στους συνδετικούς ιστούς, όπως το δέρμα, τα οστά και οι τένοντες, και είναι μοναδικό στο σχηματισμό μιας δεξιόστροφης τριπλής υπερελικώδους δομής που αποτελείται από τρεις άλφα (παρόμοιου μεγέθους) αριστερόστροφες ελικοειδείς πολυπεπτιδικές αλυσίδες. Η αλυσίδα κολλαγόνου χαρακτηρίζεται από επαναλαμβανόμενα μοτίβα γλυκίνης-X-Y, στα οποία οι θέσεις X και Y καταλαμβάνονται κυρίως από προλίνη (Pro) και υδροξυπρολίνη (Hyp). Ο τύπος II, ο τύπος III και άλλοι τύποι ζελατίνης βρίσκονται στον χόνδρινο ιστό, στο πολύ νεαρό δέρμα και όργανα, αντίστοιχα (Ramos et al., 2016). Ανάλογα με τη μέθοδο της σύνθεσης, η ζελατίνη μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως ζελατίνη τύπου A και ζελατίνη τύπου B. Η ζελατίνη τύπου A παράγεται με όξινη εκχύλιση κολλαγόνου, συνήθως από δέρμα χοίρου και έχει ισοηλεκτρικό σημείο μεταξύ 6 και 9. Η ζελατίνη τύπου A χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες εφαρμογές λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων της, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων σχηματισμού φιλμ, γαλακτωματοποίησης και αφρισμού. Η ζελατίνη τύπου B παράγεται με αλκαλική εκχύλιση κολλαγόνου, συνήθως από δέρμα αγελάδας. Έχει ισοηλεκτρικό σημείο 5, γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι ελαφρώς αλκαλική. Η ζελατίνη τύπου B έχει υψηλότερο βαθμό διασύνδεσης από τη ζελατίνη τύπου A, με αποτέλεσμα να έχει βραδύτερη αποικοδόμηση και αυξημένη σταθερότητα (Lu et al., 2022). Η ζελατίνη είναι γνωστή για την ικανότητα σχηματισμού μεμβράνης, την αποτελεσματικότητα φραγμού σε αέρια και την ικανότητα βιοδιάσπασης. Ορισμένα μειονεκτήματα των μεμβρανών αυτών είναι, οι κακές μηχανικές ιδιότητες και η χαμηλή θερμική σταθερότητα (Ramos et al., 2016). Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη δημιουργία μιας σύνθετης μεμβράνης με προσθήκη κατάλληλων υλικών αμύλου (Ramos et al., 2016). Σύμφωνα με τους Fakhouri et al. (2015) στις σύνθετες μεμβράνες η προσθήκη ζελατίνης αύξησε σημαντικά τη μηχανική αντοχή, τη διαλυτότητα στο νερό, τη διαπερατότητα στους υδρατμούς και το πάχος των βιοϋμενίων (Fakhouri et al., 2015).

1.3.2.3. Λιπίδια

Τα λιπίδια είναι φυσικά υδρόφοβα πολυμερή που προέρχονται από φυτά, ζώα ή έντομα. Τα φυσικά κεριά, τα ακετυλιωμένα μονογλυκερίδια και οι ρητίνες είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα λιπίδια στη συσκευασία τροφίμων. Λόγω της αδυναμίας τους να σχηματίσουν συνεκτικές μεμβράνες, τα λιπίδια συνδυάζονται με κάποιο υδροκολλοειδές και για τη δημιουργία σύνθετων μεμβρανών. Η ενσωμάτωση των λιπιδίων σε μεμβράνες και επικαλύψεις δίνει σημαντικό φραγμό έναντι της πρόσληψης υγρασίας (Parreidt et al., 2018). Τα κεριά αποτελούνται από εστέρες μιας αλκοόλης μακράς αλυσίδας και ενός λιπαρού οξέος μακράς αλυσίδας και έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Μπορεί να είναι είτε ζωικής είτε φυτικής προέλευσης και χρησιμεύουν ως επιπλέον προστατευτικές επιστρώσεις για τη σύνθεση πολυστρωματικών βιοδιασπώμενων υλικών συσκευασίας. Οι επικαλύψεις από κεριά αποτρέπουν καλύτερα τη μετανάστευση του νερού σε σύγκριση με άλλες εδωδιμες μεμβράνες με βάση άλλα λιπίδια. Λόγω της ισχυρής υδροφοβικότητας τους, τα κεριά που κατασκευάζονται από εστέρες βοηθούν στην ελαχιστοποίηση της διαπερατότητας από την υγρασία, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται στις εδωδιμες συσκευασίες (Aguirre-Joya et al., 2018). Από την άλλη πλευρά, τα αιθέρια έλαια που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία εδωδιμων μεμβρανών με βάση τα λιπίδια έχουν καλές αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Παράγονται μέσω απόσταξης με ατμό από διάφορα μέρη ενός φυτού και είναι ιδιαίτερα πλούσια σε αρωματικές και πτητικές ενώσεις, όπως τερπένια και τερπενοειδή. Οι αντιμικροβιακές ιδιότητες των αιθέρων ελαίων οφείλονται στην ικανότητά τους να αναστέλλουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, όπως βακτήρια, μύκητες και ζύμες. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των αιθέρων ελαίων οφείλονται στην ικανότητά τους να εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την οξείδωση των λιπιδίων και την αλλοίωση των τροφίμων (Tan et al., 2021).

1.3.2.3. Σύνθετες μεμβράνες

Οι σύνθετες εδωδιμες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά, τα οποία μπορούν να είναι πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες ή λιπίδια. Η χρήση πολλών υλικών επιτρέπει τη βελτίωση των λειτουργικών ιδιοτήτων των μεμβρανών, όπως η διαπερατότητα σε υδρατμούς, η διαπερατότητα σε οξυγόνο και οι αντιμικροβιακές ιδιότητες (Barbosa et al., 2021). Οι σύνθετες μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το είδος των πολυμερών που έχουν σε πολυσακχαρίτη-πρωτεΐνη, πρωτεΐνη-λιπίδιο, πολυσακχαρίτη-

λιπίδιο ή και το συνδυασμό των παραπάνω όταν στη σύνθεση τους έχουν χρησιμοποιηθεί τρία ή περισσότερα πολυμερή (Barbosa et al., 2021). Τα λιπίδια, ως υδρόφοβα συστατικά, παρουσιάζουν αποτελεσματικό φραγμό στην υγρασία, ενώ οι πολυσακχαρίτες και οι πρωτεΐνες χρησιμεύουν ως επιλεκτικοί φραγμοί αερίων και παρέχουν δομική ακεραιότητα και μηχανική αντοχή (Dhumal & Sarkar, 2018). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των Wai et al. 2022 για τη διερεύνηση φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων μεμβρανών χιτοζάνης, καζεϊνικού νατρίου, αλλά και σύνθετων μεμβρανών μεμβράνης/καζεϊνικού νατρίου, η οποία αποδεικνύει ότι οι σύνθετες μεμβράνες παρουσιάζουν χαμηλότερη υδατοδιαλυτότητα και υψηλότερη αδιαφάνεια από τις άλλες δύο (Wai et al., 2022). Στον τομέα των σύνθετων εδώδιμων μεμβρανών έχουν σημειωθεί σημαντικές εξελίξεις τα τελευταία χρόνια, με τη χρήση της νανοτεχνολογίας για τη δημιουργία βιο-νανοσύνθετων υλικών. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως βελτιωμένες μηχανικές και φραγματικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, οι σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες είναι χρήσιμες για τη βελτίωση της διατήρησης των τροφίμων, καθώς μπορούν να βοηθήσουν στην προστασία των τροφίμων από την υγρασία, τον οξυγόνο και τα βακτήρια. Επιπλέον, οι σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες μπορούν να προσδώσουν στα τρόφιμα επιπλέον γεύση και υφή (Tan et al., 2021).

1.3.2.4. Πρόσθετα εδώδιμων μεμβρανών

Πλαστικοποιητές

Οι μηχανικές ιδιότητες των εδώδιμων συσκευασιών μπορούν να βελτιωθούν με τη χρήση πλαστικοποιητών, οι οποίοι είναι μη πτητικοί και αναμειγνύονται εύκολα με το πολυμερές. Οι πρωταρχικοί στόχοι των πλαστικοποιητών είναι η αύξηση του ελεύθερου όγκου ή της μοριακής κινητικότητας των πολυμερών, η μείωση των διαμοριακών δυνάμεων, η απόδοση ευκαμψίας, η μείωση της ευθραυστότητας, η βελτίωση της αντοχής σε κρούση και η ρύθμιση της ροής του υλικού επικάλυψης (Kavas et al., 2015). Για την αποφυγή διαχωρισμού του πλαστικοποιητή από το πολυμερές, οι πλαστικοποιητές θα πρέπει να έχουν τις ίδιες ιδιότητες διαλυτότητας με το πολυμερές, να διαθέτουν υψηλό σημείο βρασμού και να μπορούν να μεταβάλλουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες της ουσίας όταν ενσωματώνεται κατά τη σύνθεση (Ramos et al., 2016). Η γλυκερόλη, η σορβιτόλη, η μανιτόλη, η προπυλενογλυκόλη, η πολυαιθυλενογλυκόλη και η σακχαρόζη κ.λπ. χρησιμοποιούνται πιο συχνά ως πλαστικοποιητές στη συσκευασία τροφίμων (Olivas & Barbosa-Cánovas, 2009). Η προσθήκη υδρόφιλων πλαστικοποιητών στις μεμβράνες

συσκευασίας αυξάνει την διαπερατότητα τους σε υδρατμούς (WVP) (Nair et al., 2023). Σε αρκετές μελέτες, η γλυκερόλη έχει χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής, ιδίως για μεμβράνες αλγινικού, ωστόσο, η χρησιμοποιούμενη ποσότητα είναι αρκετά μεταβλητή. Οι Makhloufi et al. 2021 χρησιμοποίησαν την γλυκερόλη ως πλαστικοποιητή σε μεμβράνες με βάση πολυσακχαρίτη και ανακάλυψαν ότι προσδίδει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (Makhloufi et al., 2021).

Η υψηλή διαβρεξιμότητα και η ομοιόμορφη ικανότητα εξάπλωσης της εδώδιμης επικάλυψης στο τρόφιμο είναι επιθυμητά χαρακτηριστικά των εδώδιμων επικαλύψεων κατά το σχεδιασμό τους (Nair et al., 2023). Ως εκ τούτου, οι επιδράσεις των συστατικών στην επιφανειακή τάση των διαλυμάτων επικάλυψης αποτελούν σημαντικό παράγοντα και για αυτό η επιλογή του κατάλληλου πλαστικοποιητή είναι απαραίτητη.

Αντιμικροβιακοί παράγοντες

Η προσθήκη αντιμικροβιακών παραγόντων στις εδώδιμες επικαλύψεις και μεμβράνες είναι προτιμότερη σε σύγκριση με την άμεση εφαρμογή τους στα τρόφιμα, λόγω της δυνατότητας σταδιακής απελευθέρωσης των παραγόντων και της διατήρησης μιας κρίσιμης συγκέντρωσης για παρατεταμένο χρονικό διάστημα (Nogueira et al., 2019). Σε αντίθεση με τη μετανάστευση των αντιμικροβιακών ουσιών από την επικάλυψη, η άμεση προσθήκη αντιμικροβιακών ουσιών στα τρόφιμα θα προκαλέσει άμεση μικροβιακή αναστολή (Trajkovska Petkoska et al., 2021). Το αλγινικό άλας αποτελεί μια αποτελεσματική βάση για αντιμικροβιακούς παράγοντες για τη μείωση του μικροβιακού φορτίου των επικαλυμμένων τροφίμων. Για την προσθήκη αντιμικροβιακών ιδιοτήτων στα αιθέρια έλαια έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα αιθέρια έλαια, ενώ ο περιοριστικός παράγοντας της χρήσης τους είναι η έντονη γεύση τους, η οποία προέρχεται από τις φαινολικές ενώσεις (π.χ. διτερπένια, ουρσολικό οξύ) που περιέχουν (Amjadi et al., 2019).

Αντιοξειδωτικοί παράγοντες

Τα αντιοξειδωτικά έχουν οριστεί από τον FDA ως "ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση των τροφίμων καθυστερώντας την αλλοίωση, το τάγγισμα ή τον αποχρωματισμό λόγω οξείδωσης". Η αυτοοξείδωση περιλαμβάνει έναν μηχανισμό, στον οποίο τα ακόρεστα λιπαρά οξέα αντιδρούν με ελεύθερες ρίζες (Assis et al., 2018). Εκτός από την αυτοοξείδωση, η υποβάθμιση της ποιότητας των λιπιδίων μπορεί να προκύψει από φωτοοξειδωτικές συνθήκες ή από οξείδωση υπό υψηλές θερμοκρασίες (Benbettaïeb et al., 2019). Οι επικαλύψεις μπορούν επίσης να

χρησιμεύσουν ως φορείς αντιοξειδωτικών ουσιών για την προστασία από τον αποχρωματισμό, την υποβάθμιση και την οξειδωτική τάγγιση. Η εφαρμογή μιας εδώδιμης επικάλυψης με ενσωματωμένα αντιοξειδωτικά υλικά μειώνει την οξείδωση με επιτυχία λόγω των ιδιοτήτων φραγμού αερίων της επικάλυψης και της συνεργιστικής επίδρασης μεταξύ των δύο παραγόντων (Benbettaïeb et al., 2019). Τα φαινορικά αντιοξειδωτικά, τα οποία συχνά ενσωματώνονται, εμποδίζουν το σχηματισμό ριζών ελεύθερων λιπαρών οξέων και, ως εκ τούτου, την απορρόφησή τους από το οξυγόνο κατά την αυτοοξείδωση.

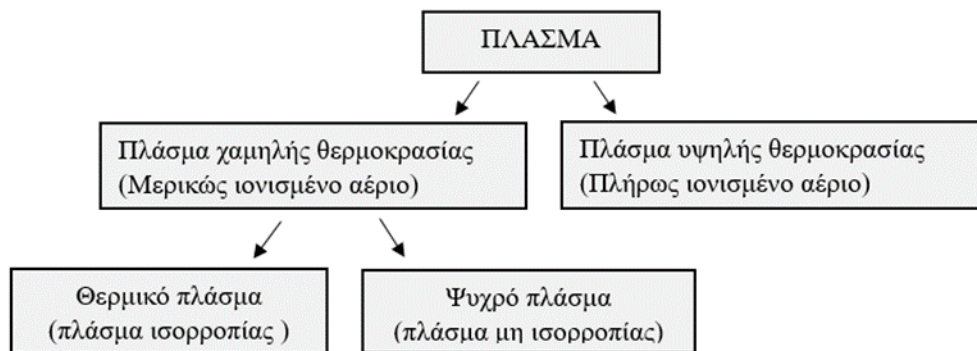
1.4. Πλάσμα – Γενικά χαρακτηριστικά

Η μελέτη της φυσικής του πλάσματος ξεκίνησε στα τέλη του 19ου αιώνα με το έργο των επιστημόνων Sir William Crookes και Irving Langmuir. Ο Sir William Crookes ήταν ο πρώτος που παρατήρησε πλάσμα σε σωλήνα εκκένωσης αερίων και ο Irving Langmuir αυτός που εισήγαγε τον όρο "πλάσμα" για την περιγραφή του το 1928 (Pan et al., 2019). Το πλάσμα αναφέρεται συχνά ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης πέραν της στερεής, της υγρής και της αέριας. Τα επίπεδα ενέργειας από στερεό σε υγρό, αέριο και πλάσμα αυξάνονται (Deshmukh et al., 2022). Το πλάσμα θεωρείται ότι είναι ένα ιονισμένο αέριο που αποτελείται από μεγάλο αριθμό διαφορετικών χημικών ειδών όπως ηλεκτρόνια, θετικά και αρνητικά ιόντα, ελεύθερες ρίζες και άτομα αερίου, μόρια σε βασική ή διεγερμένη κατάσταση και κβάντα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτόνια). Τα είδη αυτά έχουν την ικανότητα να διασπούν ομοιοπολικούς δεσμούς προκαλώντας ποικίλες χημικές αντιδράσεις σε οποιοδήποτε εκτιθέμενη επιφάνεια. Το πλάσμα είναι ηλεκτρικά αγώγιμο, δηλαδή μπορεί να μεταφέρει ηλεκτρικό ρεύμα, και είναι εσωτερικά δραστικό, δηλαδή τα σωματίδια του αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, και ανταποκρίνεται έντονα στα ηλεκτρομαγνητικά πεδία (Domonkos et al., 2021; Gavahian & Cullen, 2020).

Η κατάσταση πλάσματος μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή ενέργειας σε διάφορες μορφές, όπως: θερμικά, ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία και μικροκυματικές συχνότητες, οι οποίες αυξάνουν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των συγκρούσεων στο αέριο, σχηματίζοντας προϊόντα πλάσματος όπως ηλεκτρόνια, ιόντα, ρίζες και ακτινοβολία ποικίλων μηκών κύματος, συμπεριλαμβανομένης και της υπεριώδους ακτινοβολίας. Ένας από τους τρόπους παραγωγής πλάσματος είναι με ηλεκτρική εκκένωση υποβάλλοντας ένα

αέριο σε ηλεκτρικό πεδίο (μεταξύ δύο ηλεκτροδίων), είτε σταθερού (πεδίο συνεχούς ρεύματος) είτε εναλλασσόμενου πλάτους (συνήθως πεδίο υψηλής συχνότητας) (Surowsky et. al., 2013).

Βασισμένο στη θερμική ισορροπία, το πλάσμα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε πλάσμα υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας. Στην πρώτη περίπτωση, όλα τα σωματίδια συνυπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία (θερμοκρασία ηλεκτρονίων \approx θερμοκρασία βαρύτερων σωματιδίων \approx 10.000 K), ενώ στην δεύτερη κατηγορία πλάσματος, οι θερμοκρασίες όλων των σωματιδίων είναι οι ίδιες μόνο ανά τοπικές περιοχές στο πλάσμα. Το πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας μπορεί να διαιρεθεί περαιτέρω σε θερμικό πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας (πλάσμα ημι-ισορροπίας), το οποίο βρίσκεται σε τοπική θερμική ισορροπία και σε μη θερμικό πλάσμα (πλάσμα μη ισορροπίας), στο οποίο τα σωματίδια βρίσκονται σε θερμική μη ισορροπία (θερμοκρασία ηλεκτρονίων \approx 10.000-100.000 K, θερμοκρασία βαρύτερων σωματιδίων \approx 300-1000 K). Το θερμικό πλάσμα χαμηλής θερμοκρασίας αποτελεί ένα σχεδόν πλήρως ιονισμένο αέριο. Η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα το καθιστά εξαιρετικά δραστικό, βρίσκοντας διάφορες εφαρμογές σε αρκετούς κλάδους της βιομηχανίας. Μια από τις κύριες χρήσεις του είναι στον κλάδο της μεταλλουργίας, όπως για τη συγκόλληση και την κοπή μετάλλων, που η έντονη θερμότητα που παράγεται επιτρέπει την αποτελεσματική συγκόλληση και τη διαμόρφωση των μετάλλων. Αντίθετα, το μη θερμικό πλάσμα αποτελεί ένα μερικώς ιονισμένο αέριο και αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία ως ψυχρό πλάσμα. Δημιουργείται κυρίως με τεχνητά μέσα και βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα επιστημονικά, βιομηχανικά και ιατρικά πεδία. Ανάλογα με τις συνθήκες πίεσης, το πλάσμα μπορεί επίσης να κατηγοριοποιηθεί ως υψηλής, ατμοσφαιρικής και χαμηλής πίεσης πλάσμα (Hertwig et al., 2017).



Σχήμα 10. Κατηγοριοποίηση πλάσματος με βάση τη θερμοκρασία.

1.4.1. Ψυχρό πλάσμα – Εφαρμογές

Το πλάσμα μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε μορφή ενέργειας που μπορεί να ιονίσει τα αέρια, όπως η ηλεκτρική, η θερμική, η οπτική (υπεριώδης ακτινοβολία), η ραδιενεργή (ακτινοβολία γάμμα) και η Χ-ακτινοβολία. Ωστόσο, η τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος χρησιμοποιεί κατά βάση ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή του, η οποία εφαρμόζεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων σε ατμοσφαιρικό αέρα, οξυγόνο, άζωτο και ήλιο. Ένα σύστημα παραγωγής ψυχρού πλάσματος πρέπει να περιλαμβάνει ένα φέρον αέριο, μια κατάλληλη πηγή ενέργειας και ειδικά ηλεκτρόδια (Misra et al., 2016). Η εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίων (καθόδου και ανόδου), με τάση περίπου 30 kV/cm (κατώτατο όριο διάσπασης του αέρα), προκαλεί ηλεκτρική διάσπαση και ανάφλεξη του ατμοσφαιρικού αέρα και την δημιουργία πλάσματος (Misra et al., 2016). Συνήθως ξεκινά ως μια σύντομη εκπομπή, ορατή ως αστραπή, και στη συνέχεια εξελίσσεται σε ένα θερμό τόξο υψηλής τάσης (Stoica et al., 2014). Ο αέρας συνήθως βρίσκεται σε ατμοσφαιρική πίεση ή υπό κενό. Αυτή η διαδικασία απαιτεί λιγότερη ενέργεια στη χαμηλή πίεση και υψηλότερη ενέργεια στην ατμοσφαιρική πίεση. Η εφαρμογή του ψυχρού πλάσματος κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος τα τελευταία χρόνια. Η καινοτομία αυτής της τεχνολογίας έγκειται στη μη θερμική, οικονομική, ευέλικτη και φιλική προς το περιβάλλον φύση της. Η ικανότητα του να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες το καθιστά ιδανικό για εφαρμογές στον τομέα της βιομηχανίας τροφίμων, καθώς βοηθά στην επεξεργασία τροφίμων που είναι ευαίσθητα στη θερμότητα, διατηρώντας τις φυσικοχημικές και λειτουργικές τους ιδιότητες. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα προσφέρει διάφορες ευκαιρίες στην επεξεργασία των τροφίμων που θα αναλυθούν εκτενέστερα στη συνέχεια, όπως η απολύμανση επιφανειών και η απενεργοποίηση των μικροοργανισμών, η τροποποίηση των ιδιοτήτων των επιφανειών και η ενίσχυση της μεταφοράς μάζας για τα τρόφιμα και τα υλικά που σχετίζονται με αυτά. Η τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος έχει εξεταστεί σε βακτήρια (θετικά και αρνητικά κατά Gram), ζύμες, μύκητες, σπόρια και ιούς (Montie et al., 2000). Έχει αποδειχθεί αποτελεσματικό στην απολύμανση του εξοπλισμού, ως αντικαταστάτης του χλωρίου για την απενεργοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών από φρέσκα προϊόντα και υλικά συσκευασίας.

1.4.2. Ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (CAPP)

Η παραγωγή ψυχρού πλάσματος επιτυγχάνεται, είτε σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, είτε χαμηλότερης. Το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης δημιουργείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αποτελεί ένα μείγμα διαφόρων φυσικών και χημικών συστατικών όπως ελεύθερες ρίζες, διεγερμένα μόρια και φωτόνια υπεριώδους ακτινοβολίας, δραστικά είδη οξυγόνου (ROS), αζώτου (RNS) και υδρογόνου (RHS). Τα πιο συχνά απαντώμενα δραστικά είδη είναι το ατομικό οξυγόνο (O), το μοριακό οξυγόνο (O₂), το ανιόν υπεροξειδίου (O₂⁻) και το όζον (O₃) από τα ROS, ενώ από τα RNS το ατομικό άζωτο (N), το θετικό ιόν του αζώτου (N⁺₂) και τα οξειδία του αζώτου (NO⁻ και NO_x). Τέλος, στα RHS υπάγονται ρίζες υδρογόνου (H•) και υδροξυλίου (OH•) και το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Η ακριβής σύνθεση των ειδών που παράγονται από το πλάσμα εξαρτάται από διάφορες συνθήκες, όπως ο τύπος του αερίου, η τάση και η υγρασία. Τα πιο συνηθισμένα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι ευγενή αέρια όπως το αργό και το ήλιο άλλα και άζωτο και ατμοσφαιρικός αέρας (Montie et al., 2000).

Το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης πλεονεκτεί έναντι του πλάσματος χαμηλής πίεσης (<100 Pa) στις βιομηχανικές εφαρμογές, λόγω της τεχνολογίας του και χαμηλότερης τιμής που απαιτεί η λειτουργία του (Bahrami et al., 2022). Το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης επιτρέπει τη συνεχόμενη επεξεργασία και έτσι υπάρχει δυνατότητα χρήσης του σε βιομηχανικό επίπεδο. Η εφαρμογή απαιτεί επομένως χαμηλότερο κόστος επένδυσης και λειτουργίας σε σύγκριση με τα συστήματα χαμηλής πίεσης, λόγω της απουσίας δαπανηρών, χρονοβόρων και ενεργοβόρων συστημάτων κενού. Επιπλέον, οι αντιδραστήρες χρησιμοποιούν μόνο τον αέρα του περιβάλλοντος ως λειτουργικό αέριο, το οποίο μετατρέπεται σε πλάσμα (δηλαδή δεν απαιτείται παροχή αερίου). Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα επεξεργασίας θερμικά ευαίσθητων δειγμάτων χωρίς πρόκληση επιφανειακών βλαβών, επειδή η θερμοκρασία του υποστρώματος παραμένει κοντά στη θερμοκρασία δωματίου (γενικά < 50 °C) (Dimitrakellis & Gogolides, 2018). Ο χρόνος επεξεργασίας είναι σχετικά σύντομος (από δευτερόλεπτα έως λεπτά), ενώ η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας εξαρτάται από τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα (διάταξη ηλεκτροδίων, απόσταση από την επιφάνεια του υποστρώματος) και τις παραμέτρους λειτουργίας της συσκευής (σύνθεση αερίου, ρυθμός ροής, ισχύς, θερμοκρασία, διάρκεια της διεργασίας, κ.λπ.). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την παραγωγή ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης από διάφορα αέρια, συμπεριλαμβανομένων της εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού (Dielectric

Barrier Discharge), ραδιοσυχνοτήτων (Radio-frequency Discharge), μικροκυμάτων (Microwave Discharge) και των δεσμών πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jet). Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αέρια εργασίας είναι αέρας, αργό, οξυγόνο, άζωτο, ήλιο, ωστόσο η πιο συχνή επιλογή στα συστήματα τροφίμων είναι ο ατμοσφαιρικός αέρας (Domonkos et al., 2021).

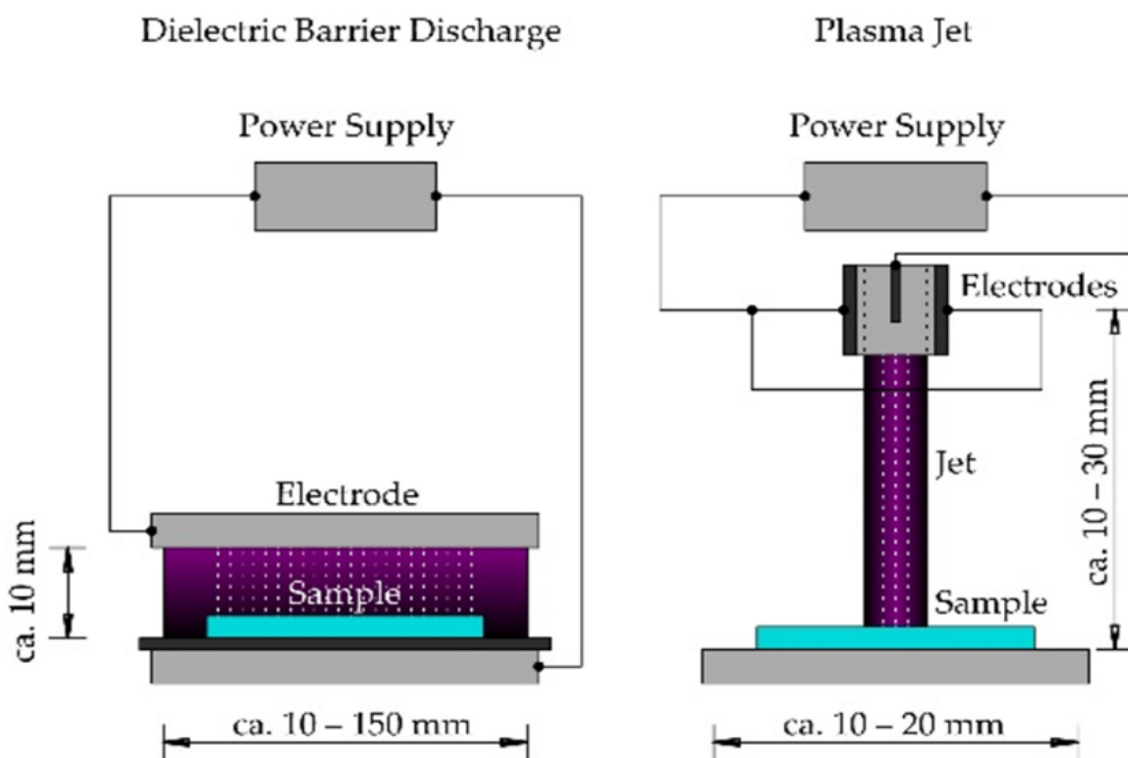
Πλάσμα εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού (Dielectric Barrier Discharge)

Η παραγωγή πλάσματος με τη μέθοδο εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού αποκτά ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού της κόστους της σε βιομηχανική κλίμακα. Η τεχνολογία αυτή αποτελεί έναν από τους πιο κατάλληλους τρόπους παραγωγής πλάσματος και χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές λόγω της διαμόρφωσης και της ευελιξίας της στο σχήμα του ηλεκτροδίου και στο χρησιμοποιούμενο διηλεκτρικό υλικό. Το πλάσμα παράγεται μέσω της υψηλής τάσης που εφαρμόζεται μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων (ενός τροφοδοτούμενου ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτροδίου γείωσης) τα οποία καλύπτονται με ένα διηλεκτρικό υλικό, όπως ένα πολυμερές, γυαλί, χαλαζία ή κεραμικό, που διαχωρίζονται από ένα μεταβλητό διάκενο που κυμαίνεται από 0,1 mm έως μερικά εκατοστά (Kogelschatz, 2003). Όταν εφαρμόζεται υψηλή τάση σε ένα από τα ηλεκτρόδια, ενώ το άλλο είναι γειωμένο (περιστασιακά αφήνεται σε κυμαινόμενο δυναμικό), το αέριο στο διάκενο υφίσταται αύξηση στην τάση και επομένως το αέριο ενεργοποιείται και ιονίζεται (Deshmukh et al., 2022). Μια εφαρμογή του DBD είναι η επεξεργασία τροφίμων εντός της συσκευασίας, με παραγωγή πλάσματος εντός της σφραγισμένης συσκευασίας. Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την παράταση του χρόνου δράσης των αντιδρώντων ειδών που έχουν παραχθεί στους μικροοργανισμούς και αποτρέπει τη μόλυνση μετά τη διαδικασία.

Τεχνολογία ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jet)

Το πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jet) είναι ένας τύπος εκκένωσης ψυχρού πλάσματος που χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω της εύκολης λειτουργίας του (Nishime et al., 2017). Αποτελείται συνήθως από δύο ομόκεντρα κυλινδρικά ηλεκτρόδια, όπου το εσωτερικό ηλεκτρόδιο είναι συνδεδεμένο με μια πηγή ισχύος σε υψηλή συχνότητα, προκαλώντας ιονισμό του αερίου εργασίας (κυρίως ευγενή αέρια όπως ήλιο ή αργό). Το αέριο εξέρχεται μέσω ενός ακροφυσίου, το οποίο προσδίδει μια εμφάνιση που μοιάζει

με «πίδακα» (Nishime et al., 2017). Το αέριο τροφοδοσίας ρέει μέσω ενός σωλήνα και αναμιγνύεται με τον ατμοσφαιρικό αέρα στο άκρο του ακροφυσίου και δημιουργείται μικροεκφόρτιση. Το διάκενο του ηλεκτροδίου και η διάμετρος της παραγόμενης λάμψης πλάσματος είναι μερικά χιλιοστά (Lee et al., 2021). Η χρήση αυτού του είδους εκκένωσης παρουσιάζεται περιοριστική όταν πρόκειται για την επεξεργασία πολύ μεγάλων επιφανειών. Οι Lee et al. (2021) ανέπτυξαν ένα σύστημα ατμοσφαιρικής πίεσης ψυχρού πλάσματος πιλοτικής κλίμακας για την αδρανοποίηση φυσικών βακτηρίων σε σωματιδιακά τρόφιμα (φύτρες ρυζιού, μαύρο πιπέρι σε σκόνη και σουσάμι) (Lee et al., 2021).



Σχήμα 11. Σχηματικό διάγραμμα εκκένωσης διηλεκτρικού φραγμού (Dielectric Barrier Discharge) και ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Plasma Jet) (Domonkos et al., 2021)

Πλάσμα ραδιοσυχνότητας (Radio Frequency Discharge)

Υπάρχουν δύο τύποι πλάσματος ραδιοσυχνότητας που είναι συχνά χρησιμοποιούμενοι σε βιομηχανίες: το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) και το χωρητικά συζευγμένο πλάσμα (CCP). Η διαμόρφωση στο χωρητικά συζευγμένο πλάσμα περιλαμβάνει δύο παράλληλα ηλεκτρόδια που χωρίζονται με διάκενο μερικών εκατοστών σε θάλαμο κενού (Laroque et al., 2022). Το πλάσμα ραδιοσυχνότητας παράγεται όταν εφαρμόζεται εναλλασσόμενη τάση μεταξύ

των δύο ηλεκτροδίων (Chizoba Ekezie et al., 2017). Τα ηλεκτρόδια τροφοδοτούνται από μια πηγή ισχύος περίπου 1 kW που λειτουργεί σε τυπική συχνότητα 13,56 MHz. Επίσης, μπορεί να λειτουργήσει στο εύρος 1-500 MHz. Παρά την ευελιξία του, λόγω του μικρού χρόνου που χρειάζεται για επεξεργασία, υστερεί καθώς μπορεί να επεξεργαστεί μόνο μικρές επιφάνειες. Ενώ μια πηγή πλάσματος επαγωγικής σύζευξης, αποτελείται από ένα πηνίο που τροφοδοτείται με RF ρεύμα και συνήθως απομονώνεται από τον αντιδραστήρα με ένα διηλεκτρικό παράθυρο για να μειωθεί η ηλεκτροστατική ζεύξη. Η RF παροχή ισχύος βρίσκεται σε σύζευξη με το πλάσμα μέσω μιας επιχλωμένης κεραίας που ψύχεται με νερό και περιβάλλει την πηγή και αυτή η κεραία συνδέεται σε αυτόματο δίκτυο προσαρμογής ειδικής αντίστασης (Brenner et. al., 1981).

Πλάσμα μικροκυμάτων (Microwave Plasma)

Οι γεννήτριες πλάσματος μικροκυμάτων εκπέμπουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα τυπικά στα 2,45 GHz. Το ηλεκτρικό πεδίο μικροκυμάτων επιταχύνει τα ηλεκτρόνια των μορίων του αερίου και σχηματίζει ως αποτέλεσμα ψυχρό πλάσμα, χωρίς την χρήση ηλεκτροδίων. Αυτό το σύστημα μπορεί να παράγει πλάσμα τόσο σε χαμηλή, όσο και σε ατμοσφαιρική πίεση (Chizoba Ekezie et al., 2017). Τα κύματα οδηγούνται σε ένα θάλαμο επεξεργασίας όπου φτάνουν στα ηλεκτρόνια του αερίου. Τα ηλεκτρόνια απορροφούν τα μικροκύματα και προκαλούν αντιδράσεις ιονισμού με ανελαστικές συγκρούσεις, απελευθερώνοντας ενέργεια ως φωτόνια υπεριώδους και ορατού φωτός (Muhammad et al., 2018). Η υψηλή εισροή ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή πλάσματος πολύ υψηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο, τα μικροκύματα εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ελάχιστα λόγω της τιμής τους και της απαιτούμενης φροντίδας του εξοπλισμού για τη λειτουργία του.

1.4.3. Εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης στη βιομηχανία τροφίμων

Η παγκόσμια ζήτηση τροφίμων αυξάνεται σημαντικά λόγω της ταχείας παγκόσμιας ανάπτυξης του πληθυσμού, των αλλαγών στη διατροφή, της περιορισμένης γεωργικής γης και της κλιματικής αλλαγής. Η γεωργία και η βιομηχανία τροφίμων αντιμετωπίζουν έντονες πιέσεις λόγω της επιθυμίας των σύγχρονων καταναλωτών για θρεπτικά, φρέσκα, ασφαλή και ελάχιστα επεξεργασμένα τρόφιμα και ποτά. Σήμερα, είναι διαθέσιμες διάφορες μέθοδοι για την επεξεργασία τροφίμων, όπως η παστερίωση, η επεξεργασία υπό υψηλή πίεση, η ακτινοβολία (επεξεργασία με υπεριώδες φως, επεξεργασία με παλμικό φως). Ωστόσο, αυτά τα είδη

επεξεργασίας θα μπορούσαν να έχουν αρνητικό αντίκτυπο στην ποιότητα των τροφίμων και στα θρεπτικά χαρακτηριστικά τους που τα καθιστούν λιγότερο ελκυστικά για τους πελάτες. Το κενό αυτό έρχεται να καλύψει το ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης.

Μικροβιακός έλεγχος

Οι πιο διαδεδομένοι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στα τρόφιμα είναι οι εξής: *Escherichia coli*, *Pseudomonas spp.*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella*, *Aspergillus spp.* κ.α. Η αδρανοποίηση των μικροοργανισμών (απολύμανση των τροφίμων, των υλικών συσκευασίας και του εξοπλισμού) βελτιώνει την ασφάλεια των τροφίμων, η οποία αποτελεί μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις της βιομηχανίας τροφίμων. Τα κύρια συστατικά των τροφίμων είναι οι πρωτεΐνες, τα λιπίδια, οι υδατάνθρακες, το νερό, τα ανόργανα άλατα και οι βιταμίνες (Laroque et al., 2022). Στόχος κάθε επεξεργασίας είναι να παρατείνει τη διάρκεια ζωής, διατηρώντας παράλληλα την ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, που λειτουργεί σε θερμοκρασίες παρόμοιες με του περιβάλλοντος, φαίνεται να είναι μια αποτελεσματική τεχνολογία για τη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων, αλλά και για την αδρανοποίηση βακτηρίων, ιών, μυκοτοξινών, ζυμών, ενδοτοξινών, κ.λπ. Η αδρανοποίηση οφείλεται σε διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες (εκπομπή υπεριώδους ακτινοβολίας, παραγωγή όζοντος και άλλων ενεργών ειδών) (Domonkos et al., 2021). Η παραγωγή αντιδρώντων ειδών εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο αέριο εργασίας. Τα αντιδρώντα είδη οξυγόνου (ROS) και αζώτου (RNS) έχουν ισχυρή μικροβιοκτόνο δράση, μπορούν να επηρεάσουν τα μακρομόρια οξειδώνοντας νουκλεϊκά οξέα, πρωτεΐνες και λιπίδια. Η υπεριώδης ακτινοβολία μπορεί να καταστρέψει τις μεμβράνες των μικροοργανισμών, τις δομικές κυτταρικές λειτουργίες και το γενετικό υλικό των παθογόνων μικροοργανισμών. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι η συμβολή της υπεριώδους ακτινοβολίας στην αντιμικροβιακή επίδραση είναι αμφιλεγόμενη. Η αντίσταση στην υπεριώδη ακτινοβολία φαίνεται να εξαρτάται από το τύπο του μικροοργανισμού (φάση μικροβιακής ανάπτυξης, συνθήκες στρες, π.χ. pH, οσμωτική συγκέντρωση και θερμοκρασία ανάπτυξης) και τη συσκευή πλάσματος, ενώ, οι φυσικοχημικές ιδιότητες θα μπορούσαν να αλλάξουν ανάλογα με τις παραμέτρους της επεξεργασίας πλάσματος (Domonkos et al., 2021).

Η αντιμικροβιακή δράση της επεξεργασίας με πλάσμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή της επιφάνειας και την αναλογία επιφάνειας προς όγκο του προϊόντος. Η επεξεργασία σε ξηρά τρόφιμα επηρεάζει κυρίως την επιφάνειά τους. Το χαμηλό βάθος διείσδυσης των συστατικών

του πλάσματος αποτελεί πλεονέκτημα καθώς τα πιο σημαντικά θρεπτικά συστατικά μπορούν να παραμείνουν στο εσωτερικό του τροφίμου. Στην περίπτωση επεξεργασίας υγρών τροφίμων, το βάθος διείδυσης είναι λιγότερο σημαντικό. Σύμφωνα με αρκετές μελέτες η επεξεργασία με CAPP έχει την ικανότητα να αδρανοποιεί μικροοργανισμούς (π.χ. *Escherichia coli* O157:H7, *Zygosaccharomyces rouxii*, *Salmonella enterica*) σε χυμούς φρούτων (π.χ. μήλο, πορτοκάλι, βατόμουρο). Τέλος, η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολές του χρώματος, λόγω της αποικοδόμησης του ασκορβικού οξέος, μεταβολές του pH και μεταβολές της περιεκτικότητας σε βιταμίνες λόγω αντιδράσεων οξειδωσης (Laroque et al., 2022).

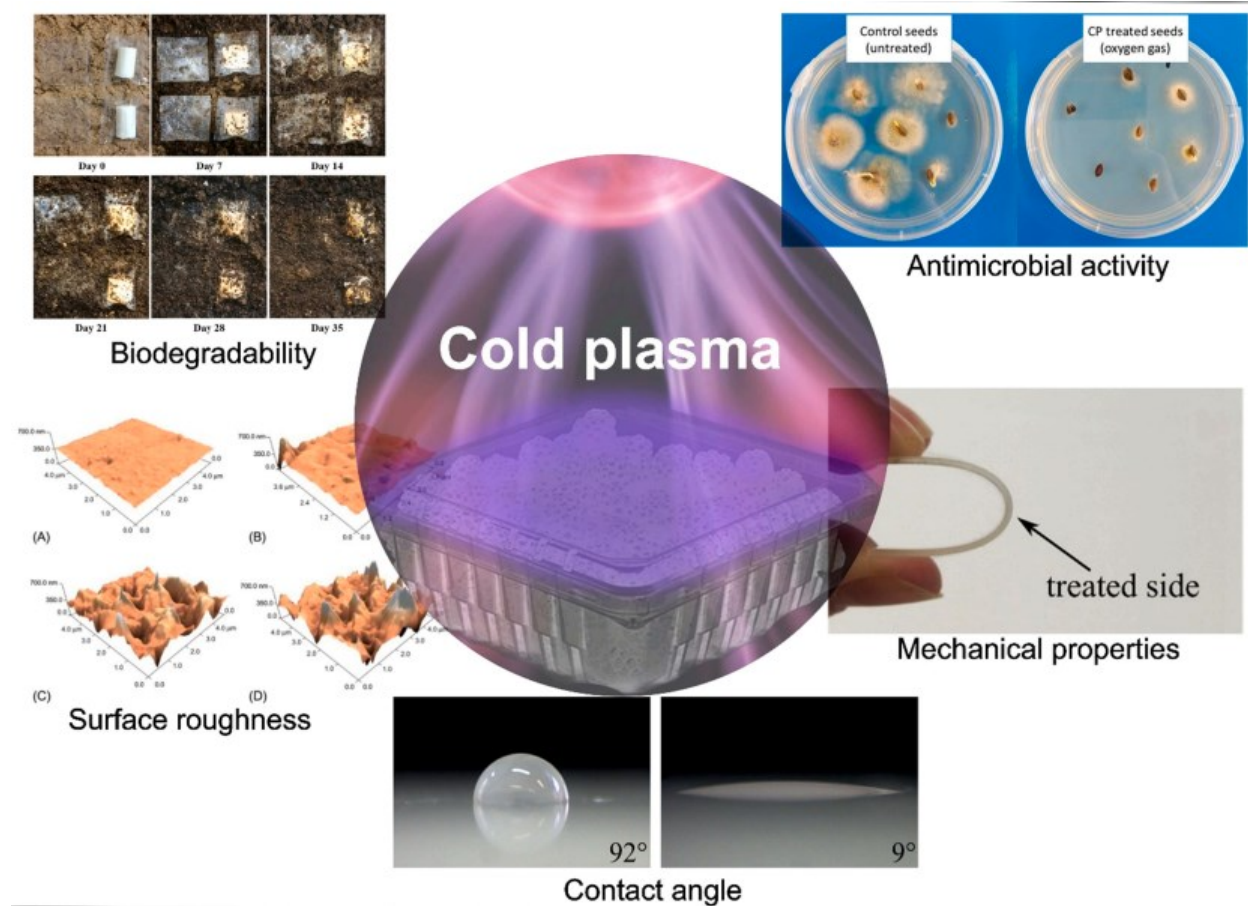
Συσκευασία τροφίμων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα υλικά συσκευασίας συμβάλλουν στην προστασία των τροφίμων από την αλλοίωση, την εξωτερική μόλυνση ή τη φθορά κατά τη διανομή και την αποθήκευση. Η επεξεργασία τους με ψυχρό πλάσμα μπορεί να προσφέρει πολλά οφέλη, όπως:

- Απολύμανση: Το ψυχρό πλάσμα μπορεί να σκοτώσει τους μικροοργανισμούς που μπορούν να μολύνουν τα τρόφιμα.
- Αλλαγή επιφανειακών ιδιοτήτων: Το ψυχρό πλάσμα μπορεί να αυξήσει την υδροφιλικότητα, την τραχύτητα ή την πρόσφυση της επιφάνειας των υλικών συσκευασίας.
- Προσθήκη νέων ιδιοτήτων: Το ψυχρό πλάσμα μπορεί να προσθέσει νέες ιδιότητες στα υλικά συσκευασίας, όπως αντιμικροβιακή δράση ή αντιοξειδωτική δράση.

Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των υλικών συσκευασίας. Σύμφωνα με έρευνες με την χρήση ψυχρού πλάσματος, αυξάνεται η τραχύτητα των επιφανειών. Η αύξηση της τραχύτητας μπορεί να βελτιώσει την πρόσφυση ή τη διαπερατότητα της συσκευασίας (Domonkos et al., 2021). Το ψυχρό πλάσμα μπορεί να σκοτώσει τους μικροοργανισμούς που μολύνουν τα τρόφιμα και να προσθέσει αντιοξειδωτικές ικανότητες στα υλικά συσκευασίας, προστατεύοντας έτσι τα τρόφιμα από οξειδωτική αλλοίωση. Ακόμη βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών συσκευασίας, όπως η αντοχή σε εφελκυσμό και διάτρηση. Επιπλέον, αξιοσημείωτη είναι η ικανότητα αποστείρωσης υλικών συσκευασίας που είναι ευαίσθητα στην θερμότητα, όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρένιο. Τέλος, αυξάνει

την υδροφιλικότητα των επιφανειών, μια ιδιότητα που θα μελετηθεί εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο (Chizoba Ekezie et al., 2017).



Σχήμα 12. Επιρροή ψυχρού πλάσματος στις μεμβράνες συσκευασίας (Deshmukh et al., 2022).

1.4.4. Εφαρμογές ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης σε άλλους τομείς

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία του ψυχρού πλάσματος έχει επεκταθεί στην ιατρική, κυρίως ως εργαλείο για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες, ιοί, βιοϋμένια) σε ιατρικό ή εργαστηριακό εξοπλισμό (π.χ. χειρουργικά εργαλεία, φαρμακευτικές συσκευές, εμφυτεύματα, σωληνάρια αιμοκάθαρσης, γυάλινα σκεύη, πλαστικά σωληνάρια, ρύγχι πιπετών, κρεβάτια, δάπεδα κ.λπ.). Οι συμβατικές μέθοδοι απολύμανσης και αποστείρωσης, όπως η επεξεργασία με ατμό και θερμότητα, τα αυτόκλειστα, η υγρή χημική επεξεργασία και το υπεριώδες φως συχνά έχουν αργή δράση, είναι εύφλεκτα ή ασταθή σε συνθήκες περιβάλλοντος και μπορούν να προκαλέσουν μη αναστρέψιμες βλάβες, τόσο στα υλικά, όσο και στους ανθρώπους. Αντιθέτως, η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (CAPP) μπορεί

να χρησιμοποιηθεί για θερμικά ή χημικά ασταθή υλικά (π.χ. θερμικά ευαίσθητα βιοϋλικά, πολυμερή, ζωντανοί ιστοί) για την πρόληψη δευτερογενών λοιμώξεων (Domonkos et al., 2021).

Είναι κοινώς αποδεκτό, πως η ανθεκτικότητα στα φάρμακα και οι ανίατες βακτηριακές λοιμώξεις αποτελούν σοβαρές απειλές για τη δημόσια υγεία. Η ανάπτυξη νέων τεχνικών για τη θεραπεία λοιμωδών νόσων που προκαλούνται από πολυανθεκτικά μικρόβια κρίνεται απαραίτητη. Οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν θεραπείες με βάση το φως (υπεριώδες φως, παλμικό φως κ.α.) και επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης (CAPP). Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ειδικότερα φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική έναντι ανθεκτικών οργανισμών (π.χ. ανθεκτικός στη μεθικιλίνη *Staphylococcus aureus*, ανθεκτικοί στη βανκομυκίνη εντερόκοκκοι), ανεξάρτητα από το είδος του μικροβίου (Chizoba Ekezie et al., 2017). Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συσκευή πλάσματος, τις παραμέτρους της διαδικασίας και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες. Τέλος, η επεξεργασία με πλάσμα έχει εφαρμογή στην οδοντιατρική, σε θεραπείες κατά του καρκίνου, σε θεραπείες επούλωσης και αποστείρωσης τραυμάτων, καθώς έχει αποδειχθεί ότι μειώνει τη φλεγμονή και προάγει τη δημιουργία νέου ιστού.

1.4.5. Φαινόμενο γήρανσης

Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα μπορεί να αλλάξει τις ιδιότητες της επιφάνειας ενός υλικού, αλλά αυτές οι αλλαγές δεν είναι μόνιμες. Με την πάροδο του χρόνου, οι επιδράσεις της επεξεργασίας εξασθενούν λόγω φυσικών διεργασιών, όπως η διάχυση, η συσσωμάτωση και η εξάχνωση (Carrino et al., 2004) Η απώλεια των επιδράσεων της επεξεργασίας ονομάζεται «γήρανση». Για παράδειγμα, η υδρόφιλη επιφάνεια ενός πολυμερούς φιλμ μπορεί να γίνει υδρόφοβη με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται κυρίως στις ακόλουθες διαδικασίες:

- Διάχυση προς τα μέσα: Μικρές ουσίες, όπως μόρια με χαμηλό μοριακό βάρος (LMWOMs), μπορούν να διαχυθούν προς τα μέσα από την επιφάνεια ενός υλικού. Αυτό μπορεί να μειώσει την συγκέντρωση των ουσιών αυτών στην επιφάνεια και να μειώσει τις επιδράσεις της επεξεργασίας (Strobel et al., 1991).
- Συσσώρευση ή εξάχνωση: Μόρια με χαμηλό μοριακό βάρος (LMWOMs) μπορούν επίσης να συσσωρευτούν ή να εξαχνωθούν από την επιφάνεια ενός υλικού. Αυτό μπορεί να αλλάξει τη

συγκέντρωση και τη κατανομή των ουσιών αυτών στην επιφάνεια και να επηρεάσει τις επιδράσεις της επεξεργασίας.(Strobel et al., 1991).

- Επαναπροσανατολισμός ή επαναφορά του πολυμερούς αλυσίδων: Οι αλυσίδες πολυμερούς μπορούν να επαναπροσανατολιστούν ή να έρθουν στην αρχική τους κατάσταση με την πάροδο του χρόνου. Αυτό μπορεί να μειώσει την έκθεση των πολικών ομάδων στην επιφάνεια και να μειώσει τις επιδράσεις της επεξεργασίας.

Η συμπεριφορά γήρανσης των πολυμερών που έχουν υποστεί επεξεργασία με πλάσμα εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το μέσο, η θερμοκρασία, η κρυσταλλικότητα και η υγρασία. Σημαντικό ρόλο στην γήρανση διαδραματίζει ο χρόνος επεξεργασίας με πλάσμα, η ισχύς, ο τύπος πλάσματος και το αέριο που χρησιμοποιείται (Garcia et al., 2008). Σύμφωνα με τους Morent et. al. (2017) το αέριο που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με πλάσμα είχε σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά γήρανσης των φιλμ PP και PET. Τα φιλμ PP με πλάσμα ατμοσφαιρικού αέρα, ηλίου και αργού έχουν απώλεια στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας 47%, 35% και 25% αντίστοιχα, ενώ οι επεξεργασμένες μεμβράνες PET 39%, 34% και 29% αντίστοιχα (Morent et al., 2007). Ακόμη, οι Vesel et. al. (2011) μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην γήρανση μεμβρανών πολυμεθακρυλικού μεθυλίου (PMMA) και ο ρυθμός γήρανσης των δειγμάτων που αποθηκεύτηκαν στους 5 °C ήταν σημαντικά χαμηλότερος από ότι για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 50 °C, οπότε η ψύξη των δειγμάτων συμβάλλει στη διατήρηση των απαιτούμενων επιφανειακών ιδιοτήτων (Vesel & Mozetic, 2012). Τέλος, σύμφωνα με τους Nakamatsu et. al. (1999) ένα υδρόφοβο περιβάλλον και υψηλές θερμοκρασίες προάγουν την ταχύτερη ανάκτηση των αρχικών ιδιοτήτων μεμβρανών πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE). Παρ' όλα αυτά, ένα υδρόφιλο περιβάλλον, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, εμποδίζει την επιφάνεια να χάσει τον πολικό χαρακτήρα που αποκτάται από την επεξεργασία με πλάσμα, επιβραδύνοντας τη διαδικασία γήρανσης (Nakamatsu et al., 1999).

1.5. Υδροφιλικότητα- γωνία επαφής

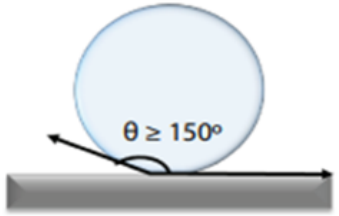
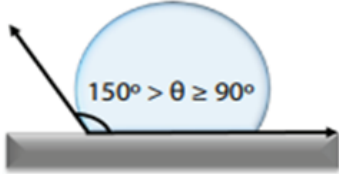
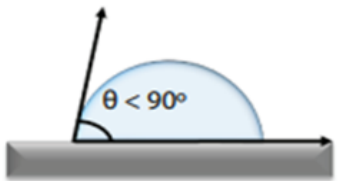

Υδροφοβικότητα είναι η ιδιότητα ενός υλικού να απωθεί το νερό από την επιφάνειά του. Αυτή η ενέργεια συμβαίνει λόγω της απουσίας έλξης μεταξύ των μορίων του νερού και του υλικού. Ένα υλικό, το οποίο παρουσιάζει αυτήν την ιδιότητα, ονομάζεται υδρόφοβο. Βασική παράμετρος που χαρακτηρίζει τα υδρόφοβα υλικά είναι η διαβροχή. Ως διαβροχή (wetting)

ορίζεται η ικανότητα ενός στερεού να διατηρεί εκτεταμένη επαφή με μια στερεή επιφάνεια και ο βαθμός της προκύπτει από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην τριφασική διεπαφή επιφάνειας-υγρού-αέρα. Η διαβροχή του υλικού μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω μιας παραμέτρου που ονομάζεται γωνία επαφής (contact angle) και συμβολίζεται με το γράμμα «θ». Εάν ένα υγρό πέσει σε μια ομαλή στερεά επιφάνεια και δεν διασκορπιστεί τότε θα σχηματιστεί ένα σταγονίδιο. Το σχήμα του σταγονιδίου καθορίζεται από το μέγεθος της γωνίας μεταξύ της εφαπτομένης στην διεπαφή αερίου-υγρού και του επιπέδου που ορίζει η επαφή στερεού-υγρού. Η γωνία επαφής εξαρτάται από τις επιφανειακές τάσεις που ενεργούν στο ρευστό, το οποίο περιβάλλεται από ένα αέριο, ενώ εφάπτεται σε μια στερεή επιφάνεια (Huhtamäki et al., 2018).

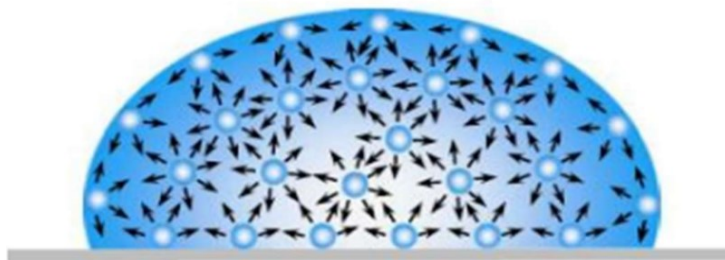
Ανάλογα με την γωνία επαφής θ , οι επιφάνειες κατηγοριοποιούνται ως εξής :

- Υπερυδρόφιλες για θ από 0° έως 15°
- Υδρόφιλες για θ από 15° έως 90°
- Υδρόφοβες για θ από 90° έως 150°
- Υπερυδρόφοβες για θ από 150° έως 180°

Πίνακας 1. Χαρακτηρισμός υδροφιλικότητας ανάλογα με την γωνία επαφής (Peethan et al., 2020).

ΦΥΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ	ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΕ ΣΤΑΓΟΝΙΔΙΟ ΝΕΡΟΥ
ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΟΒΕΣ	$\theta \geq 150^\circ$	ΠΟΛΥ ΧΑΜΗΛΗ	
ΥΔΡΟΦΟΒΕΣ	$150^\circ > \theta \geq 90^\circ$	ΧΑΜΗΛΗ	
ΥΔΡΟΦΙΛΕΣ	$\theta < 90^\circ$	ΥΨΗΛΗ	
ΥΠΕΡΥΔΡΟΦΙΛΕΣ	$\theta < 30^\circ$	ΠΟΛΥ ΥΨΗΛΗ	

Υπό ιδανικές συνθήκες, η επιφανειακή τάση είναι αυτή που καθορίζει το σχήμα μιας σταγόνας πάνω σε μια επιφάνειά. Κάθε μόριο της σταγόνας δέχεται ελκτικές δυνάμεις από όλα τα γειτονικά του μόρια, με συνέπεια η καθαρή δυναμική ενέργεια να είναι μηδενική. Αυτό ισχύει για τα εσωτερικά μόρια. Τα μόρια, που αλληλοεπιδρούν με την επιφάνειά του στερεού, δεν έχουν γειτονικά μόρια προς την κατεύθυνση του στερεού. Όπως είναι λογικό, αυτά έλκονται μόνο από τα εσωτερικά μόρια της σταγόνας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ασκείται μια πίεση, η οποία συστέλλει το κάτω μέρος της σταγόνας, με σκοπό να διατηρηθεί η χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας. Οι εσωτερικές τάσεις που αναπτύσσονται σε μια σταγόνα αναπαρίστανται στην εικόνα 8. Είναι γνωστό ότι, οι σταγόνες και οι φυσαλίδες έχουν σφαιρικό σχήμα, παρέχοντας έτσι το ελάχιστο εμβαδόν υπό σταθερό όγκο. Αυτή η διαμοριακή δύναμη ονομάζεται επιφανειακή τάση και ευθύνεται για το σχήμα των σταγόνων. Στην πράξη, εξωτερικές δυνάμεις όπως η βαρύτητα, αλλάζουν το σχήμα των σταγόνων. Συνεπώς, η γωνία επαφής επηρεάζεται από την επιφανειακή τάση, εξωτερικές δυνάμεις του συστήματος και την τραχύτητα της επιφάνειας. Ιδιαίτερα η επίδραση του τελευταίου είναι πολύ σημαντική κατά τον σχεδιασμό υδροφοβικών επιφανειών. Μια επιφάνεια με μεγάλη τραχύτητα οδηγεί στην υπερυδροφοβικότητα, καθώς τα μόρια αέρα εισχωρούν στις κοιλάδες της τραχύτητας. Λόγω της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και της παρουσίας αέρα, το νερό δεν διεισδύει στις κοιλάδες και κατά συνέπεια αποτρέπεται η πλήρη επαφή του υγρού με την επιφάνεια του στερεού (Huhtamäki et al., 2018).



Σχήμα 13. Εσωτερικές τάσεις σε μια σταγόνα πάνω σε μια επιφάνεια (Wikipedia).

1.5.1. Τροποποίηση της γωνία επαφής με την χρήση ψυχρού πλάσματος

Η υδροφιλικότητα των μεμβρανών είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό για την επιλογή τους ως υλικά συσκευασίας, διότι στην πραγματικότητα, καθώς η διαβρεξιμότητα μιας μεμβράνης αυξάνεται, αυξάνεται και η ικανότητα της συσκευασίας της για εκτύπωση και επίστρωση (Chen et al., 2018). Στις περισσότερες μελέτες που ασχολούνται με την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα με αργό ή ατμοσφαιρικό αέρα, το ψυχρό πλάσμα προκάλεσε μείωση της τιμής της γωνίας επαφής και συνεπώς αυξήθηκε η διαβρεξιμότητα τους. Το ψυχρό πλάσμα παράγει αντιδρώντα είδη και ρίζες στην επιφάνεια της μεμβράνης που αντιδρούν με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, ενισχύοντας τις διάφορες πολικές ομάδες όπως -COOH, -OH και COO ομάδες στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η αύξηση αυτών των πολικών ομάδων προκαλεί αύξηση της συνολικής ενέργειας της επιφάνειας και της πολικότητας και τελικά αύξηση της υδρόφιλης επιφάνειας της μεμβράνης (Honarvar et al., 2017a). Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα σε υψηλότερες τάσεις και με μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης αυξάνει την επιφανειακή τραχύτητα και τις πολικές ομάδες, με αποτέλεσμα να αυξηθεί και η διαβρεξιμότητα της επιφάνειας της μεμβράνης. Μετά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα σε βρώσιμες μεμβράνες χιτοζάνης, πρωτεΐνης ορού γάλακτος, ζελατίνης και αμύλου παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της γωνίας επαφής (Honarvar et al., 2017). Πρέπει να σημειωθεί ότι η γωνία επαφής μειώθηκε περισσότερο όταν οι μεμβράνες χιτοζάνης εκτέθηκαν για μεγαλύτερο χρόνο στο πλάσμα. Η επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα μπορεί να αυξήσει την επιφανειακή ενέργεια του πολυαιθυλενίου εισάγοντας πολικές λειτουργικές ομάδες. Αυτό οδηγεί σε μείωση της γωνίας επαφής, καθιστώντας την επιφάνεια πιο υδρόφιλη. Η βελτιωμένη διαβρεξιμότητα είναι επωφελής για εφαρμογές που η πρόσφυση ή η εκτύπωση στην επιφάνεια είναι σημαντική. Επιπλέον, σύμφωνα με μελέτες η επεξεργασία με ατμοσφαιρικής πίεσης ψυχρό πλάσμα στο τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) βελτίωσε την επιφανειακή διαβρεξιμότητα (Akishev et al., 2008). Η εισαγωγή πολικών ομάδων αυξάνει την υδροφιλικότητα, με αποτέλεσμα χαμηλότερη γωνία επαφής. Σε αντίθεση με τη γενική τάση όπου η εφαρμογή ψυχρού πλάσματος μειώνει τη γωνία επαφής, μεμβράνες αμύλου που είχαν υποστεί επεξεργασία με πλάσμα DBD παρουσίασαν αύξηση των τιμών της γωνίας επαφής. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην οξειδωση της υδροξυλομάδας σε καρβονυλομάδες, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νέων δεσμών υδρογόνου. Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου μπορεί να μείωσαν τη διαθεσιμότητα των πολικών ομάδων στην επιφάνεια, οδηγώντας στην ενίσχυση της υδροφοβικότητας της επιφάνειας του φιλμ (Pankaj et al., 2015). Ομοίως, οι τιμές της γωνίας επαφής αυξήθηκαν για τις θερμοπλαστικές μεμβράνες αμύλου

καλαμποκιού που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με πλάσμα. Τέλος, η γωνία επαφής μιας μεμβράνης είναι ένα σημαντικό κριτήριο για να αποφασιστεί η καταλληλότητά της σε εφαρμογές συσκευασίας. Η διαβρεξιμότητα μιας μεμβράνης επηρεάζει την επικάλυψη, την εκτύπωση, την απορρόφηση, την πρόσφυση και τις ιδιότητες τριβής της επιφάνειας του φιλμ (Honarvar et al., 2017).

Πίνακας 2. Γωνία επαφής συμβατικών πολυμερών συσκευασίας.

ΥΛΙΚΟ	ΠΗΓΗ ΨΥΧΡΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ
PET	Πλάσμα μικροκυμάτων (2860MHz)	Air(140mA, 0.04mbar,15-135s)	↓
PET	Πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων (13.56MHz,100W)	O ₂ (40Pa,5-100s)	↓
PP	Πλάσμα μικροκυμάτων (2860MHz)	Air(140mA,0.04mbar,15-135s)	↓
LDPE	Πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων (13.56MHz,100W)	O ₂ (15-90s, 25-100W,15ml/min)	↓
HDPE	Πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων (13.56MHz,100W)	Ar:O ₂ =1:9(150W, 30sccm,0.01torr)	↓
HDPE	Πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων (13.56MHz,100W)	Ar:O ₂ =9:1(150W, 30sccm,0.01torr)	↓
PE	Πλάσμα μικροκυμάτων (2860MHz)	Air (140mA, 0.04mbar,15-60s)	↓

1.6. Σκοπός μελέτης

Η χρήση του ψυχρού πλάσματος για την τροποποίηση της επιφάνειας πολυμερών υλικών είναι γνωστή εδώ και αρκετές δεκαετίες. Παρ' όλα αυτά, η χρήση του ψυχρού πλάσματος στη συσκευασία τροφίμων μπορεί να ενέχει ορισμένους κινδύνους, εάν δεν ελεγχθεί προσεκτικά η διαδικασία. Η πρόοδος της τεχνολογίας και η αυξανόμενη ανάγκη για περιβαλλοντικά φιλικές μεθόδους επεξεργασίας έχουν οδηγήσει σε σημαντικές εξελίξεις στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων. Αυτές οι συνθήκες αποτέλεσαν αφορμή για την παρούσα έρευνα, η οποία έχει ως στόχο την εξέταση της επίδρασης της επεξεργασίας με ψυχρό πλάσμα στην υδροφιλικότητα και τη γωνία επαφής μεμβρανών συσκευασίας. Αυτή η έρευνα δεν περιορίζεται μόνο σε παραδοσιακά πολυμερή υλικά, αλλά επικεντρώνεται επίσης σε νέα υλικά που είναι βιοαποικοδομήσιμα και εδώδιμα.

Σε ότι αφορά τις μεμβράνες συσκευασίας, έχει διεξαχθεί μικρός αριθμός μελετών σχετικά με τις επιδράσεις του ψυχρού πλάσματος σε αυτές, ειδικότερα στις εδώδιμες μεμβράνες. Η δυσκολία στην ανεύρεση βιβλιογραφικών πηγών που παρατηρήθηκε, αποτέλεσαν και την αφορμή για τη μελέτη των επιδράσεων του ψυχρού πλάσματος σε μεγάλη γκάμα υλικών. Προκειμένου να φανεί η επιρροή που ασκεί ο τύπος του ψυχρού πλάσματος αλλά και οι συνθήκες (αέριο τροφοδοσίας, τάσεις, χρόνος) η έρευνα δεν περιορίστηκε στην χρήση μιας συσκευής ψυχρού πλάσματος. Ακόμη, μελετήθηκε σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας-υγρασίας το φαινόμενο της γήρανσης ως προς την υδροφιλικότητα σε μεμβράνες LDPE/LLDPE έπειτα από την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα για 10 λεπτά με σκοπό να προσδιορισθεί ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση.

2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1. Πρώτες ύλες

Όσον αφορά την κατασκευή των εδώδιμων μεμβρανών, η ζελατίνη προμηθεύτηκε από την εταιρεία Merck (Germany), το αλγινικό νάτριο (SA) με CAS 9005-38-3 και η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich (China). Μελετήθηκε επίσης εμπορικό κολλαγόνο της εταιρείας (Devro). Επιπλέον, υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (υδροξυπροπυλο 5–8%, μεθοξύ 28–30%) (2,6–5,6 Pa-s, 2 % σε H₂O 20 °C) προμηθεύτηκε από την ACEF SPA (Piacenza, Italy). Η αμιδωμένη χαμηλή μεθοξυπηκτίνη με βαθμό εστεροποίησης 30–36% και βαθμός αμίδωσης 14–20% προμηθεύτηκε από την Herbstreith & Fox (Neuenbürg/Württ, Germany). Τέλος, η μεθυλοκυτταρίνη (MC) με CAS 9004-67-5 προμηθεύτηκε από την BIOSYNTH® (Bratislava, Slovakia).

Για τη σύνθεση των βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών χρησιμοποιήθηκαν σε μορφή pellet πολυγαλακτικό οξύ (PLA), που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Total Energies Corbion (Rayond, Thailand), πολύ-3-υδροξυβουτυρικός εστέρας (PHB), που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Kaneka Biopolymers (Tokio, Japan) και πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Fluka (Steinheim, Germany). Για την σύνθεση των μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε χλωροφόρμιο (99.0-99.4 % GC) με αριθμό CAS 67-66-3 που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Honeywell (Belgium).

Διογκωμένο πολυστυρένιο σε μορφή πλακών πάχους 1 cm και διαστάσεων 100x50 cm προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Μόνωση και Συσκευασία, Λαγουδάκης (Ελλάδα). Οι μεμβράνες MVP προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Syfan (Kibbutz Saad, DN Hanegev 85140, Israel). Οι εμπορικές μεμβράνες πολυγαλακτικού οξέος προμηθεύτηκαν από την Taghleef Industries (ΗΠΑ). Οι μεμβράνες LDPE/LLDPE προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Blu Plast (Ιταλία). Οι μεμβράνες πολυπροπυλενίου (PP) προμηθεύτηκαν από την εταιρεία ελληνικά πετρέλαια (Ελλάδα). Οι μεμβράνες πολυαμιδίου (PA) 50 μm προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Wipak (Φιλανδία). Επίσης μελετήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα πολυαιθυλένια, συγκεκριμένα HDPE 20 μm και LDPE 40 μm.

2.2. Σύνθεση εδώδιμης μεμβράνης

Οι μεμβράνες παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την μέθοδο solvent casting. 2% w/v από κάθε βιοπολυμερές διαλύθηκε σε κατάλληλο διαλύτη και αναδεύτηκε για καθορισμένη ώρα. Για τη σύνθεση του διαλύματος της καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης, της μεθυλοκυτταρίνης, της υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης και του αλγινικού νατρίου απαιτούμενη ποσότητα αυτών ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων και διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση στους 80°C με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα για 30 λεπτά. Η θερμοκρασία μειώθηκε στους 35°C και έγινε προσθήκη γλυκερόλης σε ποσοστό 30% της μάζας του βιοπολυμερούς. Ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά. Το διάλυμα ομογενοποιήθηκε με φυγόκεντρο στους 25°C, στα 9000 rpm για 10 λεπτά. Μετά την ομογενοποίηση 20g τοποθετήθηκαν σε πλαστικά τρυβλία Petri διαμέτρου 14 mm. Τα τρυβλία τοποθετήθηκαν σε επίπεδη επιφάνεια σε φούρνο αέρα στους 50°C για 24 ώρες με σκοπό την ξήρανση του διαλύματος και οι μεμβράνες αποθηκεύτηκαν υπό κενό μέχρι την ανάλυση των ιδιοτήτων τους.

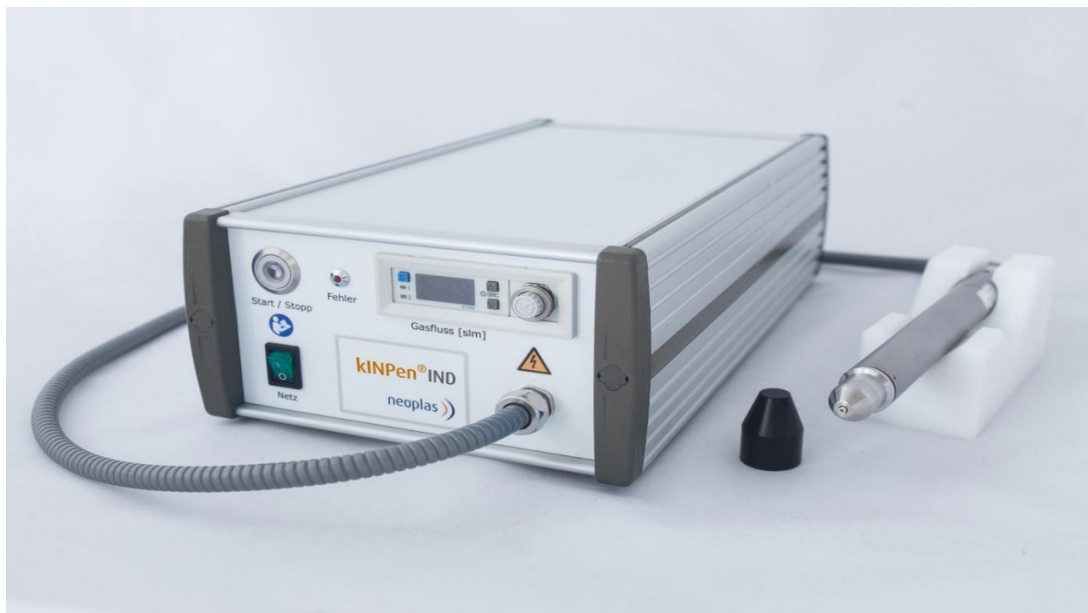
Για τη σύνθεση του διαλύματος ζελατίνης ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι η θερμοκρασία ανάδευσης ήταν στους 40°C, καθώς οι πρωτεΐνες μετουσιώνονται σε μεγάλες θερμοκρασίες. Ενώ για την παρασκευή διαλύματος πηκτίνης η ανάδευση έγινε στους 60 °C.

Με την μέθοδο solvent casting παρασκευάστηκαν επίσης και οι μεμβράνες. 2% w/v από κάθε πολυμερές διαλύθηκε σε κατάλληλο διαλύτη και αναδεύτηκε για καθορισμένη ώρα. Για την σύνθεση μεμβρανών PLA και PHB απαιτούμενη ποσότητα αυτών διαλύθηκε σε διάλυμα χλωροφορμίου και έπειτα στα μισά από αυτά έγινε προσθήκη γλυκερόλης σε ποσοστό 10% της μάζας του πολυμερούς ενώ τα υπόλοιπα κατασκευάστηκαν χωρίς προσθήκη γλυκερόλης. Οι μεμβράνες που μελετήθηκαν αργότερα ήταν αυτές με την γλυκερόλη καθώς οι μεμβράνες χωρίς γλυκερόλη παρουσίασαν υψηλή ευθραυστότητα. Για τη σύνθεση του διαλύματος PVA ακολουθήθηκαν τα ίδια βήματα με τη διαφορά ότι το πολυμερές διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό.

2.3. Εφαρμογή ψυχρού πλάσματος

Μελετήθηκε η επίδραση του είδους του ψυχρού πλάσματος σε όλες τις μεμβράνες. Η μια συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι το kINPen®IND, το οποίο αναπτύχθηκε και διερευνήθηκε στο Ινστιτούτο Leibniz, INP Greifswald της Γερμανίας, και εισήχθη στην αγορά από τη Neoplast

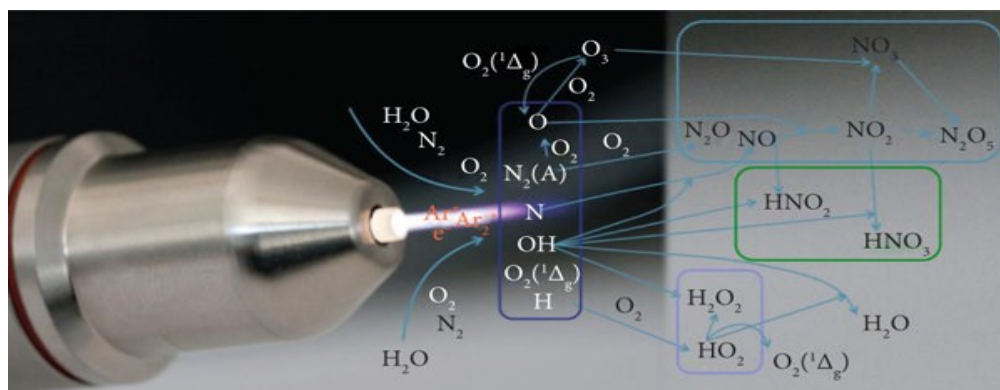
GmbH (Γερμανία). Το kINPen®IND αποτελεί ένα πλάσμα jet που συναρτάται από ένα ηλεκτρόδιο, τοποθετημένο εντός ενός διηλεκτρικού κεραμικού σωλήνα, τον οποίο συνοδεύει ένα γειωμένο εξωτερικό ηλεκτρόδιο, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 16. Η λαβή, απ' όπου εκτοξεύεται ο πίδακας του ψυχρού πλάσματος, περιγράφεται ως "στυλό" λόγω του σχεδιασμού και του τρόπου χρήσης. Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο του "στυλό" έχει διάμετρο 1 mm, με τη μία άκρη του να έχει γωνιώδη μορφή. Η απόσταση από την άκρη έως την έξοδο του ακροφυσίου είναι περίπου 3,5 mm. Το πλάσμα jet διαθέτει εναλλάξιμες κεφαλές, οι οποίες αποτελούνται από ένα εξωτερικό κωνικό γειωμένο ηλεκτρόδιο, ένα σύστημα διάχυσης αερίου, έναν διηλεκτρικό σωλήνα και ένα εσωτερικό ηλεκτρόδιο. Η κεφαλή μπορεί να τοποθετηθεί στη χειρολαβή, η οποία παραπέμπει σε ένα μεγάλο μεγέθους στυλό, όπως περιγράφηκε. Αυτή η γεωμετρία παρέχει υψηλή ευελιξία, επιτρέποντας την επεξεργασία πολύπλοκων επιφανειακών δομών. Η χειρολαβή συνδέεται με τη μονάδα παροχής ρεύματος και αερίου μέσω ενός εύκαμπτου σωλήνα μήκους περίπου 1 m. Το kINPen®IND μπορεί να λειτουργήσει με ευγενή αέρια και μοριακά μίγματα έως και 2% χρησιμοποιώντας την κεφαλή ευγενούς αερίου. Αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας την κεφαλή μοριακών αερίων, το kINPen®IND λειτουργεί με μοριακά αέρια όπως οξυγόνο, άζωτο, ή πεπιεσμένο αέριο. Η ροή αερίου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 3 και 5 λίτρων ανά λεπτό (SLM). Κατά τη λειτουργία με καθαρό αργό (Ar), ο πίδακας εκπέμπει ορατή δέσμη πλάσματος μήκους 9 έως 13 mm (Σχήμα 12). Η συχνότητα λειτουργίας κυμαίνεται συνήθως περίπου στο 1 MHz, ανάλογα με τον τύπο του kINPen που χρησιμοποιείται (Reuter et al., 2018).



Σχήμα 14. Συσκευή KINPen® IND <https://www.neoplas.eu/en/industry.html>

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε το kINPen® IND και το αέριο λειτουργίας ήταν το αργό (Ar). Όλες οι μεμβράνες, πλην του διογκωμένου πολυστυρενίου, τοποθετούνταν σε αντικειμενοφόρο πλάκα για να επεξεργαστούν. Η ροή του αερίου ήταν ρυθμισμένη στα 5,0 L/min και τα δείγματα επεξεργαζόταν για 10 λεπτά. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα ήταν αποθηκευμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Την στιγμή που γινόταν η επεξεργασία η σχετική υγρασία βρισκόταν στο 45% και η θερμοκρασία ήταν 25°C. Η απόσταση των δειγμάτων από την πηγή ψυχρού πλάσματος ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 45 mm, καθώς χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο εξάρτημα προκειμένου να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη επεξεργασία των δειγμάτων και η επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Τα δείγματα διογκωμένου πολυστυρενίου κόπηκαν σε μικρά κομμάτια και τοποθετήθηκαν απευθείας για επεξεργασία, με συνθήκες όμοιες με των υπόλοιπων δειγμάτων. Η απόσταση των δειγμάτων πολυστυρενίου από την πηγή πλάσματος, εξαιτίας του πάχους (1 cm) του διογκωμένου πολυστυρενίου, ήταν 35 mm.



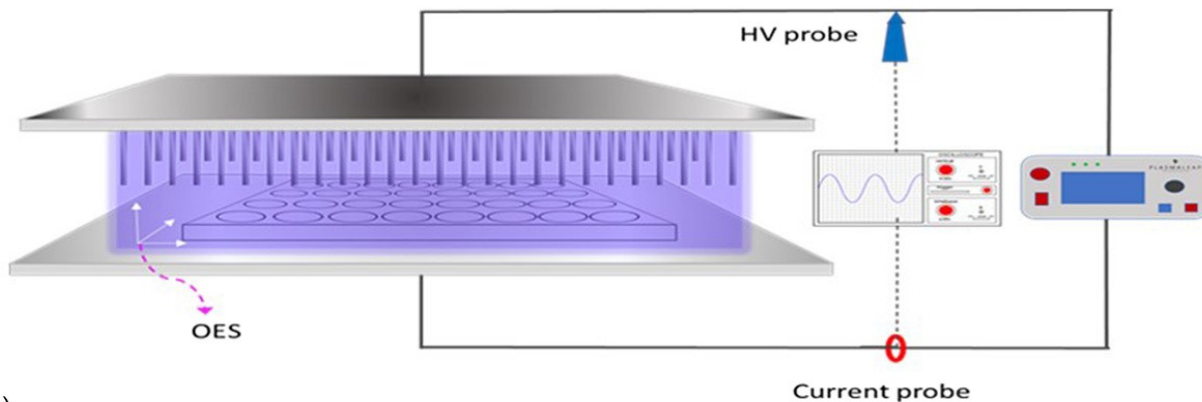
Σχήμα 15. Εξερχόμενη Πίδακα Πλάσματος (Reuter et al., 2018).

Η δεύτερη καινοτόμος συσκευή ψυχρού πλάσματος που χρησιμοποιήθηκε, είναι μια μεγάλη μη θερμική διάταξη Pin-to-Plate γεννήτρια ατμοσφαιρικού πλάσματος. Αποτελείται από 96 ηλεκτρόδια σε μορφή ακίδας τα οποία τροφοδοτούνται από πηγή εναλλασσόμενου ρεύματος (Leap100, PlasmaLeap Technologies) και έχει συχνότητα συντονισμού από 30 έως 125 kHz, συχνότητα εκφόρτισης από 100 έως 3000 Hz με εύρος ισχύος από 50 έως 700 W και διάκενο εκκένωσης μέγιστου μήκους 55 mm. Η περιοχή εργασίας ηλεκτροδίων/δειγμάτων περικλείεται σε ένα ειδικά προσαρμοσμένο κουτί για την ελαχιστοποίηση της διαφυγής των δραστικών ειδών που παράγονται από το ψυχρό ατμοσφαιρικό πλάσμα στο περιβάλλον. Η θέση των ακίδων και του

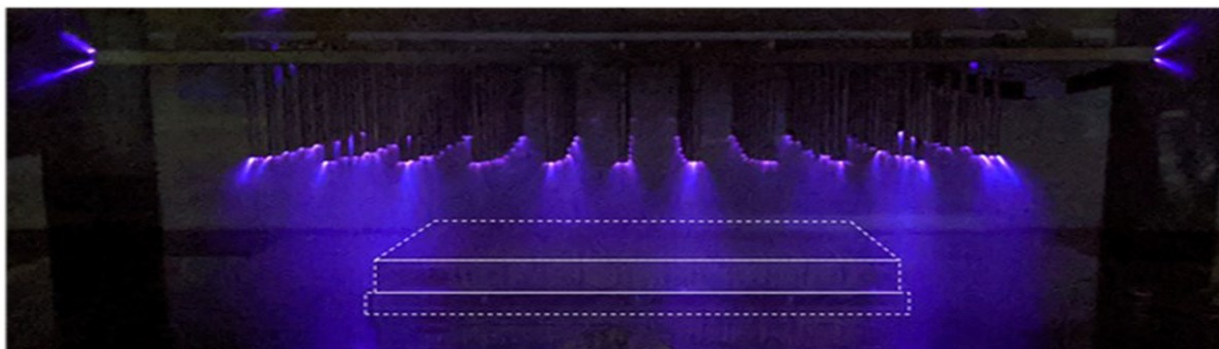
ηλεκτροδίου τύπου πλάκας που λειτουργεί ως γείωση, μειώνει την κατανάλωση ισχύος, αυξάνει τη σταθερότητα και διαχέει την εκκένωση σε ολόκληρη την επιφάνεια.

Στην συγκεκριμένη μελέτη τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αντικειμενοφόρους πλάκες, εκτός του διογκωμένου πολυστυρενίου, και επεξεργάζονταν ανά 6 για 10 min. Η διάταξη της συσκευής απεικονίζεται στα σχήματα παρακάτω.

(a)



(b)

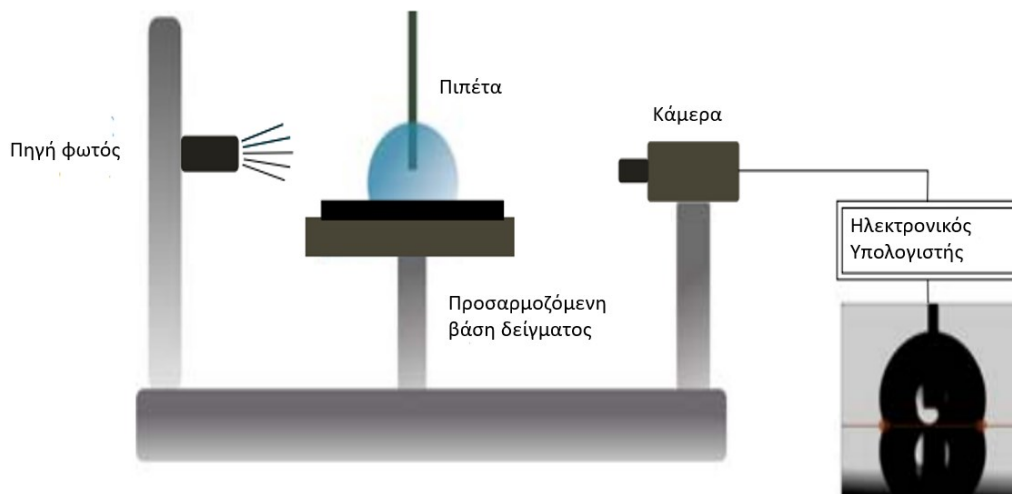


Σχήμα 16. Μη θερμική διάταξη Pin-to-Plate γεννήτρια ατμοσφαιρικού πλάσματος (Scally et al., 2021).

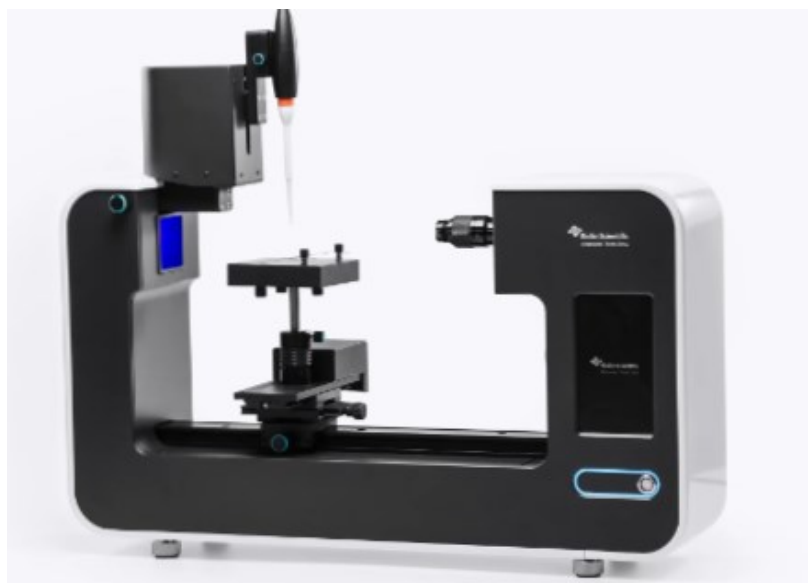
2.4. Μέτρηση γωνίας επαφής

Η γωνία επαφής όλων των μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκαν μετρήθηκε με τη χρήση γωνιομέτρου. Πιο συγκεκριμένα, το γωνιόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Theta Flow Optical Tensiometer (Biolin Scientific, Gothenburg, Sweden) και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση ονομάζεται sessile drop. Πραγματοποιείται με την καταγραφή ενός βίντεο μιας σταγόνας νερού πάνω στην εκάστοτε μεμβράνη και τον προσδιορισμό της γωνίας επαφής. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό, και οι μεμβράνες ήταν τοποθετημένες σε αντικειμενοφόρο πλάκα. Πιο συγκεκριμένα 4μL απεσταγμένου νερού τοποθετούνταν ομοιόμορφα

κατά μήκος όλης της μεμβράνης. Για τη διεξαγωγή μιας μέτρησης για να προσδιοριστεί η γωνία επαφής καταγράφονταν φωτογραφίες με συχνότητα 6 καρέ ανά δευτερόλεπτο για 10 δευτερόλεπτα. Το γωνιόμετρο ήταν συνδεδεμένο με έναν Η/Υ στον οποίο μέσω ενός προγράμματος (OneAttension) γινόταν η επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Τα βασικά μέρη του γωνιομέτρου φαίνονται και στο Σχήμα παρακάτω και είναι μία πηγή φωτός, μια προσαρμόζομενη βάση δείγματος, μια πιπέτα, μια κάμερα για τη λήψη βίντεο, και μια οθόνη υπολογιστή για την ανάλυση των δεδομένων.



Σχήμα 17. Βασικά μέρη γωνιομέτρου (Huhtamäki et al., 2018).



Σχήμα 18. Theta Flow Optical Tensiometer (Biolin Scientific)
<https://www.biolinscientific.com/attension>

2.5. Γήρανση

Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου στην υδροφοβικότητα δειγμάτων γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας/πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE/LLDPE), ύστερα από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα που είχαν υποστεί επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα αργού και πλάσμα ατμοσφαιρικού αέρα, ερευνήθηκε ο χρόνος (σε ημέρες) που μεσολαβεί μετά το πέρας της επεξεργασίας, μέχρις ότου η γωνία επαφής να επανέλθει σε τιμές όμοιες με εκείνες των ανεπεξέργαστων δειγμάτων. Ο χρόνος επεξεργασίας που επιλέχθηκε ήταν τα 10 min και δημιουργήθηκαν διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας και θερμοκρασίας για να μελετηθεί επαρκώς η ιδιότητα αυτή. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν υπέρκορα διαλύματα νιτρικού μαγνησίου ($Mg(NO_3)_2$) και χλωριούχου βαρίου ($BaCl_2$), τα οποία τοποθετήθηκαν σε αεροστεγώς κλεισμένα γυάλινα δοχεία σε συνθήκες ψύξης ($2,5^\circ C$) και θερμοκρασία περιβάλλοντος ($25^\circ C$), προκειμένου να δημιουργηθούν συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας (RH). Σε κάθε δοχείο υπήρχαν 6 αντικειμενοφόροι πλάκες με δείγματα πολυαιθυλενίου. Έτσι προέκυψαν τέσσερις συνδυασμοί για κάθε επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα (συνολικά 8 δοχεία).

Πίνακας 3. Συνθήκες γήρανσης μεμβρανών LDPE/LLDPE.

Άλας	Θερμοκρασία ($^\circ C$)	Σχετική Υγρασία RH (%)
$Mg(NO_3)_2$	25	52
$Mg(NO_3)_2$	2,5	52
$BaCl_2$	25	90
$BaCl_2$	2,5	90

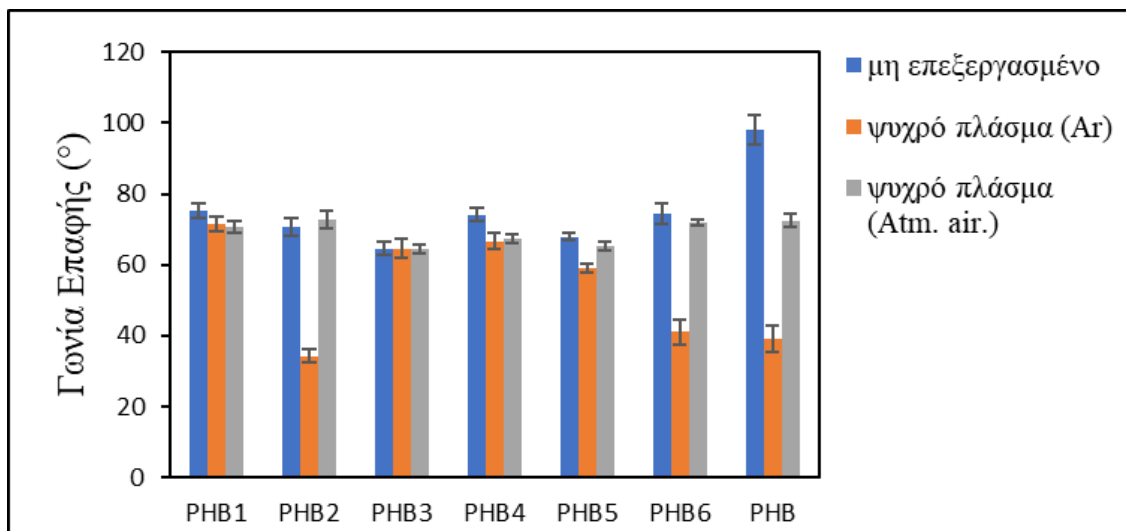
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

3.1 Γωνία επαφής

Στην μελέτη αυτή, προσδιορίστηκε η υδροφοβικότητα εδώδιμων και μη μεμβρανών συσκευασίας μέσω της μέτρησης της γωνίας επαφής του νερού. Οι περισσότερες μεμβράνες πριν την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα εμφάνισαν υψηλότερες τιμές γωνιών επαφής από τις επεξεργασμένες μεμβράνες. Μεγαλύτερη μείωση της γωνίας επαφής σημειώθηκε με την χρήση CAPP αργού για 10 min. Η μείωση της γωνίας επαφής, υποδεικνύει την αύξηση της υδροφιλικότητας των μεμβρανών, μετά από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα. Η επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα ωστόσο δεν έφερε το ίδιο μεγάλες αλλαγές στις γωνίες επαφής των μεμβρανών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει μάλιστα η μικρή αύξηση στη γωνία επαφής που παρουσίασαν ορισμένες μεμβράνες έπειτα από την επεξεργασία. Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα και εικόνες με τις μεταβολές της γωνίας επαφής σε όλες τις μεμβράνες που μελετήθηκαν. Η μεμβράνη με την μεγαλύτερη υδροφοβικότητα φαίνεται να είναι η ζελατίνη πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, που ανήκει στις εδώδιμες μεμβράνες. Η επιφάνεια των μεμβρανών αλλάζει και γίνεται περισσότερο ή λιγότερο υδρόφοβη μετά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα λόγω του βομβαρδισμού της με e^- ηλεκτρόνια, ρίζες, ιόντα, ουδέτερα και διεγερμένα άτομα και μόρια και ακτινοβολίες UV-vis.

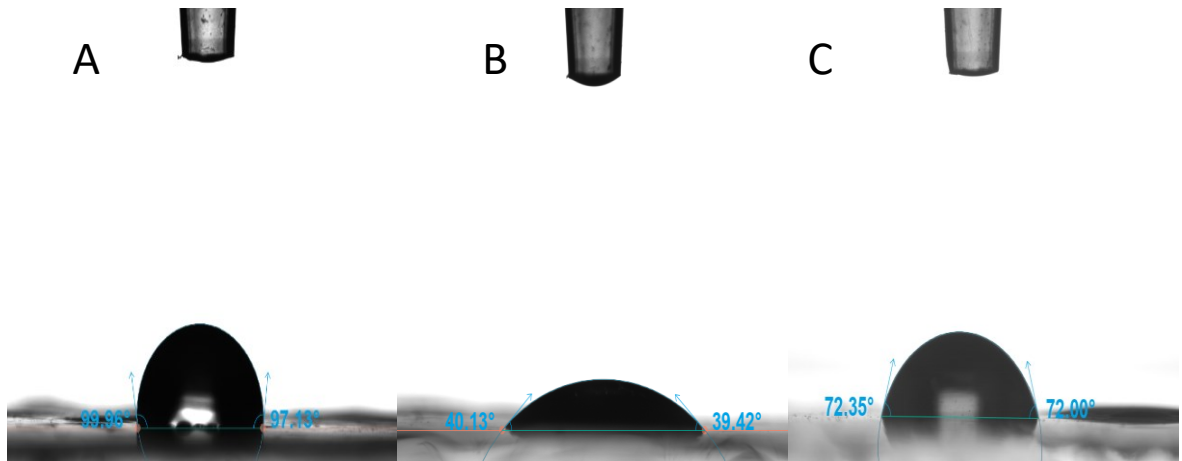
Η υδροφοβικότητα όλων των μεμβρανών προσδιορίστηκε βάσει της μέτρησης της γωνίας επαφής του νερού. Η μείωση της γωνίας επαφής, φανερώνει την αύξηση της υδροφιλικότητας των μεμβρανών μετά από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα. Η χρήση CAPP με αέριο τροφοδοσίας αργό προκάλεσε μείωση των γωνιών επαφής όλων των μεμβρανών. Μόνο σε ένα είδος εμπορικής PHB μεμβράνης η γωνία επαφής πριν την επεξεργασία ήταν $64,56^{\circ} \pm 1,84^{\circ}$ και έπειτα από την επεξεργασία CAPP αργού $64,64^{\circ} \pm 2,69^{\circ}$. Στα σχήματα που ακολουθούν παρακάτω απεικονίζονται οι αλλαγές που υπέστησαν οι γωνίες επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα για 10min.

3.1.1. Γωνία επαφής βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών

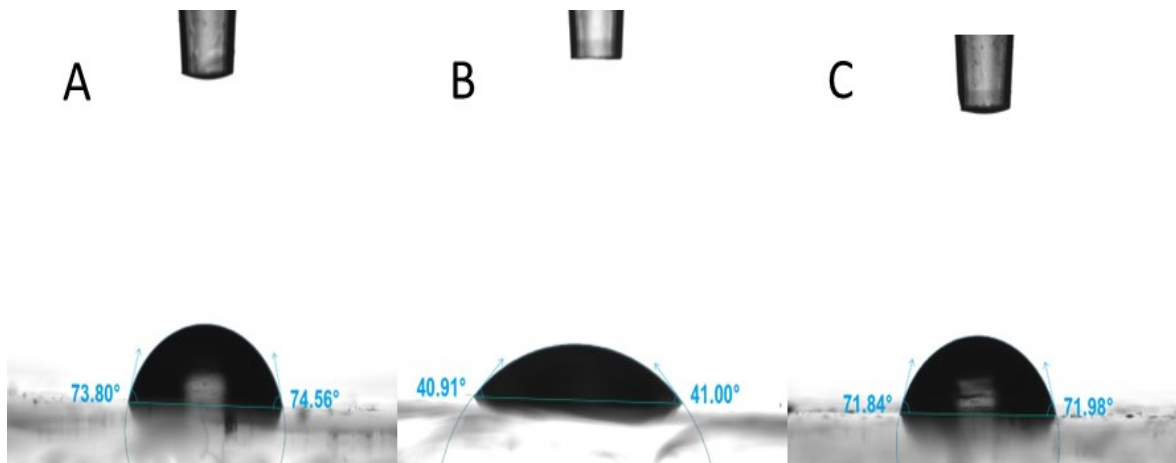


Σχήμα 19. Γωνίες επαφής διαφορετικών μεμβρανών PHB, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Ο πολυ(3-υδροξυβουτυρικός) (PHB) είναι από τους πιο γνωστούς βιοδιασπώμενους εστέρες. Όπως φαίνεται και στο σχήμα μετρήθηκε η γωνία επαφής σε διάφορες PHB μεμβράνες του εμπορίου (PHB1-6) και σε PHB μεμβράνη που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο με την μέθοδο solvent casting, χωρίς επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα και με δυο διαφορετικά είδη πλάσματος. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι η μεμβράνη που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο είναι αρκετά υδρόφοβη με γωνία επαφής $98,21^{\circ} \pm 4,15^{\circ}$ ενώ οι υπόλοιπες κυμαίνονται από $67,85^{\circ} \pm 0,99^{\circ}$ έως $75,21^{\circ} \pm 1,99^{\circ}$. Το πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης με αργό επιφέρει μείωση στις γωνίες επαφής των μεμβρανών παρόλα αυτά η μείωση είναι ιδιαίτερα μικρή σε κάποιες περιπτώσεις. Τη μεγαλύτερη μείωση παρουσιάζει το PHB που παράχθηκε στο εργαστήριο.



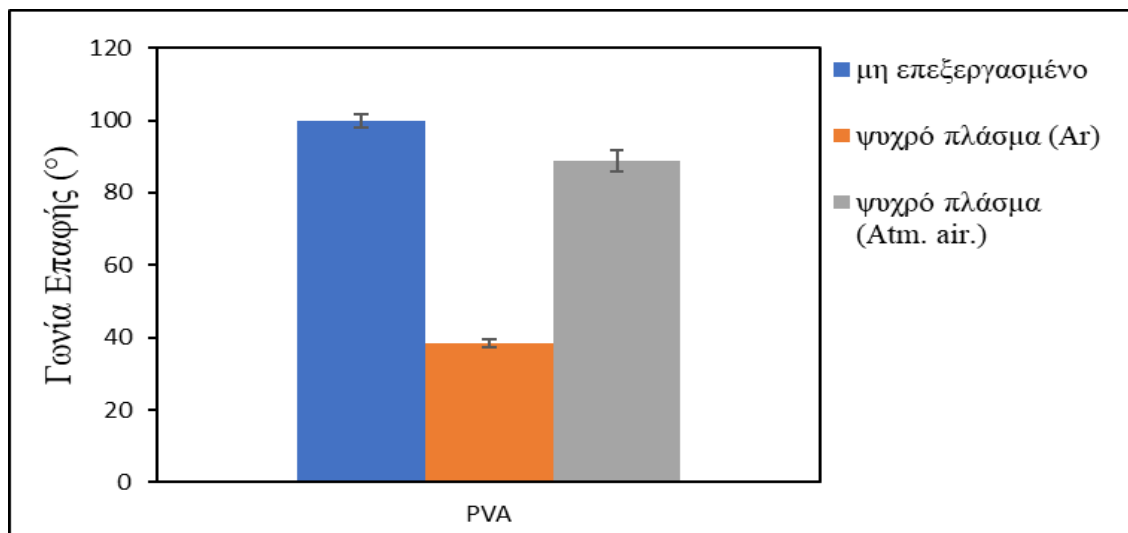
Σχήμα 20. Γωνία επαφής μεμβρανών PHB που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP Αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.



Σχήμα 21. Γωνία επαφής εμπορικών μεμβρανών PHB. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP Αργού kINPen®. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα).

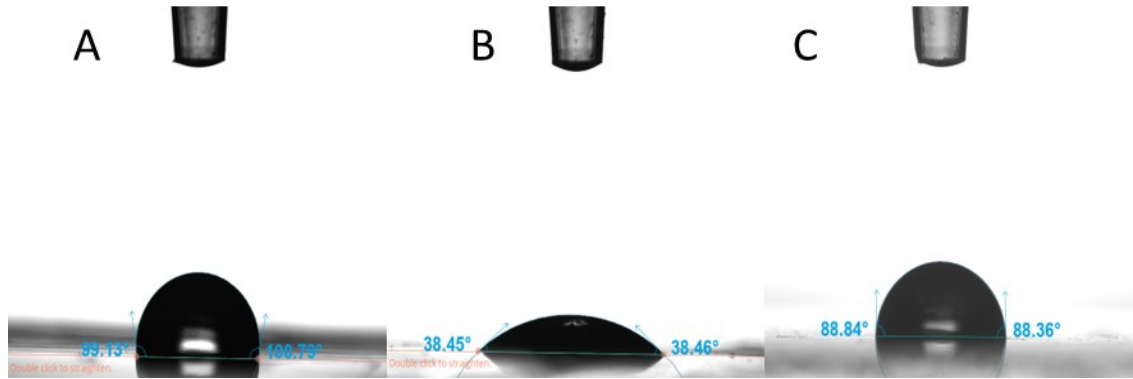
Οι Mirmohammadi et. al. (2012) μελέτησαν την επίδραση του ψυχρού πλάσματος ραδιοσυχνότητας με αέριο τροφοδοσίας O_2 και CO_2 στην γωνία επαφής μεμβρανών PHB. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά από 3 min επεξεργασία η γωνία επαφής από $73 \pm 4^\circ$ έφτασε τις 10° . Η γωνία επαφής μειώνεται σημαντικά καθώς προκύπτει υπερυδρόφιλη μεμβράνη. Επιπλέον, οι Antunes et. al (2021) μελέτησαν την επίδραση ψυχρού πλάσματος κορόνας και ραδιοσυχνότητας και παρατήρησαν ότι και οι δύο μέθοδοι πλάσματος προκαλούν σημαντική μείωση της γωνίας επαφής με το νερό από $72,7^\circ \pm 1,4^\circ$ σε $52,0^\circ \pm 0,9^\circ$ και $42,4^\circ \pm 1,5^\circ$, μετά από 7

και 60 δευτερόλεπτα επεξεργασίας με κορόνα και πλάσμα ραδιοσυχνότητας αντίστοιχα (Antunes et al., 2022). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και φαίνεται και στο σχήμα το ψυχρό πλάσμα με αέριο επεξεργασίας αργό επέφερε εξίσου μείωση της γωνίας επαφής στις περισσότερες περιπτώσεις, ειδικότερα στις μεμβράνες PHB 2, PHB 6 και PHB. Ωστόσο, η επίδραση του πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης στις μεμβράνες δεν ήταν σημαντική όπως των προηγούμενων μελετών.



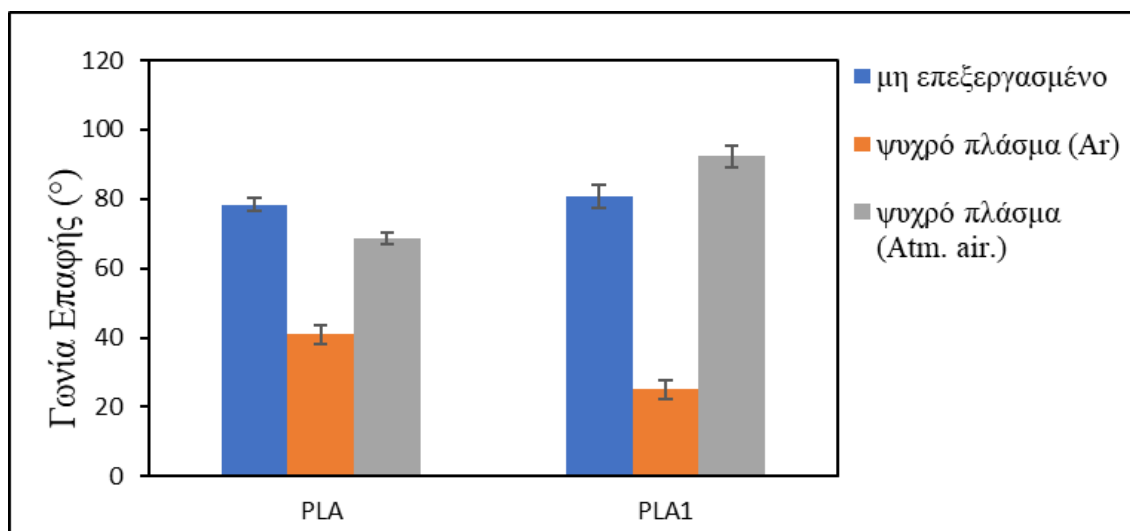
Σχήμα 22. Γωνίες επαφής μεμβρανών PVA, μη επεξεργασμένη και επεξεργασμένη με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) είναι ένα συνθετικό πολυμερές που χρησιμοποιείται ευρέως στη συσκευασία τροφίμων λόγω της βιοαποικοδομησιμότητάς του. Στο σχήμα 19 φαίνεται η μεταβολή της γωνίας επαφής μεμβράνης PVA έπειτα από επεξεργασία με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα. Η γωνία επαφής της μεμβράνης μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις αλλά περισσότερο με την χρήση CAPP με αργό. Πιο συγκεκριμένα η γωνία επαφής της μεμβράνης πριν την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα ήταν $99,94 \pm 1,77^\circ$, μετά την επεξεργασία με CAPP αργού μείωση της γωνίας επαφής κατά 61,52% ενώ με χρήση CAPP ατμοσφαιρικού αέρα σημειώθηκε μείωση της τάξεως του 11,31%.



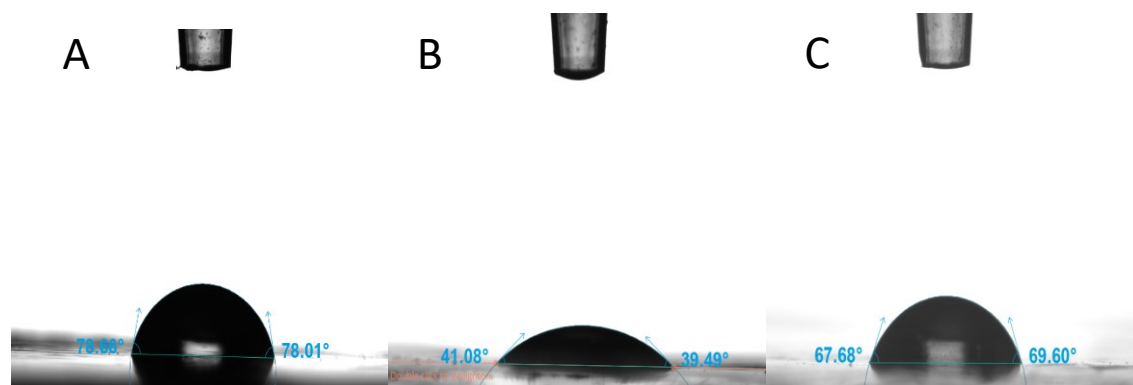
Σχήμα 23. Γωνία επαφής μεμβρανών PVA που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

Οι Paneru et. al. (2020) σε μελέτη τους απέδειξαν ότι η γωνία επαφής σύνθετων μεμβρανών PVA/χιτοζάνη έπειτα από επεξεργασία με CAPP αργού μειώθηκε (Paneru et al., 2020). Παρατηρήθηκε μείωση της τάξεως του 83,71%. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με πλάσμα, οι ατομικές ρίζες οξυγόνου και υδροξυλίου δημιουργούνται από την αντίδραση διεγερμένων και ιονισμένων ατόμων αργού με τον περιβάλλοντα αέρα. Αυτά τα εξαιρετικά αντιδραστικά είδη μπορούν να χαράξουν την επιφάνεια της μεμβράνης PVA/χιτοζάνης, οδηγώντας σε αυξημένη επιφανειακή τραχύτητα. Η τραχιά επιφάνεια επέφερε καλύτερη πρόσφυση των σταγονιδίων νερού και συνεπώς μείωση της γωνίας επαφής. Ακόμη, σύμφωνα με τους Elashry et. al. (2022) η γωνία επαφής μεμβράνης PVA μετά την χρήση ψυχρού πλάσματος μικροκυμάτων έδειξε μείωση της τάξης του 60% (Elashry et al., 2022). Σαν αποτέλεσμα, μια αύξηση στις ομάδες υδροξυλίου στην επιφάνεια του πολυμερούς, μπορεί να εξηγήσει τη σημαντική μείωση στην επαφή τιμή γωνίας που παρατηρείται σε μεμβράνη PVA μετά από επεξεργασία ψυχρού πλάσματος. Σε όλες τις περιπτώσεις λοιπόν, τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία όσον αφορά την μείωση της γωνίας επαφής. Η μείωση της τάξης του 60% που συμβαίνει μετά την επεξεργασία με πλάσμα μικροκυμάτων είναι η ίδια με αυτήν που συμβαίνει στην εν λόγω μελέτη.

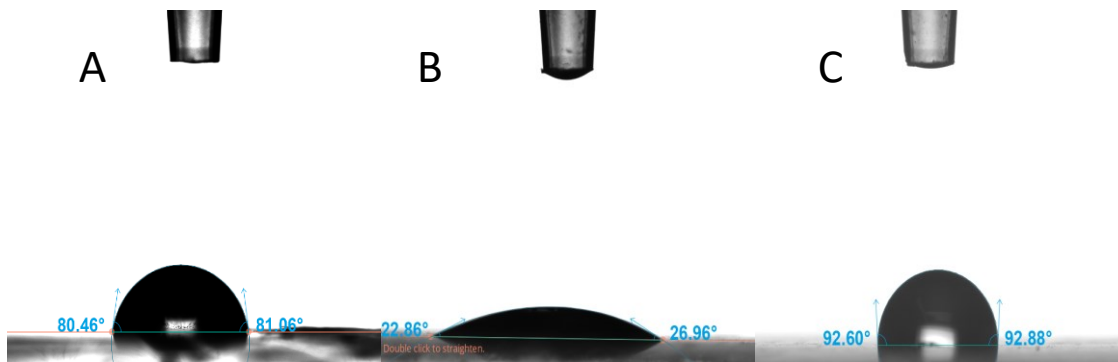


Σχήμα 24. Γωνίες επαφής μεμβρανών PLA, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Παρόμοια, αποτελέσματα με τις μεμβράνες PVA παρουσιάζουν και οι μεμβράνες πολυγαλακτικού οξέος PLA και PLA1, επίσης βιοαποικοδομήσιμες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 21. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαφορά στην τιμή της γωνίας επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα μεταξύ του εργαστηριακού PLA και του PLA (PLA1) του εμπορίου. Στην πρώτη περίπτωση παρουσιάζεται μείωση της γωνίας επαφής από $78,34^{\circ} \pm 1,93^{\circ}$ σε $68,65^{\circ} \pm 1,67^{\circ}$, ενώ στην δεύτερη αύξηση της γωνίας επαφής από $80,66^{\circ} \pm 3,22^{\circ}$ σε $92,31^{\circ} \pm 3,15^{\circ}$.



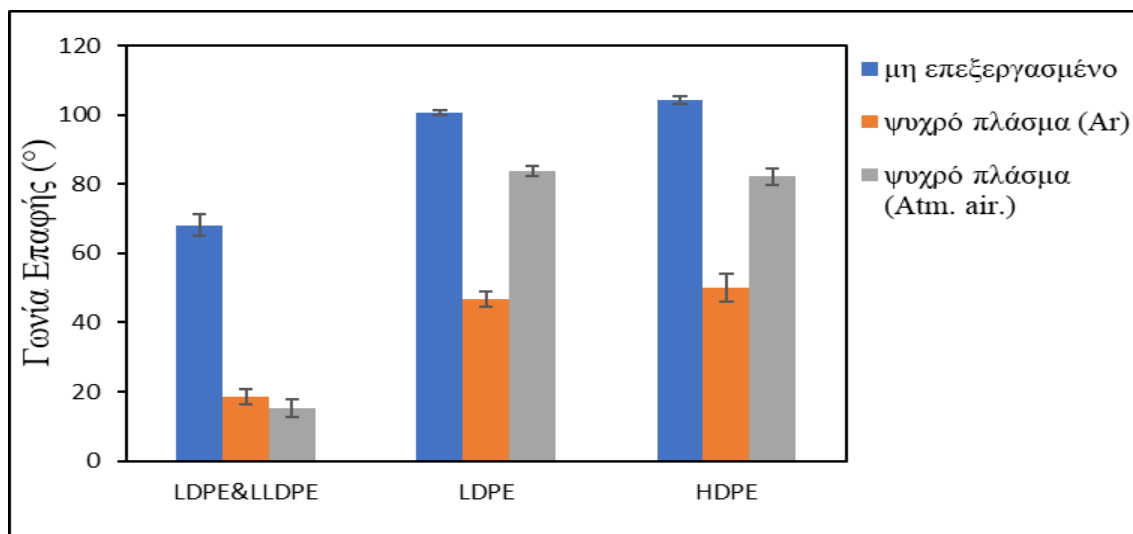
Σχήμα 25. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών PLA. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.



Σχήμα 26. Γωνίες επαφής μεμβρανών PLA που κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με πλάσμα Αργού kINPen®. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

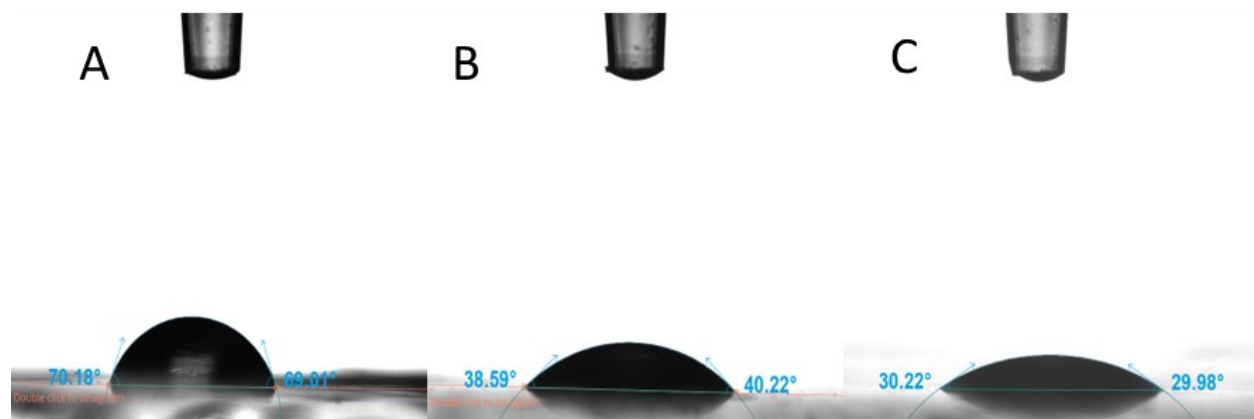
Τα παραπάνω αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την έρευνα των Izdebska-Podsiadly και Dörsam (2017) που μελέτησαν την επίδραση του CAPP με αργό ως αέριο τροφοδοσίας σε μεμβράνες PLA και έδειξαν ότι η γωνία επαφής από 72,6° πριν την επεξεργασία έφτασε 43,3°. Η σύνθεση μεμβράνης μετά την επεξεργασία με CAPP αργού αλλάζει. Η συγκέντρωση των ομάδων C-O και O-C=O αυξάνεται, ενώ ο αριθμός των C-C και οι λειτουργικές ομάδες C-H μειώνονται για αυτό παρατηρείται αλλαγή και στην γωνία επαφής (Izdebska-Podsiadly & Dörsam, 2017).

3.1.2 Γωνία επαφής μη βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών

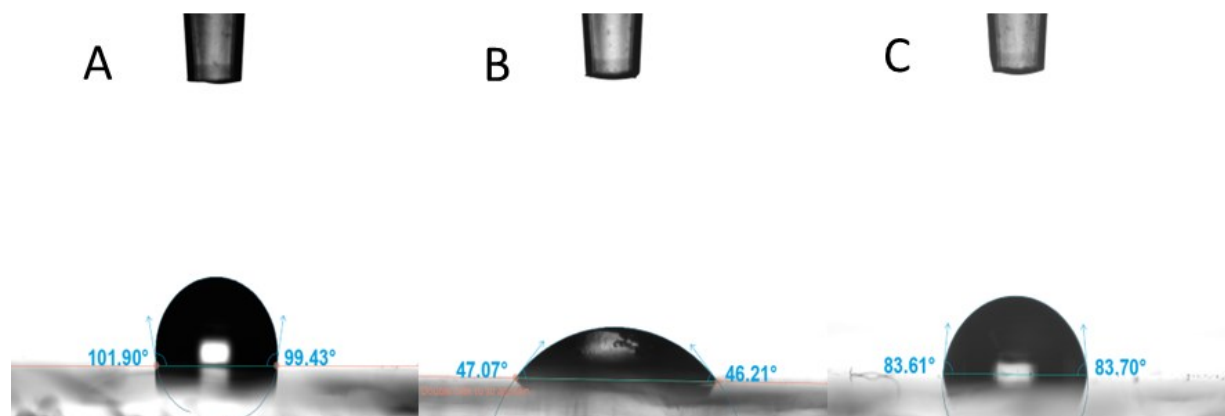


Σχήμα 27. Γωνίες επαφής μεμβρανών LDPE/LLDPE, LDPE και HDPE, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

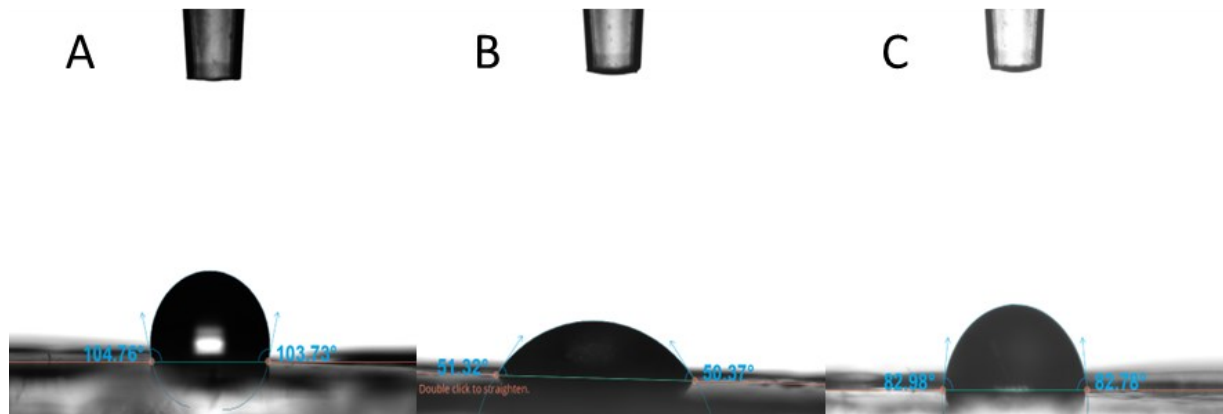
Συνεχίζοντας παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μη βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών, ξεκινώντας από μεμβράνες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) υψηλής πυκνότητας (HDPE) και γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας/πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τιμές των γωνιών επαφής των LDPE και HDPE που τόσο πριν την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα όσο και μετά βρίσκονται πολύ κοντά. Αρκετά μεγαλύτερη μείωση της γωνίας επαφής φαίνεται να έχει το LDPE/LLDPE έπειτα από επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα καθιστώντας την υπερυδρόφιλη, καθώς από $68,13^{\circ} \pm 3,17^{\circ}$ μειώθηκε σε $15,19^{\circ} \pm 2,49^{\circ}$. Η μείωση αυτή είναι η μεγαλύτερη μείωση που έχει επιφέρει το πλάσμα ατμοσφαιρικού αέρα στις μεμβράνες που μελετήθηκαν.



Σχήμα 28. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών LDPE/LLDPE. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

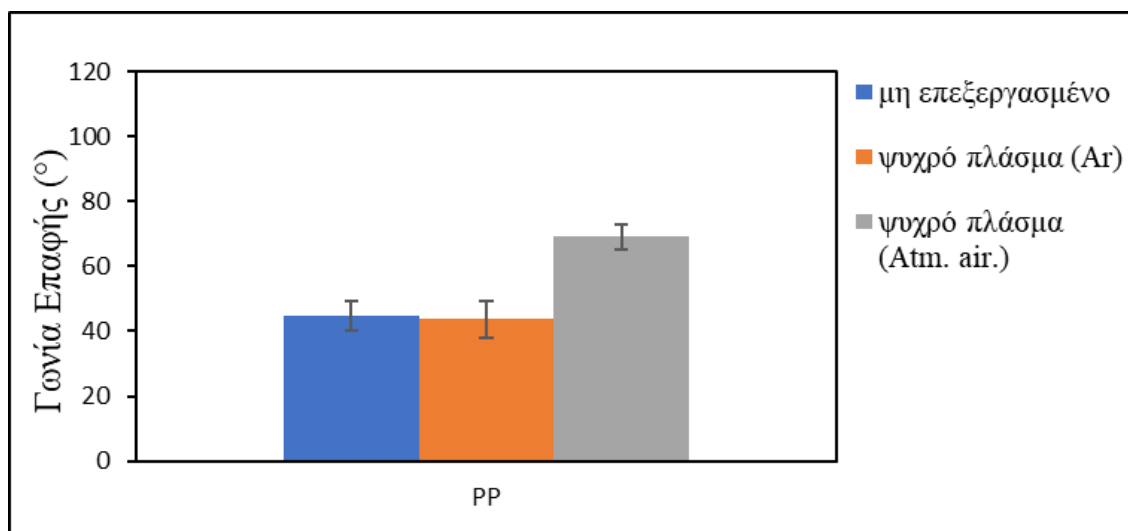


Σχήμα 29. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών LDPE. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.



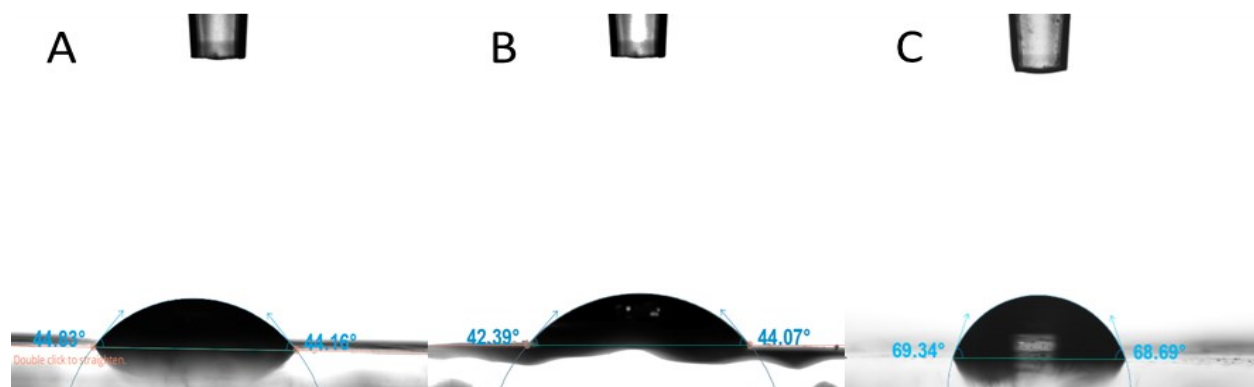
Σχήμα 30. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών HDPE. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

Τα αποτελέσματα για την LDPE μεμβράνη έρχονται σε συμφωνία με την έρευνα των Sanchis et. al. (2016) που βρήκαν ότι η γωνία επαφής έπειτα από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα οξυγόνου μειώθηκε (Sanchis et al., 2006). Μετά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα, σε ένα πρώτο στάδιο σχηματίζονται υδροϋπεροξειδία στην επιφάνεια της μεμβράνης και αυτή η κατάσταση αυξάνει ελαφρώς την επιφανειακή ενέργεια του πολυμερούς. Στο επόμενο στάδιο, η αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων προάγει το σχηματισμό υδροξυλίου και ριζών αλκυλίου, οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή αντιδραστικότητα. Τέλος, σχηματίζονται κάποιες πολικές ομάδες στην επιφάνεια του πολυαιθυλενίου λόγω της αφαίρεσης μερικών ατόμων υδρογόνου από την αλυσίδα του πολυμερούς. Αυτά τα είδη ευθύνονται κυρίως για την αύξηση της πολικής συνεισφοράς στις τιμές της επιφανειακής ενέργειας. Οι πολικές ομάδες αποτελούνται κυρίως από ομάδες καρβοξυλίου, καρβονυλίου και υδροξυλίου και προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας του πολυμερούς και του ψυχρού πλάσματος οξυγόνου. Η παρουσία αυτών των πολικών ομάδων συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της υδρόφιλης φύσης της επιφάνειας του LDPE. Επιπλέον, οι Ataefard et. al. (2009) μετά από επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα με τη χρήση δύο διαφορετικών αερίων Ar και O₂ απέδειξαν ότι το Ar έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην βελτίωση της διαβρεξιμότητας μεμβρανών LDPE (Ataefard et al., 2009). Τέλος, Οι Neto et. al. (2020) απέδειξαν επίσης ότι η γωνία επαφής HDPE μεμβρανών μετά από επεξεργασία με πλάσμα διηλεκτρικού φραγμού μειώθηκε όπως και στην περίπτωση της δικής μας μελέτης (Neto et al., 2020).



Σχήμα 31. Γωνίες επαφής μεμβρανών PP, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

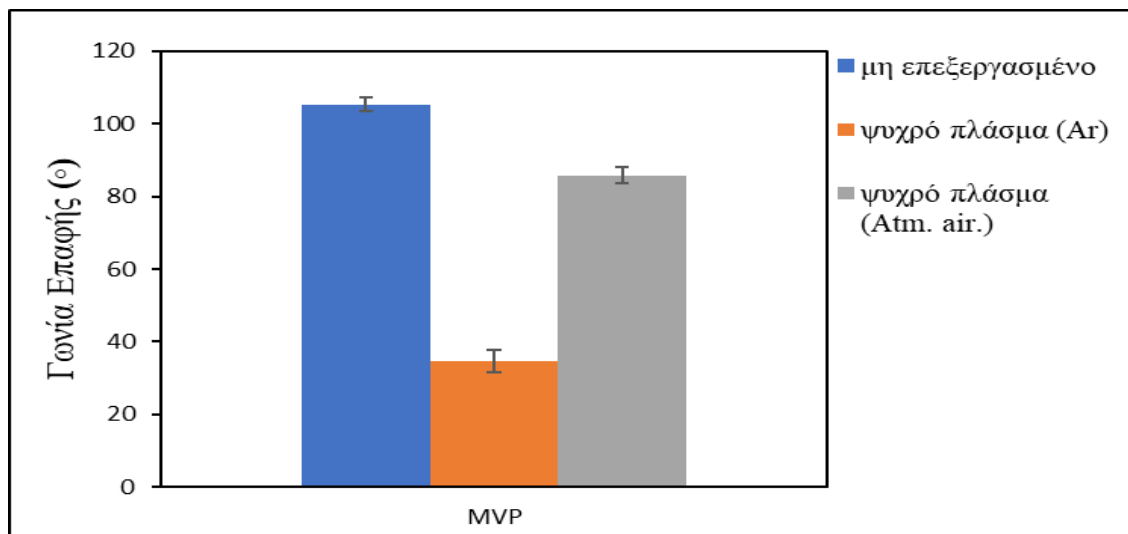
Οι μεμβράνες προπυλενίου PP δεν είχαν διαφορά μετά την επεξεργασία με CAPP αργού, ενώ η αύξηση της γωνίας επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα είναι σημαντική. Η ανεπεξέργαστη μεμβράνη είχε γωνία επαφής $44,75^{\circ} \pm 4,52^{\circ}$, ενώ η γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα και CAPP αργού ήταν $69,05^{\circ} \pm 3,72^{\circ}$ και $43,75^{\circ} \pm 5,67^{\circ}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 32. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών PP. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

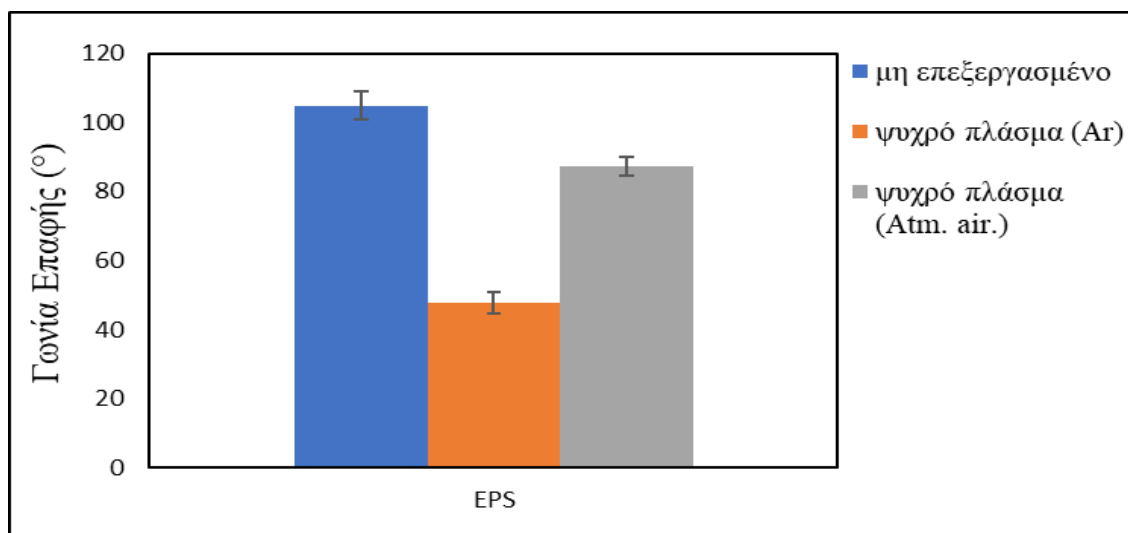
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η έρευνα των Carrino et. al. (2004) που παρουσιάζει την επίδραση διαφορετικών παραγόντων (τάση, ροή και χρόνος επεξεργασίας) κατά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα σε μεμβράνη PP (Carrino et al., 2004). Παρατήρησαν ότι όταν η τάση βρίσκεται στο ελάχιστο επίπεδο (10 kV) υπάρχει αύξηση της γωνία επαφής και ως εκ τούτου όχι τόσο καλή

διαβρεξιμότητα. Η επίδραση αυτή είναι λιγότερο εμφανής όταν η τάση είναι 20 kV, ενώ στα 30 kV παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά και η γωνία επαφής μειώνεται οπότε η μεμβράνη γίνεται περισσότερο υδρόφιλη.



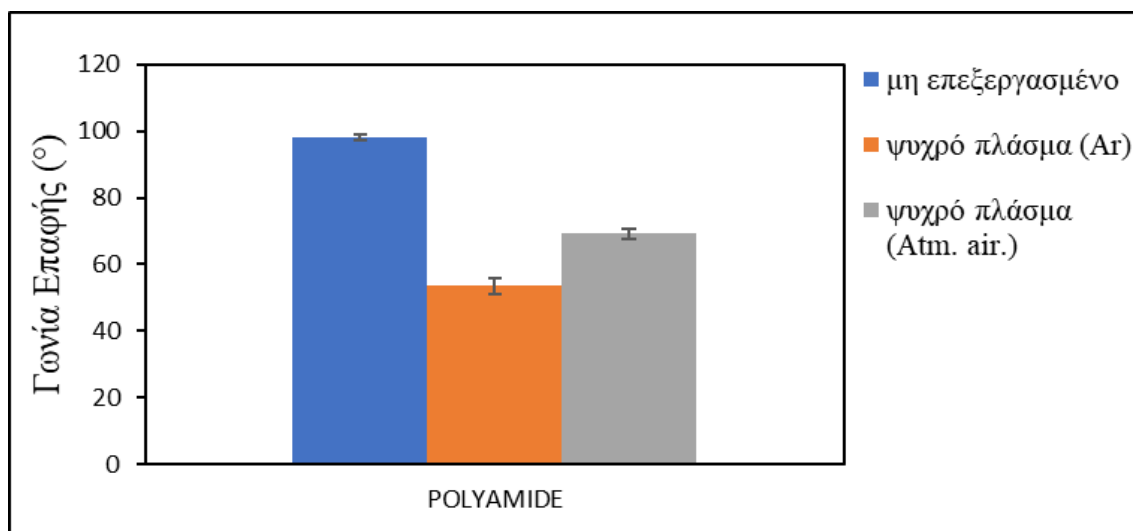
Σχήμα 33. Γωνίες επαφής μεμβρανών MVP, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Το SYTEC MVP είναι μια μεμβράνη θερμοσυρρίκνωσης πολυολεφίνης. Πριν την επεξεργασία η μεμβράνη είναι υδρόφοβη, με γωνία επαφής μεγαλύτερη των 100 ενώ μετά τις επεξεργασίες και στις δυο περιπτώσεις γίνεται υδρόφιλη. Μεγαλύτερη επίδραση έχει το CAPP αργού όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του σχήματος 30 που επιφέρει μείωση σε ποσοστό 67,17%. Παρόμοια αποτελέσματα δίνει και το διογκωμένο πολυστυρένιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 31, μια επίσης μη βιοαποικοδομήσιμη μεμβράνη.



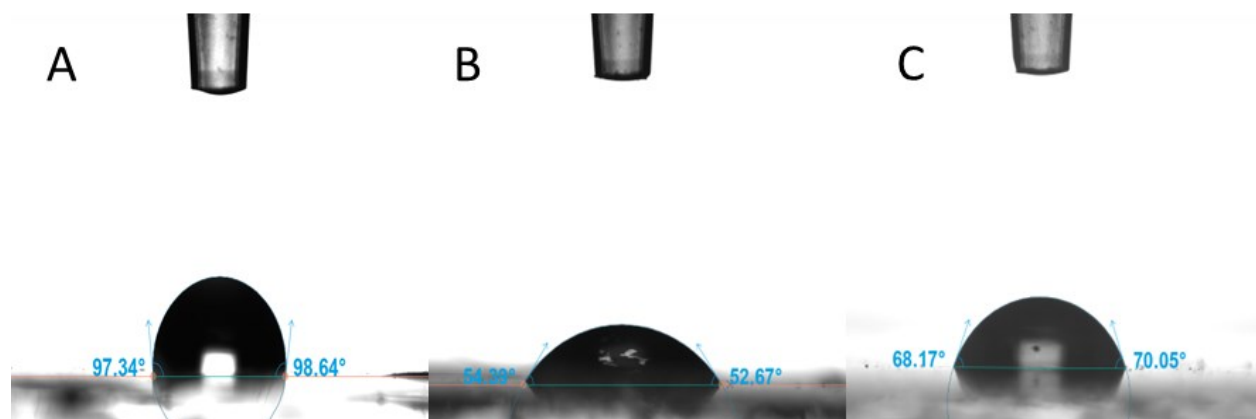
Σχήμα 34. Γωνίες επαφής δειγμάτων EPS, μη επεξεργασμένα και επεξεργασμένα με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Η γωνία επαφής του EPS μειώνεται και στις δύο περιπτώσεις επεξεργασίας ψυχρού πλάσματος. Η μεγαλύτερη μείωση σημειώνεται μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την έρευνα των Lau et. al. (2022) που μελέτησαν την επίδραση CAPP αργού σε μεμβράνες πολυστυρενίου και βρήκαν πως η γωνία επαφής έπειτα από 3min επεξεργασίας έφερε τα βέλτιστα αποτελέσματα καθώς μειώθηκε από $91^{\circ} \pm 7^{\circ}$ σε 31° . Η αύξηση της υδροφιλικότητας αποδόθηκε κυρίως στις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο που ενσωματώθηκαν στην επιφάνεια του πολυστυρενίου κατά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα. Το οξυγόνο εικάζεται ότι προέρχεται από τη διάσπαση των υπολειμμάτων υδρατμού στο θάλαμο του αντιδραστήρα (Lau et al., 2022).



Σχήμα 35. Γωνίες επαφής πολυαμιδίου, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Το ίδιο συμβαίνει και με τη μεμβράνη πολυαμιδίου. Το ψυχρό πλάσμα βελτιώνει τη διαβρεξιμότητα της μεμβράνης μικραίνοντας τη γωνία επαφής.

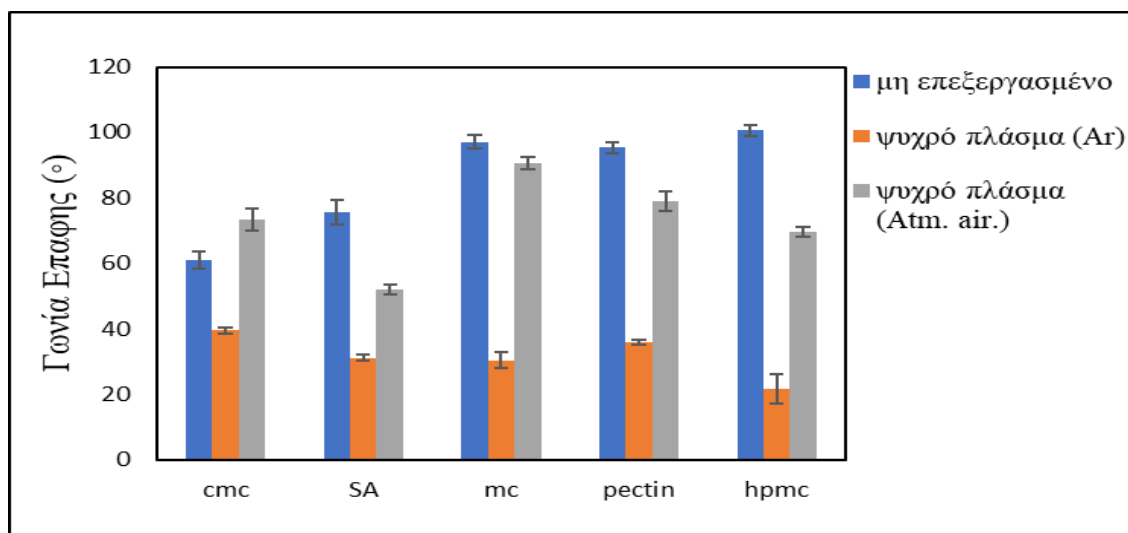


Σχήμα 36. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών πολυαμιδίου. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

3.1.3. Γωνία επαφής εδώδιμων μεμβρανών

Οι εδώδιμες μεμβράνες έχουν ταξινομηθεί με βάση το δομικό τους υλικό σε μεμβράνες πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών. Η γωνία επαφής τους πριν την επεξεργασία και μετά από επεξεργασία με δύο διαφορετικά είδη πλάσματος φαίνεται στα Σχήματα 34 και 35. Οι μεμβράνες

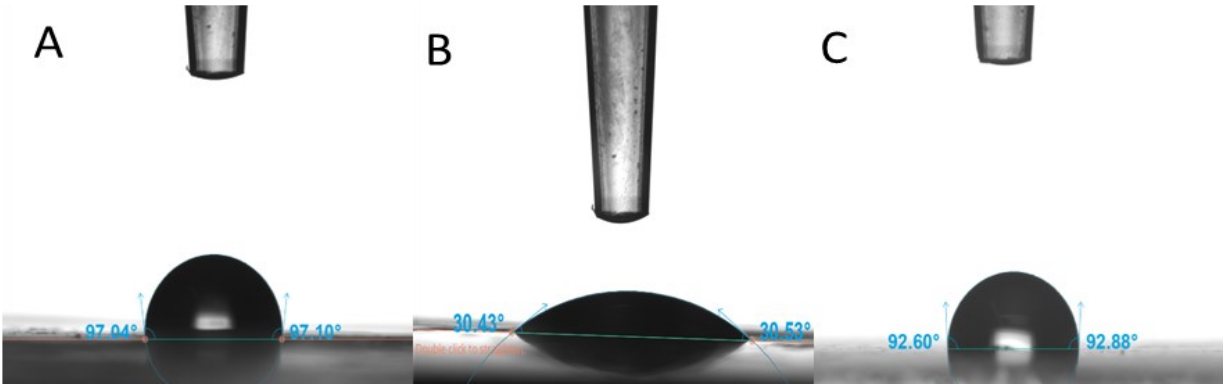
CMC και SA είναι οι μόνες υδρόφιλες πριν την επεξεργασία καθώς έχουν γωνία επαφής κάτω από 90°. Συγκεκριμένα, η CMC έχει $61,07^{\circ} \pm 2,65^{\circ}$ και η SA έχει γωνία επαφής $75,70^{\circ} \pm 3,78^{\circ}$.



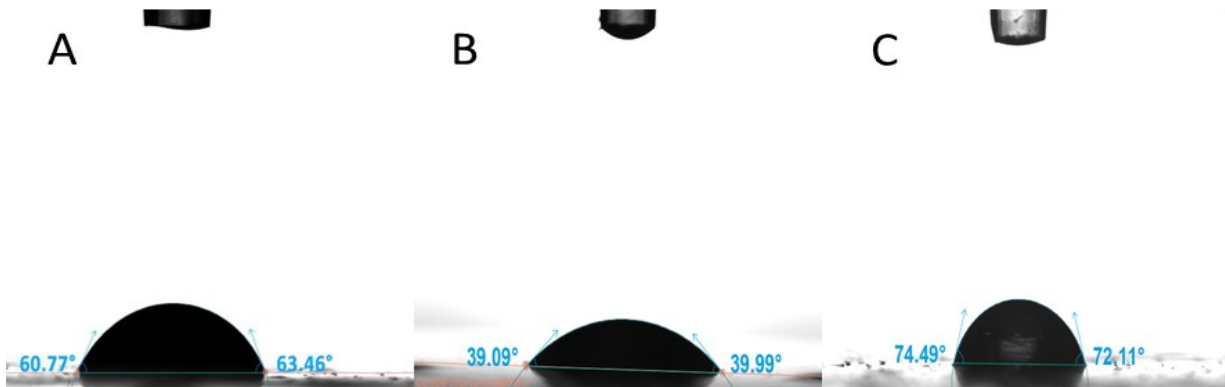
Σχήμα 37. Γωνίες επαφής εδωδιμων μεμβρανών πολυσακχαριτών, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

Παρατηρείται μεγάλη μείωση της γωνίας επαφής μετά την επεξεργασία με το CAPP αργού, καθώς όλες οι μεμβράνες γίνονται υδρόφιλες αποκτώντας γωνία επαφής κάτω από 90°. Η HPMC παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μείωση γωνίας επαφής μετά τις επεξεργασίες και με τα δύο είδη πλάσματος. Συγκεκριμένα η γωνία επαφής των μεμβρανών από HPMC μειώθηκε από $100,53^{\circ} \pm 1,64^{\circ}$ σε $21,70^{\circ} \pm 4,39^{\circ}$ όταν επεξεργάστηκαν με CAPP αργού και σε $69,57^{\circ} \pm 1,64^{\circ}$ όταν επεξεργάστηκε με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση της γωνίας επαφής στη CMC μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα. Η γωνία επαφής πριν την επεξεργασία ήταν $61,07^{\circ} \pm 2,65^{\circ}$, μετά την επεξεργασία με CAPP αργού γίνεται $39,54^{\circ} \pm 0,96^{\circ}$, ενώ μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα γίνεται $73,34^{\circ} \pm 3,28^{\circ}$.

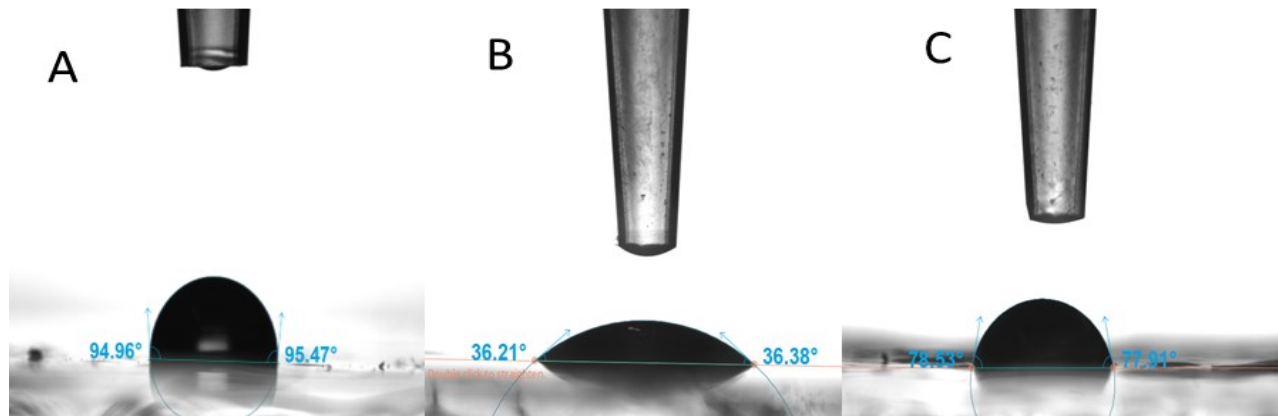


Σχήμα 38. Γωνίες επαφής μεμβρανών μεθυλοκυτταρίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.



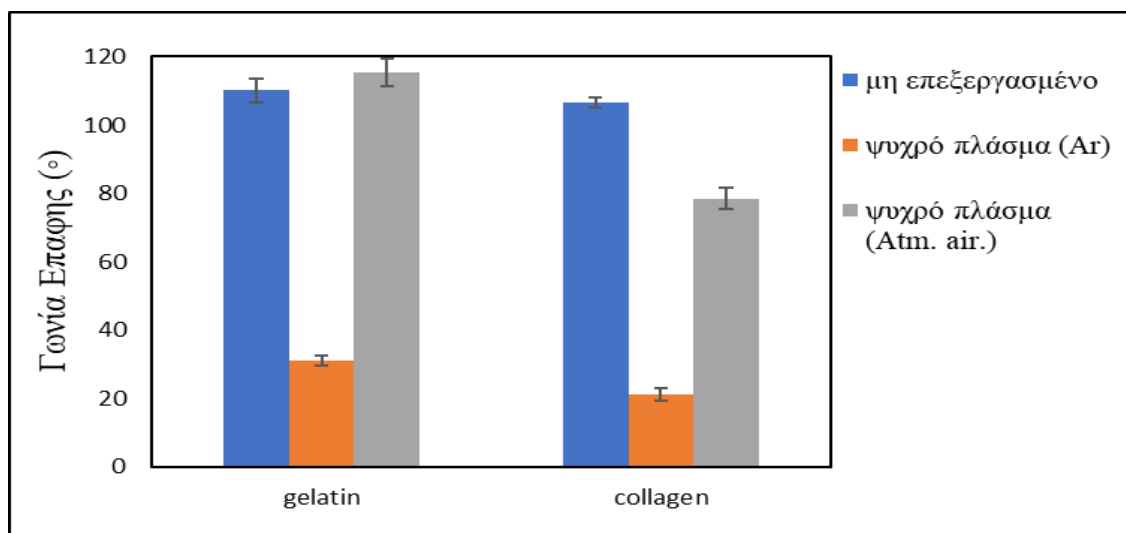
Σχήμα 39. Γωνίες επαφής μεμβρανών καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

Από το Σχήμα 36 και το Σχήμα 34 παρατηρούμε ότι η γωνία επαφής της καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης με τη χρήση CAPP αργού μειώνεται. Οι Honarvar et. al. (2017) μελέτησαν την επίδραση του ψυχρού πλάσματος σε σύνθετες μεμβράνες καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης/πολυπροπυλενίου και απέδειξαν ότι η γωνία επαφής δε μεταβλήθηκε σημαντικά αφού από $32,18^\circ$ έγινε $33,26^\circ$. Αυτό συμβαίνει γιατί, στις επεξεργασμένες μεμβράνες, οι ομάδες υδροξυλίου της CMC πιθανόν εμπλέκονται στη δημιουργία δεσμών με λειτουργικές ομάδες του PP που δημιουργήθηκαν μετά την επεξεργασία με πλάσμα, επομένως δεν μπορούν να συμβάλουν στη διαλυτότητα των αερίων και κατ' επέκταση στη μεταφορά νερού (Honarvar et al., 2017).



Σχήμα 40. Γωνίες επαφής μεμβρανών πηκτίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού kINPen®. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

Οι μεμβράνες πηκτίνης αύξησαν την υδροφιλικότητα τους και στις δυο περιπτώσεις με την χρήση του ψυχρού πλάσματος. Οι μεμβράνες πριν την επεξεργασία είχαν γωνία επαφής $95,32^{\circ} \pm 1,67^{\circ}$ όταν επεξεργάστηκαν με CAPP αργού η γωνία έγινε $36,03^{\circ} \pm 0,71^{\circ}$ ενώ μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα η γωνία επαφής ήταν $78,80^{\circ} \pm 2,99^{\circ}$. Μείωση στην γωνία επαφής μεμβρανών πηκτίνης μετά την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα παρατήρησαν στην μελέτη τους και οι Ni et. al. (2024). Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υδροξυλομάδων και καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια μορίων πηκτίνης, τα οποία μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το νερό και να συγκρατήσουν μεγάλη ποσότητα νερού, οπότε η πηκτίνη έχει καλή υδροφιλικότητα. Η γωνία επαφής της πηκτίνης πριν την επεξεργασία ήταν $60,3^{\circ}$. Η επεξεργασία πλάσματος αύξησε την επιφανειακή ενέργεια των μεμβρανών πηκτίνης δημιουργώντας αντιδραστικά είδη και ρίζες στην επιφάνειά της μεμβράνης. Αυτή η αυξημένη επιφανειακή ενέργεια προάγει την καλύτερη αλληλεπίδραση με την υγρή φάση, με αποτέλεσμα χαμηλότερη γωνία επαφής (Ni et al., 2024).

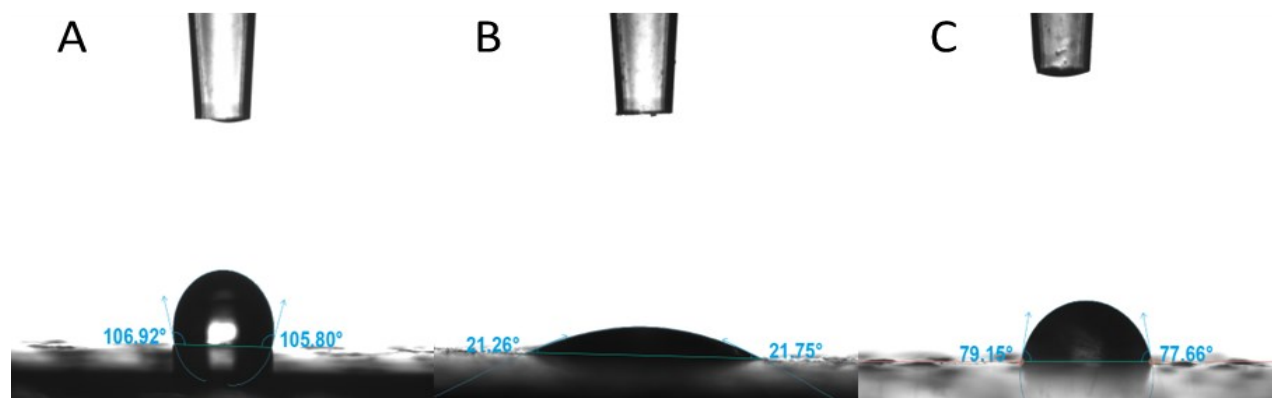


Σχήμα 41. Γωνίες επαφής εδώδιμων μεμβρανών πρωτεϊνών, μη επεξεργασμένες και επεξεργασμένες με CAPP αργού και ατμοσφαιρικού αέρα.

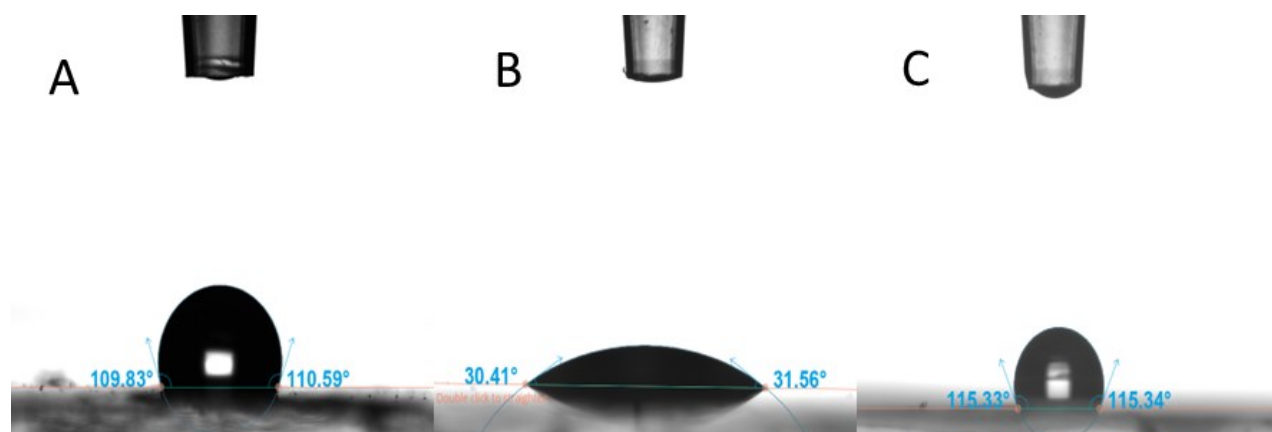
Οι μεμβράνες ζελατίνης και κολλαγόνου είναι υδρόφοβες πριν την επεξεργασία με γωνίες $110,13 \pm 3,55^\circ$ και $106,58 \pm 1,42^\circ$. Το κολλαγόνο μειώνει την γωνία επαφής του και με τις δυο επεξεργασίες ενώ η ζελατίνη μετά την επεξεργασία με πλάσμα ατμοσφαιρικού αέρα αυξάνει την υδροφιλικότητα της με γωνία επαφής $115,27 \pm 4,05^\circ$. Οι Ledari et. al. (2020) μελέτησαν την επίδραση του ψυχρού πλάσματος με διαφορετικά αέρια τροφοδοσίας (άζωτο, οξυγόνο, αργό, ατμοσφαιρικό αέρα) σε μεμβράνες με βάση τη ζελατίνη. Η γωνία επαφής των μεμβρανών μειώθηκε μετά από όλες τις επεξεργασίες και συνεπώς αυξήθηκε η υδροφιλικότητα τους. Αυτό συνέβη λόγω των αυξημένων πολικών ομάδων και της τραχύτητας της επιφάνειας. Το πλάσμα δημιούργησε είδη ριζών στην επιφάνεια του πολυμερούς που θα μπορούσαν περαιτέρω να συνδυαστούν με το οξυγόνο του αέρα και αύξησαν τον αριθμό των επιφανειακών πολικών ομάδων συμπεριλαμβανομένων $-OH$, $C = O$ και $COOH$, αυξάνοντας την υδροφιλία της επιφάνειας και μειώνοντας την γωνία επαφής (Ledari et al., 2020).

Οι Pankaj et. al., (2015) συνέθεσαν μεμβράνες 10% w/v ζελατίνης και τις επεξεργάστηκαν με ψυχρό πλάσμα διηλεκτρικού φραγμού με σκοπό τη μελέτη της τροποποίησης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της μεμβράνης μέσω της χρήσης ψυχρού πλάσματος. Οι μεμβράνες επεξεργάστηκαν σε 60, 70, και 80 kV για 1, 2, 3, 4 και 5 λεπτά. Ως προς την γωνία επαφής με το νερό παρατηρήθηκε μείωση από $126,27 \pm 0,39^\circ$ (γωνία επαφής για τις μεμβράνες ζελατίνης χωρίς επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα) σε $58,10 \pm 0,34^\circ$ όταν οι μεμβράνες επεξεργάστηκαν με ψυχρό

πλάσμα διηλεκτρικού φραγμού 80 kV για 5 λεπτά. Η μείωση αυτή της γωνίας επαφής συνεπάγεται με τη μετατροπή του υλικού από υδρόφοβο σε υδρόφιλο μετά από την επεξεργασία με ψυχρό πλάσμα (Pankaj et al., 2015).



Σχήμα 42. Γωνίες επαφής μεμβρανών κολλαγόνου. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

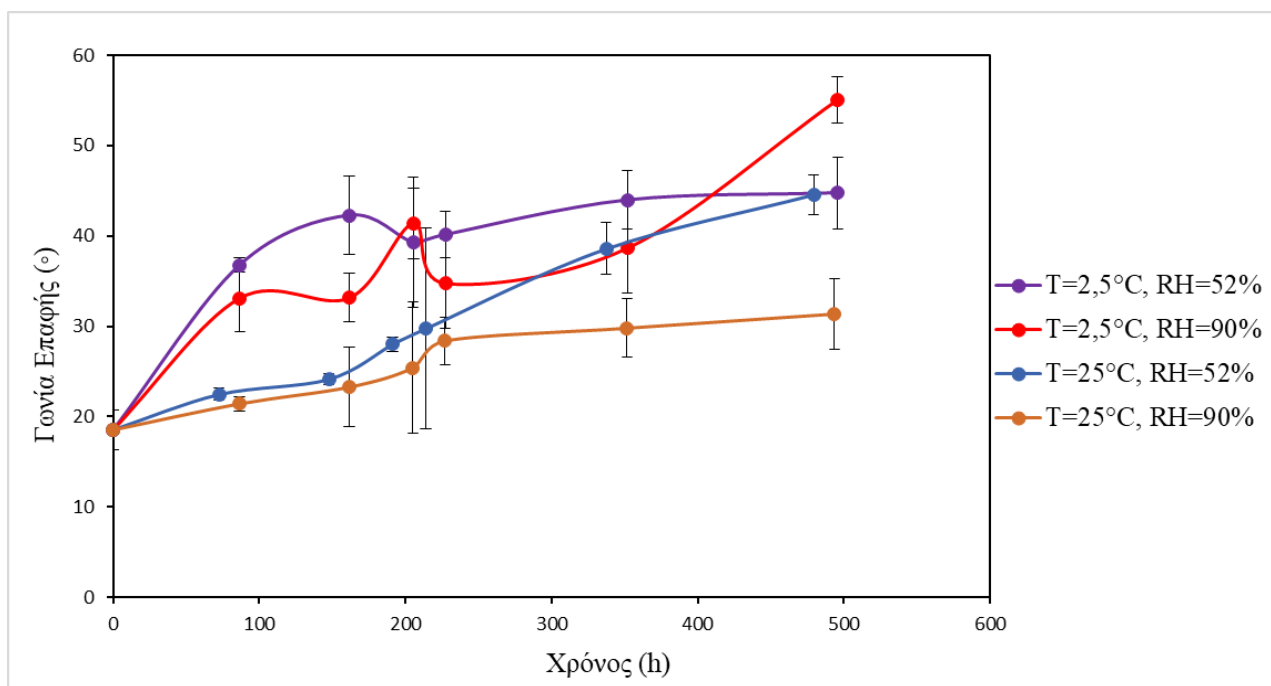


Σχήμα 43. Γωνίες επαφής εμπορικών μεμβρανών ζελατίνης. (Α) Γωνία επαφής πριν την επεξεργασία. (Β) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP αργού. (Γ) Γωνία επαφής μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.

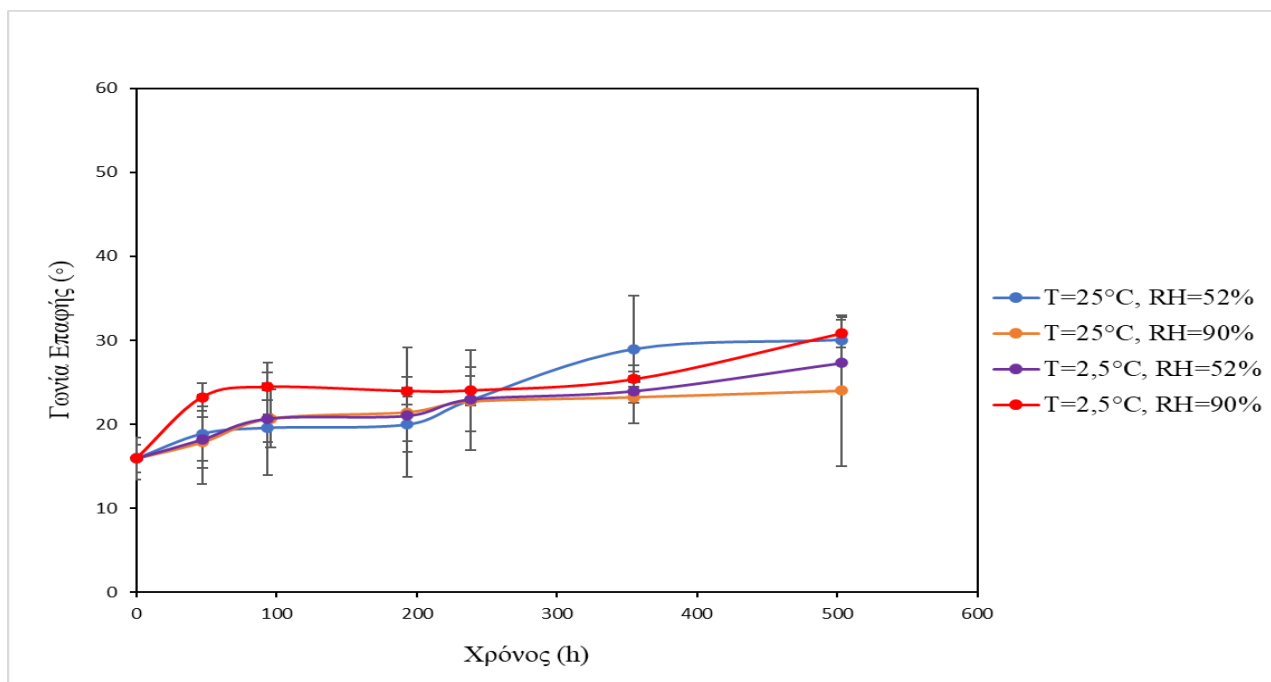
3.2. Γήρανση μεμβρανών LDPE/LLDPE

Όσον αφορά την γήρανση των μεμβρανών LDPE/LLDPE, τον χρόνο δηλαδή που απαιτείται για την επαναφορά των τιμών της γωνίας επαφής στις αρχικές τιμές της μετά την επεξεργασία, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 41 και 42 παρακάτω. Η μελέτη γήρανσης έγινε σε δείγματα LDPE/LLDPE μετά την επεξεργασία για 10 min και για τα δύο είδη ψυχρού πλάσματος. Στο σχήμα 41 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για την επεξεργασία με CAPP

αργού. Οι μεμβράνες που βρίσκονται σε θερμοκρασία 2,5°C μετά την επεξεργασία έχουν απότομη αύξηση της γωνίας επαφής τις πρώτες 72 ώρες μετά την επεξεργασία ενώ τα δείγματα που βρίσκονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έχουν μικρή αύξηση τις πρώτες ώρες. Και οι δύο μεμβράνες που βρίσκονταν σε περιβάλλον με υγρασία 52% στην τελευταία μέτρηση, 20 μέρες αργότερα, είχαν την ίδια τιμή γωνίας επαφής. Πιο συγκεκριμένα, η γωνία επαφής και των δυο βρίσκεται περίπου στις 44°. Γρηγορότερη επιστροφή προς την αρχική γωνία επαφής φαίνεται να έχουν οι μεμβράνες που έχουν αποθηκευτεί σε θερμοκρασία 2,5°C και σχετική υγρασία 90%, ενώ μικρότερη αλλαγή στη γωνία επαφής παρουσιάζουν οι μεμβράνες που έχουν αποθηκευτεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχετική υγρασία 90%. Παρατηρούμε συνεπώς, πως η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα δείγματα, καθώς μετά από 20 μέρες αποθηκευμένα στις ίδιες συνθήκες υγρασίας αλλά με διαφορετικές θερμοκρασίες έχουν μεγάλη διαφορά στην τιμή της γωνίας επαφής. Κανένα από τα δείγματα δε φαίνεται να επιστρέφει στην αρχική τιμή της γωνίας επαφής, παρόλα αυτά όλες οι τιμές αυξάνονται.



Σχήμα 44. Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με CAPP αργού για 10 min μεμβρανών LDPE/LLDPE.



Σχήμα 45. Επίδραση περιβάλλοντος αποθήκευσης στη γωνία επαφής επεξεργασμένων με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα για 10 min μεμβρανών LDPE/LLDPE.

Στο διάγραμμα απεικονίζονται τα αποτελέσματα για μεμβράνες LDPE/LLDPE μετά την επεξεργασία με CAPP ατμοσφαιρικού αέρα. Ενδιαφέρον, παρουσιάζει ότι τα δείγματα που βρίσκονταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υγρασία 90% με τα δείγματα σε θερμοκρασία 2,5°C και υγρασία 52% έχουν την ίδια αύξηση γωνιών επαφής. Παρατηρείται ότι μετά από 20 ημέρες, την μεγαλύτερη γωνία επαφής απέκτησε η μεμβράνη σε περιβάλλον με 90% υγρασία και 2,5°C. Ουσιαστικά από την αρχική τιμή των $15,92^{\circ} \pm 2,49^{\circ}$ η γωνία επαφής μετά από 20 ημέρες έφτασε την τιμή των $30,81^{\circ} \pm 1,66^{\circ}$. Ωστόσο, κανένα από τα δείγματα δεν έχει επιστρέψει στην αρχική κατάσταση, δηλαδή πριν την επεξεργασία με γωνία επαφής $68,133^{\circ} \pm 3,17^{\circ}$.

Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ψυχρό πλάσμα αργού τείνουν να έχουν γρηγορότερη άνοδο και επιστροφή προς την αρχική τιμή, ωστόσο κανένα απ' όλα τα δείγματα μετά το πέρας των ημερών δεν απέκτησε ιδιότητες επιφάνειας ίδιες με εκείνες των ανεπεξέργαστων μεμβρανών.

Οι Pascual et. al. (2008) μελέτησαν την επίδραση του ψυχρού πλάσματος εκκένωσης κορώνας σε μεμβράνες LDPE σε διαφορετικές συνθήκες. Οι μεμβράνες πριν την επεξεργασία είχαν γωνία επαφής περίπου $93,5^{\circ}$ και κατευθείαν μετά την επεξεργασία $51,4^{\circ}$. Διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα από 21 μέρες η γωνία επαφής είχε φτάσει σε $64,8^{\circ}$, μια αύξηση της τάξης του 26% περίπου. Στην πρώτη εβδομάδα παρατηρείται η μεγαλύτερη αύξηση της γωνίας

επαφής, ιδιαίτερα την τέταρτη ημέρα. Το ίδιο έκαναν και σε ελεγχόμενες συνθήκες με υγρασία 50% και θερμοκρασία 23°C η γωνία επαφής δεν επέστρεψε στην αρχική της μορφή έφτασε ως τις 68,6° μετά από 21 ημέρες. Στις μεμβράνες LDPE/LLDPE που ερευνήθηκαν παρατηρήθηκε επίσης μεγάλη αύξηση της τιμής της γωνίας επαφής κατά τις πρώτες ημέρες στις περισσότερες περιπτώσεις. Μεγάλη αύξηση στη γωνία επαφής υπήρξε όμως και μεταξύ της προτελευταίας και τελευταίας μέτρησης. Πιο συγκεκριμένα, σε συμφωνία με την μελέτη των Pascual et. al (2008) έρχεται το γεγονός της μη επιστροφής στην αρχική κατάσταση της μεμβράνης μετά το πέρας των μετρήσεων (Pascual et al., 2008).

4. Συμπεράσματα – Μελλοντική έρευνα

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η κατασκευή εδώδιμων μεμβρανών και μεμβρανών βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών και στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του ψυχρού πλάσματος σε αυτές αλλά και σε μεμβράνες εμπορίου. Τα κύρια συμπεράσματα που εξήχθησαν από την παρούσα μελέτη είναι τα εξής:

- Στις βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκε γλυκερόλη ως πλαστικοποιητής παρατηρήθηκε καλύτερη συνεκτικότητα.
- Το CAPP με αέριο τροφοδοσίας αργό έδωσε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τη μείωση της γωνίας επαφής συγκριτικά με το CAPP ατμοσφαιρικού αέρα.
- Στις εδώδιμες μεμβράνες με βάση την πρωτεΐνη (ζελατίνη και κολλαγόνο) παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της γωνίας επαφής με την χρήση ψυχρού πλάσματος ατμοσφαιρικής πίεσης με αέριο τροφοδοσίας Αργό.
- Τέλος, όσον αφορά τη γήρανση μεμβρανών LDPE/LLDPE κανένα από τα δείγματα δεν επέστρεψε στην αρχική κατάσταση 20 ημέρες μετά την επεξεργασία. Παρατηρείται μια ταχεία αύξηση κυρίως κατά τις πρώτες μετρήσεις και στη συνέχεια αυξάνεται σταθερά.

Η επεξεργασία μεμβρανών με ψυχρό πλάσμα ατμοσφαιρικής πίεσης για την μεταβολή ορισμένων επιφανειακών ιδιοτήτων τους έχει μελετηθεί από πλήθος ερευνητών ανά τα χρόνια. Στην έρευνα αυτή μελετάται η επίδραση του ψυχρού πλάσματος στη γωνία επαφής πληθώρας μεμβρανών, εδώδιμων και μη, με δύο διαφορετικές συσκευές ψυχρού πλάσματος. Ωστόσο, η αξιολόγηση των μεμβρανών δεν πραγματοποιήθηκε σε πραγματικά περιβάλλοντα τροφίμων παρά σε εργαστηριακή κλίμακα, οπότε μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να περιλαμβάνουν την αξιολόγηση σε αυτές τις συνθήκες όλων των μεμβρανών προκειμένου να προσδιοριστεί η αλληλεπίδραση τους με τα συστατικά των τροφίμων. Η ασφαλής χρήση της τεχνολογίας του ψυχρού πλάσματος είναι πολύ σημαντική λόγω της άμεσης επίδρασής που έχει στα τρόφιμα και τους καταναλωτές. Περιορισμένες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην παραγωγή τοξικών ενώσεων οι οποίες παράγονται μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των αντιδραστικών ειδών που προέρχονται από την εφαρμογή του ψυχρού πλάσματος και των συστατικών των τροφίμων.

Επιπλέον, στην προκειμένη έρευνα μελετήθηκε η επίδραση του πλάσματος μετά από 10 min επεξεργασίας σε όλες τις μεμβράνες. Ενδιαφέρον, θα παρουσίαζε να μελετηθεί η επιρροή του πλάσματος σε διαφορετικούς χρόνους και υπό διαφορετικές συνθήκες (π.χ διαφορετική τάση, διαφορετικό αέριο τροφοδοσίας). Ακόμη, μπορεί να δοθεί έμφαση στις εδώδιμες μεμβράνες που παρουσιάζουν χαμηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο και να κατασκευαστούν σύνθετες μεμβράνες με καλύτερες μηχανικές αντοχές και εν συνεχεία να μελετηθεί η επίδραση του ψυχρού πλάσματος σε αυτές. Τέλος, περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να αφορά την γήρανση των μεμβρανών LDPE/LLDPE, προκειμένου να προσδιοριστεί επακριβώς το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να παρέλθει η επίδραση του πλάσματος και το υλικό να έρθει ξανά στην αρχική του μορφή.

5. Βιβλιογραφία

- Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, V. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, *149*(3), 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.076>
- Aguirre-Joya, J. A., De Leon-Zapata, M. A., Alvarez-Perez, O. B., Torres-León, C., Nieto-Oropeza, D. E., Ventura-Sobrevilla, J. M., Aguilar, M. A., Ruelas-Chacón, X., Rojas, R., Ramos-Aguiñaga, M. E., & Aguilar, C. N. (2018). Basic and Applied Concepts of Edible Packaging for Foods. In *Food Packaging and Preservation* (pp. 1–61). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811516-9.00001-4>
- Ahmadzadeh, S., & Khaneghah, A. M. (2020). Role of Green Polymers in Food Packaging. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials: Volume 1-5* (Vols. 1–5, pp. 305–319). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10576-4>
- Akishev, Y., Grushin, M., Dyatko, N., Kochetov, I., Napartovich, A., Trushkin, N., Minh Duc, T., & Descours, S. (2008). Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP- and PET-films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *41*(23). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/23/235203>
- Amjadi, S., Emaminia, S., Nazari, M., Davudian, S. H., Roufegarinejad, L., & Hamishehkar, H. (2019). Application of Reinforced ZnO Nanoparticle-Incorporated Gelatin Bionanocomposite Film with Chitosan Nanofiber for Packaging of Chicken Fillet and Cheese as Food Models. *Food and Bioprocess Technology*, *12*(7), 1205–1219. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02286-y>
- Antunes, A., Popelka, A., Luyt, A. S., Mahmoud, A., Aljarod, O. Y., Hassan, M., & Kasak, P. (2022). Impact of corona and radio-frequency plasma treatment on the degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV). *Express Polymer Letters*, *16*(4), 388–409. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.29>
- Assis, R. Q., Pagno, C. H., Costa, T. M. H., Flôres, S. H., & Rios, A. de O. (2018). Synthesis of biodegradable films based on cassava starch containing free and nanoencapsulated β -carotene. *Packaging Technology and Science*, *31*(3), 157–166. <https://doi.org/10.1002/pts.2364>
- Ataefard, M., Moradian, S., Mirabedini, M., Ebrahimi, M., & Asiaban, S. (2009). Investigating the effect of power/time in the wettability of Ar and O₂ gas plasma-treated low-density polyethylene. *Progress in Organic Coatings*, *64*(4), 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.011>
- Azad, M. O. K., Kang, W. S., Lim, J. D., & Park, C. H. (2020). Bio-fortification of Angelica gigas nakai nano-powder using bio-polymer by hot melt extrusion to enhance the bioaccessibility and functionality of nutraceutical compounds. *Pharmaceuticals*, *13*(1). <https://doi.org/10.3390/ph13010003>
- Bahrami, R., Zibaei, R., Hashami, Z., Hasanvand, S., Garavand, F., Rouhi, M., Jafari, S. M., & Mohammadi, R. (2022). Modification and improvement of biodegradable packaging films by cold plasma; a critical review. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 62, Issue 7, pp. 1936–1950). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1848790>
- Bampidis, V., Azimonti, G., Bastos, M. de L., Christensen, H., Dusemund, B., Kos Durjava, M., Kouba, M., López-Alonso, M., López Puente, S., Marcon, F., Mayo, B., Pechová, A., Petkova, M., Ramos, F., Sanz, Y., Villa, R. E., Woutersen, R., Bories, G., Gropp, J., ... Aquilina, G. (2020). Safety and efficacy of methyl cellulose for all animal species. *EFSA Journal*, *18*(7). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6212>

- Barbosa, C. H., Andrade, M. A., Vilarinho, F., Fernando, A. L., & Silva, A. S. (2021). Active Edible Packaging. *Encyclopedia*, 1(2), 360–370. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia1020030>
- Benbettaieb, N., Debeaufort, F., & Karbowski, T. (2019). Bioactive edible films for food applications: mechanisms of antimicrobial and antioxidant activity. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 59, Issue 21, pp. 3431–3455). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1494132>
- Brenner, I. B., Watson, A. E., Steele, T. W., Jones, E. A., & Goncalves, M. (1981). Application of an argon-nitrogen inductively-coupled radiofrequency plasma (ICP) to the analysis of geological and related materials for their rare earth contents. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 36(8), 785-797.
- Bucci, D. Z., Tavares, L. B. B., & Sell, I. (2005). PHB packaging for the storage of food products. *Polymer Testing*, 24(5), 564–571. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.02.008>
- Burdock, G. A. (2007). Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. In *Food and Chemical Toxicology* (Vol. 45, Issue 12, pp. 2341–2351). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2007.07.011>
- Carrino, L., Polini, W., & Sorrentino, L. (2004a). Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma. *Journal of Materials Processing Technology*, 153–154(1–3), 519–525. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.134>
- Carrino, L., Polini, W., & Sorrentino, L. (2004b). Ageing time of wettability on polypropylene surfaces processed by cold plasma. *Journal of Materials Processing Technology*, 153–154(1–3), 519–525. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.04.134>
- Chen, G., Yu, W., Ke, L., & Pan, D. (2018). Cloning and analyzing a squalene synthase gene in *Pseudostellaria heterophylla*. *Gene Reports*, 12, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.genrep.2018.06.001>
- Chizoba Ekezie, F. G., Sun, D. W., & Cheng, J. H. (2017a). A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 69, pp. 46–58). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.007>
- Chizoba Ekezie, F. G., Sun, D. W., & Cheng, J. H. (2017b). A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 69, pp. 46–58). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.007>
- Coppola, D., Oliviero, M., Vitale, G. A., Lauritano, C., D’Ambra, I., Iannace, S., & de Pascale, D. (2020). Marine collagen from alternative and sustainable sources: Extraction, processing and applications. In *Marine Drugs* (Vol. 18, Issue 4). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/md18040214>
- Debeaufort, F., & Voilley, A. (1997). *Methylcellulose-Based Edible Films and Coatings: 2. Mechanical and Thermal Properties as a Function of Plasticizer Content*.
- Deshmukh, A., Talwar, G., & Singla, M. (2022). Cold plasma technology – An overview of basics and Principle. *Environment Conservation Journal*, 23(3), 87–101. <https://doi.org/10.36953/ecj.8722147>
- Dhumal, C. V., & Sarkar, P. (2018). Composite edible films and coatings from food-grade biopolymers. In *Journal of Food Science and Technology* (Vol. 55, Issue 11, pp. 4369–4383). Springer. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3402-9>
- Dimitrakellis, P., & Gogolides, E. (2018). Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication. *Microelectronic Engineering*, 194, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.03.017>

- Domonkos, M., Tichá, P., Trejbal, J., & Demo, P. (2021). Applications of cold atmospheric pressure plasma technology in medicine, agriculture and food industry. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 11, Issue 11). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app11114809>
- Elashry, S., ELsaeed, H., & El-Siragy, N. M. (2022). Microwave plasma discharge-assisted surface modification of PVA films: coatings and food packaging. *European Physical Journal Plus*, 137(11). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-03443-7>
- Espitia, P. J. P., Avena-Bustillos, R. J., Du, W. X., Teófilo, R. F., Soares, N. F. F., & McHugh, T. H. (2014). Optimal antimicrobial formulation and physical-mechanical properties of edible films based on açai and pectin for food preservation. *Food Packaging and Shelf Life*, 2(1), 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.06.002>
- Fakhouri, F. M., Martelli, S. M., Caon, T., Velasco, J. I., & Mei, L. H. I. (2015). Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. *Postharvest Biology and Technology*, 109, 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.05.015>
- Fei Liu, X., Lin Guan, Y., Zhi Yang, D., & Yao, K. DE. (2000). *Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan*.
- Garcia, D., Fenollar, O., Lopez, R., Sanchis, R., & Balart, R. (2008). Durability of the wettability properties of a polypropylene film with a low-pressure CH₄-O₂ plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(2), 1201–1207. <https://doi.org/10.1002/app.28563>
- Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). In *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 9, Issue 2).
- Giancone, T., Torrieri, E., Pierro, P. Di, Cavella, S., Giosafatto, C. V. L., & Masi, P. (2011). Effect of Surface Density on the Engineering Properties of High Methoxyl Pectin-Based Edible Films. *Food and Bioprocess Technology*, 4(7), 1228–1236. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0208-9>
- Guillard, V., Gaucel, S., Fornaciari, C., Angellier-Coussy, H., Buche, P., & Gontard, N. (2018). The Next Generation of Sustainable Food Packaging to Preserve Our Environment in a Circular Economy Context. In *Frontiers in Nutrition* (Vol. 5). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fnut.2018.00121>
- Ha, T. T., & Padua, G. W. (2001). Effect of extrusion processing on properties of zein–fatty acids sheets. *Transactions of the ASAE*, 44(5), 1223
- Halim, A. L. A., Kamari, A., & Phillip, E. (2018). Chitosan, gelatin and methylcellulose films incorporated with tannic acid for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 1119–1126. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.169>
- Hernandez-Izquierdo, V. M., & Krochta, J. M. (2008). Thermoplastic processing of proteins for film formation - A review. In *Journal of Food Science* (Vol. 73, Issue 2). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x>
- Hertwig, C., Reineke, K., Rauh, C., & Schlüter, O. (2017). Factors involved in Bacillus spore's resistance to cold atmospheric pressure plasma. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 43, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.07.031>
- Hidayati, S., Zulferiyenni, Maulidia, U., Satyajaya, W., & Hadi, S. (2021). Effect of glycerol concentration and carboxy methyl cellulose on biodegradable film characteristics of seaweed waste. *Heliyon*, 7(8). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07799>
- Honarvar, Z., Farhoodi, M., Khani, M. R., Mohammadi, A., Shokri, B., Ferdowsi, R., & Shojaee-Aliabadi, S. (2017a). Application of cold plasma to develop carboxymethyl cellulose-coated

- polypropylene films containing essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 176, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.054>
- Honarvar, Z., Farhoodi, M., Khani, M. R., Mohammadi, A., Shokri, B., Ferdowsi, R., & Shojaee-Aliabadi, S. (2017b). Application of cold plasma to develop carboxymethyl cellulose-coated polypropylene films containing essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 176, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.054>
- Horvath, J. S. (1994). Expanded Polystyrene (EPS) Geof foam: An Introduction to Material Behavior. In *Geotextiles and Geomembranes* (Vol. 13).
- Hu, D., Wang, H., & Wang, L. (2016). Physical properties and antibacterial activity of quaternized chitosan/carboxymethyl cellulose blend films. *LWT*, 65, 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.08.033>
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018a). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018b). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
- Izdebska-Podsiadły, J., & Dörsam, E. (2017). Effects of argon low temperature plasma on PLA film surface and aging behaviors. *Vacuum*, 145, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.09.001>
- Jost, V., Kobsik, K., Schmid, M., & Noller, K. (2014). Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films. *Carbohydrate Polymers*, 110, 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.096>
- Kalpna, S., Priyadarshini, S. R., Maria Leena, M., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2019). Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 93, pp. 145–157). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008>
- Kamal, I. (n.d.). *An archive of organic and inorganic chemical sciences Edible Films and Coatings: Classification, Preparation, Functionality and Applications-A Review*. <https://doi.org/10.32474/AOICS.2019.04.000184>
- Kavas, G., Kavas, N., & Saygili, D. (2015). The Effects of Thyme and Clove Essential Oil Fortified Edible Films on the Physical, Chemical and Microbiological Characteristics of Kashar Cheese. *Journal of Food Quality*, 38(6), 405–412. <https://doi.org/10.1111/jfq.12157>
- Kerry, J. P., O’Grady, M. N., & Hogan, S. A. (2006). Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Science*, 74(1), 113–130. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.04.024>
- Khan, M. K. I., Nazir, A., & Maan, A. A. (2017). Electrospraying: a Novel Technique for Efficient Coating of Foods. In *Food Engineering Reviews* (Vol. 9, Issue 2, pp. 112–119). Springer New York LLC. <https://doi.org/10.1007/s12393-016-9150-6>
- Kirwan, M. J., McDowell, Derek., & Coles, R. (2003a). *Food packaging technology*. Blackwell.
- Kirwan, M. J., McDowell, Derek., & Coles, R. (2003b). *Food packaging technology*. Blackwell.
- Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. In *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (Vol. 23, Issue 1, pp. 1–46). <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>

- Kou, S. (Gabriel), Peters, L. M., & Mucalo, M. R. (2021). Chitosan: A review of sources and preparation methods. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 169, pp. 85–94). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.005>
- Laroque, D. A., Seó, S. T., Valencia, G. A., Laurindo, J. B., & Carciofi, B. A. M. (2022). Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application. In *Journal of Food Engineering* (Vol. 312). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110748>
- Lau, Y. T., Chin, O. H., Lee, H. C., Chiu, W. S., & Woo, H. J. (2022). Plasma surface treatment of polystyrene in a low power low frequency argon glow discharge. *Applied Surface Science*, 578. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151963>
- Ledari, S. A., Milani, J. M., & Lanbar, F. S. (2020). Improving gelatin-based emulsion films with cold plasma using different gases. *Food Science and Nutrition*, 8(12), 6487–6496. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1939>
- Lee, S. Y., In, J., Chung, M. S., & Min, S. C. (2021). Microbial decontamination of particulate food using a pilot-scale atmospheric plasma jet treatment system. *Journal of Food Engineering*, 294. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110436>
- Lu, Y., Luo, Q., Chu, Y., Tao, N., Deng, S., Wang, L., & Li, L. (2022). Application of Gelatin in Food Packaging: A Review. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/polym14030436>
- Makhloufi, N., Chougui, N., Rezgui, F., Benramdane, E., Freire, C. S. R., Vilela, C., & Silvestre, A. J. D. (2021). Bio-based sustainable films from the Algerian *Opuntia ficus-indica* cladodes powder: Effect of plasticizer content. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(20). <https://doi.org/10.1002/app.50450>
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. In *Journal of Food Science* (Vol. 72, Issue 3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- Mihalca, V., Kerezsi, A. D., Weber, A., Gruber-traub, C., Schmucker, J., Vodnar, D. C., Dulf, F. V., Socaci, S. A., Fărcaș, A., Mureșan, C. I., Suharoschi, R., & Pop, O. L. (2021). Protein-based films and coatings for food industry applications. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 5, pp. 1–24). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym13050769>
- Misra, N. N., Pankaj, S. K., Segat, A., & Ishikawa, K. (2016). Cold plasma interactions with enzymes in foods and model systems. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 55, pp. 39–47). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.07.001>
- Mohamed, S. A. A., El-Sakhawy, M., & El-Sakhawy, M. A. M. (2020). Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. In *Carbohydrate Polymers* (Vol. 238). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116178>
- Montie, T. C., Kelly-Wintenberg, K., & Roth, J. R. (2000). An Overview of Research Using the One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) for Sterilization of Surfaces and Materials. In *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* (Vol. 28, Issue 1).
- Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., & Payen, E. (2007). Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*, 201(18), 7847–7854. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.018>
- Muhammad, A. I., Liao, X., Cullen, P. J., Liu, D., Xiang, Q., Wang, J., Chen, S., Ye, X., & Ding, T. (2018). Effects of Nonthermal Plasma Technology on Functional Food Components. In

- Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (Vol. 17, Issue 5, pp. 1379–1394). Blackwell Publishing Inc. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12379>
- Nair, S. S., Trafialek, J., & Kolanowski, W. (2023). Edible Packaging: A Technological Update for the Sustainable Future of the Food Industry. In *Applied Sciences (Switzerland)* (Vol. 13, Issue 14). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/app13148234>
- Nakamatsu, J., Delgado-Aparicio, L. F., Da Silva, R., & Soberon, F. (1999). Ageing of plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, *13*(7), 753–761. <https://doi.org/10.1163/156856199X00983>
- Nasatto, P. L., Pignon, F., Silveira, J. L. M., Duarte, M. E. R., Nosedá, M. D., & Rinaudo, M. (2015). Methylcellulose, a cellulose derivative with original physical properties and extended applications. In *Polymers* (Vol. 7, Issue 5, pp. 777–803). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym7050777>
- Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., & Beas, I. N. (2020). Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acid based materials. In *Materials* (Vol. 13, Issue 21, pp. 1–24). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma13214994>
- Neto, J. F. de M., Souza, I. A. de, Feitor, M. C., Targino, T. G., Diniz, G. F., Libório, M. S., Sousa, R. R. M., & Costa, T. H. de C. (2020). Study of high-density polyethylene (HDPE) kinetics modification treated by dielectric barrier discharge (DBD) plasma. *Polymers*, *12*(10), 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym12102422>
- Ni, C., Lu, W., Yuan, X., Younis, H. G. R., & Ni, J. (2024). Ambient plasma treatment of pectin in aqueous solution to produce a polymer used in packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, *256*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128511>
- Nishime, T. M. C., Borges, A. C., Koga-Ito, C. Y., Machida, M., Hein, L. R. O., & Kostov, K. G. (2017). Non-thermal atmospheric pressure plasma jet applied to inactivation of different microorganisms. *Surface and Coatings Technology*, *312*, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.076>
- Nisticò, R. (2020). Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. In *Polymer Testing* (Vol. 90). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
- Nogueira, G. F., Fakhouri, F. M., & de Oliveira, R. A. (2019). Effect of incorporation of blackberry particles on the physicochemical properties of edible films of arrowroot starch. *Drying Technology*, *37*(4), 448–457. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1441153>
- Olivas, G. I. I., & Barbosa-Cánovas, G. (2009). Edible Films and Coatings for Fruits and Vegetables. In *Edible Films and Coatings for Food Applications* (pp. 211–244). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92824-1_7
- Othman, N. K., Salleh, E. M., Dasuki, Z., & Lazim, A. M. (2018). Dimethyl sulfoxide-treated starch of *dioscorea hispida* as a green corrosion inhibitor for low carbon steel in sodium chloride medium. *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*, 181–199
- Ounkaew, A., Kasemsiri, P., Kamwilaisak, K., Saengprachatanarug, K., Mongkolthananaruk, W., Souvanh, M., Pongsa, U., & Chindaprasirt, P. (2018). Polyvinyl Alcohol (PVA)/Starch Bioactive Packaging Film Enriched with Antioxidants from Spent Coffee Ground and Citric Acid. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*(9), 3762–3772. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1254-z>
- Pan, Y., Cheng, J. H., & Sun, D. W. (2019). Cold Plasma-Mediated Treatments for Shelf Life Extension of Fresh Produce: A Review of Recent Research Developments. In *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (Vol. 18, Issue 5, pp. 1312–1326). Blackwell Publishing Inc. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12474>

- Paneru, R., Ki, S. H., Lamichhane, P., Nguyen, L. N., Adhikari, B. C., Jeong, I. J., Mumtaz, S., Choi, J., Kwon, J. S., & Choi, E. H. (2020). Enhancement of antibacterial and wettability performances of polyvinyl alcohol/chitosan film using non-thermal atmospheric pressure plasma. *Applied Surface Science*, 532. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147339>
- Pankaj, S. K., Bueno-Ferrer, C., Misra, N. N., O'Neill, L., Tiwari, B. K., Bourke, P., & Cullen, P. J. (2015). Characterization of dielectric barrier discharge atmospheric air cold plasma treated gelatin films. *Food Packaging and Shelf Life*, 6, 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.09.002>
- Parreidt, T. S., Müller, K., & Schmid, M. (2018). Alginate-based edible films and coatings for food packaging applications. In *Foods* (Vol. 7, Issue 10). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute. <https://doi.org/10.3390/foods7100170>
- Pascual, M., Balart, R., Sánchez, L., Fenollar, O., & Calvo, O. (2008). Study of the aging process of corona discharge plasma effects on low density polyethylene film surface. *Journal of Materials Science*, 43(14), 4901–4909. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2712-0>
- Peethan, A., Unnikrishnan, V. K., Chidangil, S., & George, S. D. (2020). Laser-Assisted Tailoring of Surface Wettability - Fundamentals and Applications. In *Progress in Adhesion and Adhesives* (pp. 331–365). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119749882.ch11>
- Piergiovanni, L., & Limbo, S. (2016a). *Plastic Packaging Materials* (pp. 33–49). https://doi.org/10.1007/978-3-319-24732-8_5
- Piergiovanni, L., & Limbo, S. (2016b). *Plastic Packaging Materials* (pp. 33–49). https://doi.org/10.1007/978-3-319-24732-8_5
- Pooja Saklani, P. S., nath, S., Kishor Das, S., & Singh, S. M. (2019). A Review of Edible Packaging for Foods. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 8(07), 2885–2895. <https://doi.org/10.20546/ijemas.2019.807.359>
- Qazanfarzadeh, Z., & Kumaravel, V. (2023). Hydrophobisation approaches of protein-based bioplastics. *Trends in Food Science & Technology*
- Rafat, M., Griffith, M., Hakim, M., Muzakare, L., Li, F., Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2007). Plasma surface modification and characterization of collagen-based artificial cornea for enhanced epithelialization. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(3), 2056–2064. <https://doi.org/10.1002/app.25305>
- Rahman, M. S., Hasan, M. S., Nitai, A. S., Nam, S., Karmakar, A. K., Ahsan, M. S., Shiddiky, M. J. A., & Ahmed, M. B. (2021). Recent developments of carboxymethyl cellulose. In *Polymers* (Vol. 13, Issue 8). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/polym13081345>
- Ramos, M., Valdés, A., Beltrán, A., & Garrigós, M. (2016). Gelatin-Based Films and Coatings for Food Packaging Applications. *Coatings*, 6(4), 41. <https://doi.org/10.3390/coatings6040041>
- Reuter, S., Von Woedtke, T., & Weltmann, K. D. (2018a). The kINPen - A review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. In *Journal of Physics D: Applied Physics* (Vol. 51, Issue 23). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab3ad>
- Reuter, S., Von Woedtke, T., & Weltmann, K. D. (2018b). The kINPen - A review on physics and chemistry of the atmospheric pressure plasma jet and its applications. In *Journal of Physics D: Applied Physics* (Vol. 51, Issue 23). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab3ad>
- Roya, A. Q., & Elham, M. (n.d.). *Intelligent food packaging: Concepts and innovations*.

- Sanchis, M. R., Blanes, V., Blanes, M., Garcia, D., & Balart, R. (2006). Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment. *European Polymer Journal*, 42(7), 1558–1568. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.02.001>
- Sally, L., Behan, S., Aguiar de Carvalho, A. M., Sarangapani, C., Tiwari, B., Malone, R., Byrne, H. J., Curtin, J., & Cullen, P. J. (2021). Diagnostics of a large volume pin-to-plate atmospheric plasma source for the study of plasma species interactions with cancer cell cultures. *Plasma Processes and Polymers*, 18(6). <https://doi.org/10.1002/ppap.202000250>
- Schmitz, A., Kamiński, J., Maria Scalet, B., & Soria, A. (2011). Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry. *Energy Policy*, 39(1), 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.09.022>
- Šešlija, S., Nešić, A., Škorić, M. L., Krušić, M. K., Santagata, G., & Malinconico, M. (2018). Pectin/Carboxymethylcellulose Films as a Potential Food Packaging Material. *Macromolecular Symposia*, 378(1). <https://doi.org/10.1002/masy.201600163>
- Shah, U., Naqash, F., Gani, A., & Masoodi, F. A. (2016). Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(3), 568–580. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12197>
- Shahidi, F., & Hossain, A. (2022). Preservation of aquatic food using edible films and coatings containing essential oils: a review. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 62, Issue 1, pp. 66–105). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1812048>
- Shieh, Y.-T., & Liu, C.-M. (1999). *Silane Grafting Reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE*.
- Shorten, D. W. (1982). POLYOLEFINS FOR FOOD PACKAGING. In *Food Chemistry* (Vol. 8).
- Steenis, N. D., van Herpen, E., van der Lans, I. A., Ligthart, T. N., & van Trijp, H. C. M. (2017). Consumer response to packaging design: The role of packaging materials and graphics in sustainability perceptions and product evaluations. *Journal of Cleaner Production*, 162, 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.036>
- Strobel, J. M., Strobel, M., Lyons, C. S., Dunatov, C., & Perron, S. J. (1991). Aging of air-corona-treated polypropylene film. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 5(2), 119–130. <https://doi.org/10.1163/156856191X00080>
- Tajeddin, B., & Arabkhedri, M. (2020). Polymers and food packaging. In *Polymer Science and Innovative Applications: Materials, Techniques, and Future Developments* (pp. 525–543). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816808-0.00016-0>
- Tan, L. F., Elaine, E., Pui, L. P., Nyam, K. L., & Yusof, Y. A. (2021). DEVELOPMENT OF CHITOSAN EDIBLE FILM INCORPORATED WITH CHRYSANTHEMUM MORIFOLIUM ESSENTIAL OIL. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 20(1), 55–66. <https://doi.org/10.17306/J.AFS.2021.0771>
- Tapia, M. S., Rojas-Graü, M. A., Rodríguez, F. J., Ramírez, J., Carmona, A., & Martin-Belloso, O. (2007). Alginate- and gellan-based edible films for probiotic coatings on fresh-cut fruits. *Journal of Food Science*, 72(4). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00318.x>
- Teixeira-Costa, B. E., & Andrade, C. T. (2021). Chitosan as a valuable biomolecule from seafood industry waste in the design of green food packaging. In *Biomolecules* (Vol. 11, Issue 11). MDPI. <https://doi.org/10.3390/biom11111599>
- Temple, N. J. (2020). Front-of-package food labels: A narrative review. In *Appetite* (Vol. 144). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.appet.2019.104485>

- Tongdeesoontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., Sriburi, P., & Rachtanapun, P. (2011). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*, 5(1). <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-6>
- Trajkowska Petkoska, A., Daniloski, D., D’Cunha, N. M., Naumovski, N., & Broach, A. T. (2021). Edible packaging: Sustainable solutions and novel trends in food packaging. In *Food Research International* (Vol. 140). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109981>
- Tsironi, T. N., & Taoukis, P. S. (2018). Current Practice and Innovations in Fish Packaging. In *Journal of Aquatic Food Product Technology* (Vol. 27, Issue 10, pp. 1024–1047). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10498850.2018.1532479>
- US Environmental Protection Agency. “Reducing Wasted Food & Packaging: A Guide for Food Services and Restaurants.” EPA, 2014. Retrieved March 7, 2019, from https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/reducing_wasted_food_pkg_tool.pdf
- Vesel, A., & Mozetic, M. (2012). Surface modification and ageing of PMMA polymer by oxygen plasma treatment. *Vacuum*, 86(6), 634–637. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.07.005>
- Vos, A. P. (2008). *Preclinical studies on the immune-modulatory effects of dietary oligosaccharides*.
- Wai, S. N., How, Y. H., Saleena, L. A. K., Degraeve, P., Oulahal, N., & Pui, L. P. (2022). Chitosan–Sodium Caseinate Composite Edible Film Incorporated with Probiotic *Limosilactobacillus fermentum*: Physical Properties, Viability, and Antibacterial Properties. *Foods*, 11(22). <https://doi.org/10.3390/foods11223583>
- Walait, M., Mir, H. R., & Anees, K. (2023). Edible biofilms and coatings; its characterization and advanced industrial applications. *Natural Resources for Human Health*, 3(1), 28–37. <https://doi.org/10.53365/nrfhh/149622>
- Wang, Q., Chen, W., Zhu, W., McClements, D. J., Liu, X., & Liu, F. (2022). A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging. In *npj Science of Food* (Vol. 6, Issue 1). Nature Research. <https://doi.org/10.1038/s41538-022-00132-8>
- Yam, K. L. (2009). *THE WILEY ENCYCLOPEDIA OF PACKAGING TECHNOLOGY THIRD EDITION EDITED BY*.
- Zhao, Y., Li, B., Li, C., Xu, Y., Luo, Y., Liang, D., & Huang, C. (2021). Comprehensive review of polysaccharide-based materials in edible packaging: A sustainable approach. In *Foods* (Vol. 10, Issue 8). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/foods10081845>