

مروری بر آزمون‌های تعیین میزان نشاسته در پلیمرهای زیست پایه تولیدی بر پایه نشاسته

Study on starch content evaluation tests of the starch-based polymers; a review

فائزه رضایی بقا، محمدعلی توانایی

دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ص پ ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

چکیده

نشاسته یک ماده پر استفاده در تولید پلیمرهای سبز و زیست پایه است و ترکیب آن با پلیمرهای مصنوعی نظیر پلی اولفین‌ها، پلی لاکتیک اسید، پلی وینیل الکل باعث افزایش خواص مکانیکی آن می‌شود و در بسته‌بندی، صنعت نساجی، زمینه طبی و بهداشتی، رهایش دارو و ... کاربرد دارند و جایگزینی مناسب برای پلیمرهای مصنوعی هستند. یکی از آزمون‌های پایه که باید به شکل استاندارد انجام شود تا بتوان محصولات سبز تولیدی را براساس میزان نشاسته موجود در آن مورد طبقه بندی و راستی آزمایی قرار داد، آزمون اندازه‌گیری درصد نشاسته در محصولات زیست پایه تولید شده است. روش‌های شیمیایی و تحلیلی متفاوتی برای اندازه‌گیری میزان نشاسته در پلیمرهای زیست پایه توسط محققان ارائه شده از جمله روش فنل سولفوریک اسید، آنالیز گرماسنجی، آزمون رنگ سنجی، طیف سنجی مادون قرمز و استانداردهای ارائه شده مانند استاندارد ملی ایران به شماره ۱۴۰۰ که در این پژوهش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته و در نهایت نتایج برخی از این محققین در استفاده از این روش‌ها بر روی آمیخته‌های مختلف پلیمری و نشاسته گزارش شده است. به نظر می‌رسد از این روش‌های ذکر شده روش طیف سنجی مادون قرمز روشی آسانتر برای این ارزیابی است اما دقت کمتری دارد. آنالیز گرماسنجی روشی سریع برای انجام این تست است که خطای کمتری نسبت به روش FTIR دارد.

۱- مقدمه

عنوان یک پلیمر طبیعی باعث شده که در سال‌های اخیر استفاده از پلیمرهای زیست پایه مورد توجه قرار گیرد [۲،۳]. این پلیمر، از ارزان‌ترین و فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی است [۴،۵]، و به راحتی تحت تأثیر آنزیم‌های آمیلاز و گلیکوزیداز به واحدهای سازنده خود تبدیل می‌شود و در محیط‌های مختلف آبی و خاکی کاملاً زیست تخریب پذیر است و از تجزیه طبیعی آن، آب و کربن دی اکسید تولید می‌شود [۶،۷]. استحکام مکانیکی ضعیف، مقاومت کم این پلیمر در برابر آب و محیط‌های مرطوب، پایداری حرارتی کم از معایب این پلیمر است که برای بهبود این

استفاده از پلیمرهای مصنوعی با وجود گذشت زمان کمی از تولید آن‌ها، بدلیل تنوع زیاد و خواص قابل توجه آن‌ها، افزایش یافته است. بدلیل قوانین وضع شده در برخی از کشورها و افزایش دسترسی به مواد مناسب تمایل به گسترش استفاده از پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر ایجاد شده است. از این رو تولید و توسعه پلیمرهای زیست پایه و سازگار با محیط زیست، هدف محققان در این زمینه است [۱]. تجدیدپذیری منابع تولید نشاسته، دسترسی آسان، راحتی تولید، قیمت کم، غیر سمی بودن آن و تجزیه کامل آن به

کلمات کلیدی

نشاسته گرمانرم،
ارزیابی میزان نشاسته،
پلیمر زیست پایه

جدول ۱- مقایسه رفتار آمیلوز و آمیلوپکتین [۱۳].

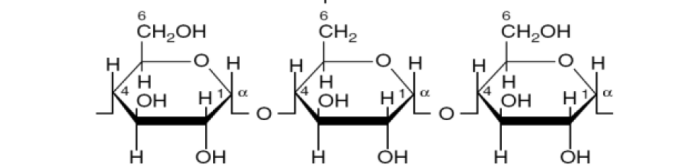
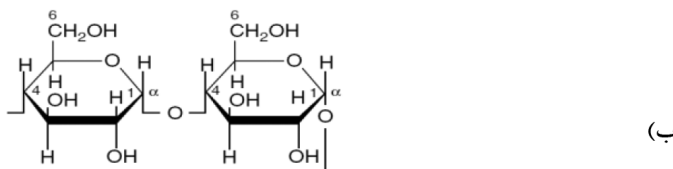
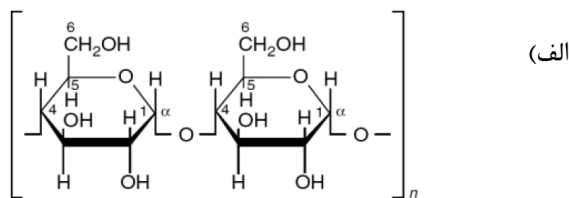
ویژگی	آمیلوز	آمیلوپکتین
ساختار مولکولی	خطی	شاخه دار
محلول‌های رقیق	ناپایدار	پایدار
زل‌ها	سخت - برگشت ناپذیر	نرم - برگشت پذیر
تشکیل کمپلکس	مناسب	نامناسب
رنگ کمپلکس با ید	آبی	قرمز- بنفش
درجه پلیمری شدن	۱۵۰۰-۶۰۰۰	۳×۱۰ ^۶ - ۳×۱۰ ^۵

تشکیل فیلم و کمپلکس از خود نشان می‌دهند. آمیلوپکتین مولکولی پر شاخه است و ترکیب اصلی نشاسته است. بدلیل داشتن شاخه‌های جانبی نمی‌تواند کمپلکس‌های پایدار ایجاد کند. بنابراین در مقایسه با آمیلوز مقدار کمی از ید را کمپلکس می‌کند. این عمل باعث تشکیل رنگ قرمز مایل به قهوه‌ای می‌شود. در جدول (۱)، بطور خلاصه، رفتار آمیلوز و آمیلوپکتین بصورت مقایسه‌ای آورده شده است [۱۳]. شکل (۱) نیز ساختمان شیمیایی آمیلوز و آمیلوپکتین را نشان می‌دهد.

کامپوزیت‌ها و مخلوط‌های متفاوتی از نشاسته تهیه شده است. نشاسته با پلیمرهایی مثل پلی پروپیلن، پلی اتیلن، پلی وینیل الکل، پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید و پلی هیدروکسی بوتیرات- هیدروکسی والرات ترکیبات زیست تخریب پذیر ایجاد می‌کند که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره شده است [۱۸].

مخلوط پلی وینیل الکل / نشاسته: پلی وینیل الکل یک پلیمر زیست تخریب پذیر است که سرعت زیست تخریب

خواص آن را با پلیمرهای مصنوعی مانند پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید و ... ترکیب می‌شود [۸-۱۰]. پلاستیک‌های زیست تخریب پذیر به عنوان موادی با ویژگی‌های مشابه پلاستیک‌های حاصل از مواد نفتی به کار می‌روند اما بعد از دفن به وسیله میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند و آب و کربن دی اکسید و توده زیستی تولید می‌کنند [۶، ۱۱]. در صنعت پلیمر نشاسته معمولاً با ترکیب سایر پلیمرها استفاده می‌شود. نشاسته ماده گرماسخت است و قبل از ذوب شدن در اثر حرارت تخریب می‌شود. اگر نشاسته با نرم‌کننده‌ای مثل گلیسیرول ترکیب شود، نشاسته گرمانرم (TPS) تولید می‌شود. به عبارت دیگر رسیدن به نقطه ذوب زیر دمای تخریب با اضافه کردن نرم‌کننده‌ها آسان می‌شود [۱۲]. ترکیب نشاسته گرمانرم با پلیمری دیگر منجر به تولید آلیاژ می‌شود ولی اگر نشاسته به صورت خام به پلیمری دیگر اضافه شود، نقش پرکننده و تقویت‌کننده را دارد [۱۳]. در تهیه مخلوط‌هایی بر پایه نشاسته، ناسازگاری نشاسته با پلیمر دوم یک معضل است که باعث خواص مکانیکی ضعیف مخلوط می‌شود. برای حل این معضل از سازگار کننده‌هایی مانند پلی وینیل الکل، اتیلن وینیل استات، پلی وینیل بوتیرات، پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید، پلی پروپیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید استفاده می‌شود. به عنوان مثال، در تحقیقی که توسط شیوچی و همکارش در سال ۲۰۰۴ پیرامون تهیه کامپوزیت پلی لاکتیک اسید/ نشاسته انجام شده افزودن ۱٪ مالئیک انیدرید و ۱۰٪ آغازگر، بیشترین استحکام کششی و ازدیاد طول را داده است. البته برای افزایش سازگاری می‌توان نشاسته را اصلاح شیمیایی کرد. افزودن گروه‌هایی نظیر کربوکسیلیک اسید، استری کردن، اپوکسی و لاکتون‌های حلقوی توسط پژوهشگران ارائه شده است [۱۴]. نشاسته ساختاری پیچیده دارد و از لحاظ ساختاری مشابه گلیکوژن است. واحد سازنده نشاسته گلوکز است و از اتصال واحدهای گلوکزی به صورت سر به دم ساخته می‌شود [۱۵]. بخش عمده نشاسته شامل آمیلوز و آمیلوپکتین است [۱۶]. علاوه بر این دو، اکثر نشاسته‌ها جزء دیگری دارند که در واقع مخلوطی از آمیلوز و آمیلوپکتین است که به آن مواد حد واسط گفته می‌شود. مقدار بسیار کمی از سایر ترکیبات مانند لیپیدها، ترکیبات فسفر، پروتئین‌ها و سایر مواد معدنی در نشاسته موجود است که در حین رشد دانه به صورت آلاینده در آن وارد می‌شود [۱۳]. مقدار آمیلوز و آمیلوپکتین در نشاسته‌های مختلف وابسته به منشأ آن است. اغلب نشاسته‌های تجاری حدود ۲۵٪ آن آمیلوز است. آمیلوز جزء خطی نشاسته است اما تعدادی زنجیر جانبی در ساختار آن وجود دارد [۱۷]. با وجود این، شاخه‌های جانبی مولکول‌های آمیلوز رفتاری مشابه پلیمرهای خطی مثل



شکل ۱- (الف) ساختمان شیمیایی آمیلوز (ب) ساختمان شیمیایی آمیلوپکتین [۱۳].

از متداول‌ترین پلیمرهای زیست پایه حاوی نشاسته است که اندازه‌گیری نشاسته در این مخلوط با روش‌های متنوعی توسط محققان اندازه‌گیری شده است. براساس نتایج محققان وارد کردن نشاسته به عنوان یک زیست پلیمر که به سرعت در محیط تخریب می‌شود، در پلیمرهای مصنوعی باعث افزایش سرعت تخریب و از هم پاشیدن ماتریس پلیمر می‌شود [۱۹].

۲- تجربیات

۲-۱- روش‌های ارزیابی میزان نشاسته در مخلوط‌های پلیمری
توسعه و گسترش روز افزون پلیمرهای زیست پایه بر پایه نشاسته این ضرورت را ایجاد می‌کند تا در این مقاله روش‌های ارزیابی نشاسته در پلیمرهای زیست پایه بررسی شود تا در گام‌های بعدی بتوان در مراکز معتبری آزمون ارزیابی نشاسته را بر پا کرد. در این پژوهش تلاش شده است که آزمون‌ها و روش‌های ارزیابی نشاسته در این مخلوط‌ها بررسی شود. از پرکاربردترین روش‌های شیمیایی و تحلیلی برای ارزیابی میزان نشاسته می‌توان به روش‌های طیف سنجی مادون قرمز، رنگ سنجی، آنالیز گرماسنجی، آنالیز شیمیایی، پلاریمتری، ساکاریمتری، روش استاندارد ملی ایران به شماره ۱۴۰۰۰ اشاره کرد، که البته از بعضی از این روش‌ها در تعیین نشاسته در مخلوط‌های پلیمری استفاده شده و برخی از این روش‌ها محدود به صنایع غذایی هستند [۲۷-۲۹].

۲-۱-۱- اندازه‌گیری میزان نشاسته بر طبق استاندارد ملی ایران

این روش شامل حرارت دادن مقداری از نمونه با محلول اسید کلریدریک به منظور انحلال تمام مواد تشکیل دهنده و هیدرولیز کامل آن، خنک کردن، تنظیم pH، افزودن مواد رسوب‌دهنده، صاف کردن و تنظیم دوباره pH به میزان مناسب، اندازه‌گیری گلوکز تشکیل شده با استفاده از محلول‌های فهلینگ است. در این روش از مواد و تجهیزات مطابق جدول ۲ استفاده می‌شود [۳۰].

محلول‌های هگزا سیانو فرات و استات روی، به عنوان محلول رسوب دهنده استفاده می‌شود و از اتانول و فنل فتالین و آبی متیلن به عنوان شناساگر استفاده می‌شود. محلول‌های فهلینگ A و B از شناساگرهای شیمیایی اند که برای تشخیص گروه‌های فعال کربوهیدرات‌های محلول در آب و گروه‌های کتونی استفاده می‌شود. برای تهیه محلول فهلینگ A، ۳۵ گرم نمک سولفات مس ۷ آبه را داخل بالن به حجم ۵۰۰ میلی لیتر ریخته و با آب مقطر آن را به حجم

پذیری آن به درجه هیدرولیز و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد و به راحتی به شکل فیلم در می‌آید و مقاومت حرارتی بالایی دارد. وجود این پلیمر در ترکیب PVA/نشاسته، باعث افزایش مقاومت مکانیکی، مقاومت در برابر آب و شرایط جوی می‌شود و همچنین حضور نشاسته باعث افزایش سرعت تخریب ماتریس پلیمر می‌گردد. برای بهبود سازگاری این دو جزء از پلاستی‌سایزهای مناسب مثل آب و گلیسیرول استفاده می‌شود. این ترکیبات در بسته بندی، زمینه طبی و بهداشتی کاربرد دارند [۱۹-۲۱].

مخلوط پلی لاکتیک اسید/نشاسته: PLA در پزشکی و بسته بندی به دلیل خواص آبریز و زیست تخریب پذیری کاربرد زیادی دارند. گریدهای رایج PLA کوپلیمرهای پلی (L-لاکتیک اسید) و پلی (D و L-لاکتیک اسید) است [۲۲]. یکی از معایب این پلیمر انعطاف پذیری کم آن است که برای بهبود آن با پلاستی‌سایزهای زیادی مانند پلی‌اتیلن گلایکول، گلیسیرول، مونو استرهای گلوکز و استرهای سترات ترکیب می‌شود. نشاسته گرما نرم بدلیل خواص آن، قیمت ارزان و زیست تخریب پذیری یک جز خوب برای پلی لاکتیک اسید است [۲۳، ۲۴]. خواص آبدوستی نشاسته و آبریزی PLA منجر به پیوند ضعیف بین آن‌ها می‌شود و برای ترکیب آن‌ها نیازمند افزایش برهمکنش بین دو جزء است. پلی (هیدروکسی استراتر) و MDI برخی از سازگارکننده‌های این ترکیب هستند. این آمیخته در بسته‌بندی مواد غذایی، وسایل و ابزارآلات الکترونیکی، غشاء، صنعت خودروسازی و شیمی، صنعت نساجی و پزشکی کاربرد دارد [۱۹، ۲۵].

مخلوط پلی کاپرولاکتون/نشاسته: PCL نیز پلیمری خطی، نیمه کریستالی و یک پلی‌استر آلیفاتیک است، که از پلیمریزاسیون حلقه گشا کاپرولاکتون تولید می‌شود و پلیمری آبریز با نقطه ذوب کم (۶۰-۶۵°C) است [۱۹]. سرعت تخریب پذیری این پلیمر به وزن مولکولی و درجه کریستالی آن بستگی دارد. حضور نشاسته، سرعت زیست تخریب پذیری PCL را بدلیل افزایش واکنش‌های هیدرولیز افزایش می‌دهد [۲۶]. ترکیب PCL و نشاسته باعث جدا شدن دو فاز می‌شود، بنابراین برای سازگاری بیشتر و ایجاد یک فاز پیوسته افزودن سازگار کننده ضروریست.

افزودن نشاسته به این پلیمر باعث غلبه بر معایب نشاسته می‌شود و کم شدن کریستالینیت پلیمر منجر به تخریب آژیومی آن می‌شود. این مخلوط‌ها در سال‌های اخیر بسیار مورد مطالعه قرار گرفتند اما هزینه تولید بالای آن کاربرد این ترکیبات را محدود کرد [۱۹].

مخلوط پلی اتیلن/نشاسته: ترکیب نشاسته با پلی‌اتیلن‌ها، روشی اثرگذار در افزایش سرعت تخریب پذیری پلاستیک‌ها است. ترکیب نشاسته با پلی اتیلن با چگالی کم

جدول ۲- مواد و تجهیزات لازم برای آزمون اندازه‌گیری مقدار نشاسته [۳۰].

شماره	مواد	تجهیزات
۱	محلول اسید کلریدریک ۱۵ درصد حجمی	مبرد آبی
۲	محلول سدیم هیدروکسید اشباع	ظرف هیدرولیز
۳	محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال	اجاق برقی یا وسیله حرارتی
۴	هگزا سیانو فرات با سه مولکول آب	قیف شیشه‌ای
۵	استات روی با دو مولکول آب	بالن ژوزه
۶	اسید استیک گلاسیال	ارلن مایر
۷	محلول بافر	بورت شیشه‌ای مدرج
۸	نمک سولفات مس ۷ آبه	pH متر
۹	فنل فتالئین	کاغذ صافی
۱۰	اتانول ۹ درصد	
۱۱	آبی متیلن	
۱۲	سنگ جوش	
۱۳	پتاسیم هیدروکسید	
۱۴	تارتارات سدیم پتاسیم	
۱۵	آب مقطر	

را در بالن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده و ۵۰ میلی‌لیتر از محلول صاف شده به بورت ۵۰ میلی‌لیتری منتقل می‌شود. در یک ارلن مایر ۵ میلی‌لیتر محلول فلهینگ A، ۵ میلی‌لیتر محلول فلهینگ B و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول صاف شده و مقداری آب مقطر و چند قطره شناساگر آبی متیلن با چند عدد سنگ جوش اضافه کرده و سپس محتویات بالن روی شعله قرار داده تا به جوش آید. بلافاصله، قطره قطره از محلول صاف شده را به داخل محتویات داخل ارلن مایر که دارای محلول‌های فلهینگ است افزوده و تیتراسیون کرده بطوریکه محلول داخل ارلن از دمای جوش پایین نیاید، افزودن محلول تا زمانیکه رنگ محلول داخل ارلن مایر به قرمز آجری تغییر کند، ادامه می‌یابد [۳۰، ۳۲].

مقدار مصرفی محلول را در فرمول (۱) قرار داده و درصد نشاسته محاسبه می‌شود.

$$W = \frac{250 \times Z \times 100 \times 0.9}{a \times 10 \times 100} \quad (1)$$

که در آن:

W: درصد وزنی نشاسته بر حسب گرم درصد

Z: ضریب محلول فلهینگ

a: مقدار مصرفی برای تیتراسیون به علاوه ۱۰ میلی‌لیتر (حجم مورد استفاده از دو محلول فلهینگ ۱۰ میلی‌لیتر است)

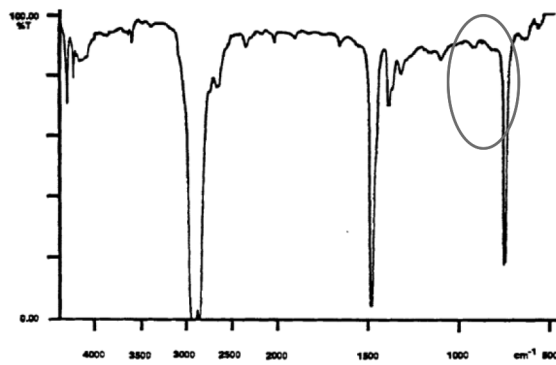
عدد ۲۵۰ در واقع حجم بالن بر حسب میلی‌لیتر، ۰/۹ نیز ضریب تبدیل قند به نشاسته و همچنین مقدار عددی ۱۰ در حقیقت نمونه بر حسب گرم (مقدار محلول صاف شده) می‌باشد [۳۰].

۲-۱-۲- آزمون طیف سنجی مادون قرمز انتقال فوریه

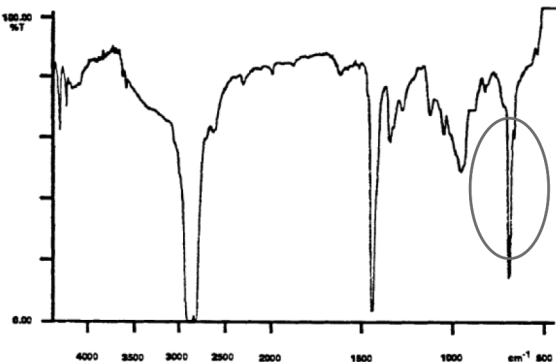
آنالیز FTIR مخفف عبارت مادون قرمز انتقال فوریه است که یکی از روش‌های طیف سنجی با مادون قرمز است. در طیف سنجی مادون قرمز، پرتو IR به نمونه برخورد می‌کند تعدادی از پرتوهای مادون قرمز توسط نمونه جذب شده و تعدادی نیز از آن عبور می‌کنند. در نتیجه طیف‌ها، جذب و عبور IR توسط مولکول‌های نمونه را نشان می‌دهد. پیک‌های در اعداد موجی ۸۵۰ و ۱۱۵۷ cm^{-1} مرتبط با ساختار ساکارید است و اعداد موجی بین ۹۹۰ و ۱۰۶۰ cm^{-1} مشخصه پلی‌ساکاریدهاست [۳۳]. در طیف سنجی FTIR نشاسته، معمولاً عدد موج ۲۹۰۰-۳۰۰۰ باندهای کششی C-H را نشان می‌دهد. اعداد موج ۱۱۵۰-۱۱۰۰ cm^{-1} بیانگر باند کششی C-O و C-C و C-O-H است و در ۹۰۰-۱۱۰۰ cm^{-1} خمیدگی باند C-O-H وجود دارد [۳۴]. در برخی منابع گزارش شده که

رسانده و تا زمان همگن شدن آن را باید تکان داد و سپس محلول باید با استفاده از کاغذ صافی و قیف آزمایشگاهی صاف شود و محلول فلهینگ B، از انحلال ۱۴۰ گرم پتاسیم هیدروکسید و ۱۷۳ گرم تارتارات سدیم پتاسیم در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به دست می‌آید [۳۱].

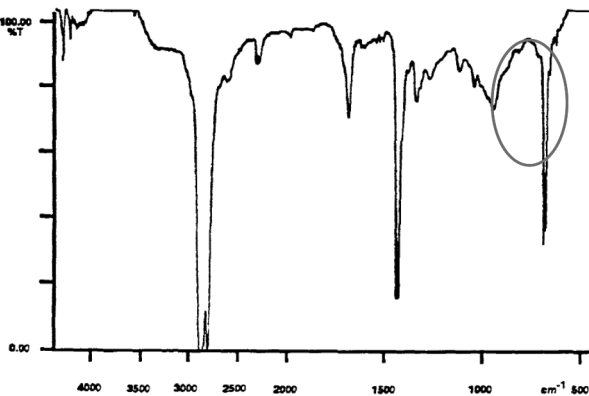
روش اجرای آزمون بدین ترتیب است که، ۱ تا ۲ گرم از نمونه را داخل بالن ته‌گرد ۵۰۰ میلی‌لیتری انداخته و سپس حدود ۱۰۰ میلی‌لیتر از اسید کلریدریک ۱۵ درصد حجمی به آن اضافه می‌شود و بالن به یک مبرد آبی وصل می‌شود و روی اجاق برقی قرار می‌گیرد تا محتویات بالن به دمای جوش برسد. حرارت باید به گونه‌ای تنظیم شود که محتویات بالن آرام بجوشد و عمل هیدرولیز یا جوشیدن به مدت ۹۰ دقیقه ادامه یابد بطوریکه نمونه نسوزد. بعد از جوشاندن نمونه هیدرولیز شده داخل بالن در دمای محیط خنک می‌شود و به کمک سود غلیظ pH محلول سرد شده به عدد ۶/۸-۶/۵ رسانده می‌شود. مقدار ۳ میلی‌لیتر از محلول‌های هگزا سیانو فرات و استات روی همراه با چند قطره فنل فتالئین به داخل بالن اضافه کرده تا رسوب تشکیل شود. با استفاده از سود pH محلول را به ۸/۳-۸/۵ رسانده و سپس با آب مقطر به حجم حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر رسانده می‌شود. با استفاده از کاغذ صافی محتویات بالن صاف می‌شوند. محلول صاف شده



(آ)



(ب)



(پ)

شکل ۳- طیف FTIR (الف) نمونه پلی اتیلن سبک (ب) نمونه LDPE/نشاسته (پ) نمونه LDPE/نشاسته بعد از کاهش در مقدار نشاسته [۳۸]

برای گروه‌های متفاوت این مخلوط آمده است [۳۸]. در فیلم LDPE/نشاسته، مقدار نشاسته باقی مانده در اثر کاهش وزن بعد از گذشت ۱۳ ماه ۳۴٪ گزارش شده است و در فیلم LLDPE/نشاسته مقدار ۳۲٪ از وزن نشاسته کاهش یافته است [۳۸].

۳-۱-۲- اصول روش رنگ سنجی

در این روش پس از رنگی کردن محلول، با طیف سنجی UV در طول موج ثابت مقدار نشاسته بدست می‌آید. در ابتدا از روش مورل (۱۹۴۱) و روش نیلسون (۱۹۴۳) استفاده می‌شد که با عصاره‌گیری از نمونه و خنثی سازی محلول و استفاده از شناساگر جذب رنگ و میزان نشاسته محاسبه می‌شده

طیف‌های FTIR نشاسته از پیک‌های مشخص بین $1162-923 \text{ cm}^{-1}$ تشکیل شده‌اند که مشخصه پیوند C-O است. عدد موج 1143 cm^{-1} بیانگر پیوند OH نشاسته با آب است که نشان می‌دهد پلیمر جاذب رطوبت است و پیوند در 1467 cm^{-1} به تخصیص داده شده است [۳۵]. باندها در ناحیه $1100-900 \text{ cm}^{-1}$ نسبت به تغییر در ساختار نشاسته حساس هستند. و باند در ناحیه $930-400$ به دلیل تغییر شکل O-H است [۳۶]. باند در حدود ناحیه 3300 cm^{-1} باندهای کششی OH را مشخص می‌کند. (پیوند قوی و عبور بین 3217 و 3520 مربوط به پیوندهای کششی گروه‌های OH است) بزرگی باند نشانگر حضور پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است. پیوند در عدد موج 1020 cm^{-1} مربوط به بخش آمورف نشاسته است و باند در اعداد موج 1000 و 1047 اغلب برای نمونه‌های کریستال نشاسته است [۳۴]. البته در برخی از تحقیقات بررسی شده که پیک جذب در 1047 cm^{-1} مستقل از ساختار نشاسته است [۳۶]. افزایش پیک‌های جذبی در ناحیه $1700-1200 \text{ cm}^{-1}$ نشانگر افزایش جزء پروتئین و لیپید در نشاسته است [۳۵]. در تهیه برخی از ترکیبات پلیمری همراه با نشاسته از مالئیک انیدرید به عنوان سازگار کننده استفاده می‌شود که در طیف سنجی IR حضور دو پیک در اعداد موجی 1716 و 1790 cm^{-1} ظاهر می‌شوند و به ترتیب متعلق به گروه‌های متقارن و نامتقارن مالئیک انیدرید است [۳۷]. همچنین در تهیه ترکیبات دارای نشاسته گرم‌نرم در اثر اضافه کردن گلیسیرول به عنوان نرم کننده پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی نشاسته خالص شکسته شده و پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی جدید مابین نشاسته و گلیسیرول تشکیل می‌شود که معمولاً با پهن شدن پیک FTIR ظاهر شده در ناحیه $3600-3100 \text{ cm}^{-1}$ قابل تایید است [۳۴]. در پژوهشی که توسط وینسنت و همکارانش انجام شده، برای اندازه‌گیری مقدار نشاسته در کامپوزیت‌های پلی اتیلن/نشاسته از این روش استفاده کرده‌اند. در تست FTIR فیلم‌ها، کاهش در منطقه جذب C-O از 1090 cm^{-1} - ۹۸۰ مشاهده شده است. شکل (۳) طیف مادون قرمز نمونه بدون نشاسته و نمونه حاوی نشاسته بعد و قبل از کاهش وزن را نشان می‌دهد [۳۸].

از این کاهش به عنوان پایه‌ای برای تعیین میزان نشاسته از دست رفته در فیلم‌های کامپوزیتی پلی اتیلن/نشاسته توسط محققان استفاده شده و برآورد FTIR از محتوای نشاسته نسبی از فیلم‌های کامپوزیت پلی اتیلن/نشاسته برای این تحقیق به صورت زیر است (فرمول ۲):

$$\text{RSC}\% = \frac{A_{985}}{A_{2920} + A_{1462} + A_{1368} + A_{299} + A_{719}} \times 100 \quad (2)$$

که در آن A مقدار جذب است. در جدول ۳ مقادیر عدد موج

جدول ۳- آنالیز FTIR آمیخته نشاسته- پلی اتیلن [۳۸].

موقعیت یا منطقه (cm^{-1})	مشخصه گروه
۲۶۰۰-۳۲۰۰	O-H پهن
۳۰۰۰-۲۸۴۰	C-H کششی
۱۰۹۰-۹۸۰	C-O (ناحیه نشاسته)
۱۷۲۰-۱۷۱۰	باند کربونیل
۱۴۶۵-۱۴۵۰	باند نامتقارن C-H
۱۳۷۵-۱۳۶۵	باند متقارن C-H
۷۴۰-۷۱۹	نوسان باند C-H

۲۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به آن اضافه شده و برای نیم ساعت جوشیده می‌شود و در دمای اتاق قرار می‌گیرد. این محلول بلافاصله قبل از رنگ سنجی به ظرف یک لیتری منتقل و به حجم رسانده می‌شوند.

(۳) سپس ۲۵ میلی‌لیتر از محتویات به بالن ۵۰۰ میلی‌لیتر منتقل می‌شود و حدود ۴۰۰ میلی‌لیتر آب به آن اضافه می‌شود.

(۴) در گام آخر برای تهیه محلول استاندارد، ۵ میلی‌لیتر محلول ید همراه با همزدن مداوم به آن اضافه می‌شود. اکنون محلول برای رنگ سنجی آماده است.

(۵) برای تهیه محلول مورد آزمایش؛ یک گرم از نمونه در ظرف ۶۰۰ میلی‌لیتر تیترا می‌شود.

(۶) بعد از جوشیدن با اسید رقیق مخلوط با ذرات سیلیس فیلتر می‌شود. بلافاصله قبل از اندازه‌گیری رنگ سنجی ترکیب به ظرف ۱ لیتری منتقل می‌شود و به حجم می‌رسد.

(۷) مقدار نشاسته تیترا شده معمولاً بصورت تقریبی مشخص می‌شود. محلول آنالیز شده زمانیکه با ید رنگی می‌شود، باید رنگ تیره‌تری نسبت به محلول استاندارد داشته باشد. اگر محلول بعد از افزودن ید تیره‌تر از محلول استاندارد نبود، باید رقیق سازی دیگری انجام شود. رنگ سنجی با ید دقیقاً به همین صورت برای محلول استاندارد هم انجام می‌شود.

اندازه‌گیری رنگ سنجی محلول‌ها توسط ید با یک مقایسه کننده انجام می‌شود. قطر مناسب برای سل‌ها حدود ۵۰ میلی‌متر و عمق مناسب فوتومتریک ۴۰ میلی‌متر است. در دستگاه لامپ باید طوری جایگزین شود که هر دو سل به طور مشابه روشن شوند. بهتر است در اتاق تاریک آزمایش انجام شود [۴۴].

به عنوان نمونه در مطالعه‌ای که توسط کندی و همکارانش در پیرامون تخریب آنزیمی مخلوط پلی بوتیلن سوسیانات/ نشاسته انجام شده؛ تخریب با آنزیم صورت گرفته و در اثر تخریب، گلوکز و نشاسته از محلول آزاد شده است. برای تخریب مخلوط توسط آنزیم، فیلم پلیمری را به ابعاد و ضخامت بردند. هر فیلمی جداگانه در ویال حاوی ۱۰ میلی‌لیتر استات بافر با $\text{pH}=6$ جمله مطابق زیر است:

۶mg از آلفا آمیلاز و ۶۰mg سدیم آزید در دمای 37°C قرار گرفته است. سپس فیلم‌ها در زمان‌های مشخصی از ویال خارج و با آب مقطر شسته شدند. فعالیت آنزیم آمیلاز به کمک اندازه‌گیری مقدار نشاسته هیدرولیز شده در مخلوط با روش ید سنجیده شد و برای اندازه‌گیری میزان نشاسته در محلول تخریب شده با روش رنگ سنجی سولفوریک اسید و پتاسیم یدید به نمونه اضافه شده و جذب محلول توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج تعیین شده

است. سپس روشی توسط پوچر و همکارانش (۱۹۴۸) ارائه شد که البته این روش به مرور اصلاح شد. در دهه‌های اخیر برای انجام این ارزیابی روش دوبوئیس (۱۹۵۶) ارائه شده است [۴۲-۳۹].

اسپکتروفتومتر مقدار جذب یا عبور طول موج‌های مشخصی از انرژی تابشی از یک محلول را اندازه‌گیری می‌کند. اساس کار اسپکتروفتومتر، بر اندازه‌گیری میزان نور جذب شده توسط یک محلول رنگی است. برای اندازه‌گیری غلظت نشاسته نمونه حاوی نشاسته داخل سل دستگاه گذاشته می‌شود و مطابق قانون بیر-لامبرت و با توجه به شدت نور ورودی و خروجی میزان جذب مشخص می‌شود. طبق قوانین بیر و لامبرت رابطه بین غلظت محلول و نور جذب شده به صورت خطی است و معمولاً در محدوده‌ای که جذب با غلظت رابطه خطی دارد تعیین غلظت مواد انجام می‌شود [۴۳].

در ارزیابی نشاسته با رنگ‌سنجی با روش دوبوئیس از محلول سولفوریک اسید ۲M و پتاسیم یدید برای تعیین میزان نشاسته استفاده می‌شود و جذب محلول توسط اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ثابت ۵۸۰nm و با تغییر غلظت اندازه‌گیری می‌شود و با منحنی بدست آمده غلظت-جذب، غلظت نشاسته بدست می‌آید [۴۲-۳۹].

تهیه محلول پتاسیم یدید و محلول استاندارد و محلول مورد آزمایش مطابق مراحل زیر است:

(۱) محلول ۵ درصد پتاسیم یدید اشباع شده با نسبت حجمی ۱:۳ با آب رقیق سازی می‌شود. این محلول دقت بالایی ندارد و رعایت این نکته مهم است که محلول استاندارد و محلول مورد آزمایش هر دو با یک محلول ید رنگی شوند.

(۲) محلول استاندارد به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر از نشاسته‌ای باید تهیه شود که منشأ یکسانی با نمونه مورد آنالیز داشته باشد. به این ترتیب که ۴۰۰ میلی‌لیتر آب جوش به ظرف حاوی نشاسته اضافه می‌شود و ترکیب جوشیده می‌شود.

جدول ۴- میزان رهایش نشاسته در زمان‌های متفاوت آزمایش [۴۰].

زمان (ساعت)	جرم نشاسته گرم نشاسته/گرم نمونه (%)
۶	0.19 ± 0.01
۲۴	0.18 ± 0.01
۴۸	0.21 ± 0.01
۱۲۰	0.23 ± 0.01

است و مقدار نشاسته آزاد شده در طول موج ثابت به دست آمد. غلظت نشاسته در محلول به تدریج افزایش یافته است. جدول ۴ میزان رهایش نشاسته در زمان‌های متفاوت آزمایش را نشان می‌دهد [۴۰].

۲-۱-۴- روش فنل سولفوریک اسید

ارزیابی نشاسته به کمک آنالیز شیمیایی فنل سولفوریک اسید برای مخلوط‌های پلی‌اولفین/نشاسته مطابق زیر انجام می‌شود:

۱- نمونه پلیمری حاوی نشاسته باید به صورتی جدا شود که دارای ۴ mg یا کمتر پلی‌اتیلن باشد چون مقادیر بیشتر باعث خطا در اندازه‌گیری نشاسته می‌شود.

۲- نمونه آماده شده برای حذف پلی‌اتیلن در ۴ mL دکالین حل می‌شود و به مدت ۴۰ دقیقه تا دمای 150°C گرم می‌شود.

۳- بعد از خنک کردن نمونه به مدت ۱ دقیقه، مقدار ۵ mL اسیدکلریدریک ۱M اضافه می‌شود.

۴- هیدرولیز و استخراج نشاسته در دمای 100°C برای نیم ساعت همراه با هم‌زدن انجام می‌شود. در این مرحله با پوشاندن هر لوله قبل از گرم شدن می‌توان از مقدار تبخیر کم کرد.

۵- با حرارت دادن، دکالین موجود حذف می‌شود.

۶- حدود ۱-۲ mL از محلول به ظرفی دیگر برای انجام آنالیز فنل سولفوریک اسید منتقل می‌شود.

۷- به نمونه حدود ۱ mL آب مقطر، ۱ mL فنل ۶٪ و ۵ mL اسید سولفوریک غلیظ اضافه می‌شود.

۸- بعد از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه مقدار جذب محلول به کمک اسپکتروسکوپی در طول موج ۴۹۰ nm خوانده می‌شود. منحنی استاندارد با نشاسته ذرت خشک و گلوکز بی آب به دست می‌آید.

سرعت این روش نسبت به آنالیز FTIR و آنالیز حرارتی کمتر است و سختی این روش در جداسازی کامل آب و دکالین قبل از طیف‌سنجی است که انجام آن چندین ساعت زمان می‌برد [۴۵، ۴۶]. در پژوهشی دیگر برای ارزیابی میزان نشاسته از روش شیمیایی فنل سولفوریک اسید استفاده شده است. کاهش وزن برای فیلم‌های LDPE و LLDPE کمتر بوده

است و کاهش وزن برای نمونه LDPE/نشاسته که حاوی ۵/۵٪ نشاسته است حدود ۳۸٪ و برای نمونه LLDPE/نشاسته با همان مقدار نشاسته کاهش وزن حدود ۱۷٪ گزارش شده است. برای فیلم LDPE/نشاسته، درصد نشاسته باقی مانده بعد از تخریب در آب دریا با روش فنل سولفوریک اسید ۸۵٪ گزارش شد و برای فیلم LLDPE/نشاسته ۹۲٪ نشاسته باقی مانده است. و در تست FTIR درصد نشاسته باقی مانده بعد از تخریب در مرداب در فیلم LDPE/نشاسته ۶۶٪ گزارش شده در حالیکه با روش فنل سولفوریک اسید این مقدار ۶۸٪ گزارش شده و همچنین برای فیلم LLDPE/نشاسته با روش FTIR مقدار نشاسته باقی مانده ۶۸٪ گزارش شده در حالیکه با روش فنل سولفوریک اسید این مقدار ۷۱٪ بوده است. در مجموع می‌توان گفت که مقدار نشاسته اندازه‌گیری شده در روش فنل سولفوریک اسید نسبت به FTIR بیشتر است [۳۷].

۲-۱-۵- آنالیز توزین حرارتی

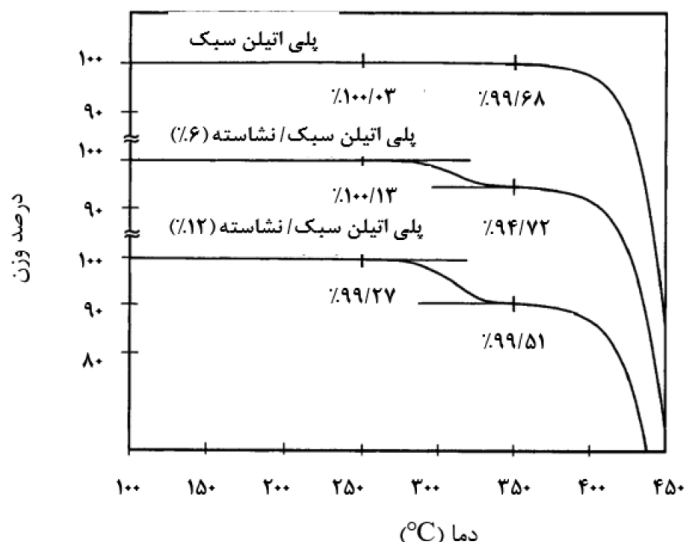
یکی از روش‌های آنالیز حرارتی است که بر پایه تغییر جرم ماده در هنگام گرمایش ماده استوار است. نتایج این روش به صورت منحنی تغییرات وزن نمونه بر حسب تغییرات دما گزارش می‌شود. دماهای آغاز و پایان هر رخداد حرارتی در هر یک از مراحل تغییر وزن نمونه و مقدار کاهش وزن به صورت درصد می‌تواند از خروجی‌های حاصل از این منحنی‌ها باشد [۴۷].

در این روش با قرار دادن نمونه در داخل بوتله، تغییرات وزنی نمونه بررسی می‌شود. این بوتله می‌تواند از جنس پلاتین (Pt) یا آلومینا باشد. نمونه به صورت آویزان در داخل یک کوره که با برنامه مشخصی گرم می‌شود، قرار می‌گیرد. انتهای سیم به یک هسته مغناطیسی متصل است که به دلیل تغییر وزن نمونه، به داخل استوانه سیم پیچ وارد و خارج می‌شود. جریان القا شده در سیم پیچ که متناسب با تغییر وزن نمونه است محور عمودی و جریان الکتریکی پدید آمده در ترموکوپل، به عنوان محور افقی در نظر گرفته می‌شود. منحنی تغییرات وزن نمونه بر حسب تغییرات دما رسم می‌شود [۴۸، ۴۹]. برخی از محققان، با استفاده از آنالیز مشتق توزین حرارتی روی تخریب حرارتی نشاسته مطالعه و پژوهش انجام داده‌اند. منحنی‌های DTA دارای دو پیک گرماگیر در بازه دمایی $310-135^{\circ}\text{C}$ و دو پیک گرم‌ازا در محدوده $520-375^{\circ}\text{C}$ است. آنالیز گرماسنجی روشی سریع برای اندازه‌گیری مقدار نشاسته است که توسط تعدادی از محققان برای اندازه‌گیری مقدار نشاسته در مخلوط نشاسته/پلی‌اتیلن استفاده شده است. به این صورت که درصد کاهش وزن در محدوده دمایی مشخص، تحت میزان گرمایش ثابت و مقدار نشاسته موجود در فیلم‌ها در محدوده ۱۲-۰٪

بیانگر از دست دادن جرم نشاسته و تجزیه آن در اثر حرارت در بازه دمایی $280-340^{\circ}\text{C}$ است که در شکل زیر نمایان است. از کاهش وزن نمونه برای تخمین درصد نشاسته در نمونه استفاده شده است [۴۹،۵۰].

نمودار زیر درصد نشاسته بر حسب کاهش وزن نمونه در فیلم LDPE/نشاسته را نشان می‌دهد که توسط آنالیز TGA در محدوده $194-350^{\circ}\text{C}$ بدست آمده است. مقدار اسمی نشاسته در این نمونه‌ها بین $0-12\%$ است و کاهش نشاسته توسط آنالیز TGA و میزان نشاسته اندازه‌گیری شده با آنالیز طیف سنجی مطابق جدول ۵ است. در آنالیز FTIR همانطور که بحث شد، نشاسته یک باند جذب در ناحیه $960-1190\text{ cm}^{-1}$ دارد که بیانگر باند C-O است [۴۹،۵۰].

جدول ۶ درصد کاهش وزن نمونه‌ها در دمای $250-350^{\circ}\text{C}$ توسط آنالیز TGA را نشان می‌دهد. کاهش وزن نمونه‌ها با پرتودهی به مدت ۶ تا ۱۲ هفته انجام شده است [۴۹].



شکل ۴- نمودار تغییرات دما بر حسب درصد وزنی حاصل از آنالیز حرارتی فیلم‌های LDPE و آمیخته LDPE/نشاسته [۴۹].

وزنی نشاسته اندازه‌گیری می‌شود. و از آنالیز FTIR برای تکمیل نتایج استفاده شده است.

در این پژوهش، نمونه‌ها با مقادیر متفاوت نشاسته با قطر 5 mm و در محدوده وزنی $10-12\text{ mg}$ بریده شدند. نمونه در کوره دستگاه قرار می‌گیرد و با تنظیم دستگاه، دما با نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر نیتروژن از دمای 50°C تا 450°C زیاد شده است. داده‌های ثبت شده توسط دستگاه

۳- نتیجه گیری

طی سال‌های اخیر بر روی تولید و زیست تخریب پذیری مخلوط LDPE/نشاسته در محیط‌های متفاوت آنزیمی از جمله خاک، آب دریا، لجن و ... پژوهش‌های زیادی انجام شده و برای ارزیابی نشاسته موجود در آن روش‌هایی مثل

جدول ۵- داده‌های به دست آمده از آنالیز FTIR و TGA در فیلم‌های LDPE/نشاسته [۴۹].

شماره نمونه	مقدار نشاسته موجود در فیلم (%)	نشاسته اندازه‌گیری شده با آنالیز طیف سنجی	کاهش وزن با آنالیز TGA (%)	درصد اختلاف بین دو روش
۱	۰	۰	۰/۳۵	۰/۳۵
۲	۲	۱/۸	۱/۹۲	۰/۱۲
۳	۴	۱/۹	۲/۱۷	۰/۲۷
۴	۶	۵/۹	۵/۴۰	۰/۱۵
۵	۸	۷/۱	۶/۴۶	۰/۶۵
۶	۱۰	۸/۱	۷/۶۶	۰/۴۴
۷	۱۲	۱۰/۲	۸/۷۵	۱/۴۵

جدول ۶- مقدار نشاسته در محیط پرتودهی [۴۹].

مدت زمان پرتودهی	مقدار نشاسته اولیه (%)	درصد تغییر وزن در دمای $250-350^{\circ}\text{C}$	درصد نشاسته باقی مانده بعد از پرتودهی
۰	۶	۵/۲	۱۰۰
۶	۶	۴/۵۹	۸۷
۱۰	۶	۴/۹۸	۹۵
۱۲	۶	۴/۵۸	۸۷

که تغییر در نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین و تفاوت در طول زنجیر آمیلوز در منابع متفاوت نشاسته بر شدت رنگ اثر می‌گذارد.

بنابراین روش رنگ سنجی، روشی تقریبی برای ارزیابی نشاسته می‌تواند باشد. به نظر می‌رسد از بین روش‌های ذکر شده روش طیف سنجی مادون قرمز روشی آسانتر برای این ارزیابی است اما دقت کمتری دارد. آنالیز گرماسنجی روشی سریع برای انجام این تست است که خطای کمتری نسبت به روش FTIR دارد اما سرعت روش FTIR بیشتر از روش گرماسنجی است. پیشنهاد می‌شود که در صورت استفاده از روش طیف سنجی مادون قرمز برای ارزیابی نشاسته؛ در کنار آن آنالیز حرارتی به عنوان آزمایشات تکمیلی انجام شود. در ارزیابی نشاسته بر طبق استاندارد ملی به شماره ۱۴۰۰۰، با توجه به اینکه آزمایشات تیتراسیون آن تا رسیدن به رنگ قرمز آجری انجام می‌شود، می‌تواند در تشخیص رنگ برای شخص آزمایشگر خطا ایجاد کند و نتیجه آزمون را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

طیف سنجی مادون قرمز، فنل سولفوریک اسید و آنالیز گرماسنجی به کار گرفته شده است. آنالیز FTIR سریع‌تر از آنالیز حرارتی است و هر دوی این روش‌ها بسیار سریع‌تر از روش‌های شیمیایی مثل روش فنل سولفوریک اسید است. در روش شیمیایی (فنل سولفوریک اسید) پلی اتیلن با چگالی کم در دکالین حل می‌شود و نشاسته حاصل با اسیدکلریدریک در دمای 100°C هیدرولیز می‌شود و برای تخمین میزان نشاسته از روش فنل سولفوریک اسید استفاده می‌شود. سختی روش فنل سولفوریک اسید در جداسازی کامل آب و دکالین قبل از طیف سنجی است و انجام آن چندین ساعت زمان می‌برد.

همچنین طی پژوهش‌هایی که توسط محققان انجام شده است، این روش اغلب برای ترکیبات پلی اولفینی است. روش رنگ سنجی توسط محققان به گونه‌های متفاوتی استفاده شده و بعضی از آن‌ها به مرور زمان تغییر کردند. اساس بعضی از این روش‌ها ایجاد رسوب نشاسته با ید است و روشی دیگر اندازه‌گیری رنگ سنجی نشاسته با ید است

۴- مراجع:

- tin-Starch Biodegradable Polymer Composite, J. polymers, 11, 1-16, 2019.
- MARTIN, Olivier, et al. Properties of biodegradable multi-layer films based on plasticized wheat starch. Starch-Stärke, 53, 372-380, 2001.
- CARMONA, Vitor Brait, et al. Kinetics of thermal degradation applied to biocomposites with TPS, PCL and sisal fibers by non-isothermal procedures. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115.1: 153-160.
- R.N. Tharanathan, Biodegradable films and composite coatings: Past, present, and future. Trends in Food Science and Technolog, 14, 71-78, 2003.
- Pareta R., A novel method for the preparation of starch films and coatings. Carbohydrate Polymer, 63, 425-431, 2006.
- Gong, Q., In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization, J. Carbohydrate Polymers., 64, 501-509.2006.
- Chen, L., A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules", J. Carbohydrate Polymers., 60, 103-109, 2006.
- S Mali, M.V.E., Microstrucural characterization of yam starch films. Carbohydrate Polymers, 50, 379-386, 2002.
- Willett, J.L., Starch in polymer compositions, US Depart-
- Lu, D.R., Starch-based completely biodegradable polymer materials, J. Polymer letters, 46, 366-375, 2009.
- Mendes, J.F., Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed extrusion, J. Carbohydrate Polymers, 137, 452-458, 2016.
- FAJARDO, Paula, et al. Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. Journal of Food Engineering, 101, 349-356, 2010.
- Rodriguez-Gonzalez, F.J.; Ramsay, B.A.; Favis, B.D. High-performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. Polymer, 44, 1517-1526, 2004.
- Zhang, J.F.; Sun, X. Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. Biomacromolecules, 5, 1446-1451, 2004.
- Siracusa, V., Biodegradable polymers for food packaging: a review, J. Trends in Food Science & Technology, 19, 634-643, 2008.
- Robyt, John F., Essentials of carbohydrate chemistry. Springer Science & Business Media, Department of biochemistry and biophysics, 1998.
- Olaiya, N.G., Properties and Characterization of a PLA-Chi-

- College, Egypt, 2015.
32. China National Standards. General requirement of disposable plastic tableware. GB 18006: 2008.
 33. Mahmoud, A.A., FTIR Spectroscopy of Natural Bio-Polymers Blends", *J. Applied Sciences*, 4, 816-824, 2014.
 34. Warren, F.J., Infrared spectroscopy as a tool to characterize starch ordered structure- a joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study, *J. Nutrition and Food Sciences.*, 11 ,1-26, 2015.
 35. Goheen, S.M., Degradation of Polyethylene-Starch Blends in Soil, *J. Applied Polymer Science*, 42, 2691-2701, 1991.
 36. Jeiffer, F., Chemical Modification and Characterization of starch Derived from Plantain Peel Waste, as a Source of Biodegradable Material, *J. chemical engineering*, 24, 2018.
 37. Firyal, M.A., Synthesis and Characterization of Starch grafted maleic anhydride and substituted with ampicillin, *J. Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 10, 1377-1382, 2017.
 38. Vincent, T., Weathering of starch-Polyethylene Composite Films in the Marine Environment, *J. Applied Polymer Science*, 48 , 2063-2079, 1993.
 39. Mota, M., In-vitro degradation behaviour of starch/EVOH biomaterials, *J. Polymer Degradation and Stability*, 73, 237-244, 2001.
 40. Kundys, A., Enzymatic Degradation of poly (butylenesuccinate) Thermoplastic Starch Blend", *J.*, Tech Science Press, 6, 611-617, 2018.
 41. Alberta, M., Enzymatic degradation of starch thermoplastic blends using samples of different thickness, *J.*, *Materials science*, 20 ,607-614, 2009.
 42. Gur, A., Colorimetric Method for starch Determination, *J.*, *Food chemistry*, 17, 347-351, 1969.
 43. Perkampus, H.H., UV-VIS Spectroscopy and its Applications, *J. Springer Science & Business Media*, 2013
 44. Paloheimo, L., Determination of starch according to the principle of Iodine colorimetry. 3, 109-113, 1948.
 45. Fratzke, A.R., Chemical Method for the Determination of Starch in Polyethylene. *J. Analytical letters*, 24, 847-856, 1991.
 46. Breslin, V.T.; "Degradation of Starch-Plastic Composites in a Municipal Solid Waste Landfill", *Environmental Polymer Degradation*, Vol.1 (1993) pp 127-141.
 47. Leng, Y., *Materials characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Material characterization, Hong Kong University of Science and Technology, 2008.
 48. Thermogravimetric analysis, <http://www.perkinelmer.com>,
ment of Agriculture, Illinois, 2000.
 17. Katherine, E., An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability, *J. science and engineering magazine.*, 39, 245-258, 2018.
 18. K. Van der Voort Maarschalk, H. Vromans, W. Groenendijk, G.K. Bolhuis, C.F. Lerk, Effect of water on deformation and bonding of pregelatinized starch compacts, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 44 (1997) 253–260.
 19. TUDORACHI, N., et al. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*, 19, 785-799, 2000.
 20. Garlotta, D. A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ*, 9, 63–84, 2001.
 21. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.*, 4, 835–864, 2004.
 22. Wu, D.; Hakkarainen, M. Recycling PLA to multifunctional oligomeric compatibilizers for PLA/starch composites. *Eur. Polym. J.* 64, 126–137, 2015.
 23. S.H. Kothari, V. Kumar, G.S. Banker, Comparative evaluations of powder and mechanical properties of low crystallinity celluloses, microcrystalline celluloses and powdered celluloses, *Int. J. Pharm.* 232 (2002) 69–80.
 24. Zhang, J.F, Mechanical properties of Poly (lactic acid)/ Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride J *Biomacromolecules.* . 1446-1451. 2004.
 25. Zobel, H.F., Starch: sources, production and properties, In: *Starch Hydrolysis Products*, 1st edition, VCH Publishers, New York, 1992.
 26. Mais, A., Utilization of sweet potato starch, flour and fibre in bread and biscuits: physico-chemical and nutritional characteristics, Massey University. New Zealand. 2008.
 27. Chinoy, J. J., "A new iodine method for the determination of starch." *Analyst* 59, 673-680, 1934.
 28. CHINOY, J. J. A new iodine method for the determination of starch. Part V. Starch in leaf material. *Analyst*, 63, 876-883, 1938.
 29. PARK, Kyung Moon; WANG, Nam Sun. Alpha-amylase assay with dyed-starch in polyethylene glycol and dextran solutions. *Biotechnology techniques*, 5, 205-208, 1991.
 30. Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Disposable and biodegradable herbal containers based on starch-Specifications and test methods. ICS: 55.230.
 31. Hassan Mohamed, A.M., Chemistry2; Biochemistry; Department of Biochemistry Benha University, Agriculture

ymer Science, 45, 1881-1887, 1992.

50. Vega, D., Thermogravimetric analysis of starch-based biodegradable blends, J., Polymer Bulletin, 37, 229-235, 1996

(Last visited 30 August 2020)

49. Nakatsuka, S., Thermogravimetric Determination of Starch Content in Starch-Polyethylene Blend Films, J., Applied Pol-

Study on starch content evaluation tests of the starch-based polymers; a review

Faezeh Rezaei Bagha, Mohammad Ali Tavanaei*

Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran, P.O. Box 15875-4413

Abstract

Starch is widely used in the production of green and bio-based materials. Starch can be compounded with synthetic polymers such as polyolefins, polyesters, and polyvinyl alcohol to improve mechanical properties and biodegradability. These compounds can be used in disposable food packaging, textile, and medical products. There are different methods to determine the starch content of a polymeric compound. Different chemical and analytical methods have been proposed to measure the amount of starch in the compounds like phenol sulfuric acid method, calorimetric test, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, and an Iranian national standard No. 14000. The results showed that FTIR spectroscopy is a simple method with moderate accuracy. The calorimetric method is relatively fast with better accuracy than the method based on FTIR analysis.

Keywords

thermoplastic starch,
starch content evaluation,
bio-based polymer

(*) Address Correspondence to M. Tavanaei, E-mail: tavanaie@aut.ac.ir