



**Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής**  
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

**Καινοτόμα βρώσιμα επικαλυπτικά στη μεταλλική  
και εναλλακτική συσκευασία**

Πτυχιακή εργασία

**Ελευθερία Κονιτοπούλου**  
Α.Μ. 17126



Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Κωνσταντίνα Κολώνια

Αθήνα, 2022



**Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής**  
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

**Επιβλέπουσα καθηγήτρια**

Κωνσταντίνα Κολώνια

**Διμελής Εξεταστική Επιτροπή**

Ασημομύτης Νικόλαος  
Ακαδημαϊκός υπότροφος

Τριάντη Μυρτώ  
Ακαδημαϊκός υπότροφος



## ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογράφουσα Κονιτοπούλου Ελευθερία, με αριθμό μητρώου 17126, φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της σχολής Επιστημών Τροφίμων του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

“Έχω συγγράψει αυτήν την πτυχιακή/διπλωματική εργασία και κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο, είτε ως χρήση ιδεών είτε ως χρήση λέξεων, αναφέρονται στο σύνολο τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό. Επιπλέον, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν δικής μου πνευματικής ιδιοκτησίας αλλά και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου.”

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου κ. Κωνσταντίνα Κολώνια για την πολύτιμη καθοδήγηση της. Επιπλέον οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και ιδίως την μητέρα μου, καθώς επίσης και τις φίλες/συμφοιτήτριές μου για την στήριξη τους όλα τα χρόνια φοίτησής μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μεταλλική συσκευασία αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους τρόπους συντήρησης και μεταφοράς των τροφίμων και ποτών. Τα διάφορα είδη μεταλλικής συσκευασίας διαχωρίζονται σε κουτί δύο ή τριών τεμαχίων και aerosol ενώ κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο, tinplate ή χάλυβα. Η συσκευασία δεν συναντάται σχεδόν ποτέ χωρίς κάποια εσωτερική επικάλυψη η οποία παρέχει επιπλέον προστασία στο προϊόν, ενώ ταυτόχρονα συναντάμε και την εξωτερική επικάλυψη η οποία ενημερώνει τον καταναλωτή με πληροφορίες σχετικά με το προϊόν.

Ένας από τους μεγάλους στόχους των επιστημών που ασχολούνται με τα τρόφιμα είναι η αντικατάσταση αυτών των συμβατικών επικαλύψεων με πιο οικολογικά και υγιεινά υλικά για την αντιμετώπιση των προβλημάτων που παρουσιάζουν οι εμπειρεχόμενες ουσίες τους στην υγεία του ανθρώπου αλλά και στο περιβάλλον. Η κύρια ιδέα που αναπτύσσεται και παρουσιάζεται στην παρούσα πτυχιακή εργασία είναι οι βρώσιμες επικαλύψεις και μεμβράνες οι οποίες τα τελευταία χρόνια κερδίζουν όλο και μεγαλύτερο έδαφος αφού φαίνεται να είναι ασφαλέστερες από τις επικαλύψεις που περιέχουν δισφαινόλες.

Για τον σκοπό της εργασίας αναλύονται οι υπάρχουσες επικαλύψεις και πώς αυτές εφαρμόζονται και στην συνέχεια παρουσιάζονται οι πιο διαδεδομένες βρώσιμες. Επιπροσθέτως, γίνεται αναφορά σε διάφορες χρήσεις αυτών καθώς επίσης και στα προβλήματα που πρέπει να επιλυθούν για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανική κλίμακα.

Λέξεις κλειδιά: μεταλλική συσκευασία, επιχρίσματα, βρώσιμα επικαλυπτικά, βρώσιμες μεμβράνες.

## **ABSTRACT**

Metal packaging is one of the most important ways of preserving and transporting food and beverages. The various kinds of metal packaging are divided into two or three-piece cans and aerosols and are usually made out of aluminium, tinfoil or steel. The packaging is almost never found without some inner coating which provides extra protection to the product while at the same time the outer coating gives the consumer information about the product.

One of the major objectives of the food sciences is to replace these conventional coatings with more ecological and healthier materials in order to address the problems that these substances present to human health and the environment. The main idea developed and presented in this thesis is the edible coatings and films which are gaining ground since they seem to be safer than coatings containing bisphenols.

For the purpose of the thesis the existing coatings and the way they are applied are analyzed and then the most widely used edible coatings are presented. In addition, the various uses of these are discussed as well as the problems that need to be solved before they can be used on an industrial scale.

Keywords: metal packaging, coatings, edible coatings, edible films.

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
1   Μεταλλική συσκευασία τροφίμων .....	2
1.1   Υλικά συσκευασίας.....	2
1.1.1   Αλουμίνιο .....	2
1.1.2   Tinplate .....	3
1.1.3   Χάλυβας.....	4
1.2   Τύποι και κατασκευή μεταλλικών συσκευασιών.....	4
1.2.1   Κουτί τριών τεμαχίων.....	5
1.2.2   Κουτί δύο τεμαχίων.....	8
1.2.3   Aerosol.....	10
2   Επιχρίσματα.....	11
2.1   Συστατικά επικαλύψεων μεταλλικών συσκευασιών .....	12
2.2   Τεχνολογίες επίστρωσης.....	16
2.2.1   Συμβατικές επικαλύψεις με διαλύτη .....	16
2.2.2   Επικαλύψεις υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά.....	17
2.2.3   Επικαλύψεις με βάση το νερό.....	18
2.2.4   Επικαλύψεις με υπεριώδη ακτινοβολία (UV-cured).....	19
2.2.5   Επικαλύψεις σε σκόνη.....	20
2.3   Τελικό χρώμα.....	21
3   Καινοτόμα επικαλυπτικά συσκευασιών .....	22
3.1   BPS / BPF / BPB / BPAF .....	23
3.2   Tritan .....	24
3.3   Αλευριτικό οξύ και ZnO .....	26
3.4   Βιο-ρητίνη από ντομάτα.....	28
3.4.1   Τεχνολογία απομόνωσης κουτίνης .....	29
4   Εναλλακτική βρώσιμη συσκευασία .....	33
4.1   Πολυσακχαρίτες κόμμεος .....	35



4.1.1	Μέθοδος κατασκευής και ιδιότητες .....	35
4.1.2	Παραδείγματα εφαρμογών.....	38
4.1.3	Συμπέρασμα.....	40
4.2	Πρωτεϊνικές μεμβράνες και επικαλύψεις.....	41
4.2.1	Πρώτες ύλες .....	41
4.2.2	Κατασκευή και ιδιότητες.....	43
4.2.3	Παραδείγματα εφαρμογών.....	46
4.2.4	Συμπεράσματα .....	48
4.3	Άλλα πρόσθετα.....	49
4.3.1	Λιπίδια.....	50
4.3.2	Κεριά.....	51
4.3.3	Ρητίνες.....	52
4.3.4	Συμπεράσματα .....	54
5	Συμπεράσματα – προοπτικές.....	56
	Βιβλιογραφία .....	59

## Εισαγωγή

Τα κονσερβοποιημένα προϊόντα αποτελούν μια σημαντική κατηγορία τροφίμων και ποτών που καταναλώνονται παγκοσμίως. Οι μεταλλικές συσκευασίες προτιμώνται συχνά έναντι άλλων υλικών συσκευασίας (πλαστικά, γυαλί) επειδή τα μέταλλα μπορούν να παρέχουν καλύτερες ιδιότητες. Η μηχανική σταθερότητα και η αντοχή των μεταλλικών συσκευασιών παρέχουν προστασία στα προϊόντα τροφίμων ή ποτών κατά την κατασκευή, τη μεταφορά και την αποθήκευση. Τα μεταλλικά κουτιά αντέχουν σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, καθιστώντας τα ιδανικά για παρασκευή προϊόντων θερμής πλήρωσης ή αποστειρωμένων προϊόντων. Ωστόσο, το μέταλλο μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα συστατικά των τροφίμων ή των ποτών, με αποτέλεσμα τη διάβρωση των δοχείων και την υποβάθμιση της ποιότητας και της ασφάλειας των τροφίμων. Για αυτό, μια πολυμερής επίστρωση εφαρμόζεται συνήθως στην εσωτερική επιφάνεια που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα για την αποτροπή αυτής της αλληλεπίδρασης. Οι εποξειδικές ρητίνες με βάση τη δισφαινόλη Α (BPA) είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για επίστρωση μεταλλικών δοχείων όπως και παραπλήσιες δισφαινόλες (BPS, BPF κ.α.) (Zhang, Scarsella, και Hartman 2020).

Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί η επικινδυνότητα των δισφαινολών αυτών διότι η μετανάστευσή τους στα τρόφιμα αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Έτσι οι επιστήμονες στρέφουν το ενδιαφέρον τους όλο και πιο πολύ σε εναλλακτικά επικαλυπτικά που δεν θέτουν την ανθρώπινη υγεία σε κίνδυνο, ενώ παράλληλα σέβονται το περιβάλλον.

Παρακάτω θα αναλυθούν η σημασία της μεταλλικής συσκευασίας και τα υπάρχοντα επικαλυπτικά της, καθώς επίσης και εναλλακτικά επικαλυπτικά και εναλλακτικές συσκευασίες που προσφέρουν τις πολύτιμες προστατευτικές τους ιδιότητες χωρίς όμως τις ανεπιθύμητες ιδιότητες των δισφαινολών.

# 1 Μεταλλική συσκευασία τροφίμων

Η συσκευασία τροφίμων σε μεταλλικά κουτιά σε εμπορική κλίμακα ξεκίνησε στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα, μετά από διαγωνισμό που είχε προκηρύξει η Γαλλική κυβέρνηση σχετικά με την αποτελεσματική συντήρηση των τροφίμων. Νικητής υπήρξε ο Appert ο οποίος το 1812 άνοιξε το πρώτο εργοστάσιο κονσερβοποίησης τροφίμων σε γυάλινη συσκευασία. Αργότερα ο Peter Durand δημιούργησε τα κουτιά από λευκοσίδηρο βασιζόμενος στην ιδέα του Appert. Μέσα σε 10 χρόνια η πατέντα αυτή του Durand με τα τρόφιμα σε κονσέρβες, τα καθιέρωσε δικαίως ως εμπορικά αναγνωρισμένα προϊόντα αφού η συσκευασία τους, τους παρείχε αποτελεσματική προστασία από μικροοργανισμούς και αλλοιώσεις. (Παπαδάκης, 2018)

Έτσι, μέσω των πρώτων αυτών συσκευασιών, οδηγούμαστε σήμερα στην κοινή μεταλλική συσκευασία.

## 1.1 Υλικά συσκευασίας

Το μέταλλο είναι η πιο ευέλικτη από όλες τις μορφές συσκευασίας. Προσφέρει έναν συνδυασμό εξαιρετικών ιδιοτήτων φυσικής προστασίας και φραγμού, δυνατότητας διαμόρφωσης και διακόσμησης, ανακυκλωσιμότητας και αποδοχής από τους καταναλωτές. Τα 2 μέταλλα που χρησιμοποιούνται κυρίως στη συσκευασία είναι το αλουμίνιο και ο χάλυβας ενώ συναντάμε και τον κασσίτερο και το χρώμιο.

### 1.1.1 Αλουμίνιο

Το αλουμίνιο που χρησιμοποιείται συνήθως για την κατασκευή κονσερβών, αλουμινόχαρτου και πλαστικοποιημένων χάρτινων ή πλαστικών συσκευασιών, είναι ένα ελαφρύ, αργυρόλευκο μέταλλο που προέρχεται από το μέταλλευμα του βωξίτη, όπου υπάρχει σε συνδυασμό με το οξυγόνο ως αλουμίνα. Το μαγνήσιο και το μαγγάνιο προστίθενται συχνά στο αλουμίνιο για να βελτιώσουν τις ιδιότητες αντοχής του. Σε αντίθεση με πολλά μέταλλα, το αλουμίνιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στις περισσότερες μορφές διάβρωσης. Η φυσική του επικάλυψη από

οξειδίο του αλουμινίου παρέχει ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό φράγμα στις επιδράσεις του αέρα, της θερμοκρασίας, της υγρασίας και στις χημικές αντιδράσεις.

Εκτός από την παροχή ενός εξαιρετικού φραγμού στην υγρασία, τον αέρα, τις οσμές, το φως και τους μικροοργανισμούς, το αλουμίνιο έχει καλή ελαστικότητα και επιφανειακή ανθεκτικότητα, εξαιρετική πλαστικότητα και δυνατότητα μορφοποίησης και εξαιρετικές δυνατότητες ανάγλυφου. Αποτελεί επίσης ιδανικό υλικό για ανακύκλωση, επειδή είναι εύκολο να ανακτηθεί και να μετατραπεί σε νέα προϊόντα. Το καθαρό αλουμίνιο χρησιμοποιείται για την ελαφριά συσκευασία κυρίως κουτιών αναψυκτικών, ζωοτροφών για κατοικίδια ζώα, θαλασσινών κ.ά. Τα κύρια μειονεκτήματα του αλουμινίου είναι το υψηλό κόστος του σε σύγκριση με άλλα μέταλλα (π.χ. χάλυβα) και η αδυναμία συγκόλλησης, γεγονός που το καθιστά χρήσιμο μόνο για την κατασκευή δοχείων χωρίς ραφή (Ojha κ.ά., 2015).

### 1.1.2 Tinplate

Παραγόμενο από χάλυβα χαμηλού άνθρακα (blackplate), το tinplate είναι το αποτέλεσμα της επικάλυψης και των δύο πλευρών του blackplate με λεπτά στρώματα κασσίτερου. Η επικάλυψη επιτυγχάνεται με εμβάπτιση φύλλων χάλυβα σε λιωμένο κασσίτερο (hot-dip tinplate) ή με ηλεκτρολυτική εναπόθεση κασσίτερου στο χαλυβδόφυλλο (electrolytic tinplate). Αν και ο κασσίτερος παρέχει στον χάλυβα κάποια αντοχή στη διάβρωση, τα δοχεία από λευκοσίδηρο συχνά βερνικώνονται για να παρέχουν ένα αδρανές φράγμα μεταξύ του μετάλλου και του τροφίμου. Τα βερνίκια που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι υλικά της εποξειδικής φαινολικής και ελαιορητινικής ομάδας και βινυλικές ρητίνες.

Εκτός από τις εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού σε αέρια, υδατμούς, φως και οσμές, ο λευκοσίδηρος μπορεί να υποστεί θερμική επεξεργασία και να σφραγιστεί ερμητικά, καθιστώντας τον κατάλληλο για αποστειρωμένα προϊόντα. Επειδή έχει καλή ολκιμότητα και παρουσιάζει ευκολία στην διαμόρφωση, ο λευκοσίδηρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για δοχεία πολλών διαφορετικών σχημάτων. Έτσι, ο λευκοσίδηρος χρησιμοποιείται ευρέως για τη διαμόρφωση δοχείων για ποτά, επεξεργασμένα τρόφιμα και αερολύματα (aerosol), δοχείων για τρόφιμα σε σκόνη και γλυκίσματα με βάση τη ζάχαρη ή το αλεύρι και ως κλεισίματα συσκευασιών. Ο λευκοσίδηρος αποτελεί εξαιρετικό υπόστρωμα για τη σύγχρονη τεχνολογία

μεταλλικών επιστρώσεων και λιθογραφίας, επιτρέποντας εξαιρετική γραφική διακόσμηση. Το σχετικά χαμηλό βάρος και η υψηλή μηχανική αντοχή του τον καθιστούν εύκολο στη μεταφορά και την αποθήκευση. Τέλος, ο λευκοσίδηρος ανακυκλώνεται εύκολα πολλές φορές χωρίς απώλεια ποιότητας και έχει σημαντικά χαμηλότερο κόστος από το αλουμίνιο (Ojha κ.ά., 2015).

### 1.1.3 Χάλυβας

Χάλυβας χωρίς κασσίτερο TFS, γνωστός και ως χάλυβας ηλεκτρολυτικού χρωμίου ή χάλυβας με επικάλυψη οξειδίου του χρωμίου, απαιτεί επικάλυψη οργανικού υλικού για να παρέχει πλήρη αντοχή στη διάβρωση. Παρόλο που το χρώμιο/οξείδιο του χρωμίου καθιστά τον χάλυβα χωρίς κασσίτερο ακατάλληλο για συγκόλληση, η ιδιότητα αυτή τον καθιστά εξαιρετικό για την πρόσφυση επικαλύψεων όπως χρώματα, βερνίκια και μελάνια. Όπως και ο λευκοσίδηρος, ο χάλυβας χωρίς κασσίτερο έχει καλή διαμορφωσιμότητα και αντοχή, αλλά είναι λιγότερο ακριβός από τον λευκοσίδηρο. Από χάλυβα χωρίς κασσίτερο μπορούν να κατασκευαστούν κονσέρβες τροφίμων, απολήξεις κονσερβών, δίσκοι, καπάκια φιαλών και πώματα. Επιπλέον, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή μεγάλων δοχείων (όπως βαρέλια) για την πώληση χύμα και την αποθήκευση χύμα συστατικών ή τελικών προϊόντων (Ojha κ.ά., 2015) .

## 1.2 Τύποι και κατασκευή μεταλλικών συσκευασιών

Καθώς οι ανάγκες για πιο οικολογικές και πιο οικονομικές συσκευασίες αυξάνονται, οδηγούμαστε σε πιο ελαφριές συσκευασίες και κατά συνέπεια σε λεπτότερες. Αυτό αδημονεί κινδύνους για την ασφάλεια και την αντοχή της συσκευασίας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την κατασκευή τους. Για την επίτευξη αυτού, πραγματοποιούνται τεχνικές ή σχεδιαστικές αλλαγές, όπως η διαγράμμιση στα κουτιά τροφίμων και η μετάβαση σε μικρότερης διαμέτρου άκρα σε ορισμένα κουτιά ποτών (π.χ. από το 206 στο 202 μέγεθος) (Oldring και Nehring, 2007).

Παρακάτω θα αναλυθούν οι κυριότερες μεταλλικές συσκευασίες και ο τρόπος κατασκευής τους.

### 1.2.1 Κουτί τριών τεμαχίων

Ένα κουτί τριών τεμαχίων αποτελείται από τον κυλινδρικό κορμό, τον πάτο και το καπάκι. Το καπάκι και ο πάτος ορίζονται ως τα άκρα της συσκευασίας.

Οι άκρες πρέπει να παρουσιάζουν ελαστικότητα στην παραμόρφωσή τους για να επιτυγχάνεται η μέγιστη επισφράγιση και ασφάλεια αποφεύγοντας τυχόν διαρροές και επιμολύνσεις. Η παραμόρφωση των άκρων εξαρτάται απ' το πάχος του μετάλλου, τις αυλακώσεις που δημιουργούνται κατά την κατασκευή τους και το βάθος της διπλής ραφής. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή τους είναι ο λευκοσίδηρος ή το TFS από τα οποία δημιουργούνται φύλλα επιστρωμένα με βερνίκι και με τη βοήθεια πρεσών δημιουργούνται κυκλικές αυλακώσεις και εξογκώματα. Το εξωτερικό του δίσκου κάμπτεται με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργεί το χείλος του άκρου. Επιπλέον η επιφάνεια της συρραφής επιστρώνεται με φυσικό ή συνθετικό ελαστικό διάλυμα έτσι ώστε κατά τον σχηματισμό της διπλής ραφής να επιτυγχάνεται μέγιστη στεγανότητα.

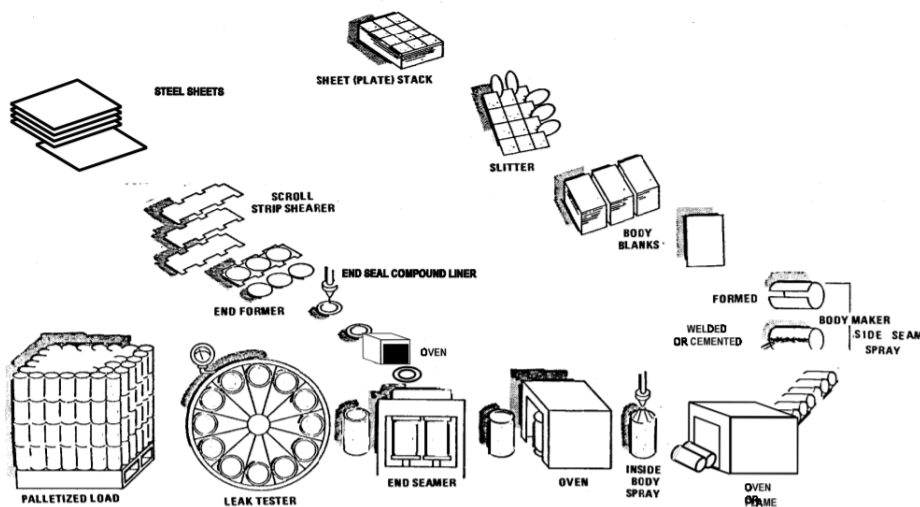
Οι περισσότερες πλέον συσκευασίες αποτελούνται από καπάκι με εύκολο άνοιγμα. Κατά την κατασκευή του καπακιού εφαρμόζεται πίεση με ένα έμβολο για να σχηματιστεί το τμήμα που αποχωρίζεται από την υπόλοιπη συσκευασία και στη συνέχεια ενσωματώνεται ένας κρίκος για τη διευκόλυνση του αποχωρισμού του καπακιού. Όπως και τα κοινά καπάκια, τα καπάκια με εύκολο άνοιγμα στερεώνονται στον κορμό του κουτιού με διπλή ραφή.

Κατά την κατασκευή του κορμού, κόβεται το φύλλο λευκοσιδήρου σε διαστάσεις ανάλογα με το μέγεθος του κουτιού που θα κατασκευαστεί (εικόνα 1). Το φύλλο αφού λιθογραφηθεί και βερνικωθεί (εφόσον απαιτείται), αναδιπλώνεται και συγκολλείται σχηματίζοντας την πλάγια ραφή. Η συγκόλληση γίνεται είτε με κασιτεροκόλληση με τη χρήση κράματος μολύβδου-κασσιτέρου, είτε με ηλεκτροσυγκόλληση ή συγκόλληση με κονία ως πιο συνηθισμένοι πλέον τρόποι. Στην εφαρμογή της ηλεκτροσυγκόλλησης συναντάμε τις μεθόδους:

1. της εταιρίας **Soundronic** όπου αφού αναδιπλωθεί το φύλλο συγκολλείται με την χρήση δύο κυλινδρικών ηλεκτροδίων δια μέσω των οποίων περνάει ηλεκτρικό ρεύμα θερμαίνοντας τις άκρες συντήκοντάς τες ενώ παράλληλα ασκείται πίεση από τα ηλεκτρόδια. Ανάμεσά τους υπάρχει και ένα τρίτο

ηλεκτρόδιο σε μορφή χάλκινου σύρματος το οποίο απομακρύνει τον περίσσιο κασίτερο που θα μπορούσε να επιμολύνει τα κυλινδρικά ηλεκτρόδια που θα οδηγούσαν σε ελαττωματική ραφή.

2. Η ηλεκτροσυγκόλληση με τη μέθοδο **Conoweld** αναπτύχθηκε λόγω των κουτιών αναψυκτικών που περιέχουν επιχρωμιωμένο χάλυβα (ECCS) καθώς παρουσίαζε πολλά προβλήματα. Η μόνη διαφορά είναι ότι πρώτα αφαιρείται το στρώμα του χρωμίου και του οξειδίου του χρωμίου που καλύπτει τον χάλυβα στην περιοχή της διπλής ραφής και ύστερα συγκολλείται σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο.
3. Στην μέθοδο συγκόλληση με **κόνια** που χρησιμοποιείται για κουτιά με κορμό από ECCS που προορίζονται για συσκευασία αναψυκτικών και μπίρας, η μεταλλική ταινία η οποία έχει προθερμανθεί συγκολλείται με θερμοπλαστική κόνια πολυαμιδίου η οποία αλείφεται στη μία άκρη της ταινίας πριν αυτή αναδιπλωθεί. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και για αλουμινένια κουτιά και δίνει πλάγια ραφή ανθεκτική στις υψηλές πιέσεις που μπορεί να προκληθούν λόγω του περιεχόμενου ανθρακικού.
4. Ανάπτυξη παρουσιάζει και η μέθοδος συγκόλλησης με **laser** η οποία εύκολα συγκολλάει και κουτιά από ECCS και δίνει λεπτότερο πλάτος επικάλυψης. Παρόλα αυτά βρίσκει αδυναμία λόγω της μικρής ταχύτητας συγκόλλησης (Παπαδάκης, 2018).

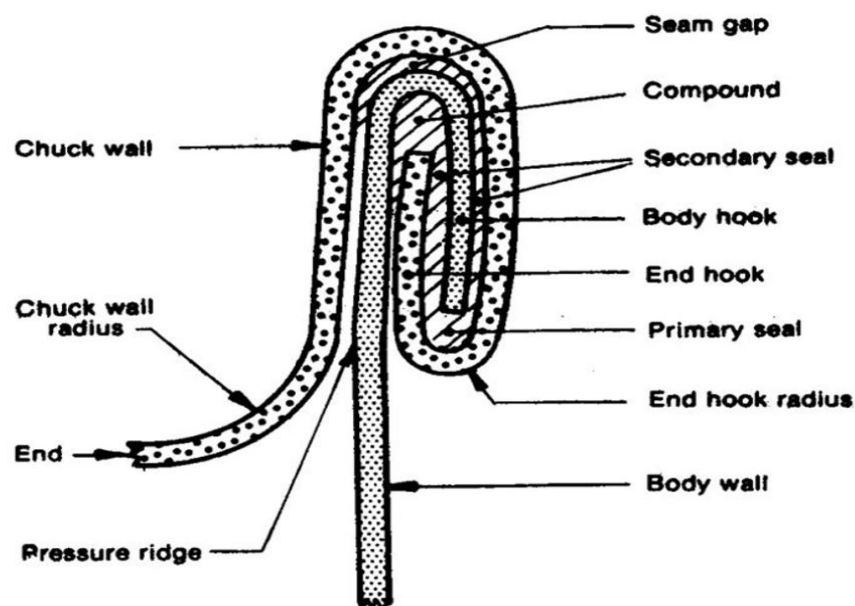


Εικόνα 1: Κατασκευή κουτιού 3 τεμαχίων

Πηγή: <https://www3.epa.gov/airtoxics/coat/mcan/pic-can.pdf>

Η διαδικασία κατασκευής του κουτιού συνεχίζεται με το βερνίκωμα της πλάγιας ραφής. Ο κορμός έπειτα ψύχεται και οδηγείται σε ειδικό μηχάνημα σχηματισμού “λαιμού”. Σε αυτό το σημείο μειώνεται η διάμετρος της πάνω άκρης του κορμού ώστε να τοποθετηθεί το καπάκι. Στη συνέχεια τα άκρα κάμπτονται προς τα έξω για τη δημιουργία των χειλιών του κορμού. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εκχείλωση. Έπειτα ο πάτος και το καπάκι συρράπτονται με τον κορμό του κουτιού με μια διαδικασία δύο φάσεων σχηματίζοντας έτσι τη διπλή ραφή. Κατά την πρώτη φάση της διπλής ραφής, ένα ράουλο σφράγισης διπλώνει την περιφέρεια συρραφής των άκρων και την οδηγεί κάτω από το χείλος του κορμού. Στη δεύτερη φάση ένα διαφορετικού σχήματος ράουλο, συσφίγγει τη ραφή για να λάβει την τελική της μορφή. Σε αυτή την φάση η διπλή ραφή πρέπει να έχει 3 πάχη μετάλλου που ανήκουν στο καπάκι και 2 που ανήκουν στον κορμό (εικόνα 2).

Η παραγωγή μιας υψηλής ποιότητας διπλής ραφής είναι πολύ σημαντική για την διασφάλιση της στεγανότητας και ασφάλειας της κονσέρβας και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η συμμόρφωση με τις καθορισμένες προδιαγραφές του δοχείου, η ποιότητα των εργαλείων που χρησιμοποιούνται και η συμμόρφωσή τους με το δοχείο, η κατάσταση της μηχανής ραφής και η ρύθμιση των κυλίνδρων ραφής, καθώς και η πίεση του ανυψωτήρα.



Εικόνα 2: Διπλή ραφή

Πηγή: <https://slideplayer.gr/slide/11260934/>



### 1.2.2 Κουτί δύο τεμαχίων

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κονσερβοκουτιών χαρακτηρίζονται από ελαστικότητα και συνάμα αντοχή. Αυτό βοήθησε στην κατασκευή κουτιών δύο τεμαχίων δίνοντάς τους πλεονέκτημα έναντι των προαναφερθέντων καθώς είναι ελαφρύτερα ενώ ταυτόχρονα υπερτερούν στην αισθητική τους. Σε αντίθεση με το κουτί τριών τεμαχίων, το κουτί δύο τεμαχίων αποτελείται από δύο μέρη, τον κορμό (στον οποίο ανήκει και ο πάτος) και το καπάκι το οποίο ενώνεται με τον κορμό με την μέθοδο της διπλής ραφής. Κατασκευάζεται με δύο μεθόδους: με την μέθοδο εξώθησης και σιδερώματος (Draw and Wall Iron) και με την μέθοδο εξώθησης και επανεξώθησης (Draw and ReDraw) (Παπαδάκης, 2018).

Τα κουτιά DRD προορίζονται για τρόφιμα όπως για παράδειγμα τα μεγάλα κουτιά σολομού. Ορισμένα DRD κουτιά έχουν μεγαλύτερη διάμετρο στο πάνω μέρος από ό,τι στο κάτω μέρος. Το κωνικό σχήμα τους, τους επιτρέπει να ολισθαίνουν μεταξύ τους κατά τη μεταφορά, ελαχιστοποιώντας έτσι το κόστος μεταφοράς.

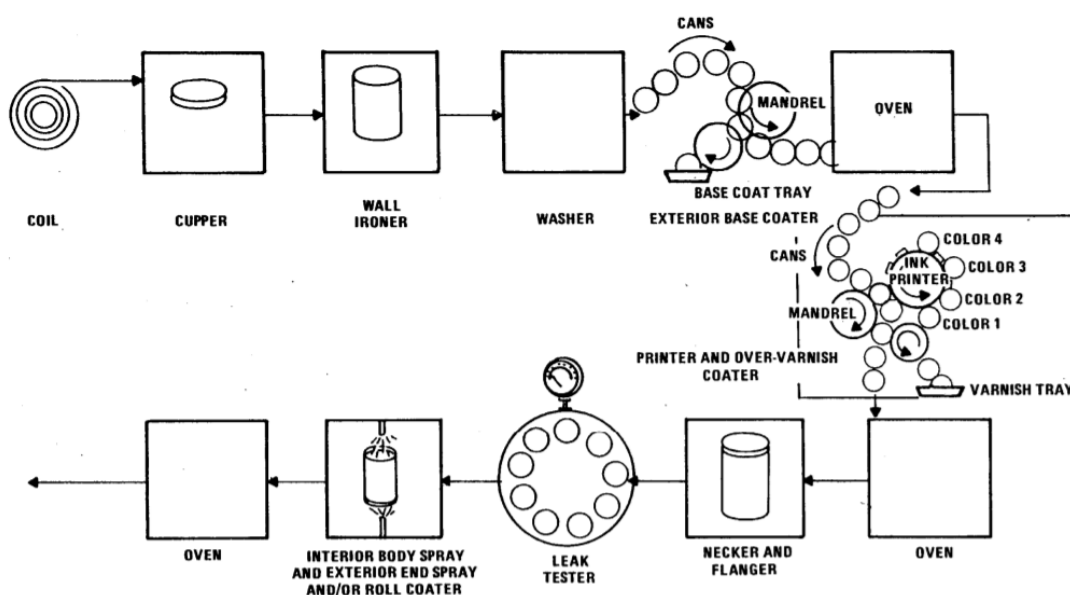
Τα DWI κουτιά χρησιμοποιούνται για μπύρα και ποτά. Ο αριθμός των δοχείων DWI που κατασκευάζονται και γεμίζονται στην ΕΕ είναι υπερδιπλάσιος από εκείνον των κουτιών τροφίμων (DRD). Κατασκευάζονται είτε από αλουμίνιο είτε από χάλυβα. Στα αναψυκτικά που είναι συνήθως γεμισμένα με ανθρακικό δημιουργείται θετική πίεση λόγω αυτού, η οποία εξυπηρετεί κυρίως, την παροχή αντοχής στο λεπτότοιχο δοχείο DWI. Για αναψυκτικά χωρίς ανθρακικό αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη αζώτου (Παπαδάκης, 2018). Η μετεπεξεργασία είναι ελάχιστη. Οι μπύρες παστεριώνονται συνήθως μετά την πλήρωση με θέρμανση στους 65°C για 20-30 λεπτά και στη ψύξη συνέχεια.

Για να παραχθεί ένα δοχείο DWI, ένα σιδερωμένο κύπελλο υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία για να κατασκευαστεί ένας κύλινδρος με παραμόρφωση των πλευρών του κυπέλλου τεντώνοντάς το μέσα από bodymaker. Στο bodymaker ένα έμβολο πιέζει το κύπελλο και το αναγκάζει να διέλθει από μία σειρά δαχτυλιών ελαττωμένης διαμέτρου ο καθένας, μειώνοντας έτσι το πάχος του κορμού κατά 1/3 του αρχικού ενώ ο πάτος παραμένει στο αρχικό του πάχος.

Η διαδικασία κατασκευής ενός δοχείου DWI είναι παρόμοια για το αλουμινένιο και χαλυβωμένο κουτί. Ωστόσο, υπάρχει μια σημαντική διαφορά στο στάδιο της λαιμοποίησης (necking) των κονσερβών καθώς η διάμετρος μειώνεται στο πάνω μέρος της κονσέρβας. Αφού κοπεί το πάνω μέρος λαμβάνεται το τελικό κουτί (εικόνα 3).

Τα κουτιά στην συνέχεια πλένονται (τέσσερις έως έξι φορές) σε πλυντήριο πολλαπλών σταδίων. Σε αυτό το σημείο, διάφορες χημικές ουσίες επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το πλύσιμο. Το πλύσιμο χρησιμεύει για την απομάκρυνση του λιπαντικού από τη διαδικασία σιδερώματος του κορμού. Τα δοχεία αλουμινίου μπορούν επίσης να υποβληθούν σε προεπεξεργασία για να βελτιωθεί η πρόσφυση των επικαλύψεων. Η τελευταία πλύση γίνεται συνήθως με απιονισμένο νερό για να δημιουργηθεί μια επιφάνεια χωρίς ρύπους για την επικάλυψη. Μετά το στέγνωμα, τα κουτιά διακοσμούνται εξωτερικά. Το τελικό στάδιο είναι η εφαρμογή του εσωτερικού βερνικιού, το οποίο εφαρμόζεται με ψεκασμό και “ψήνεται” σε φούρνο.

Τα βαμμένα και σιδερωμένα δοχεία (DI) είναι μια παραλλαγή των κουτιών μπίρας και ποτών DWI, αλλά προορίζονται για τρόφιμα, είτε για ανθρώπους είτε για κατοικίδια και συνήθως δεν έχουν εξωτερική διακόσμηση (Oldring και Nehring, 2007).



Εικόνα 3: Κατασκευή κουτιού 2 τεμαχίων

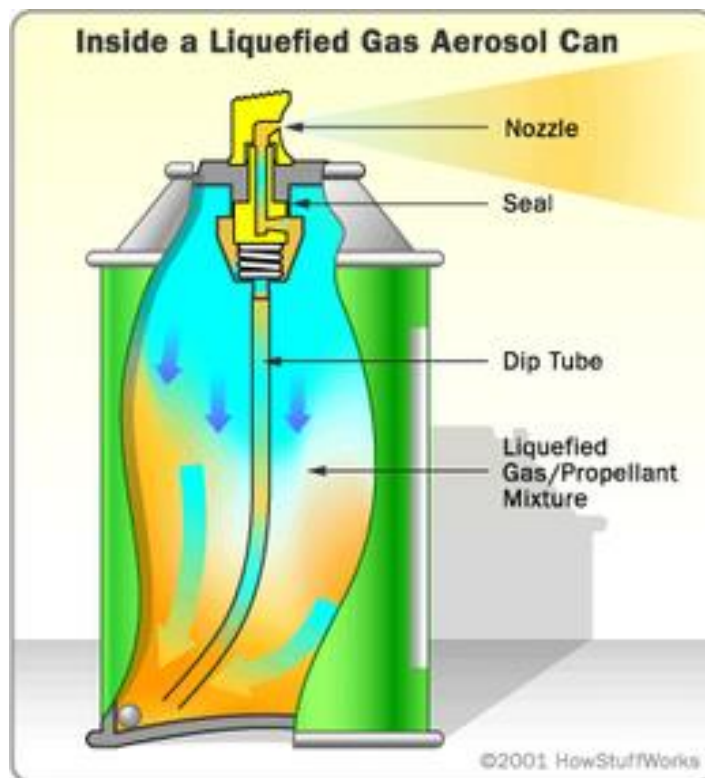
Πηγή: <https://www3.epa.gov/airtoxics/coat/mcan/pic-can.pdf>

### 1.2.3 Aerosol

Τα δοχεία αεροζόλ χρησιμοποιούνται κυρίως για εφαρμογές πέρα των τροφίμων, όπως καλλυντικά, προϊόντα περιποίησης σώματος, εντομοκτόνα και λιπαντικά. Τρόφιμα που συσκευάζονται με αερολύματα είναι λίγα όπως η σαντιγί και το βούτυρο.

Τα δοχεία αεροζόλ είναι είτε τριμερή είτε διμερή. Στην ουσία, ισχύουν οι αρχές του δοχείου δύο ή τριών τεμαχίων ενώ τα άκρα διαφέρουν και τοποθετούνται ως μονάδα. Όλα τα αεροζόλ τριών τεμαχίων κατασκευάζονται από χάλυβα. Το αεροζόλ δύο τεμαχίων, γνωστό ως monoploc, κατασκευάζεται από αλουμίνιο με κρουστική διέλαση. Η διάμετρος του ανοικτού άκρου μειώνεται (σφυρηλάτηση) για να υποδεχθεί το ακροφύσιο ψεκασμού και εφαρμόζεται εσωτερικό βερνίκι με ψεκασμό (εικόνα 4).

Οι τυπικοί ρυθμοί παραγωγής είναι περίπου το ένα πέμπτο εκείνων της διαδικασίας παραγωγής δοχείων DWI, εν μέρει λόγω των παραμέτρων που επιβάλλονται για την εφαρμογή του εσωτερικού ψεκασμού (Oldring και Nehring, 2007).



Εικόνα 4: εσωτερικό συσκευασίας υγροποιημένου αερίου aerosol

Πηγή: <https://science.howstuffworks.com/innovation/everyday-innovations/aerosol-can3.htm>

## 2 Επιχρίσματα

Οι μεταλλικές συσκευασίες δεν χρησιμοποιούνται σχεδόν ποτέ χωρίς κάποια επικάλυψη. Ειδικά, τα δοχεία τροφίμων και τα πώματα έχουν τις μεγαλύτερες απαιτήσεις, οπότε είναι αναγκαία η χρήση επιχρισμάτων με υψηλές αντοχές σε χημικές, μηχανικές και θερμικές κατεργασίες. Μπορεί να είναι επικαλυμμένες στη μία ή και στις δύο πλευρές. Η εσωτερική επίστρωση, που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα, επιστρώνεται με οργανικά επιχρίσματα όπως βερνίκια και λάκκες ενώ η εξωτερική με σμάλτο, βερνίκι ή μελάνι. Επίσης, τα εσωτερικά επιχρίσματα πρέπει να έχουν πιστοποίηση για επαφή με τρόφιμα σύμφωνα με την νομοθεσία τροφίμων και ποτών.

Ο ρόλος των επιχρισμάτων είναι να προστατεύουν ή/και να διακοσμούν το υπόστρωμα στο οποίο εφαρμόζονται και επιλέγονται ανάλογα με το τελικό προϊόν. Πολλές φορές επιλέγονται για την προστασία του περιεχομένου από τυχόν μεταναστεύσεις ή για προστασία της συσκευασίας από περιβαλλοντικούς κινδύνους αλλά και ως πρώτο υπόστρωμα πριν την κυρίως εκτύπωση ώστε τα χρώματα που θα εκτυπωθούν να φαίνονται πιο έντονα και ξεκάθαρα.

Γενικά, τα επιχρισμένα μεταλλικά υποστρώματα προορίζονται για την κατασκευή:

1. δοχείων δύο και τριών τεμαχίων
2. πωμάτων
3. σωληναρίων αλουμινίου (αλοιφές φαρμάκων ή τροφίμων, κόλλες κ.α.).

Η εφαρμογή των επιχρισμάτων γίνεται με έναν κύλινδρο από καουτσούκ ή πολυουρεθάνη ενώ η επίχριση του εσωτερικού των σωληναρίων γίνεται με ψεκασμό.

Μετά την εφαρμογή ακολουθεί στέγνωμα με ψήσιμο σε ειδικούς φούρνους για συγκεκριμένο χρόνο και θερμοκρασία, οπότε τα επιχρίσματα αποκτούν τις τελικές τους ιδιότητες. Η διαδικασία επίχρισης μεταλλικών φύλλων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. εφαρμογή εσωτερικού επιχρίσματος,
2. εφαρμογή εξωτερικού επιχρίσματος,
3. εφαρμογή μελανών,

4. εφαρμογή διαφανούς βερνικιού τελικής επίστρωσης.

## 2.1 Συστατικά επικαλύψεων μεταλλικών συσκευασιών

Οι επικαλύψεις μπορούν να εφαρμοστούν στο μέταλλο και μετά από θερμική επεξεργασία να σχηματίσουν μια ξηρή μεμβράνη ενώ τα περισσότερα επιχρίσματα εφαρμόζονται ως υγρό φιλμ. Οι επικαλύψεις σχηματίζουν ένα πολύ λεπτό φιλμ μεταξύ 1 και 10 μm ενώ τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα συστατικά επικάλυψης μιας κονσέρβας ανάλογα με την εφαρμογή τους στο μέταλλο είναι:

1. οι ρητίνες,
2. οι παράγοντες διασύνδεσης,
3. τα πρόσθετα και
4. οι διαλύτες

Τα τρία πρώτα ενσωματώνονται στο ξηρό (τελικό) φιλμ. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται διαλύτης (καθώς δεν χρησιμοποιείται πάντα απαραίτητως), αυτός εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης. Σε κάθε περίπτωση, η μεμβράνη η οποία έρχεται σε επαφή με τρόφιμα, πρέπει να συμμορφώνεται με τη σχετική νομοθεσία των τροφίμων (Oldring και Nehring 2007).

Ως εναλλακτική λύση στην εφαρμογή επιστρώσεων σε μέταλλο, οι θερμοπλαστικές μεμβράνες μπορούν είτε να τοποθετηθούν σε στρώματα είτε να εξωθηθούν πάνω στο μέταλλο και στη συνέχεια το επικαλυμμένο μέταλλο να διαμορφώνεται σε κουτιά ή εξαρτήματα κουτιών. Οι εν λόγω επικαλύψεις ονομάζονται "πλαστικές μεμβράνες" και αποτελούνται από πολυπροπυλένιο, τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο, πολυαμίδιο (νάιλον) ή πολυπροπυλένιο/νάιλον από συνδυασμό συν-εξωθημένων υλικών.

Η πλειονότητα των επικαλύψεων αποκτούν τις τελικές τους ιδιότητες μόνο μετά αφού το υγρό φιλμ υποστεί περαιτέρω χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης. Συνήθως η ρητίνη αντιδρά με έναν ή περισσότερους παράγοντες διασύνδεσης (ή ρητίνες), οι οποίοι ενώνουν μεμονωμένα μόρια ρητίνης μεταξύ τους για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Αυτό το δίκτυο και η πυκνότητα των δεσμών σε συνδυασμό με τα διαφορετικά μόρια που χρησιμοποιούνται στις ρητίνες, προσδίδουν την αντοχή στη διάβρωση και την

ευκαμψία, μεταξύ άλλων ιδιοτήτων, της τελικής μεμβράνης. Ακόμη και οι επιστρώσεις που περιέχουν κυρίως θερμοπλαστικές ρητίνες, όπως το PVC, έχουν συνήθως μια μικρή ποσότητα παράγοντα/ρητίνης διασύνδεσης για την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης της επικάλυψης (Oldring και Nehring 2007).

Διαφορετικά μέταλλα απαιτούν διαφορετικά συστήματα επικάλυψης. Για παράδειγμα, τα κουτιά αναψυκτικών που κατασκευάζονται από ETP έχουν (συνήθως) διαφορετική επίστρωση από εκείνα που κατασκευάζονται από αλουμίνιο. Σε αντίθεση με το ETP, τα TFS κουτιά τροφίμων χρειάζονται τόσο εσωτερικές όσο και εξωτερικές επιστρώσεις για προστασία.

Υπάρχει περιορισμένος αριθμός διαφορετικών χημικών λειτουργιών που διατίθενται για επικαλύψεις άμεσης επαφής με τρόφιμα, με αποτέλεσμα να υπάρχει περιορισμένος αριθμός διαφορετικών τύπων ρητινών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επιστρώσεις για μεταλλικές συσκευασίες. Ωστόσο, υπάρχουν πολλές παραλλαγές κάθε τύπου.

Οι ρητίνες που εξετάζονται είναι όλες εγκεκριμένες για επαφή με τρόφιμα, με ορισμένους περιορισμούς.

Οι εποξειδικές ρητίνες με βάση τη δισφαινόλη Α (BPA) και την επιχλωροϋδρίνη, έχουν χρησιμοποιηθεί σε επικαλύψεις μεταλλικής συσκευασίας από τη δεκαετία του 1950 και είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία ρητίνης που χρησιμοποιείται σήμερα για μεταλλικές συσκευασίες, με τις εποξειδικές φαινολικές επιστρώσεις να βρίσκουν τη μεγαλύτερη εφαρμογή.

Οι εποξειδικές ρητίνες συνδέονται μέσω των λειτουργιών του υδροξυλίου και οξυρανίου τους, χρησιμοποιώντας φαινολικές ή αμινοξικές ρητίνες και περιστασιακά ένα ολιγομερές ανυδρίτη. Πριν από τη σκλήρυνση, το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται συνήθως από περίπου 360 έως 6000 Da (Dalton, μονάδα μέτρησης μάζας που χρησιμοποιείται για να εκφράσει ατομικές, μοριακές ή ιονικές μάζες). Η εποξειδική ρητίνη με το χαμηλότερο μοριακό βάρος που χρησιμοποιείται είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας διφαινόλης Α (BADGE) και καθώς αυτή αντιδρά με περαιτέρω δισφαινόλη Α για την αύξηση του μοριακού της βάρους, μια υδροξυλική λειτουργικότητα εισάγεται επιπλέον της εποξειδικής ομάδας σε κάθε άκρο του μορίου.

Στις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται εποξειδικές ρητίνες υψηλότερου μοριακού βάρους. Εξαιρέση αποτελεί η χρήση υγρών εποξειδικών ρητινών χαμηλού μοριακού βάρους (BADGE) σε οργανοδιαλύματα PVC (βιομηχανικές επιστρώσεις όπου ρητίνες όπως το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) αιωρούνται ή διασπείρονται σε οργανικό υγρό). Η πρακτική αυτή έχει αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό λόγω κανονιστικών ρυθμίσεων στην Ευρώπη.

Οι επικαλύψεις με βάση το PVC χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια με επιτυχία. Είναι κυρίως θερμοπλαστικής φύσης αλλά απαιτούν τόσο πλαστικοποίηση όσο και σταθεροποίηση - διαδικασίες που οι εποξειδικές ρητίνες δεν απαιτούν. Για την βελτιστοποίηση της απόδοσης μιας επικάλυψης PVC, μπορούν να προστεθούν ρητίνες με βάση το βινυλοχλωρίδιο συμπολυμερισμένο με άλλα μονομερή, ορισμένα από τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με άλλα συστατικά στην επικάλυψη. Για την αποφυγή πιθανής διάβρωσης του μετάλλου λόγω αφυδροχλωρίωσης του PVC χρησιμοποιήθηκαν εποξειδωμένες ρητίνες νοβολακίου, που αναφέρονται επίσης ως γλυκιδυλαιθέρες νοβολακίου (NOGE) σε οργανοδιαλύματα, τόσο ως πλαστικοποιητές όσο και ως αποδέκτες HCl (υδροχλωρικού οξέος). Όταν η SCF (Επιστημονική Επιτροπή Τροφίμων της ΕΚ) εξέφερε μια γνώμη για το ότι η χρήση των NOGE σε οργανολύματα ήταν ακατάλληλη χωρίς περαιτέρω τοξικολογικές δοκιμές, η ευρωπαϊκή βιομηχανία κονσερβοποιίας σταμάτησε να χρησιμοποιεί NOGE για αυτό το είδος εφαρμογής.

Οι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται σήμερα για περιορισμένο αριθμό επιστρώσεων, αλλά αποκτούν όλο και μεγαλύτερη αποδοχή. Ακόμα δεν διαθέτουν τις καθολικές ιδιότητες των συστημάτων με βάση τις εποξειδικές ουσίες και απαιτούνται περισσότεροι τύποι πολυεστέρων για να εκπληρώσουν όλους τους ρόλους που πληρούν σήμερα τα συστήματα εποξειδικής βάσης. Οι επικαλύψεις με βάση τον πολυεστέρα είναι θερμοπλαστικές. Χρησιμοποιούνται στις λωρίδες πλευρικής ραφής ή υφίστανται διασυνδεδεμένες αντιδράσεις (συνήθως μέσω της υδροξυλικής λειτουργικότητάς τους) με διάφορα συστήματα, όπως οι φαινολικές ρητίνες, οι ρητίνες αμινών ή πολυ-ισοκυανικά. Όσο υψηλότερος είναι ο αριθμός των διαθέσιμων για αντίδραση υδροξυλικών ομάδων, τόσο μεγαλύτερη είναι η δυναμική πυκνότητα διασύνδεσης του σκληρυμένου φιλμ. Αύξηση της πυκνότητας

διασύνδεσης συνήθως σημαίνει μείωση στην ευελιξία, αλλά αύξηση στη χημική αντοχή.

Οι αμινο-ρητίνες βασίζονται στα προϊόντα αντίδρασης της ουρίας, της μελαμίνης ή της βενζογουαναμίνης με φορμαλδεΰδη και συχνά μια αλειφατική αλκοόλη χαμηλού μοριακού βάρους (Oldring και Nehring 2007). Η κύρια χρήση τους σε επιστρώσεις για μεταλλικές συσκευασίες είναι ως ρητίνη διασύνδεσης για εποξειδικές ή πολυεστερικές ρητίνες. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης, αντιδρούν με άλλες λειτουργικές ρητίνες που υπάρχουν στην επικάλυψη καθώς επίσης εμπλέκονται και με κάποιες αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε "συστάδες" τμημάτων αμινο- ρητίνης στο σκληρυμένο επίχρισμα.

Οι φαινολικές ρητίνες βασίζονται στα προϊόντα αντιδράσεων φαινολικών μονομερών, όπως η φαινόλη, οι κρεσόλες, ξυλενόλες ή μείγματα αυτών με φορμαλδεΰδη και συχνά μια αλειφατική αλκοόλη χαμηλού μοριακού βάρους. Η κύρια χρήση τους σε επιστρώσεις για μεταλλικές συσκευασίες είναι ως ρητίνες διασύνδεσης ή βοηθητικά. Ωστόσο, μπορούν να υποστούν αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης (διασύνδεσης ή σκλήρυνσης) χωρίς την παρουσία άλλων ρητινών. Οι φαινολικές ρητίνες αυτοσυμπυκνώνονται για να δώσουν μια χημικά ανθεκτική μεμβράνη. Η προκύπτουσα ευκαμψία είναι πολύ περιορισμένη και για τις περισσότερες εφαρμογές οι φαινολικές ρητίνες "πλαστικοποιούνται" με εποξειδικές ρητίνες, με τις οποίες αντιδρούν δίνοντας μια σκληρυμένη μεμβράνη.

Τα oligομερή ανυδρίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διασύνδεση εποξειδικών ρητινών. Κατά κύριο λόγο βασίζονται στην αντίδραση του τριμελλιτικού ανυδρίτη με μια αλειφατική γλυκόλη, όπως η αιθυλενογλυκόλη. Ο ανυδρίτης διατηρεί τη λειτουργικότητα του. Πολλές επιστρώσεις, κυρίως για κονσέρβες καλαμποκιού, βασίζονται σε εποξειδική ρητίνη διασυνδεδεμένη με oligομερή ανυδρίτη.

Οι επικαλύψεις με βάση την ελαιορητίνη βρίσκουν μικρή γενική χρήση σήμερα. Χρησιμοποιήθηκαν ευρέως προτού αντικατασταθούν από τις επικαλύψεις με βάση την εποξειδική ρητίνη. Λόγω της βάσης τους σε φυσικές ουσίες, τείνουν να προκαλούν προβλήματα με την οργανοληπτική ποιότητα σε ορισμένα τρόφιμα.



Τα ελαιορηκτικά υλικά κατασκευάζονται από φυσικά έλαια και λιπαρά οξέα. Ένα παράδειγμα ρητίνης είναι μια χημικά αδρανής, μη σαπωνοποιήσιμη ρητίνη πετρελαϊκών υδρογονανθράκων σε συνδυασμό με το έλαιο tung, το οποίο αποτελείται κατά κύριο λόγο από ολεοστεατικό οξύ και μικρότερες ποσότητες ελαϊκού, παλμιτικού και στεατικού οξέος (Oldring και Nehring 2007).

## 2.2 Τεχνολογίες επίστρωσης

Οι επιστρώσεις των μεταλλικών συσκευασιών πρέπει να διαθέτουν ορισμένες φυσικές ή/και χημικές ιδιότητες για να αποδίδουν σωστά. Πρέπει να είναι αδρανείς με τις χημικές ουσίες, να έχουν ευελιξία και καλή πρόσφυση στη μεταλλική επιφάνεια. Οι επικαλύψεις για κουτιά μπίρας και ορισμένα κουτιά ποτών πρέπει να είναι σε θέση να επιβιώσουν σε έναν κύκλο υδατικής παστερίωσης διάρκειας 20-30 λεπτών σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 60°C έως και 71.1°C. Οι επιστρώσεις για τρόφιμα που μαγειρεύονται στο κουτί πρέπει να αντέχουν σε συνθήκες 121.1 °C και 15 λίβρες ανά τετραγωνική ίντσα (psi) πίεσης ατμού για έως και 90 λεπτά. Επιπλέον, αναλόγως τη μέθοδο κατά την οποία εφαρμόζονται οι επικαλύψεις (π.χ. φύλλο, πηνίο ή εφαρμογή με ψεκασμό) πρέπει να πληρούν διαφορετικές απαιτήσεις για παραμέτρους όπως το ιξώδες και άλλες, που επηρεάζουν την ποιότητα της επικάλυψης. Ακόμα, οι επικαλύψεις που εφαρμόζονται πριν από τις διαδικασίες κατασκευής, όπως οι επιστρώσεις για τα άκρα και τα δοχεία 2 τεμαχίων με έλξη-αναδίπλωση, πρέπει να είναι ανθεκτικά για να μπορούν να αντέξουν αυτές τις διεργασίες. Τέλος, η τελική χρήση του δοχείου επηρεάζει επίσης την επικάλυψη (U. S. Environmental Protection Agency, 1998).

### 2.2.1 Συμβατικές επικαλύψεις με διαλύτη

Τα συμβατικά επιχρίσματα με διαλύτη έχουν υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων, συνήθως 4,0 έως 6,6 λίβρες VOC (volatile organic compounds = πτητικές οργανικές ενώσεις) ανά γαλόνι επιχρίσματος, μείον το νερό (lb VOC/lb gal επιχρίσματος). Το συστατικό VOC μπορεί να αποτελείται από μία μόνο ένωση ή ένα μείγμα πτητικών αιθέρων, αρωματικών, οξικών, αιθέρων γλυκόλης και αλειφατικών υδρογονανθράκων. Η περιεκτικότητα σε HAP (hazardous air pollutant =

επικίνδυνος ατμοσφαιρικός ρύπος) συμβατικών επιχρισμάτων με διαλύτη κυμαίνεται από 0,02 έως 1,6 lb HAP/lb στερεών ουσιών που εφαρμόζονται.

Ορισμένα από τα πλεονεκτήματα των συμβατικών επικαλύψεων με διαλύτη είναι η αντοχή, η καλή τριβή, η καλή απόδοση που καλύπτει ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς και η εύκολη εφαρμογή. Ωστόσο, επειδή οι κατασκευαστές υπόκεινται σε κανονισμούς που περιορίζουν τις εκπομπές VOC, τα χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικές οργανικές ενώσεις επιχρίσματα αναπτύσσονται ως αντικαταστάτες των συμβατικών επικαλύψεων με διαλύτη σε πολλές εφαρμογές. Παρόλα αυτά, οι συμβατικές επικαλύψεις με διαλύτη εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται για εξωτερικές επικαλύψεις 3 τεμαχίων όπου απαιτείται υψηλή αντοχή στην τριβή ή όπου το μέταλλο στη συνέχεια υποβάλλεται σε στάδια κατασκευής. Επιπλέον, τα συμβατικά μελάνια με διαλύτη χρησιμοποιούνται σε λιθογραφικές εφαρμογές 3 τεμαχίων σε χαλύβδινα κουτιά. Τα τρέχοντα συμβατικά μελάνια 3 τεμαχίων με βάση διαλύτη είναι αλκυδικής βάσης και δεν περιέχουν HAP, αλλά περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι συμβατικές βαφές με διαλύτη χρησιμοποιούνται επίσης ως εσωτερικές βαφές για κουτιά που περιέχουν ορισμένα τρόφιμα για τα οποία δεν υπάρχουν κατάλληλες επιστρώσεις χαμηλής περιεκτικότητας σε πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι συμβατικές επικαλύψεις με διαλύτη έχουν εξαιρεθεί από τα 2 τεμαχίων (U. S. Environmental Protection Agency, 1998).

### **2.2.2 Επικαλύψεις υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά**

Οι επικαλύψεις υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά είναι επικαλύψεις με διαλύτη που έχουν μειωμένη περιεκτικότητα σε οργανικούς διαλύτες. Οι επικαλύψεις υψηλής στερεότητας περιέχουν συνήθως από 2,3 έως 5,0 lb VOC/lb gal μείον το νερού επίστρωσης, και η περιεκτικότητα σε HAP των επιστρώσεων υψηλής στερεότητας κυμαίνεται από 0,2 έως 0,7 lb HAP/lb εφαρμοζόμενων στερεών.

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη επίστρωση υψηλής στερεότητας είναι η πολουρεθάνη. Οι επικαλύψεις υψηλής στερεότητας εφαρμόζονται συνήθως είτε με ψεκασμό είτε με ρολό. Τα υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά έχουν υψηλότερο ιξώδες συγκριτικά με τα συμβατικά επιχρίσματα. Απαιτούν διαφορετικό εξοπλισμό

εφαρμογής από τα συμβατικά επιχρίσματα με διαλύτη, όπως μονάδες θέρμανσης για τη μείωση του ιξώδους.

Τα επιχρίσματα υψηλής περιεκτικότητας σε στερεά έχουν αντικαταστήσει τα συμβατικά επιχρίσματα με διαλύτη ως εξωτερική βάση επίστρωσης σε ορισμένες διαδικασίες χαμηλής επεξεργασίας 3 τεμαχίων και 2 τεμαχίων για την κατασκευή κουτιών με τράβηγμα-ανατράβηγμα. Επίσης, έχουν αναπτυχθεί επικαλύψεις υψηλής στερεότητας για χρήση ως εσωτερικές επιστρώσεις φύλλων για κονσέρβες που περιέχουν ψάρια, κρέας, τροφές κατοικίδιων ζώων, ντομάτες και χυμούς.

Τα διακοσμητικά μελάνια υψηλής στερεότητας χρησιμοποιούνται επίσης στην κατασκευή κουτιών αλουμινίου 2 τεμαχίων. Αυτά τα μελάνια έχουν βάση τον πολυεστέρα και έχουν την μορφή στερεάς πάστας. Επειδή το μελάνι είναι στερεό, η διαδικασία εκτύπωσης ονομάζεται λιθογραφία ξηρού offset. Οι ενώσεις στεγανοποίησης άκρων με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά διαλύτη χρησιμοποιούνται για κουτιά μπίρας και ποτών καθώς και για κουτιά τροφίμων (U. S. Environmental Protection Agency, 1998).

### **2.2.3 Επικαλύψεις με βάση το νερό**

Τα υδατοδιαλυτά επιχρίσματα περιέχουν πολυμερή ή ρητινώδη βάση, νερό και οργανικό διαλύτη. Τα οργανικά πολυμερή που συναντώνται στα υδατοδιαλυτά επιχρίσματα περιλαμβάνουν αλκυδικές ουσίες, οξικά βινύλια, πολυεστέρες, ακρυλικά, και εποξίες, τα οποία μπορούν να διασκορπιστούν, διαλυθούν ή να γαλακτωματοποιηθούν. Το νερό δρα ως κύριος φορέας ενώ ο οργανικός διαλύτης βοηθά στη διαβροχή και στη διασπορά χρωστικών ουσιών καθώς και στον έλεγχο του ιξώδους. Τα υδατοδιαλυτά επιχρίσματα περιέχουν περίπου 1,4 έως 3,6 lb VOC/lb gal επίστρωσης, μείον το νερό. Η περιεκτικότητα σε HAP των υδατοδιαλυτών επιχρισμάτων κυμαίνεται από 0,06 έως 0,4 lb HAP/lb εφαρμοζόμενων στερεών.

Οι κατασκευαστές δοχείων ποτών χρησιμοποιούν ευρέως υδατοδιαλυτές επιστρώσεις. Υδατοδιαλυτές επιστρώσεις χρησιμοποιούνται για τις βασικές στρώσεις 2 τεμαχίων σε κουτιά ποτών, καθώς και στα βερνίκια, στους εσωτερικούς ψεκασμούς και στις στρώσεις χείλους. Τα υδατοδιαλυτά επιχρίσματα βρίσκουν επίσης χρήση στα επιχρίσματα πλύσης δοχείων τροφίμων 2 τεμαχίων, στις εσωτερικές επιστρώσεις δοχείων 2 και 3 τεμαχίων με ψεκασμό και σε εξωτερικές

επιστρώσεις τελικών επιφανειών. Υδατοδιαλυτή εσωτερική πλευρά ραφής έχει αναπτυχθεί για απαιτήσεις λεπτού και μεσαίου βάρους φιλμ, αλλά δεν έχουν ακόμη χρησιμοποιηθεί εμπορικά.

Τα υδατοδιαλυτά επιχρίσματα μπορούν να χρησιμοποιήσουν τον ίδιο εξοπλισμό εφαρμογής με τα συμβατικά. Ωστόσο, ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή των υδατοδιαλυτών επιχρισμάτων είναι διαφορετικός. Αυτό είναι αναγκαίο διότι τα υπολείμματα επιχρισμάτων με διαλύτη δεν είναι συμβατά με υδατοδιαλυτά επιχρίσματα και πρέπει να απομακρυνθούν πλήρως από τον εξοπλισμό πριν από την εφαρμογή υδατοδιαλυτών επιχρισμάτων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιστρώσεις νερού αλλά αυτό αποτελεί μια επίπονη και αντικοινωνική διαδικασία. Οι ενώσεις στεγανοποίησης άκρων με βάση το νερό έχουν γενική χρήση ή χρησιμοποιούνται για δοχεία αεροζόλ και έχουν περιορισμένη εφαρμογή για ορισμένα ποτά και τρόφιμα (U. S. Environmental Protection Agency, 1998).

#### **2.2.4 Επικαλύψεις με υπεριώδη ακτινοβολία (UV-cured)**

Οι επικαλύψεις με υπεριώδη ακτινοβολία αποτελούνται από τρία συστατικά: ολιγομερή, μονομερή και φωτοχημικούς εκκινητές. Τα ολιγομερή παρέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό των επιθυμητών ιδιοτήτων της επικάλυψης, όπως σκληρότητα, ευκαμψία, χημική αντοχή. Τα μονομερή μειώνοντας το ιξώδες των πολυμερών βελτιώνουν άλλα χαρακτηριστικά, όπως η στιλπνότητα, η σκληρότητα και η ταχύτητα σκλήρυνσης. Οι φωτοχημικοί εκκινητές είναι ασταθείς χημικές ουσίες που σχηματίζουν πρωτόνια ή ελεύθερες ρίζες όταν κατακλύζονται από υπεριώδη ακτινοβολία κατά την έναρξη της διαδικασίας διασύνδεσης. Η σκλήρυνση στις επικαλύψεις με υπεριώδη ακτινοβολία πραγματοποιείται με λαμπτήρες ατμών υδραργύρου.

Σήμερα χρησιμοποιούνται δύο κατηγορίες επικαλύψεων UV:

1. ακρυλικές εποξικές, ουρεθάνες και πολυεστέρες, γνωστοί ως τύποι "ελεύθερων ριζών" και
2. κατιονικές εποξειδικές ουσίες.

Οι ελεύθερες ριζών περιέχουν φωτοχημικούς εκκινητές που απελευθερώνουν ελεύθερες ρίζες όταν βομβαρδίζονται από το υπεριώδες φως, ενώ οι φωτοχημικοί

εκκινητές στα κατιονικά εποξικά παράγουν πρωτόνια. Η "ελεύθερων ριζών" UV επίστρωση είναι παλαιότερη και είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος τύπος UV επίστρωσης. Ωστόσο, αναμένεται να αντικατασταθούν από τις κατιοντικές εποξειδικές καθώς αυτές αναπτύσσονται έχοντας ανώτερες ιδιότητες.

Οι επικαλύψεις UV έχουν τα πλεονεκτήματα της ταχείας σκλήρυνσης, των χαμηλών θερμοκρασιών διεργασίας, εξαιρετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (λιγότερο από 0,01 lb VOC/gal επίστρωσης) και HAP καθώς επίσης και χαμηλότερο ενεργειακό κόστος αφού δεν χρησιμοποιούνται φούρνοι ξήρανσης. Επιπλέον, ο εξοπλισμός εφαρμογής και σκλήρυνσης καταλαμβάνει μικρότερο χώρο στο εργοστάσιο από ό,τι ο εξοπλισμός επικάλυψης και ξήρανσης. Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι οι επικαλύψεις UV είναι ακριβότερες από τις συμβατικές επικαλύψεις. Επίσης, οι UV απαιτούν εξειδικευμένο εξοπλισμό επομένως η μετασκευή μιας υπάρχουσας γραμμής επικάλυψης συνεπάγεται σημαντική επένδυση κεφαλαίου. Τέλος, οι επικαλύψεις UV χρησιμοποιούνται μόνο ως εξωτερικές επειδή δεν έχουν την απαραίτητη έγκριση από το FDA για χρήση σε εσωτερικά επιχρίσματα, λόγω της τάσης των επικαλύψεων UV να απελευθερώνουν τις ενώσεις φωτοεκκίνησης, οι οποίες αποτελούν κίνδυνο για το περιεχόμενο του δοχείου.

Οι επικαλύψεις υπεριώδους ακτινοβολίας που δεν είναι μελάνια, δεν έχουν ακόμη λάβει ευρεία αποδοχή στη βιομηχανία. Σύμφωνα με έκθεση της EPA του 1995 σχετικά με τις επικαλύψεις υπεριώδους ακτινοβολίας (έκθεση αριθ. EPA600/R-95-063), οι κατασκευαστές αντιμετώπισαν διάφορα προβλήματα με τις επικαλύψεις υπεριώδους ακτινοβολίας όπως κιτρίνισμα των UV, δυσκολίες απόκτησης της κατάλληλης απόχρωσης με τα λευκά χρώματα βάσης UV κ.ά. Ωστόσο, η πρόοδος στη χημεία των υπεριωδών επιστρώσεων, ιδίως οι νέες κατιονικές εποξειδικές συνθέσεις υπόσχονται βελτιωμένα χαρακτηριστικά απόδοσης στο εγγύς μέλλον (U. S. Environmental Protection Agency, 1998).

### **2.2.5 Επικαλύψεις σε σκόνη**

Τα επιχρίσματα σε σκόνη αποτελούνται από λεπτά, ξηρά σωματίδια στερεών χρωμάτων και περιέχουν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις VOC και HAP. Εφαρμόζονται

με ηλεκτροστατική εναπόθεση, ρευστοποιημένη ή ψεκασμό με φλόγα και σκληρύνονται με θερμότητα σε φούρνους υπερύθρων.

Υπάρχουν δύο τύποι χρωμάτων σε σκόνη:

1. θερμοπλαστικά και
2. θερμοσκληρυνόμενα.

Οι πρώτες βασίζονται σε θερμοπλαστικές ρητίνες υψηλού μοριακού βάρους. Αυτές οι επικαλύψεις λιώνουν και ρέουν με την εφαρμογή θερμότητας, ακόμη και όταν έχουν κρυώσει. Σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα δεν μπορούν να λιώσουν μετά την εφαρμογή θερμότητας, επειδή η διαδικασία σκλήρυνσης έχει ως αποτέλεσμα μια χημική αλλαγή μιας ανθεκτικής στη θερμότητα ένωσης. Και οι δύο τύποι σκόνης απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες σκλήρυνσης, που κυμαίνονται από 60°C έως 204.4°C.

Οι επικαλύψεις σε σκόνη παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα για τις εφαρμογές επικάλυψης κονσερβοποιίας, όπως καλή αντοχή σε διάφορες χημικές ουσίες και στην τριβή και σε ιδιότητες φραγμού. Σκόνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επιστροφή χείλους για δοχεία ποτών 2 τεμαχίων αν και σήμερα χρησιμοποιείται κυρίως για δοχεία 3 τεμαχίων σε επιστρώσεις λωρίδων πλευρικής ραφής σε ορισμένες εγκαταστάσεις. Ωστόσο, οι διαδικασίες εφαρμογής είναι σχετικά αργές για τις ταχύτητες της γραμμής επικάλυψης κουτιών. Επίσης, οι επικαλύψεις σε σκόνη δεν παρέχουν ακόμη ποικιλία χρωμάτων, φινιρισμάτων και υφών που απαιτούν οι κατασκευαστές κονσερβών και οι πελάτες τους (U. S. Environmental Protection Agency, 1998).

### 2.3 Τελικό χρώμα

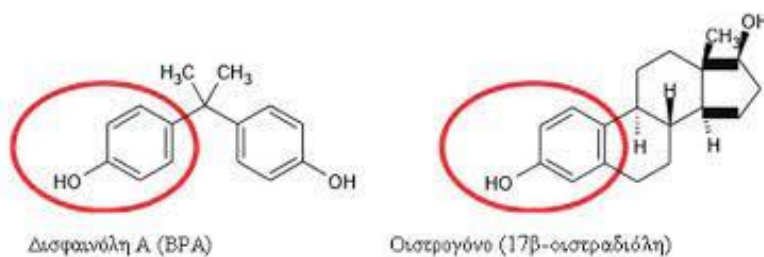
Τα επιχρίσματα αποκτούν το τελικό τους χρώμα με ποικίλους τρόπους. Οι εποξειδικές φαινολικές επιστρώσεις παράγουν συνήθως ένα χρυσαφί χρώμα κατά τη σκλήρυνση εξαιτίας των χρωμοφόρων ομάδων της φαινολικής ρητίνης. Πράγματι, οι εποξειδικές φαινολικές ρητίνες συχνά αναφέρονται ως "χρυσά" βερνίκια και το χρώμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη του βαθμού σκλήρυνσης για ένα δεδομένο σύστημα.

Οι λευκές επιστρώσεις επιτυγχάνονται με την προσθήκη διοξειδίου του τιτανίου, συχνότερα σε επικάλυψη εποξειδικού ανυδρίτη ή ενίοτε σε οργανοσόλη. Το

αλουμίνιο προστίθεται σε μια επίστρωση για να δώσει μια γκρίζα "αλουμινισμένη" εμφάνιση στο τελικό φιλμ (Oldring και Nehring, 2007).

### 3 Καινοτόμα επικαλυπτικά συσκευασιών

Σήμερα, στη βιομηχανία συσκευασιών τροφίμων και ποτών χρησιμοποιούνται άκαμπτα εποξειδικά υλικά, όπως ο διγλυκιδυλαιθέρας δισφαινόλης Α (BADGE), για τις επενδύσεις των κονσερβών. Βασικό συστατικό αυτών αποτελεί η δισφαινόλη Α (BPA) η οποία απασχολεί έντονα την επιστημονική κοινότητα λόγω της δομικής του ομοιότητας με το οιστρογόνο, μια ανθρώπινη ορμόνη, δίνοντας στην BPA την ικανότητα να δρα ως ενδοκρινικός διαταράκτης (εικόνα 5). Η BPA για αυτόν τον λόγο έχει ενοχοποιηθεί για διάφορα προβλήματα υγείας στον άνθρωπο όπως διάφορες καρδιακές παθήσεις, διαβήτη, ακόμα και καρκίνο. Επομένως, είναι παραπάνω από αναγκαία η αντικατάσταση των υλικών που περιέχουν δισφαινόλη Α με υλικά πιο φιλικά προς τον άνθρωπο αλλά και προς το περιβάλλον (Romano, 2012).



Εικόνα 5: Απεικόνιση των χημικών ενώσεων της δισφαινόλης Α (αριστερά) και της ανθρώπινης ορμόνης οιστρογόνο (δεξιά)

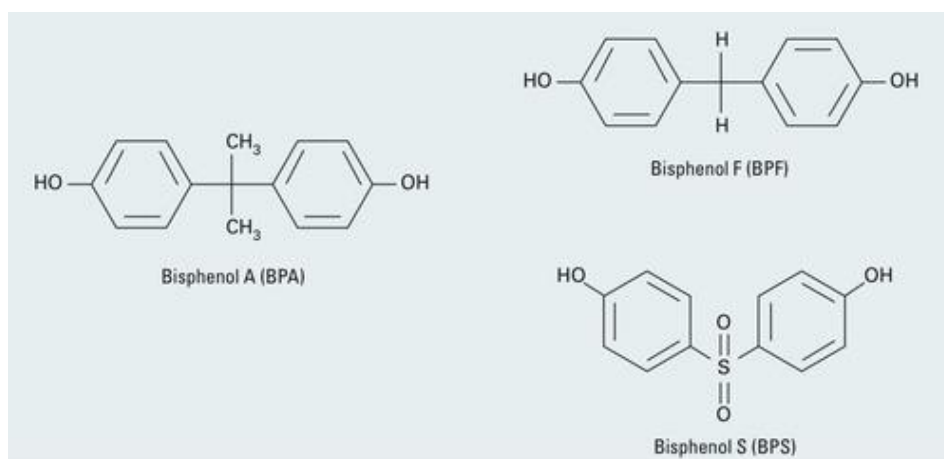
Πηγή: Romano 2012

Κατά συνέπεια, έχει γίνει στόχος πολλών σημαντικών χημικών εταιρειών (π.χ. AkzoNobel, Eastman Chemical, Dow Chemical κ.λπ.) να αναπτύσσουν ασφαλείς και φθηνές εναλλακτικές λύσεις για τις ρητίνες με βάση τη BPA με χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Morselli κ.ά., 2021).

Αν και ακόμα δεν έχει βρεθεί κάποια απολύτως ικανοποιητική λύση, παρακάτω θα αναλυθούν κάποια υποκατάστατα της BPA καθώς και εναλλακτικές ρητίνες που πλησιάζουν αρκετά το επιθυμητό αποτέλεσμα όσον αφορά τις απαραίτητες επιδόσεις και τις τεχνικές απαιτήσεις.

### 3.1 BPS / BPF / BPB / BPAF

Τα διάφορα ανάλογα της BPA, όπως η δισφαινόλη S (BPS), έχουν διερευνηθεί εντατικά ως υποκατάστατο. Αυτό συμβαίνει επειδή το BPS θεωρείται ότι είναι λιγότερο επιρρεπές στην απελευθέρωση μονομερών στα τρόφιμα και τα ποτά. Πρόκειται για μια ρεαλιστική υπόθεση αφού το BPS είναι πιο ανθεκτικό στη θερμότητα και το φως από το BPA. Ωστόσο, έχει διαπιστωθεί ότι μεγάλο ποσοστό του πληθυσμού της Ασίας και των ΗΠΑ έχουν εκτεθεί σε BPS μέσω των τροφίμων τους. Για αυτό, οι ειδικοί έχουν επικεντρώσει τις προσπάθειές τους στον προσδιορισμό της ασφάλειάς του. Περαιτέρω έρευνες σχετικά με την τοξικότητα των παραπάνω δισφαινολών αποκάλυψαν ότι η BPA και οι άλλες πιθανές αντίστοιχες ουσίες είναι επιβλαβείς με τον ίδιο τρόπο (εικόνα 6). Κατά τη σύγκριση αυτών φάνηκε ότι η δισφαινόλη AF είναι πιο τοξική από τη BPA, ενώ η δισφαινόλη S είναι αυτή που έχει τη μικρότερη δράση (Κολώνια & Θεοχάρη, 2021).



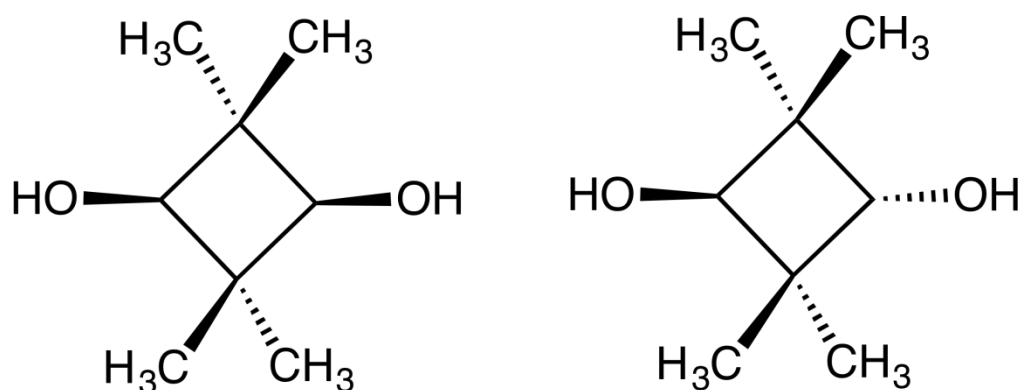
Εικόνα 6: Απεικόνιση των χημικών ενώσεων των δισφαινολών A (αριστερά) F (πάνω δεξιά) και S (κάτω δεξιά)

Πηγή: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/full/10.1289/ehp.1408989>



### 3.2 Tritan

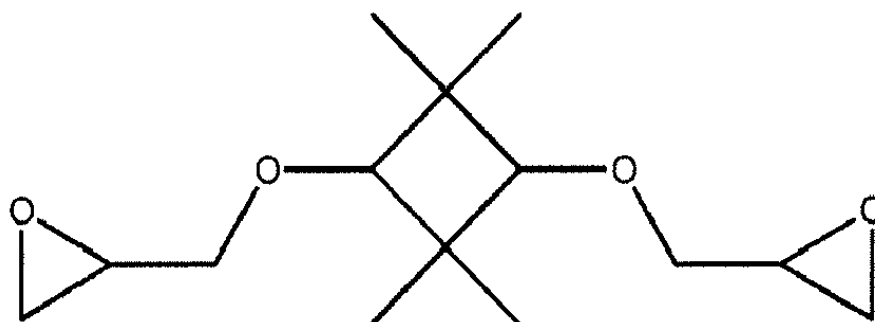
Το Tritan είναι ένα καινοτόμο θερμοπλαστικό συμπολυμερές. Έχει θεωρηθεί ως ασφαλές για θερμοπλαστικές εφαρμογές καθώς δεν περιέχει BPA αλλά διαθέτει παρόμοιες ιδιότητες με το πολυανθρακικό BPA, γεγονός που οδήγησε στην ευρεία χρήση του. Μετά από διάφορες παραλλαγές αυτού, η χρήση του μονομερούς 2,2,4,4-τετραμεθυλ-1,3-κυκλοβουτανοδιόλη (CBDO) αποτέλεσε τη μεγαλύτερη επιτυχία (εικόνα 7) (Romano, 2012).



Εικόνα 7: 2,2,4,4-τετραμεθυλ-1,3-κυκλοβουτανοδιόλη (CBDO)

Οι τέσσερις ομάδες μεθυλίου στον δακτύλιο της κυκλοβουτανοδιόλης προσφέρουν στο μονομερές εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και δυσκαμψία, ενώ η απουσία αρωματικότητας και οι μεγάλες διαφορές μεγέθους και σχήματος μεταξύ του μορίου CBDO και του οιστρογόνου μειώνουν την πιθανότητα να λειτουργήσει ως μιμητής και, ως εκ τούτου, ως ενδοκρινικός διαταράκτης όπως η BPA.

Ο διγλυκιδυλαιθέρας της 2,2,4,4-τετραμεθυλο-1,3-κυκλοβουτανοδιόλης (CBDO-DGE) είναι η εποξειδική ρητίνη που παράγεται από αυτό το μονομερές (εικόνα 8).

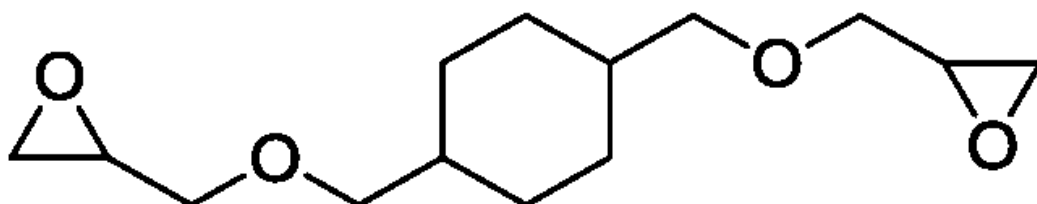


Εικόνα 8: διγλυκιδυλαιθέρας της 2,2,4,4-τετραμεθυλο-1,3-κυκλοβουτανοδιόλης (CBDO-DGE).

Ως αποτέλεσμα, αυτή η εποξειδική ρητίνη βασίζεται στο μόριο CBDO και όχι στη δισφαινόλη A, και ως εκ τούτου, μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ενός πιο οικολογικά βιώσιμου υλικού επικάλυψης που στερείται των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία που συνδέονται με τη χρήση BPA.

Ένα άλλο πλεονέκτημα του CBDO-DGE είναι ότι λόγω του χαμηλότερου ιξώδους, εισχωρεί βαθύτερα στο υπόστρωμα και καλύπτει μεγαλύτερη επιφάνεια, από το αντίστοιχο φαινολικό υλικό, όταν χρησιμοποιείται ως επικαλυπτικό συσκευασιών τροφίμων.

Σε σύγκριση με τα παραπάνω έρχεται ένα άλλο, εμπορικά διαθέσιμο ισομερές, ο διγλυκιδυλαιθέρας της 1,4-κυκλοεξανοδιμεθανόλης (CHDM-DGE) ο οποίος διαθέτει λιγότερο δύσκαμπτη μορφή (εικόνα 9) (Romano, 2012).



Εικόνα 9: διγλυκιδυλαιθέρας της 1,4-κυκλοεξανοδιμεθανόλης (CHDM-DGE)

Για την κατάλληλη σύγκριση όμως των παραπάνω, οι τρεις εποξειδικές ρητίνες διασυνδέθηκαν με τριαιθυλενοτετραμίνη (ΤΕΤΑ), έναν ευρέως χρησιμοποιούμενο διασταυρωτή που χρησιμοποιείται σε εποξειδικά σκευάσματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο διγλυκιδυλαιθέρας της 1,4-κυκλοεξανοδιμεθανόλης (CHDM-DGE) έχει μικρότερη θερμική σταθερότητα από τον διγλυκιδυλαιθέρα της 2,2,4,4-τετραμεθυλ-1,3-κυκλοβουτανοδιόλης (CBDO-DGE), η οποία είναι ανάλογη με εκείνη του διγλυκιδυλαιθέρα της δισφαινόλης A (BADGE). Παράλληλα, φάνηκε ότι ο CBDO-DGE πλεονεκτεί στις συγκολλητικές ιδιότητες σε σχέση με τον BADGE.

Παρόλο που τα παραπάνω παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα και βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τη δισφαινόλη A, δεν παύουν να αποτελούν, εν μέρη, επικίνδυνα για χρήση ως επικαλυπτικά καθώς παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα (Romano, 2012).

### 3.3 Αλευριτικό οξύ και ZnO

Μια διαφορετική και λιγότερο τοξική επιλογή που παρέχεται στην βιομηχανία των μεταλλικών συσκευασιών, είναι τα βερνίκια πολυαλευριτικού ιονομερούς ψευδαργύρου τα οποία παρασκευάζονται από βιοανανεώσιμο αλευριτικό οξύ και ZnO για την κατασκευή βιώσιμων βερνικιών χωρίς δισφαινόλη Α για μεταλλικές συσκευασίες.

Το αλευριτικό (9,10,16-τριδροξεξαδεκανοϊκό) οξύ αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη λύση έναντι των δισφαινολών. Το κύριο συστατικό (~35 % κ.β.) της είναι η σελλάκ, μιας φυσική ρητίνη. Είναι ένα πολυδροξυλιωμένο λιπαρό οξύ που χρησιμοποιείται σήμερα σε καλλυντικά σκευάσματα, ως πρόσθετο τροφίμων και υλικό επικάλυψης για δισκία και κάψουλες. Ένας πολυεστέρας βιολογικής βάσης παρήχθη με τη βελτίωση του πολυμερισμού των πολυδροξυλιωμένων σε πολυαλειφατικούς μέσω πολυσυμπύκνωσης τήγματος χωρίς διαλύτη και δίχως την ανάγκη καταλυτικής μεθόδου. Οι μύκητες και άλλοι μικροοργανισμοί δύνανται να βιοαποικοδομήσουν αυτόν τον πολυεστέρα, ο οποίος είναι υδρόφοβος, αδιάβροχος, όλκιμος, αδιάλυτος, εμποτιστός και διασυνδεδεμένος.

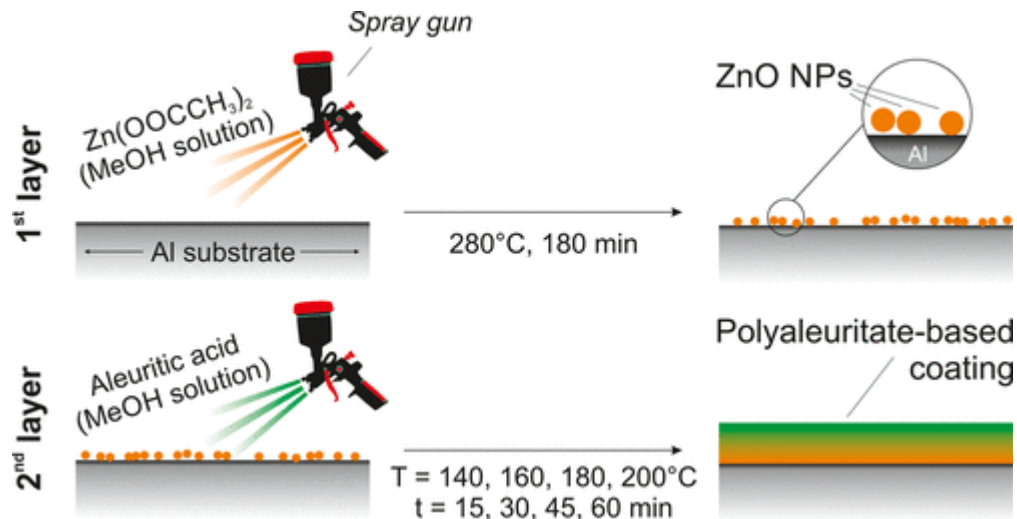
Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) χρησιμοποιείται ως πρόσθετο των υλικών συσκευασίας τροφίμων λόγω των αντιμικροβιακών χαρακτηριστικών του και της βελτίωσης των μηχανικών φραγμών και θερμικών ιδιοτήτων του. Όμως, η μετανάστευση των νανοσωματιδίων ZnO στα τρόφιμα μπορεί να αποτελέσει ζήτημα υγείας για τους καταναλωτές οπότε η ευρωπαϊκή νομοθεσία έχει θεσπίσει περιορισμένα όρια μετανάστευσης για τα είδη που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Υπάρχουν πολλές μεθοδολογίες για τη σύνθεση του ZnO (π.χ. πυρομεταλλουργική ή υδρομεταλλουργική σύνθεση) Ωστόσο, η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή της θερμικά ενεργοποιημένης μετατροπής της πρόδρομης ουσίας οξικού ψευδαργύρου. Η προτίμησή της οφείλεται στην απλότητα, στις χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, στην καλή απόδοση και στον εύκολο σχηματισμό νανοσωματιδίων ZnO σε πολυμερικές μήτρες. Το ZnO, ως αμφοτερικό, μπορεί να αντιδράσει με λιπαρά οξέα και να σχηματίσει καρβοξυλικά άλατα ψευδαργύρου (σαπούνια ψευδαργύρου). Επίσης, μπορεί να αντιδράσει με ομάδες -COOH ή

ανυδρίτη που υπάρχουν σε πολυμερή σχηματίζοντας καρβοξυλικά άλατα ψευδαργύρου που ονομάζονται ιονομερή.

Οι επικαλύψεις πολυαλευριτικού ιονομερούς ψευδαργύρου παρασκευάστηκαν σε δύο βήματα (εικόνα 10):

1. Θερμική διάσπαση οξικού ψευδαργύρου για παραγωγή NPs ZnO,
2. ψεκασμός αλευριτικού οξέος και πολυμερισμός με πολυσυμπύκνωση τήγματος.

Τα δύο συστατικά αντιδρούν και σχηματίζουν ιονομερή πολυαλευριτικού ψευδαργύρου. Ο χρόνος και η θερμοκρασία παίζουν ρόλο στην ταχύτητα της αντίδρασης επιταχύνοντάς την, ενώ η παρουσία ψευδαργύρου επιβραδύνει την πολυσυμπύκνωση και μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης. Οι περισσότερες ιδιότητες του βερνικιού όπως το χρώμα, η πρόσφυση, η μορφολογία, η σκληρότητα, η διαβρεξιμότητα και οι αντιβακτηριδιακές ιδιότητες εξαρτώνται από την ποσότητα ψευδαργύρου. Η πρόσφυση στο υπόστρωμα Al και η σκληρότητα παρουσίασαν σημαντική αύξηση. Επίσης, η διαβρεξιμότητα ήταν τόσο χαρακτηριστική των υδρόφοβων τεχνητών ρητινών και πλαστικών που κατάφερε να ξεπεράσει τις χαρακτηριστικές τιμές των ρητινών BPA. Η παρουσία ψευδαργύρου προσδίδει ορισμένου βαθμού αντιβακτηριδιακές ιδιότητες στις επικαλύψεις, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες προστατευτικού φραγμού έναντι της διάβρωσης. Αναλογιζόμενοι ότι τα βερνίκια πολυαλευριτικού ιονομερούς ψευδαργύρου παρουσιάζουν τιμές συνολικής και ειδικής μετανάστευσης πολύ χαμηλότερες από τα ρυθμιζόμενα ευρωπαϊκά πρότυπα, μπορούμε να πούμε ότι τα βερνίκια αυτά μπορούν να αποτελέσουν ρεαλιστικές και βιώσιμες εναλλακτικές λύσεις για τις ρητίνες με βάση το BPA στις μεταλλικές συσκευασίες (Morselli κ.ά., 2021).



Εικόνα 10: Παράδειγμα εφαρμογής επικάλυψης πολυαλευριτικού ιονομερούς ψευδαργύρου  
 Πηγή: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acssuschemeng.1c04815>

### 3.4 Βιο-ρητίνη από ντομάτα

Ένα καινοτόμο βιο-λακκ έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια από την Virginia Chiesa Farm που υπόσχεται ότι είναι ο καταλληλότερος αντικαταστάτης των σημερινών ανθυγιεινών ρητινών με βάση το πετρέλαιο. Η βιορητίνη αυτή είναι έργο του BiocoracPlus και σκοπός είναι να αποδείξει και να επιδείξει τη βιωσιμότητα μιας νέας τεχνικής για την παραγωγή μίας φιλικής προς το περιβάλλον βιο-λακκ από απόβλητα ντομάτας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επίστρωση για εφαρμογές επαφής με τρόφιμα σε μεταλλικά κουτιά. Το έργο είναι βιομηχανικό, με δραστηριότητες επίδειξης που στοχεύουν στην απόδειξη της τεχνικής σκοπιμότητας και της αποτελεσματικότητας των συστημάτων εξαγωγής και παραγωγής κουτίνας που αναπτύσσονται επί του παρόντος σε εργαστηριακή κλίμακα (Montanari κ.ά., 2016).

Η κουτίνη είναι ένα στοιχείο που περιέχεται στον φλοιό της ντομάτας και ως φυσικό πολυμερές που μοιάζει με πολυεστέρα, χρησιμοποιείται ως βασική βιο-ρητίνη για την παραγωγή του βερνικιού. Η διαδικασία δεν περιλαμβάνει διαλύτες αφού χρησιμοποιούνται απλές και γνωστές τεχνολογίες προσφέροντας οικονομικές αποδόσεις και συνάμα υψηλές επιδόσεις. Η ιδέα για την παραγωγή της βιο-λάκκας προέκυψε όταν παρατηρήθηκε ότι οι φλούδες της ντομάτας, λόγω της κουτίνας, δεν επεξεργάζονταν σωστά στον χωνευτήρα.

Τον Οκτώβριο του 2016 εγκαταστάθηκε η πρώτη πιλοτική μονάδα στο αγρόκτημα Virginio Chiesa η οποία επεξεργαζόταν την εξαγωγή κουτίνης από 100 κιλά φλοιούς την ώρα ενώ στόχος της εταιρείας είναι να επεκτείνει την παραγωγή του βιο-λακκ σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον, το αγρόκτημα διαχειρίζεται μια μονάδα βιοαερίου για την παραγωγή ενέργειας, η οποία τροφοδοτείται με τα απόβλητα ντομάτας του αγροκτήματος αφού αυτά που παραμένουν μετά την εξαγωγή της κουτίνης μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαερίου, με καλύτερες αποδόσεις (Montanari κ.ά., 2016).

Η συνεργασία με τον Πειραματικό σταθμό για τη βιομηχανία συντήρησης τροφίμων το αγρόκτημα δημιούργησε μια κοινοπραξία για την ανάπτυξη της διαδικασίας με την οικονομική συμβολή του προγράμματος Life + της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Το έργο που υλοποιήθηκε είχε σαν στόχο:

1. τον σχεδιασμό και την κλιμάκωση της διεργασίας εκχύλισης της κουτίνης για την απόκτηση μιας φυσικοχημικά σταθερής ουσίας, κατάλληλη για το σκεύασμα της βιο-ρητίνης,
2. τη βελτιστοποίηση της εργοστασίου όσον αφορά την αποδοτικότητα και την εξοικονόμηση πόρων (νερό, ενέργεια, εκπομπών) και την οικονομική βιωσιμότητα με τη χρήση αυτοματοποιημένων τεχνολογιών χαμηλής συντήρησης
3. την παραγωγή βιο-λάκκας κατάλληλη για την επικάλυψη μεταλλικών δοχείων τροφίμων για την εφαρμογή σε παραγωγή νέων οικολογικών δοχείων που είναι βιώσιμα από την παραγωγή έως την απόρριψή τους,
4. ανάλυση οικονομικών δυνατοτήτων των εξαντλημένων φλοιών (π.χ. για βιοενέργεια) και
5. αξιολόγηση της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας της παραγωγικής διαδικασίας.

(Montanari κ.ά., 2016)

#### **3.4.1 Τεχνολογία απομόνωσης κουτίνης**

Η κουτίνη απομονώθηκε από φλούδες τομάτας με τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες εκχύλισης (εικόνα 11):

1. αλκαλική υδρόλυση (μέθοδος Α)

2. ανάκτηση της κουτίνης ως καρβοξυλικό νάτριο (μέθοδος Β)
3. συγκαταβύθιση όλων των υδρολύσιμων ενώσεων στην επιδερμίδα της τομάτας (μέθοδος Αc)-
4. με τη μέθοδο υδροξειδίου του νατρίου/υπεροξειδίου του υδρογόνου (NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (μέθοδος Γ).

Οι διαδικασίες Α, Αc και Β περιλαμβάνουν ένα κοινό πρώτο βήμα, αυτό της θερμικής επεξεργασίας των φλοιών τομάτας με 3% NaOH στους 130°C για 15 λεπτά για την απομάκρυνση των εναπομείναντων φλοιών και στη συνέχεια ακολουθεί το φιλτράρισμα του σκούρου καφέ διαλύματος για την απομάκρυνση του υπολειπόμενου πολτού. Στη συνέχεια, για την μέθοδο Α, ακολουθεί φυγοκέντρηση του διαλύματος (pH 12,8) για την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, διαδεχόμενη την οξίνιση με HCl 37% μέχρι pH 4-4,5 στους 20°C. Έπειτα, το κολλώδες υπόλειμμα λήφθηκε με φυγοκέντρηση και πλύθηκε μέχρι να απαλλαγεί από οξέα. Αντίθετα, στη μέθοδο Αc, έγινε συγκαταβύθιση όλων των συστατικών που διαλύονται σε αλκαλικές συνθήκες. Στη μέθοδο Β, η κουτίνη διαχωρίστηκε ως καρβοξυλικό νάτριο από αλκαλικό διάλυμα είτε με διήθηση είτε με φυγοκέντρηση. Τα υπολείμματα διαλύθηκαν σε νερό και στη συνέχεια επαναφέρθηκαν σε pH 4-4,5. Στη μέθοδο NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (μέθοδος Γ), οι φλούδες τομάτας υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με υδατικό διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4% v/v, με ρύθμιση του pH σε 12,8 με τη χρήση NaOH στους 90°C για 1 ώρα. Ακολούθησε απομάκρυνση των χρησιμοποιημένων φλουδών από το αλκαλικό διάλυμα και στη συνέχεια, προστέθηκε HCl 5% στο ανοιχτό καφέ διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου και συλλέχθηκε το ωχροκίτρινο στερεό. Τέλος, πραγματοποιήθηκε οπτική ανάλυση των εκχυλισμένων δειγμάτων κουτίνης για τον υπολογισμό της απόδοσης της αντίδρασης και των ιδιοτήτων της καθεμιάς (Cifarelli κ.ά., 2019).

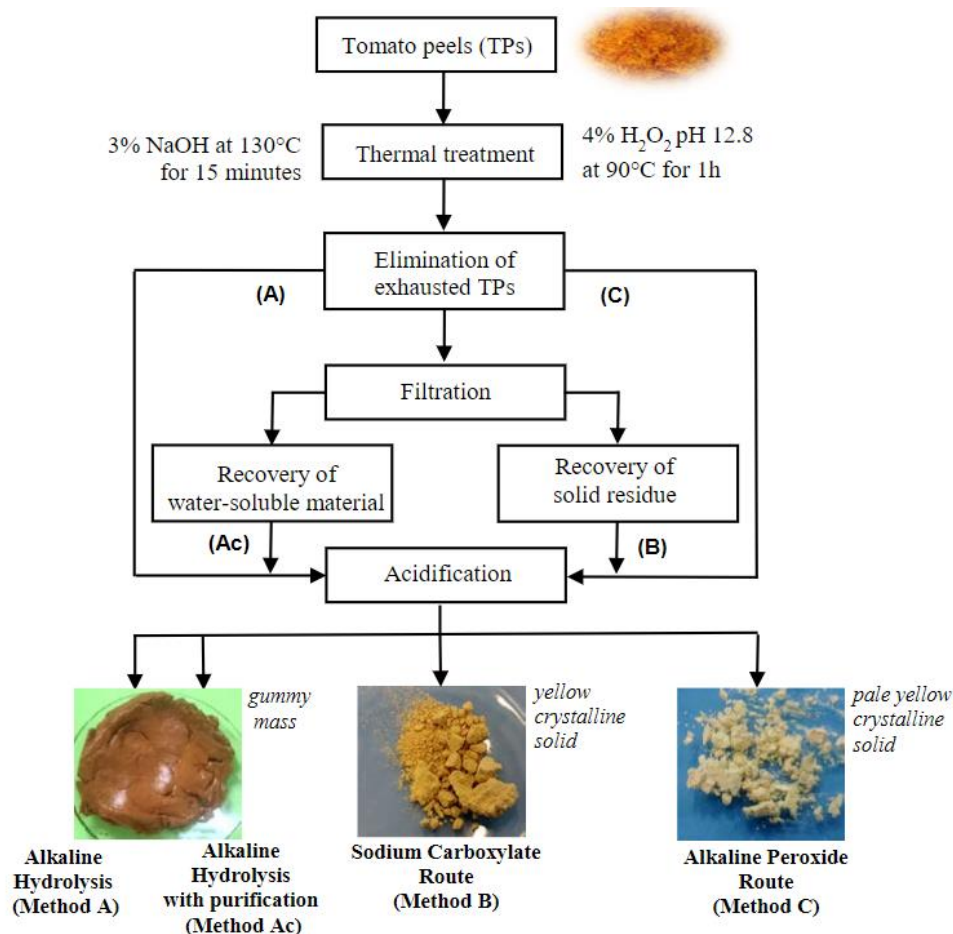
Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης, οι τρεις διαδικασίες εκχύλισης (μέθοδοι Α, Β και Γ) αποκάλυψαν σημαντικές διαφορές. Επειδή η μέθοδος Β απαιτούσε την επιλεκτική συλλογή του στερεού υπολείμματος, το οποίο διαχωριζόταν από το υπερκορεσμένο αλκαλικό διάλυμα, η απόδοση της αντίδρασης που επιτεύχθηκε με τις διαδικασίες Α (18±3%) και Αc (20±5%) ήταν σημαντικά υψηλότερη από την απόδοση που επιτεύχθηκε με τη μέθοδο Β (9±2%). Η απόδοση

της αντίδρασης που παρήχθη με τη μέθοδο Γ ήταν 5%, η οποία ήταν πολύ χαμηλότερη από τις αποδόσεις που επιτεύχθηκαν με τις μεθόδους Α και Αc. Αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με την εκλεκτικότητα της οδού του υπεροξειδίου του υδρογόνου, καθώς και με τη διαλυτότητα της κουτίνης Γ στο νερό, η οποία καθιστά τη διήθηση αναποτελεσματική. Σε θερμοκρασία δωματίου, η ελαστική μάζα που σχηματίζεται με τις διαδικασίες Α και Αc γίνεται κολλώδης και κατασκευάζεται κολλώδης φιλμ, χρυσού χρώματος, με τη διαστρωμάτωση μικροσκοπικών στρωμάτων των προϊόντων Α και Αc. Τα αποτελέσματα των διαδικασιών Β και Γ, από την άλλη πλευρά, στεγνώνουν γρήγορα σε κρυσταλλικά στερεά, κίτρινα και ωχροκίτρινα, αντίστοιχα, και δεν σχηματίζουν μεμβράνες ως αποτέλεσμα της εξάτμισης του νερού (Cifarelli κ.ά., 2019).

Τα εκχυλίσματα παρουσίασαν πολύ διαφορετικά χαρακτηριστικά ανάλογα με τη μέθοδο εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο όλες οι διαδικασίες έδωσαν απόδοση μονομερούς 81-96%. Τα προϊόντα που έμοιαζαν με κόμμι και προέκυψαν από τις μεθόδους Α και Αc είχαν την εμφάνιση μιας κολλώδους μάζας, πιθανώς ως αποτέλεσμα των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου και των υψηλότερων μοριακών βαρών που αποκαλύφθηκαν από την ανάλυση. Η δοκιμή διαλυτότητας αποκάλυψε ότι όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν (Α, Αc, Β και Γ) ήταν αδιάλυτα στο χλωροφόρμιο και διαλυτά στην αιθανόλη και τη βουτυλογλυκόλη. Άλλες αναλύσεις, όπως θερμογραφήματα, αποκάλυψαν ότι τα προϊόντα που μοιάζουν με κόμμι (κουτίνες Α και Αc) παρουσιάζουν υαλώδη μετάβαση που λαμβάνει χώρα κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου, καθώς και την παρουσία δεσμευμένης υγρασίας που ασκεί πλαστικοποιητική επίδραση όπως παρατηρείται και στα άμορφα πολυμερή. Τα κρυσταλλικά προϊόντα (κουτίνες Β και Γ) έδειξαν πολλαπλές κορυφές τήξης που κυμαίνονται μεταξύ 50-80°C και μια εξώθερμη κορυφή στους κύκλους ψύξης με θερμοκρασία έναρξης ~27°C, όπως παρατηρείται συνήθως στα προφίλ των λιπαρών οξέων. Η μέθοδος Β και ειδικότερα, η μέθοδος Γ παρήγαγαν καθαρότερο εκχύλισμα με μεγαλύτερο βαθμό αποπολυμερισμού της κουτίνης από τις άλλες δύο μεθόδους. Όμως οι αποδόσεις των αντιδράσεων ήταν χαμηλότερες. Συμπερασματικά, η μέθοδος Β θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως μια απλή και φθηνή εναλλακτική λύση της οδού υποβοηθούμενης από υπεροξείδιο του υδρογόνου. Παρόλο που οι



αντιδράσεις NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και καρβοξυλικού οξέος οδήγησαν σε καθαρότερα προϊόντα με χαμηλότερο μοριακό βάρος, οι ανώτερες αποδόσεις αντίδρασης και η ισχυρή συμβατότητα οργανικών διαλυτών της κολλώδους μάζας που λαμβάνεται από την απλή αλκαλική υδρόλυση καθιστούν το τελευταίο αυτό προϊόν ως την πιο υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παρασκευή βιο-ρητίνης (Cifarelli κ.ά., 2019).

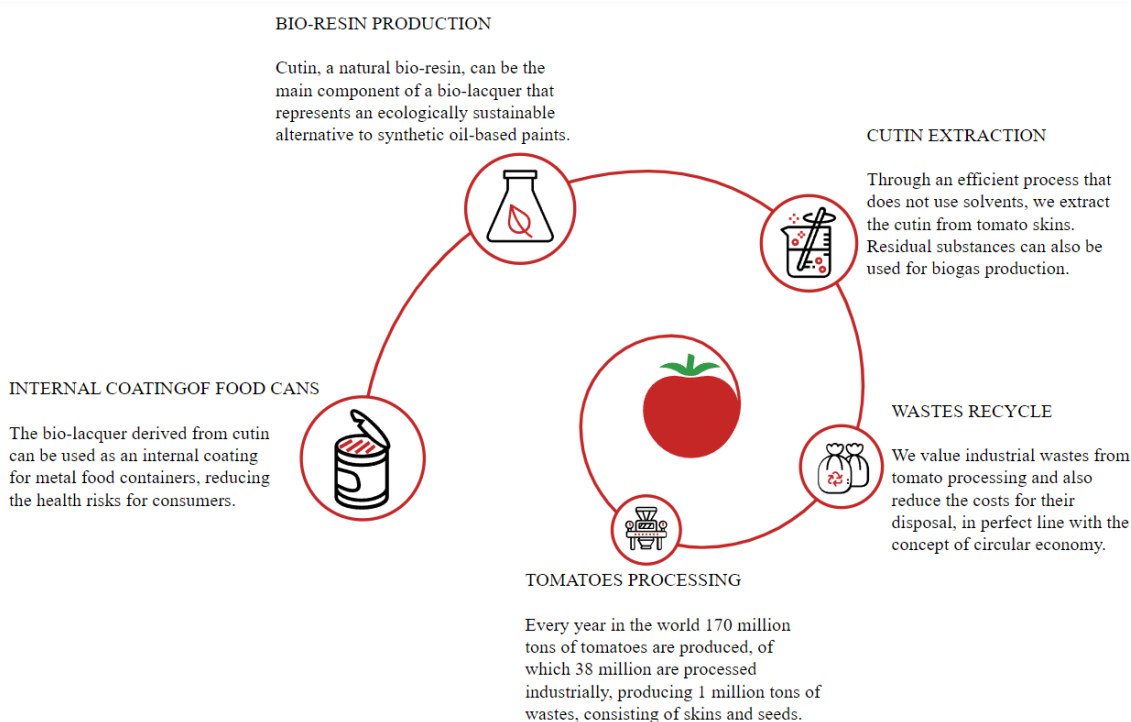


Εικόνα 11: Διαγραμματική απεικόνιση απομόνωσης κουτίνης

Πηγή: <http://xpublication.com/index.php/ase/article/view/276/180>

Η διαδικασία που αναπτύχθηκε παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα με σημαντικότερο, την προστασία της υγείας των καταναλωτών. Η ασφάλεια της συσκευασίας τροφίμων και των σχετικών υλικών της είναι ένα εξίσου σημαντικό ζήτημα για ολόκληρη την αγροδιατροφική αλυσίδα. Η χρήση ενός βιο-λακκαρίσματος που αντικαθιστά τα συνθετικά βερνίκια, μειώνει επίσης τον κίνδυνο περιβαλλοντικών ρύπων. Ένα άλλο θετικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι πως η κατασκευή βιο-ρητίνης μπορεί να εφαρμοστεί με ντομάτες ανεξαρτήτως γεωγραφικής προέλευσης και μπορεί εύκολα να αναπαραχθεί σε άλλα πλαίσια ή

χώρες, για την παραγωγή ενός βιο-λακκ τοπικής προέλευσης συμβάλλοντας παράλληλα στην οικονομία του εκάστοτε τόπου καθώς και στη μείωση των αποβλήτων. Παράλληλα, τα απόβλητα μπορούν να αποθηκεύονται και να αξιοποιούνται για την παραγωγή κουτίνης καθόλη την διάρκεια του έτους (εικόνα 12) (Montanari κ.ά., 2016).



Εικόνα 12 από τα απόβλητα ντομάτας σε εσωτερική επικάλυψη συσκευασιών  
Πηγή: <https://www.tomapaint.com/what-we-do/productive-process/>

## 4 Εναλλακτική βρώσιμη συσκευασία

Η συσκευασία μπορεί να οριστεί ως ένας κοινωνικοεπιστημονικός κλάδος που λειτουργεί για να εξασφαλίζει την παράδοση των προϊόντων στον τελικό καταναλωτή, στην καλύτερη και ασφαλέστερη δυνατή κατάσταση. Στην περίπτωση των τροφίμων, η συσκευασία χρησιμοποιείται για έναν μεγάλο αριθμό εφαρμογών όπου οι πιο σημαντικοί στόχοι είναι η χρήση ως δοχείο για την προστασία και διατήρηση ενός προϊόντος και ως μέσο επικοινωνίας με τον καταναλωτή. Στον παρουσιαζόμενο ορισμό της συσκευασίας μπορεί να συμπεριληφθεί και η βρώσιμη συσκευασία με την διαφορά ότι όλα τα υλικά που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι βρώσιμα και σύμφωνα με τη νομοθεσία, τόσο στις αρχικές όσο και στις τελικές

μορφές. Συνήθως συναντάμε δύο τύπους βρώσιμης συσκευασίας: τις επιστρώσεις και τις μεμβράνες. Επίστρωση θεωρείται όταν το διάλυμα που σχηματίζει τη μεμβράνη εφαρμόζεται κατευθείαν στο τρόφιμο (με εμβάπτιση, ψεκασμό ή άλλο) και αφήνεται να στεγνώσει στην επιφάνεια του τροφίμου σχηματίζοντας ένα λεπτό φιλμ. Μembrάνη είναι το αποξηραμένο διάλυμα που χρησιμοποιείται και εφαρμόζεται αυτούσιο πάνω στο προϊόν. Επίσης, για να θεωρηθεί μεμβράνη, η τιμή του πάχους πρέπει να είναι κάτω από 254 μm.

Ο κλάδος της βρώσιμης συσκευασίας έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια και αναμένεται να έχει σημαντικό αντίκτυπο στην αγορά. Η ανάπτυξη αυτή είναι αποτέλεσμα της αυξανόμενης γνώσης σχετικά με τις βρώσιμες μεμβράνες και της τεχνολογίας επιστρώσεων, που επετεύχθη μέσω της έρευνας και ανάπτυξης προϊόντων, καθώς επίσης και των εξελίξεων στην επιστήμη των υλικών και την τεχνολογία με την οποία αυτά επεξεργάζονται (Ângelo κ.ά., 2017).

Από τα βρώσιμα υλικά συσκευασίας παράγονται συσκευασίες που θα μπορούσαν να τρώγονται ενώ παράλληλα έχουν τη δυνατότητα να βιοαποικοδομούνται. Το είδος αυτό συσκευασίας παράγεται από διάφορα φυσικά υλικά όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Τα τελευταία χρόνια, τα βρώσιμα επικαλυπτικά έχουν εξελιχθεί με την προσθήκη διαφόρων αντιμικροβιακών ή/και αντιοξειδωτικών συστατικών και βρώσιμων βοτάνων για τη διατήρηση και την επέκταση της ζωής των φρέσκων φρούτων και λαχανικών. Γενικά, οι βρώσιμες επικαλύψεις θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι ένα λεπτό στρώμα (< 0,3 mm) βρώσιμων και οικολογικών υλικών που θα μπορούσαν να καταναλωθούν και να παρέχουν φραγμό στα αέρια και προστασία από τα μικρόβια και την υγρασία (Jafarzadeh κ.ά., 2021).

Επιπλέον συμβάλουν στη βελτίωση του μηχανικού χειρισμού για την καλύτερη διατήρηση της υφής και της δομής, την ενίσχυση των ιδιοτήτων φραγμού στο CO<sub>2</sub>, το αιθυλένιο και το νερό και τη συντήρηση η ακόμα και τη βελτίωση της οπτικής εμφάνισης αλλά και της ποιότητας (Jafarzadeh κ.ά., 2021).

Ένα σημαντικό θέμα που εμπεριέχεται στο ρυθμιστικό καθεστώς είναι η παρουσία αλλεργιογόνων. Πολλές από τις παρούσες μεμβράνες και επικαλύψεις παρασκευάζονται με συστατικά που θα μπορούσαν να προκαλέσουν αρνητική

επίδραση όπως αλλεργική αντίδραση. Τα πιο σημαντικά αλλεργιογόνα που μπορούν να συναντηθούν είναι το γάλα, τα ψάρια, η σόγια, τα φιστίκια, οι ξηροί καρποί και το σιτάρι. Ως εκ τούτου, όταν κάποιο αλλεργιογόνο εμφανίζεται στην μεμβράνη ή επικάλυψη, θα πρέπει να επισημαίνεται σαφώς.

#### **4.1 Πολυσακχαρίτες κόμμεος**

Οι πολυσακχαρίτες των κόμμεων είναι δομικά υλικά που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές φυτών, μικροβιακής ή ζωικής προέλευσης. Είναι κατάλληλοι για επαφή με τα τρόφιμα και χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλα τα προϊόντα που πωλούνται και καταναλώνονται παγκοσμίως. Εκτός από την χρήση τους για πηκτωματοποίηση, γαλακτωματοποίηση και αφρισμό, σχηματίζουν επίσης μεμβράνες που μπορούν δυναμικά να χρησιμοποιηθούν ως βρώσιμα και βιοδιασπώμενα υλικά συσκευασίας. Με τις τρέχουσες παραγωγικές τους δυνατότητες και τον όγκο προμήθειας, είναι ανανεώσιμες και είναι οικονομικά αποδοτικές. Παρόλα αυτά δεν είναι ακόμη οικονομικά εφικτό να αντικαταστήσουν το πλαστικό ως συσκευασία.

##### **4.1.1 Μέθοδος κατασκευής και ιδιότητες**

Οι πολυσακχαρίτες κόμμεος είναι μοναδικά υδροκολλοειδή. Όταν διαλυθούν σε νερό, παρατηρείται πύκνωση η οποία συμβαίνει ως αποτέλεσμα του σχηματισμού δομής καθώς το μόριο ξετυλίγεται απορροφώντας νερό. Όταν αφήνονται σε μια επιφάνεια για να ξηραθούν, αφήνουν υμένα με διαφορές σε αντοχή στον εφελκυσμό, τη διαλυτότητα και τη διαύγεια. Ο Nieto (2009) συνέκρινε αυτές τις μεμβράνες μεταξύ τους και τα αποτελέσματά του συνοψίζονται ως εξής:

i. Τα γραμμικά, μη ιονικά, πολυμερή κόμμεων με υψηλό μοριακό βάρος σχημάτισαν τις ισχυρότερες μεμβράνες που ξεκολλούσαν σε ένα κομμάτι ακόμη και σε πάχος χύτευσης 10 mils (0.254 mm) σε χαμηλή συγκέντρωση κόμμεων 1,5%-3% κ.β., όπως έδειξε η γλυκομαννάνη και η μεθυλοκυτταρίνη.

ii. Τα διακλαδισμένα κόμμεα, όπως το αραβικό κόμμι, το κόμμι λαρτζ και το κόμμι ghatti αντίθετα, σχημάτισαν αδύναμες και μη συνεκτικές μεμβράνες που ξεφλουδίζονταν. Γραμμικά, ανιονικά κόμμεα (καραγενάνες, αλγινικό κ.ά.)

παρήγαγαν ικανοποιητικές μεμβράνες αλλά με χαμηλότερες αντοχές εφελκυσμού από την κοησac και τη μεθυλοκυτταρίνη.

iii. Ουδέτερα, γραμμικά κόμμεα (τριγωνέλλα, γκουάρ, LBG) με ποικίλες υποκαταστάσεις γαλακτόζης στον γραμμικό σκελετό μαννόζης παρήγαγαν καλύτερες μεμβράνες σε σύγκριση με τα διακλαδισμένα κόμμεα αλλά ασθενέστερες σε σύγκριση με τα γραμμικά, ανιονικά κόμμεα. Συμπερασματικά, το μέγεθος της πλευρικής αλυσίδας αποτελεί το μεγαλύτερο εμπόδιο στη διαμοριακή ένωση και τη δομή του φιλμ.

iv. Ένας γραμμικός και ουδέτερος ολιγοσακχαρίτης, η ινουλίνη, δεν σχημάτισε μεμβράνη επειδή το μόριο είναι πολύ μικρό για να δημιουργήσει δίκτυο φιλμ.

v. Η διαύγεια και η διαλυτότητα του φιλμ εξαρτώνται επίσης από τα χαρακτηριστικά του μητρικού κόμμεος. Όλα τα παράγωγα κυτταρίνης και οι εξευγενισμένοι βαθμοί άγαρ, καραγενάνης και αλγινικά παρήγαγαν διαυγή φιλμ και τα παράγωγα κόμμεα, όπως τα fenugreek (τριγωνέλλα ή χόρτο των Ελλήνων), LBG, guar και το κόμμι ξανθάνης παρήγαγαν θολές μεμβράνες. Σχετικά με τη διαλυτότητα, το άγαρ, το LBG και τα κ-καραγενάνη παρήγαγαν αδιάλυτο έως αργά διαλυόμενο φιλμ σε νερό αλλά και στο σάλιο. Οι μεμβράνες κοησac, guar και μεθυλοκυτταρίνη διαλύονταν αργά στο σάλιο ενώ οι μεμβράνες των ανιονικών κόμμεων διαλύονταν γρήγορα με ποικίλα αποτελέσματα πύκνωσης.

vi. Όλες οι μεμβράνες παρουσίασαν πολύ καλές ιδιότητες φραγμού ελαίου. Επιπλέον, η μεταβολή της αποσύνθεσης και της διαλυτότητας των μεμβρανών κόμμεος επιτεύχθηκε με κατάλληλους συνδυασμούς αυτών των πολυσακχαριτών κόμμεων.

Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται η κατασκευή φιλμ από πολυσακχαρίτες κόμμεων, σε εργαστηριακό επίπεδο, η οποία υπόκειται σε διάλυση των κόμμεων σε νερό, χύτευση στο σωστό πάχος και στη συνέχεια σε ξήρανση. Για την επίτευξη βέλτιστου ιξώδους χύτευσης 6000-10.000 cP (6-10 kg/ms), σημαντικό ρόλο παίζει η συγκέντρωση η οποία εξαρτάται από τον τύπο και την ποιότητα του κόμμεος. Η χύτευση γίνεται σε λεία επιφάνεια (γυάλινη πλάκα, κομμάτι ανοξείδωτου χάλυβα, φύλλο πλαστικού). Το πάχος χύτευσης κυμαίνεται μεταξύ 10 mils (0,254 mm) ή και παχύτερα ανάλογα το κόμμι, τη συγκέντρωση κόμμεος και την αντοχή στον στοχευόμενο εφελκυσμό του. Η μεμβράνη στη συνέχεια ξηραίνεται στις κατάλληλες

συνθήκες υγρασίας ή σε φούρνο με συγκεκριμένα επίπεδα υγρασίας ή στον αέρα του περιβάλλοντος και στη συνέχεια ξεφλουδίζεται. Στην περίπτωση υπερβολικής ξήρανσης, οι μεμβράνες κόμμεος, κολλάνε έντονα στην πλάκα και δυσχεραίνουν την αποκόλληση. Εν μέρη, τη λύση σε αυτό το πρόβλημα τη δίνει η εφαρμογή ενός πολύ λεπτού στρώματος στεατικού κάλιου (διάλυμα 5%) ή ενός υλικού με βάση το λάδι, όπως αντικολλητικό σπρέι. Διαφορετικά, ένας επιστρωτήρας/στεγνωτήρας εργαστηριακού μεγέθους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη χύτευση του διαλύματος κόμμεος σε επιθυμητό πάχος με την κατάλληλη ταχύτητα χύτευσης ανάλογα με το ιξώδες του. Έτσι, απλώνεται στην επιφάνεια ένα ομοιόμορφο στρώμα επικάλυψης κόμμεος. Στη συνέχεια, η πλάκα στέλνεται στη μηχανή για ξήρανση όπου προγραμματίζεται η ροή και η θερμοκρασία του αέρα, ο χρόνος παραμονής, και η θερμοκρασία της επιφάνειας. Η μεμβράνη κόμμεος στη συνέχεια αποκολλάται χειροκίνητα. Σε ένα εμπορικό περιβάλλον, η παραγωγή σύνθετων ταινιών και νιφάδων απαιτεί μια περίπλοκη ρύθμιση των μηχανημάτων για αυτοματοποιημένη επεξεργασία σε βιομηχανική κλίμακα (Jafarzadeh κ.ά., 2021).



**Εικόνα 13:** Μια απλή εργαστηριακή διαδικασία για την κατασκευή ταινιών κόμμεος, με χρήση εργαστηριακής επίστρωσης (αριστερά) ή χειροκίνητα (δεξιά.). Και οι δύο δείχνουν ένα μαχαίρι χύτευσης να απλώνει ένα λεπτό στρώμα διαλύματος κόμμεος σε ανοξειδωτή ή γυάλινη πλάκα. Η διαδικασία στα αριστερά περιλαμβάνει την ξήρανση της πλάκας με επικάλυψη κόμμεος μέσα στο μηχάνημα, και η διαδικασία στα δεξιά περιλαμβάνει ξήρανση στον αέρα είτε σε φούρνο είτε στον αέρα περιβάλλοντος, και στη συνέχεια το φιλμ αποκολλάται με το χέρι.

Πηγή: (Ángelo κ.ά., 2017)

## 4.1.2 Παραδείγματα εφαρμογών

### 4.1.2.1 Περίβλημα λουκάνικων

Μια σημαντική και ίσως η πιο κοινή εφαρμογή φιλμ από πολυσακχαρίτες κόμμεων είναι το περίβλημα λουκάνικων. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται αλγινικό νάτριο το οποίο υπάρχει στα κυτταρικά τοιχώματα των καφέ φυκιών ως ασβέστιο, μαγνήσιο και άλατα νατρίου του αλγινικού οξέος. Κατά την παρασκευή, το κρέας και το αλγινικό μπορούν να συνεξωξηθούν. Το κρέας εξωθείται στον εσωτερικό σωλήνα και το διάλυμα αλγινικού άλατος στον εξωτερικό σωλήνα. Καθώς το λουκάνικο έρχεται από τον σωλήνα, βρέχεται με διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου σχηματίζοντας περίβλημα από αλγινικό ασβέστιο (εικόνα 14). Η χρήση του αλγινικού νατρίου ως περίβλημα για λουκάνικα έχει προσελκύσει την προσοχή πολλών κατασκευαστών λουκάνικων και έχει ήδη αρχίσει η εμπορική εκμετάλλευσή του στις Ηνωμένες Πολιτείες, τον Καναδά αλλά και την Ευρώπη (Άνγelo κ.ά., 2017).



Εικόνα 14: Το εξωθημένο λουκάνικο βρέχεται με διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου

Πηγή: <https://d2ingredients.com/products/alginate-casings/>



#### 4.1.2.2 WikiCells and WikiPearls

Το WikiCells είναι μια πρωτότυπη ιδέα συσκευασίας τροφίμων που δημιουργήθηκε το 2009 από τον Δρ. David Edwards και τον συνάδελφό του Francois Azambourg. Η ιδέα βασίζεται στην αρχή του εγκλωβισμού των τροφίμων και των ποτών σε μια μαλακή επιδερμίδα ή ένα σκληρό κέλυφος με τη χρήση βρώσιμης μεμβράνης κατασκευασμένη από πολυσακχαρίτες κόμμεων. Κόμμεα από πηγές φυκιών, όπως το αλγινικό, μπορούν εύκολα να διασυνδεθούν με  $Ca^{2+}$  για τη δημιουργία αυτής της επιδερμίδας. Ακόμα, πηκτικά κόμμεα όπως το άγαρ και η καραγενάνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν που θα σχηματίσουν ένα πήκτωμα γύρω από το κρύο τρόφιμο κατά την επαφή. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν ένα πήκτωμα γύρω από το κρύο τρόφιμο κατά την επαφή. Τα WikiPearls, που αποτελούν επαναλήψεις των WikiCells, είναι τρόφιμα σε μέγεθος μπουκιάς, δηλαδή σαν κεφτέδες (από παγωτό, χυμό, γιαούρτι, επιδόρπια κ.α.) που περιβάλλονται από μία βρώσιμη επιδερμίδα που μοιάζει με γέλη και παράγεται από τα ίδια πολυμερή κόμμεων φυκιών. Τα γιαούρτια WikiPearl bitesize κυκλοφορούν τώρα από την εταιρία Stonyfield σε πολλά καταστήματα της Νέας Αγγλίας ενώ επεκτείνεται στη Νέα Υόρκη, το Κονέκτικατ και το Νιου Τζέρσεϊ (Άνγκελο κ.ά., 2017, Μουλλάς και Γεωργιάδου, 2016).



Εικόνα 15: wikipearls bitesize

Πηγή:<https://ecoinventos.com/wikipearls/>



### 4.1.3 Συμπέρασμα

Οι μεμβράνες κόμμεος και η χρήση αυτών ως αντιμικροβιακές μεμβράνες, υλικού ενθυλάκωσης, φορέα δραστικών ουσιών, αρωμάτων ή χρωμάτων ή ως περίβλημα για λουκάνικα έχουν σημειώσει ερευνητικές επιτυχίες και αρκετές εμπορικές εφαρμογές. Η χρήση τους όμως ως συσκευασίες τροφίμων έχουν ελλείψεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν για να καταστούν κατάλληλες ως υλικά συσκευασίας. Κάποια από τα προβλήματα που χρίζουν αναγκαία την επίλυσή τους είναι:

1. Η σφράγιση της θερμότητας και η ιδιότητα τήξης: Σχεδόν καμία μεμβράνη κόμμεος δεν έχει καλή ιδιότητα τήξης και δυνατότητα θερμικής σφράγισης, εκτός από την αιθυλοκυτταρίνη. Οι περισσότερες από αυτές δεν λιώνουν λόγω της πολικότητάς τους.

2. Αύξηση των ορίων αντοχής εφελκυσμού και της επιμήκυνσης κατά τη θραύση: Χρειάζεται περισσότερη έρευνα για τη βελτιστοποίηση της αντοχής σε εφελκυσμό και της ελαστικότητας των μεμβρανών κόμμεος ώστε να γίνουν κατάλληλα υποκατάστατα πλαστικών συσκευασιών.

3. Βελτίωση της μικροβιακής ασφάλειας και της ποιότητας: χρειάζονται πολλές βελτιώσεις για να χρησιμοποιηθούν οι πολυσακχαρίτες εκτενέστερα ως βρώσιμες μεμβράνες και υλικά επικάλυψης. Την πιο σημαντική αλλαγή αποτελεί η βελτίωση της αντίστασης στο νερό των ταινιών κόμμεος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με την δημιουργία ενός νανοσύνθετου υλικού, είτε με την ενσωμάτωση λιπιδίων στην πολυμερική μήτρα του κόμμεος ή ακόμα και με τον σχηματισμό νανολαμινικών υλικών.

4. Η ενσωμάτωση υδρόφοβων συστατικών (π.χ. λιπίδια) για τη βελτίωση του φραγμού υγρασίας είναι ακόμα ένας τομέας προς διερεύνηση για την αποτελεσματικότερη λειτουργία της αντίστασης σε ατμούς, αέρια ή διαλυμένες ουσίες (Ângelo κ.ά., 2017).

## 4.2 Πρωτεϊνικές μεμβράνες και επικαλύψεις

Οι περιβαλλοντικές, κοινωνικές και οικονομικές ανησυχίες που έχουν άμεση σχέση με τη διαθεσιμότητα των πόρων που παρασκευάζονται από πετρέλαιο καθώς και οι προβληματισμοί για τη διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων έχουν επαναφέρει δυναμικά το ενδιαφέρον για ανανεώσιμα και βιοδιασπώμενα πολυμερή. Το πρόβλημα με τα συμβατικά πλαστικά είναι ότι η ανθεκτικότητά τους, η οποία παρόλο που μπορεί να θεωρηθεί πλεονέκτημα για ορισμένες εφαρμογές, οδηγεί σε προβλήματα περίσσειας διάθεσης αποβλήτων. Αυτό συμβαίνει διότι τα υλικά αυτά δεν βιοδιασπώνται και συνήθως απορρίπτονται αμέσως μετά από μία μόνο χρήση, όπως ακριβώς και στην περίπτωση των υλικών συσκευασίας τροφίμων. Για αυτό, η χρήση πρώτων υλών από ανανεώσιμες πηγές καθώς και η αξιοποίηση αγροτοβιομηχανικών υποπροϊόντων ή αποβλήτων φαίνεται να είναι αναγκαία προσέγγιση της κατασκευής βιώσιμων μεμβρανών και επικαλύψεων για εφαρμογές στην συσκευασία τροφίμων. Μεταξύ αυτών των υλικών, πολύ καλές προοπτικές παρουσιάζουν οι πρωτεΐνες οι οποίες είναι διαθέσιμες ως παραπροϊόντα ή απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων καθώς παρουσιάζουν υψηλό δυναμικό ως πρώτη ύλη. Ακόμα, οι πρωτεΐνες είναι γνωστό ότι έχουν δομική πολυπλοκότητα, η οποία παρέχει υψηλή λειτουργική ποικιλομορφία. Γι' αυτό, η τροποποίηση των πρωτεϊνών κατά την παραγωγή μεμβρανών και επιστρώσεων με βελτιωμένες ιδιότητες, λειτουργικές και τεχνολογικές, για εφαρμογές, όπως ενεργές επιστρώσεις ή βιοδιασπώμενες μεμβράνες, προσελκύει ραγδαία το ενδιαφέρον τόσο των επιστημών όσο και των βιομηχανιών. Εκτός από τα βιοδιασπώμενα, ανανεώσιμα και βρώσιμα χαρακτηριστικά, η ικανοποιητική διαθεσιμότητά τους επηρεάζει επίσης σε μεγάλο βαθμό τη χρήση των πρωτεϊνών ως πρώτων υλών (Ângelo κ.ά., 2017).

### 4.2.1 Πρώτες ύλες

Οι πρωτεΐνες που χρησιμοποιούνται είναι αυτές των ζωικών ιστών (κολλαγόνο και ζελατίνη), τα προϊόντα των δημητριακών (γλουτένη και ζεΐνη), ή τα αποθεματικά πρωτεϊνών των σιτηρών (σόγια και ηλιάνθος). Παρασκευάζονται από φυτικές (Martín-Closas και Pelacho, 2011- Mooney, 2009) και ζωικές (Karim and Bhat, 2008)

πρωτεΐνες, οι οποίες είναι άφθονα διαθέσιμες ως υποπροϊόντα της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων. Η ζελατίνη, που παράγεται ως απόβλητο κατά τη σφαγή των ζώων, λαμβάνεται με μερική υδρόλυση του κολλαγόνου, της κύριας ινώδους πρωτεΐνης, συστατικό των οστών και των δερμάτων ενώ οι πιο κοινές προέρχονται από βοοειδή και χοίρους (Nur Hanani et al., 2012). Όμως, λόγω των κινδύνων της σπογγώδους εγκεφαλοπάθειας των βοοειδών και κάποιων θρησκευτικών περιορισμών, οι ζελατίνες ψαριών από τα απόβλητα των αλιευτικών βιομηχανιών, γνωρίζουν αυξανόμενη προσοχή ως εναλλακτική λύση. Ακόμα, οι πρωτεΐνες γάλακτος όπως η καζεΐνη και οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή επικαλύψεων και μεμβρανών (Ανών, 2016). Η πρωτεΐνη ορού γάλακτος αποτελεί υποπροϊόν της παρασκευής τυριού. Οι καζεϊνικές πρωτεΐνες λαμβάνονται από την όξινη καταβύθιση της κύριας πρωτεΐνης του βοείου γάλακτος, της καζεΐνης. Εφαρμογή βρίσκουν επίσης και τα προϊόντα αυγών τα οποία αποτελούν σημαντικές πηγές πρωτεϊνών για τον σχηματισμό μεμβρανών και επιστρώσεων. Καθώς ο κρόκος και το ασπράδι του αυγού χρησιμοποιούνται συστηματικά στη βιομηχανία τροφίμων, υπάρχει πλεόνασμα λευκώματος αυγού (πηγή πρωτεΐνης που διατίθεται ως παραπροϊόν κατά την παρασκευή γλυκών βιομηχανίας).

Εκτός από τις ζωικές, χρησιμοποιούνται επίσης και φυτικές πρωτεΐνες, όπως η ζεΐνη καλαμποκιού, η σόγια και η γλουτένη σιταριού. Η ζεΐνη αποτελεί την κύρια αποθηκευτική πρωτεΐνη του καλαμποκιού και περιέχει 45%-50% του πρωτεϊνικού κλάσματος του καλαμποκιού. Αυτή, λαμβάνεται από καλαμπόκι ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή αμύλου με αιθανολική εκχύλιση. Η γλουτένη, η οποία είναι το μείγμα των αποθηκευτικών πρωτεϊνών του σιταριού, αποτελεί επίσης υποπροϊόν της βιομηχανίας αμύλου (Angellier-Cousy et al., 2011- Van Der Borgh et al., 2005). Η πρωτεΐνη σόγιας είναι επίσης ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας τροφίμων, που λαμβάνεται από τη σόγια μέσω μιας διαδικασίας εκχύλισης για τη λήψη σογιέλαιου (Ângelo κ.ά. 2017).

#### 4.2.2 Κατασκευή και ιδιότητες

Οι πρωτεΐνες αποτελούν την βάση για τη δομή και τη βιολογική δραστηριότητα σε φυτά και ζώα, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα πολυμερών ενώσεων. Διακρίνονται από τους πολυσακχαρίτες καθώς είναι βασισμένες σε περίπου 20 μονομερή αμινοξέων σε αντίθεση με τους πολυσακχαρίτες που αποτελούνται από λίγα ή ακόμη και από ένα μονομερές. Τα αμινοξέα περιέχουν μια αμινομάδα (-NH<sub>2</sub>) στο ένα άκρο τους και μια καρβοξυλομάδα (-COOH) στο άλλο, συνδεδεμένες σε ένα κεντρικό άτομο άνθρακα. Ωστόσο, το κάθε αμινοξύ έχει διαφορετική πλευρική ομάδα που συνδέεται με τον κεντρικό άνθρακα προσδίδοντας μοναδικό χαρακτήρα στο συγκεκριμένο αμινοξύ. Η πλευρική ομάδα μπορεί να είναι πολική μη φορτισμένη (υδρόφιλη), μη πολική (υδρόφοβη), είτε θετικά φορτισμένη σε pH 7 είτε αρνητικά φορτισμένη στο ίδιο pH.

Η πλειονότητα των πρωτεϊνών αποτελείται από 100 έως 500 κατάλοιπα αμινοξέων. Με βάση τις αλληλεπιδράσεις van der Waals, τους δεσμούς υδρογόνου, τις ηλεκτροστατικές, υδρόφοβες και δισουλφιδικές διασταυρούμενες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων αμινοξέων, η πρωτεΐνη θα λάβει διαφορετικές δομές κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (δευτερογενής δομή της πρωτεΐνης) ανάλογα με τη διαδοχική σειρά των αμινοξέων (πρωτογενής δομή της πρωτεΐνης).

Η τριτοταγής δομή αντικατοπτρίζει τον τρόπο με τον οποίο οι δευτεροταγείς δομές της πρωτεΐνης οργανώνονται η μία σε σχέση με την άλλη, ανάλογα με τα ίδια είδη αλληλεπιδράσεων, για να σχηματίσουν τη συνολική ινώδη, σφαιρική ή τυχαία δομή της πρωτεΐνης. Τέλος, η τεταρτοταγής δομή σχηματίζεται όταν οι πρωτεΐνες ολόκληρες, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να δημιουργήσουν μια μοναδική δομή ή βιολογική λειτουργία. Η τεταρτοταγής, τριτοταγής και δευτεροταγής δομές των πρωτεϊνών μπορούν να τροποποιηθούν από διάφορους φυσικούς και χημικούς παράγοντες, όπως η πίεση, θερμότητα, η μηχανική επεξεργασία, η ακτινοβολία, οι διεπιφάνειες λιπιδίων, τα αλκαλικά και όξινα ιόντα μετάλλων. Οι πρωτεϊνικές μεμβράνες και επικαλύψεις σχηματίζονται συχνά με τέτοιες χημικές ουσίες για τη βελτίωση της πρωτεϊνικής δομής, των αλληλεπιδράσεων πρωτεΐνης-πρωτεΐνης και των χαρακτηριστικών των μεμβρανών που προκύπτουν.

Τα υλικά σχηματισμού φιλμ που προέρχονται από ζωικές πρωτεΐνες περιλαμβάνουν:

1. το κολλαγόνο,
2. την πρωτεΐνη του ασπραδιού του αυγού,
3. την κερατίνη,
4. τη ζελατίνη,
5. τη μυοϊνώδη πρωτεΐνη ψαριών,
6. την καζεΐνη και
7. την πρωτεΐνη ορού γάλακτος.

Ενώ εκείνα που προέρχονται από φυτικές πηγές περιλαμβάνουν:

1. τη γλουτένη του σιταριού,
2. τη ζεΐνη καλαμποκιού,
3. την πρωτεΐνη σόγιας,
4. την πρωτεΐνη φιστικιού και
5. την πρωτεΐνη βαμβακόσπορου (Gennadios, 2002).

Τα υλικά με βάση τις πρωτεΐνες δεν διαθέτουν επαρκείς φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες για πρακτικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της εγγενούς υδρόφιλης φύσης των πρωτεϊνών και των ισχυρών μοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πρωτεϊνικών αλυσίδων. Ως εκ τούτου, δικαιολογείται η περιορισμένη χρήση μη τροποποιημένων πρωτεϊνών καθώς είναι πολύ εύθραυστες και παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή στο νερό και την υγρασία. Για την επίλυση αυτών των προβλημάτων, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την ενίσχυση του φραγμού και της μηχανικής ιδιότητας των πρωτεϊνικών μεμβρανών και επικαλύψεων μέσω πλαστικοποίησης και/ή διασύνδεσης (Ângelo κ.ά., 2017).

Ως αποτέλεσμα, χρησιμοποιούνται συχνά υδρόφιλοι πλαστικοποιητές χαμηλού μοριακού βάρους, οι οποίοι ανταγωνίζονται τις πρωτεϊνικές αλυσίδες κυρίως για δεσμούς υδρογόνου και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Κατά συνέπεια έχουμε την αντικατάσταση ενός μέρους της πρωτεϊνικής αλυσίδας με την αλυσίδα αλληλεπιδράσεων. Αυτό προκαλεί τη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των πρωτεϊνών και προσδίδει ικανοποιητικότερη ευκαμψία στο φιλμ. Επίσης, αυξάνεται η ελαστικότητα του φιλμ και μειώνεται η αντοχή του. Όμως, μια

ανεπιθύμητη ιδιότητα που προσδίδουν οι πλαστικοποιητές είναι η μείωση της ικανότητας της μεμβράνης να δρα ως φραγμός στην υγρασία, το οξυγόνο, τα αρώματα και τα έλαια. Κάποιοι από τους πλαστικοποιητές που είναι αποδεκτοί και χρησιμοποιούνται γενικά για τις μεμβράνες αυτές περιλαμβάνουν γλυκερίνη, προπυλενογλυκόλη, σορβιτόλη, σακχαρόζη κ.ά. Ένας σημαντικός πλαστικοποιητής για τις πρωτεϊνικές μεμβράνες είναι επίσης το νερό. Με τη χρήση αυτού, η περιεκτικότητα σε υγρασία της μεμβράνης, που επηρεάζεται από τη σχετική υγρασία (RH) του περιβάλλοντος, έχει μεγαλύτερη επίδραση στην ιδιότητα φραγμού του φιλμ. Επιπροσθέτως, η παρουσία υδρόφιλων πλαστικοποιητών, όπως η γλυκερίνη, επηρεάζει επιπλέον τις ιδιότητες του φιλμ διότι προσελκύει πρόσθετη υγρασία.

Οι γαλακτωματοποιητές δρουν επιφανειακά και αποτελούν ενώσεις με πολικό και μη πολικό χαρακτήρα, οι οποίες μειώνουν την επιφανειακή τάση καθώς απορροφούνται στη διεπιφάνεια νερού-λιπιδίων. Για την παραγωγή σύνθετων μεμβρανών πρωτεϊνών-λιπιδίων ή πολυσακχαριτών-λιπιδίων από υδατικό διάλυμα, είναι συχνά απαραίτητη η προσθήκη γαλακτωματοποιητή για να επιτραπεί η διασπορά των λιπιδικών υλικών στο διάλυμα. Επίσης, σε ορισμένες εφαρμογές επικάλυψης τροφίμων, είναι αναγκαία η προσθήκη ενός επιφανειοδραστικού παράγοντα σε ένα σκεύασμα επικάλυψης για την επίτευξη ικανοποιητικής διαβροχής και εξάπλωσης της επιφάνειας με το σκεύασμα επικάλυψης ακολουθώντας στη συνέχεια πρόσφυση της ξηρής επικάλυψης. Δεν απαιτείται σε όλες τις περιπτώσεις γαλακτωματοποιητής για τον σχηματισμό καλά διασκορπισμένων σύνθετων υμενίων ή για την παροχή καλής επιφανειακής διαβροχής και πρόσφυσης καθώς ορισμένες πρωτεΐνες είναι επαρκώς επιφανειοδραστικές από μόνες τους.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον αυτών των μεμβρανών και επικαλύψεων είναι η δυνατότητά τους να παρέχουν κάποιο συνδυασμό υγρασίας, οξυγόνου, αρώματος, γεύσης, χρώματος, φραγμού ελαίου για ένα τρόφιμο ή φάρμακο, που έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποιότητας και τον χρόνο ζωής. Έτσι, η διαπερατότητα των βρώσιμων μεμβρανών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε αυτές τις ουσίες. Η διαπερατότητα εκφράζει την έκταση στην οποία διαλύεται μια διαπερατή ουσία και στη συνέχεια τον ρυθμό με τον οποίο διαπερνάει αυτή η ουσία μέσω μιας

μεμβράνης, ωθημένη από μια κινητήρια δύναμη που σχετίζεται με τη διαφορά της συγκέντρωσης της διαπερατής ουσίας διαμέσου των δύο πλευρών των υμενίων.

Για τον μηχανικό χαρακτηρισμό των ταινιών, μετρώνται οι παρακάτω ιδιότητες:

1. η αντοχή σε εφελκυσμό (TS) (δύναμη έλξης απαιτείται για να σπάσει το φιλμ ανά επιφάνεια διατομής της ταινίας)
2. η επιμήκυνση (E) (πόσο το φιλμ μπορεί να τεντωθεί χωρίς να σπάσει) και
3. η ελαστικότητα (EM) (η ακαμψία της μεμβράνης όπως ορίζει ο λόγος της έλξης δύναμης/επιφάνειας προς τον βαθμό τάνυσης της μεμβράνης).

Η ανθεκτικότητα της μεμβράνης προσεγγίζεται από το γινόμενο των TS και E.

Τα πρωτεϊνικά υμένα δεν έχουν υψηλότερη TS από τα περισσότερα υμένα πολυσακχαριτών και συνθετικά πολυμερή φιλμ, ενώ χαμηλότερη είναι και η E από τα συνθετικά φιλμ.

Τα TS και EM συνήθως μειώνονται και το E αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πλαστικοποιητή. Όταν το επίπεδο αυτού μειώνεται, ώστε να επιτευχθούν τιμές TS πρωτεϊνικού φιλμ παρόμοιες με εκείνες των φιλμ πολυαιθυλενίου (PE) ή πολυπροπυλενίου (PP), οι τιμές E φαίνεται να είναι μία έως δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερες από εκείνες του PP ή του PE. Έτσι, τα πρωτεϊνικά φιλμ δεν πλησιάζουν ούτε στο ελάχιστο την ανθεκτικότητα των συμβατικών φιλμ από συνθετικά πολυμερή. Ωστόσο, η μηχανικές ιδιότητες είναι σε γενικές γραμμές επαρκείς για να επιτραπεί η χρήση των πρωτεϊνικών μεμβρανών για πολλά προϊόντα, όπως περιβλήματα, σακούλες, περιτυλίγματα και επιστρώσεις (Gennadios, 2002).

### **4.2.3 Παραδείγματα εφαρμογών**

#### **4.2.3.1 Επικάλυψη από πρωτεΐνη σόγιας**

Τα κρέατα έχουν επικαλυφθεί με επικαλύψεις με βάση τις πρωτεΐνες για την πρόληψη της οξειδωσης των λιπιδίων και του μαυρίσματος που προκαλείται από την οξειδωση της μυοσφαιρίνης. Το βοδινό κρέας, ειδικότερα, οξειδώνεται γρήγορα λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε ακόρεστα λιπαρά οξέα. Οι Shon et al. (2010) επισήμαναν την δυνατότητα χρήσης πρωτεΐνης σόγιας ως βρώσιμης

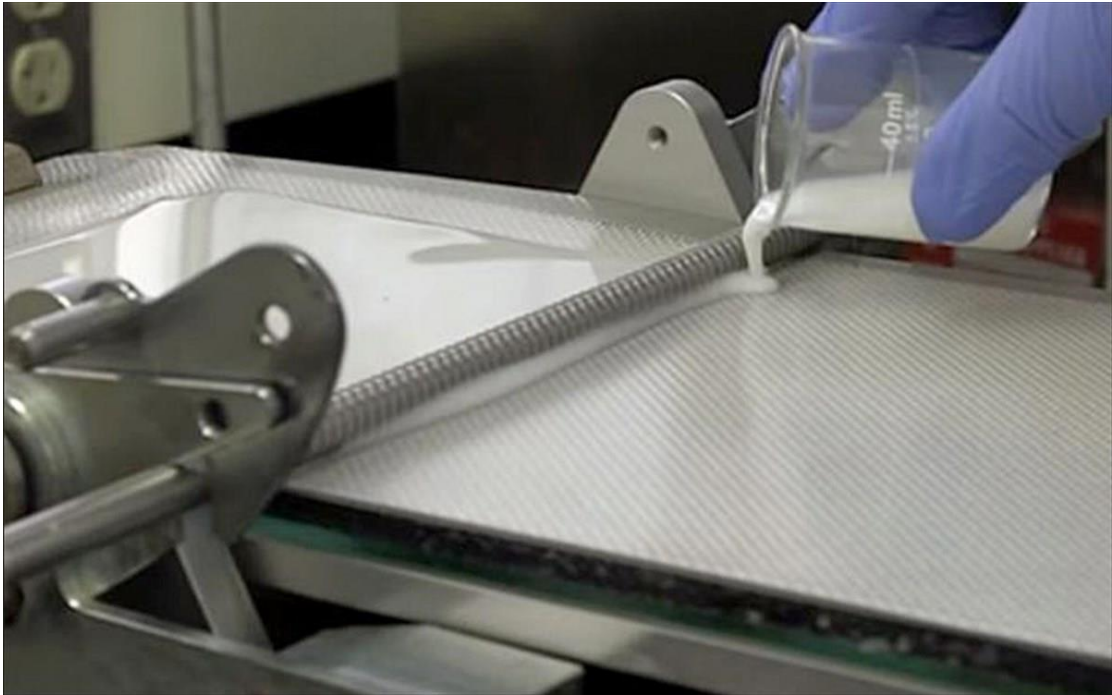
επικάλυψης για τη βελτίωση της φρεσκάδας του βοδινού κρέατος που συσκευάζεται αερόβια για ψυχρή αποθήκευση. Οι εν λόγω ερευνητές ανακάλυψαν ότι η επικάλυψη με πρωτεΐνη σόγιας μείωσε τόσο την οξείδωση των λιπιδίων όσο και την απώλεια υγρασίας, όπως αξιολογήθηκε από το αντιδραστικό θειοβαρβιτουρικό οξύ (TBARS). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χρώματος και ανακαλύφθηκε ότι η επικάλυψη κράτησε το βόειο κρέας από το να χάσει την ελαφρότητά του, διατηρώντας παράλληλα το τυπικό βουσσινί χρώμα του φρέσκου βοδινού κρέατος. Σόγια έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την καθυστέρηση της οξείδωσης των λιπιδίων στον σολομό καθώς και σε άλλα λιπαρά τρόφιμα.

#### *4.2.3.2 Μembrάνη από την πρωτεΐνη καζεΐνη*

Αυτή η νέα μεμβράνη συσκευασίας είναι κατασκευασμένη κυρίως από καζεΐνη, μια πρωτεΐνη του γάλακτος που, σύμφωνα με τους ερευνητές, είναι 500 φορές πιο αποτελεσματική από άλλα υλικά στο να εμποδίζει το οξυγόνο να έρθει σε επαφή με τα τρόφιμα (εικόνα 16). Η πρωτεΐνη είναι εύπεπτη και μάλιστα βρώσιμη. Άλλες βιοδιασπώμενες εναλλακτικές λύσεις, όπως οι συσκευασίες με βάση το άμυλο, είναι επίσης κατώτερες από τις συσκευασίες με βάση το γάλα επειδή οι πρώτες είναι πιο πορώδεις και επιτρέπουν τη διέλευση περισσότερου οξυγόνου, με αποτέλεσμα αλλοιώνονται ταχύτερα.

Οι ερευνητές πρόσθεσαν πηκτίνη στον συνδυασμό μετά τις αρχικές δοκιμές για να κάνουν την καζεΐνη πιο διαλυτή στο νερό και ικανή να αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το τελικό προϊόν μοιάζει εμφανισιακά με τα συνηθισμένα πλαστικά περιτυλίγματα. Η ομάδα μελέτης σκοπεύει να διαθέσει το υλικό στην αγορά σε τρία χρόνια και σχεδιάζει να το βελτιώσει προσθέτοντας βιταμίνες, προβιοτικά και μέταλλα. Ως αποτέλεσμα, το δοχείο θα είναι διατροφικά πολύτιμο από μόνο του. Θεωρείται επίσης ότι θα πρέπει να προστεθούν αρωματικές ουσίες στην υπάρχουσα άνοστη μεμβράνη (Ανών, 2016).





Εικόνα 16: Παρασκευή βρώσιμων συσκευασιών τροφίμων από πρωτεΐνες γάλακτος.

Πηγή: <https://m.naftemporiki.gr/story/1141711>

#### 4.2.4 Συμπεράσματα

Παρόλο που η έρευνα και η ανάπτυξη τους έχουν εντατικοποιηθεί, η χαμηλή παρουσία των πρωτεϊνικών μεμβρανών στην αγορά αποδεικνύει ότι πρέπει να διεξαχθούν περαιτέρω μελέτες. Μπορεί τα οφέλη των πρωτεϊνών να είναι πολυάριθμα, υπάρχουν όμως ορισμένα μειονεκτήματα όσον αφορά τις εφαρμογές που πρέπει να ξεπεραστούν. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες και επικαλύψεις διαθέτουν καλές ιδιότητες φραγμού στο οξυγόνο, τα λιπίδια και το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά δεν παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τους υδρατμούς. Ως εκ τούτου, για την επιτυχή εμπορική εφαρμογή των μεμβρανών και επικαλύψεων με βάση τις πρωτεΐνες κρίνεται απαραίτητη η βελτίωση και η σταθεροποίηση των λειτουργικών τους ιδιοτήτων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και της χρήσης τους. Αν και τα περισσότερα προϊόντα με βάση τις πρωτεΐνες υποβάλλονται σε επεξεργασία σε διάλυμα, η μέθοδος αυτή είναι αργή και απαιτεί τεράστιες ποσότητες διαλυτών, γεγονός που την καθιστά λιγότερο ελκυστική από εμπορική άποψη από την ξηρή μέθοδο. Επιπλέον, τα θερμομηχανικά διαμορφωμένα υλικά με βάση τις πρωτεΐνες έχουν καλύτερα χαρακτηριστικά και

είναι πιο οικονομικά αποδοτικά, καθώς είναι λιγότερο χρονοβόρα. Όσον αφορά την μέθοδο τροποποίησης των πρωτεϊνών, αυτή απέχει ακόμη πολύ από το να γίνει κοινή μέθοδος στη συσκευασία τροφίμων. Παρόλα αυτά, αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ως αναγκαία για δύο σημαντικούς λόγους: αρχικά, οι πρωτεΐνες μπορούν να εκπληρώσουν πολλαπλές λειτουργίες στην επιστήμη των υλικών και παράλληλα, οι λειτουργίες αυτές, μπορούν να εξυπηρετηθούν από τις τροποποιημένες πρωτεΐνες καλύτερα από τις εγγενείς. Δεύτερον, οι υψηλές περιβαλλοντικές ανησυχίες κρίνουν αναγκαία τη χρήση ανανεώσιμων και βιοδιασπώμενων υλικών. Επιπλέον, θετικά μπορεί να επηρεαστεί και η οικονομία της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων από τη χρήση υποπροϊόντων και αποβλήτων τροφίμων για τη συσκευασία τροφίμων.

### 4.3 Άλλα πρόσθετα

Οι βρώσιμες επιστρώσεις και οι μεμβράνες, αν και χρησιμοποιούνται εδώ και πολλές δεκαετίες, έχουν μελετηθεί εκτενέστερα τα τελευταία 20 χρόνια (Rossman, 2009). Τα υλικά αυτά δεν μπορούν ακόμα να αντικαταστήσουν πλήρως την παραδοσιακή συσκευασία αλλά παρέχουν πρόσθετες ιδιότητες με την ενσωμάτωση φυσικών προσθέτων, προσφέρουν οφέλη όπως αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές ικανότητες καθώς και πολλά θρεπτικά συστατικά. Έτσι, τα παραπάνω βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη συντήρηση ή τον εμπλουτισμό των τροφίμων. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται για την προστασία του προϊόντος από μηχανικές ζημιές, τη χημική, φυσική και μικροβιολογική δραστικότητα, την παρεμπόδιση απώλειας υγρασίας, δημιουργούν μια γυαλιστερή επιφάνεια και ελέγχουν τη μετανάστευση λιπιδίων και αερίων. Οι βρώσιμες επικαλύψεις και οι μεμβράνες συναντώνται κατά κύριο λόγο σε προϊόντα υψηλής ευαισθησίας, όπως τα φρούτα και τα λαχανικά, τα οποία εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την επίτευξη χαρακτηριστικών όπως οι μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, το επαρκές κόστος, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά κ.ά.

Η ταξινόμηση των μεμβρανών γίνεται συνήθως ανάλογα με το δομικό τους υλικό σε:

1. υδροκολλοειδή, τα οποία αποτελούνται από πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες ή υδρόφοβες ενώσεις (π.χ. λιπίδια, κεριά και ρητίνες)
2. ένα μείγμα αυτών των συστατικών.

Οι τελευταίες είναι γνωστές ως "σύνθετες μεμβράνες" με στόχο την αξιοποίηση των ιδιοτήτων όλων των συστατικών και τη μεταξύ τους συνέργεια (Altenhofen et al., 2009- Falguera et al., 2011). Όλα τα συστατικά έχουν τη δική τους λειτουργία στο σύστημα, όπως για παράδειγμα το πολυμερές ή το μείγμα πολυμερών που θα χρησιμοποιηθεί, θα αποτελέσει τη βασική μήτρα της μεμβράνης η οποία είναι απαραίτητο να είναι συμβατή με όλα τα συστατικά για να μπορέσει να παρέχει τις απαραίτητες ιδιότητες για την τελική χρήση. Συχνά, περιλαμβάνονται στο σύστημα πλαστικοποιητές οι οποίοι προστίθενται στο διάλυμα για να ενισχύσουν την ευκαμψία, την απαλότητα, την επιμήκυνση και άλλες ιδιότητες. Η επιλογή τους εξαρτάται από το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται. Λιπίδια, κηροί και ρητίνες συχνά συμπεριλαμβάνονται στη σύνθεση για να παρέχουν καλύτερες ιδιότητες φραγμού υγρασίας λόγω του ότι είναι υδρόφοβα συστατικά (Άngelo κ.ά., 2017).

#### 4.3.1 Λιπίδια

Από τα λιπίδια, εκείνα που μπορούν να αξιοποιηθούν με την ενσωμάτωσή τους στη σύνθεση των επικαλύψεων και των μεμβρανών είναι τα εξής:

1. τριγλυκερίδια,
2. ακετυλιωμένα
3. μονογλυκερίδια,
4. λιπαρές αλκοόλες,
5. εστέρες λιπαρών οξέων της σακχαρόζης,
6. λιπαρά οξέα και
7. έλαια.

Τα λιπίδια που χρησιμοποιούνται συχνότερα στην περίπτωση αυτή είναι λιπαρά οξέα που αποτελούνται από 14 έως 18 άτομα άνθρακα, υδρογονωμένα και μη υδρογονωμένα φυτικά έλαια, λιπαρές και στεαρυλικές αλκοόλες. Η φυσική κατάσταση, ο βαθμός κορεσμού και η περιεκτικότητα σε λιπαρά οξέα είναι τα χαρακτηριστικά του λιπιδικού συστατικού από τα οποία εξαρτώνται οι ιδιότητες της

μήτρας. Για να είναι αποτελεσματική μια βρώσιμη μεμβράνης ως φραγμός στη μεταφορά υγρασίας πρέπει να επιτευχθεί ο σχηματισμός ενός ομοιογενούς και συνεχούς στρώματος λιπιδίων στο εσωτερικό της υδροκολλοειδούς μήτρας (Karbowiak et al., 2007). Χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για την εισαγωγή λιπιδίων σε βρώσιμες μεμβράνες κατά τις οποίες τα λιπίδια:

- i. μπορούν να αποτελούν το μοναδικό συστατικό της μεμβράνης,
- ii. μπορούν να σχηματίσουν ένα στρώμα πάνω από ένα υδροκολλοειδές στρώμα, ή
- iii. μπορούν να σχηματίσουν ένα γαλάκτωμα με το υδροκολλοειδές.

Η επίδραση των λιπιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν προστίθενται σε αυτά τα συστήματα μεμβρανών και φιλμ. Στο νερό, λόγω της ισχυρής συνεκτικής αυτοπροσέλκυσης των μορίων του νερού που απωθούν τις αλυσίδες υδρογονανθράκων, τα μόρια των λιπιδίων σχηματίζουν μικκύλια, μονοστρώματα, διπλοστρώματα ή κυστίδια. Οι μεταβολές στην πολικότητα μπορούν να εξηγήσουν τη διαφορετική αποτελεσματικότητά τους όταν ενσωματώνονται σε βρώσιμα φιλμ (Ângelo κ.ά. 2017).

#### 4.3.2 Κεριά

Τα κεριά είναι τα πιο αποτελεσματικά λιπιδικά φράγματα. Αυτό συμβαίνει διότι ανήκουν στην κατηγορία των μη πολικών λιπιδίων, άρα δεν έχουν πολικά συστατικά ή επειδή διαθέτουν ένα υδρόφιλο τμήμα που στην πράξη δεν επιτρέπει την αλληλεπίδραση με το νερό. Οι αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες και τους πολυσακχαρίτες, λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα τους, προκύπτουν από την λεπτή ισορροπία μεταξύ δυνάμεων διαφορετικής φύσης, κυρίως ηλεκτροστατικών και υδρόφοβων. Επιπλέον, τα κεριά έχουν αποδειχθεί χρήσιμα ως φραγμοί στη μεταφορά αερίων και υγρασίας, κυρίως όταν εφαρμόζονται στο δέρμα των φρέσκων φρούτων, αλλά και στη βελτίωση της επιφανειακής εμφάνισης και ποιότητας των τροφίμων (π.χ. γυαλάδα στα γλυκά). Με υδατοαπωθητικό κερί καλύπτονται οι επιφάνειες των φυτών που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα, όπως τα φύλλα, οι καρποί κ.ά. (εικόνα 17). Κοπή ονομάζεται η εξωτερική επιφάνεια της επιδερμίδας η οποία είναι συνήθως εμποτισμένη με κερί. Το αδιάλυτο πολυμερές της κοπής αποτελείται από διασταυρωμένα υδροξυλιπαρά οξέα (Kolattukudy,

1975). Γενικά, σε διάφορα υδατικά μέσα, οι εστέρες των λιπαρών οξέων με αλκοόλες υψηλού μοριακού βάρους είναι ιδιαίτερα αδιάλυτοι. Ακόμα, χαρακτηριστικό είναι ότι σε θερμοκρασία δωματίου είναι ισχυροί και σκληροί (Ângelo κ.ά., 2017).



Εικόνα 17: μήλο επικαλυμένο με κερί (αριστερά) και μήλο χωρίς επικάλυψη (δεξιά)  
Πηγή: <https://www.ekollel.com/shellac/>

#### 4.3.3 Ρητίνες

Γενικά με τη λέξη "ρητίνη" συχνά εννοούμε με την υδρογονανθρακική έκκριση ή το έκκριμα πολλών φυτών, ιδίως των κωνοφόρων. Η Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ορίζει τη ρητίνη ως μια στερεή αλλά μαλακή ή ιδιαίτερα παχύρρευστη ουσία, που περιέχει προπολυμερή με ομάδες που μπορούν να αντιδράσουν και προέρχεται από φυτικές πηγές (γενικά εκκρίματα) (IUPAC, 2006). Στην τεχνολογία τροφίμων, οι ρητίνες μπορούν να θεωρηθούν και ως εκκρίσεις που παράγονται από ορισμένα φυτικά είδη και είναι χρήσιμες για τις ιδιότητές τους ως δομικό υλικό στη συσκευασία τροφίμων, παρέχοντας φραγμό αερίων, γαλακτωματοποιητή και σε ορισμένες εφαρμογές ιδιότητες πρόσφυσης.

Ανάλογα με τη φύση τους, οι ρητίνες διαχωρίζονται σε φυσικές ή συνθετικές. Τόσο οι φυσικές όσο και οι συνθετικές, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επικάλυψη ή τον σχηματισμό φιλμ, ή ως συστατικό αυτών των υλικών.

Οι φυσικές ρητίνες είναι ένας συνδυασμός ενώσεων, αδιάλυτος στο νερό, που προέρχεται από δέντρα, γενικά κωνοφόρα. Οι περισσότερες ενώσεις που υπάρχουν στις φυσικές ρητίνες έχουν υδροαρωματική δομή η οποία χρησιμεύει στην

προστασία του δέντρου από παθογόνα μικρόβια (Jackrel και Wootton, 2015). Οι ρητίνες βρίσκονται στη φύση χωρίς κανένα διαλύτη.

Οι φυσικές ρητίνες έχουν ήδη βρει εφαρμογή στη βελτίωση ορισμένων χαρακτηριστικών των φιλμ ή/και των επικαλύψεων, όπως αυτά που αναφέρθηκαν από τους Kim et al. (2015), οι οποίοι απέδειξαν ότι η ενσωμάτωση κόμμεων όπως η αραβική, η κ-καραγενάνη, η ξανθάνη και η γελλάνη βελτιώνει τη διαλυτότητα στο νερό και την υγρασία της μεμβράνης αμύλου ταπιόκας. Μια άλλη φυσική ρητίνη που χρησιμοποιείται ως δομικό υλικό για βρώσιμες μεμβράνες και επιστρώσεις είναι η mesquite gum με κερι καντελίλλας. Η λειτουργικότητα του mesquite gum για τον σχηματισμό βρώσιμων επικαλύψεων και φιλμ αποδεικνύεται μερικές φορές ανώτερη από το αραβικό κόμμεο, που χρησιμοποιείται ως οδηγός σήμανσης, γαλακτωματοποιητής και σχηματιστής φιλμ. Οι συνθετικές ρητίνες από την άλλη, είναι τεχνητές ρητίνες. Παρουσιάζουν μεγαλύτερη σταθερότητα και ομοιογένεια από τις φυσικές λόγω της διαδικασίας πολυμερισμού. Οι συνθετικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε δοχεία τροφίμων, σε διάφορα πλαστικά, στα χρώματα και βερνίκια και στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (Ângelo κ.ά., 2017). Ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) των Ηνωμένων Εθνών ταξινομεί τις ρητίνες σε δύο ομάδες (εικόνα 18):

1. Σκληρές ρητίνες όπως οι Copal, Damar, Mastic, Dragon Blood και
2. μαλακές ρητίνες και βάλσαμα όπως βενζοΐνη, Stryrax, Tolu Balsam, Peru.





Εικόνα 18: Dragon blood σκληρή ρητίνη (αριστερά) και Styrex μαλακή ρητίνη (δεξιά)

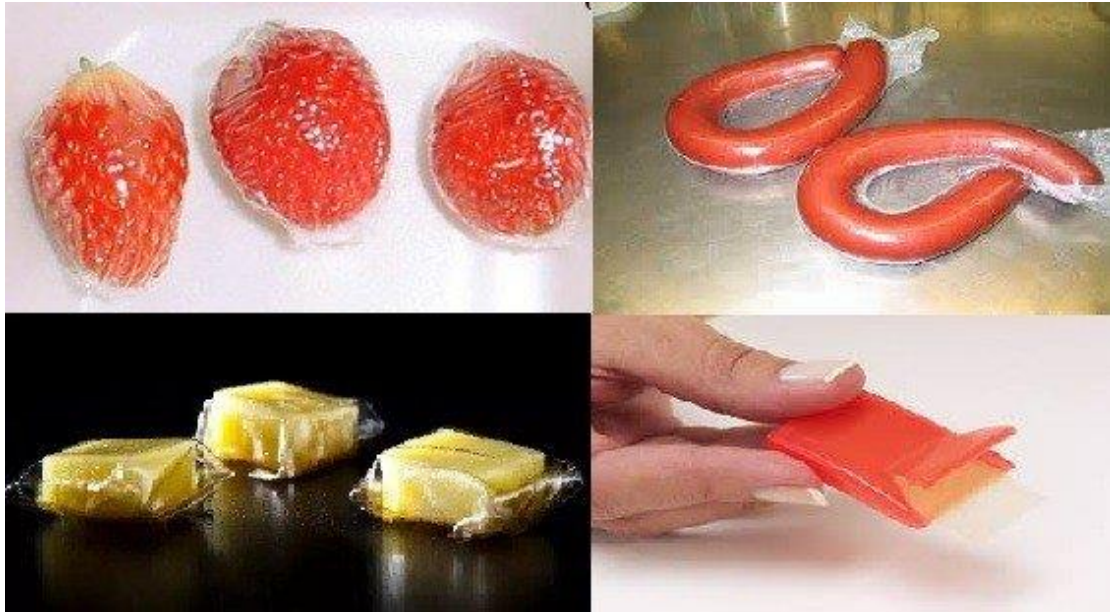
Πηγή: <http://www.azureinternational.in/gum-dragon-blood-resin-lumps.htm>,

[https://www.alibaba.com/product-detail/Benzoin-resin-styrax-resin-FROM-VIETNAM\\_1000000434585.html](https://www.alibaba.com/product-detail/Benzoin-resin-styrax-resin-FROM-VIETNAM_1000000434585.html)

#### 4.3.4 Συμπεράσματα

Οι βρώσιμες επικαλύψεις και μεμβράνες οι οποίες κατασκευάζονται από φυσικά και ασφαλή συστατικά, όπως πηκτίνη, κόμμεα, ρητίνες, κεριά και λιπίδια, τα οποία προέρχονται από απόβλητα και υποπροϊόντα τροφίμων, μπορούν να αποτελέσουν ιδανικούς φορείς για την εισαγωγή φυσικών αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών, βιταμινών ή/και άλλων λειτουργικών βιοενεργών. Ακόμα, συμβάλουν στη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων της διαδικασίας ωρίμανσης και της αλλοίωσης που προκαλείται από τη μικροβιακή εισβολή, καθώς και στην αύξηση της ποιότητας και του θρεπτικού περιεχομένου των τροφίμων (εικόνα 19).

Η χρήση βρώσιμων επικαλύψεων και μεμβρανών για την παράταση της διάρκειας ζωής των φρούτων και των λαχανικών με τη χρήση φυσικών ενώσεων και φυσικών εναλλακτικών αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών ουσιών έχει αποδειχθεί ότι είναι μια εξαιρετική λύση για τη διατήρηση της οργανοληπτικής ποιότητας.



Εικόνα 19: βρώσιμες μεμβράνες στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων.

Πηγή: [https://www.researchgate.net/figure/Some-examples-of-edible-films-in-the-food-packaging-industry\\_fig2\\_338224773](https://www.researchgate.net/figure/Some-examples-of-edible-films-in-the-food-packaging-industry_fig2_338224773)



## 5 Συμπεράσματα – προοπτικές

Τα βιοπολυμερή είναι αναμφισβήτητα εδώ για να μείνουν. Παρόλο που οι βρώσιμες μεμβράνες έχουν επιδείξει μια ποικιλία προοπτικών χρήσης, μόνο λίγες βιομηχανικές εφαρμογές έχουν καθιερωθεί. Ωστόσο, καθώς η τεχνολογία εξελίσσεται, το φάσμα των πιθανών εφαρμογών αναμένεται να αυξηθεί. Οι βρώσιμες συσκευασίες δεν προορίζονται επί του παρόντος να αντικαταστήσουν πλήρως τις παραδοσιακές μεθόδους συσκευασίας- ωστόσο, λόγω της εγγενούς ευελιξίας τους, προβλέπεται να χρησιμοποιηθούν ως πρωτογενής βρώσιμη συσκευασία σε συνδυασμό με μη βρώσιμα στοιχεία ή ως δευτερογενής συσκευασία για την παροχή πρόσθετης προστασίας. Κατά συνέπεια, οι βρώσιμες συσκευασίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ελαχιστοποίηση της συνολικής πολυπλοκότητας των υφιστάμενων συστημάτων συσκευασίας χωρίς να μειωθούν οι λειτουργικότητές τους.

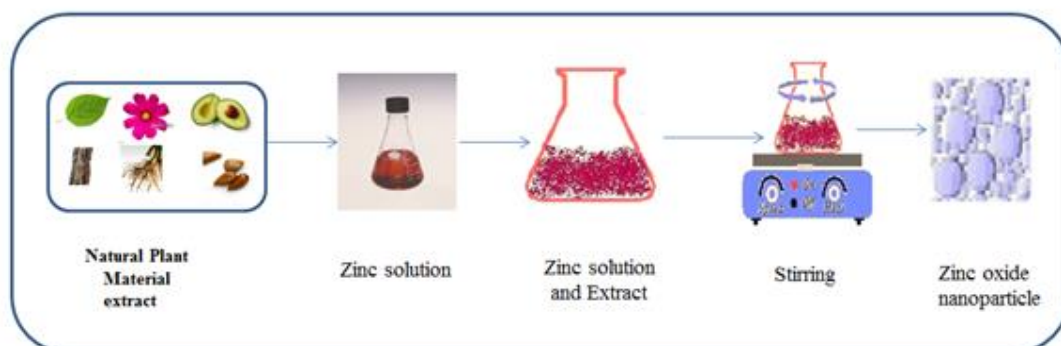
Οι βρώσιμες συσκευασίες πρέπει να πληρούν συγκεκριμένα κριτήρια για να είναι ανταγωνιστικές, όπως το να παρουσιάζονται ως ένα νέο, απλό στη χρήση προϊόν. Για να είναι ανταγωνιστικό προϊόν, η βρώσιμη συσκευασία πρέπει να πληροί συγκεκριμένα κριτήρια, όπως να παρουσιάζεται ως καινοτόμος, απλή και φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία που παράγεται με μια μέθοδο χαμηλού κόστους που χρησιμοποιεί απόβλητα και υποπροϊόντα από τους τομείς της γεωργίας, της κτηνοτροφίας και των τροφίμων. Ένας καινοτόμος και πολλά υποσχόμενος τομέας αποτελεί η χρήση της νανοτεχνολογίας με αντιπροσωπευτικό παράδειγμα τα NPs οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO-NPs) που παράγονται από εκχύλισμα φυτών.

Νανოსωματίδια (NPs) ορίζονται συνήθως τα αντικείμενα που έχουν διάσταση 1-100 nm. Αυτά τα υλικά μπορεί να έχουν διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες στη νανοκλίμακα σε σύγκριση με τα χύδην υλικά, λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο. Τα NPs εφαρμόζονται ευρέως στη βιομηχανία, στα καλλυντικά, στα τρόφιμα ενώ βρίσκουν εφαρμογή και στην ιατρική. Ένας κοινός τύπος νανოსωματιδίων είναι τα NPs οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO-NPs) τα οποία έχουν κερδίσει αυξανόμενη προσοχή στη βιολογική έρευνα λόγω της βιολογικής συμβατότητας, της χαμηλής τοξικότητας, της βιοδραστικότητας και της χημικής

σταθερότητας που παρουσιάζουν. Επιπλέον, σημαντική είναι και η επιλεκτική τοξικότητα τους έναντι βακτηρίων και φυσιολογικών κυττάρων. Η βιοσύνθεση ZnO-NP χαρακτηρίζεται ως υγρή χημική σύνθεση με χρήση φυτών ή μικροβίων. Είναι οικολογικά φιλική και ασφαλής και τα ZnO-NP που προκύπτουν είναι συχνά πιο βιοσυμβατά λόγω της βιολογικής λειτουργικότητάς τους. Η τροποποίηση των χαρακτηριστικών του εκχυλίσματος, όπως η αρχική πηγή (διάφορα φυτά ή μικρόβια), το pH και η συγκέντρωση, μπορεί να οδηγήσουν σε προσαρμοσμένα μεγέθη και δομές. ZnO-NPs μπορούν να παραχθούν και από φυτικά εκχυλίσματα που χρησιμοποιούν πιο ήπιους διαλύτες όπως το νερό και η αιθανόλη, ενώ οι χημικές ουσίες αναγωγής και κάλυψης στα εκχυλίσματα όπως οι φαινόλες και οι φλαβόνες μπορούν να σταθεροποιήσουν τα NPs μέσω ηλεκτροστατικών, στερεικών, ενυδατικών και van der Waals δυνάμεων. Η διαδικασία παρασκευής της βιοσύνθεσης με τη βοήθεια φυτικών εκχυλισμάτων (εικόνα 20) είναι σχετικά απλή και μπορεί να γίνει σε τρία βήματα:

1. προετοιμασία του φυτικού εκχυλίσματος,
2. προσθήκη αλάτων ψευδαργύρου στα φυτικά εκχυλίσματα ως πρόδρομες ουσίες. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, τα ιόντα μετάλλων ανάγονται σε NPs και στη συνέχεια σταθεροποιούνται με αναγωγικούς και καλυπτικούς παράγοντες.
3. Τα ZnO-NPs λαμβάνονται μετά από άλλες διεργασίες σύνθεσης, όπως η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία.

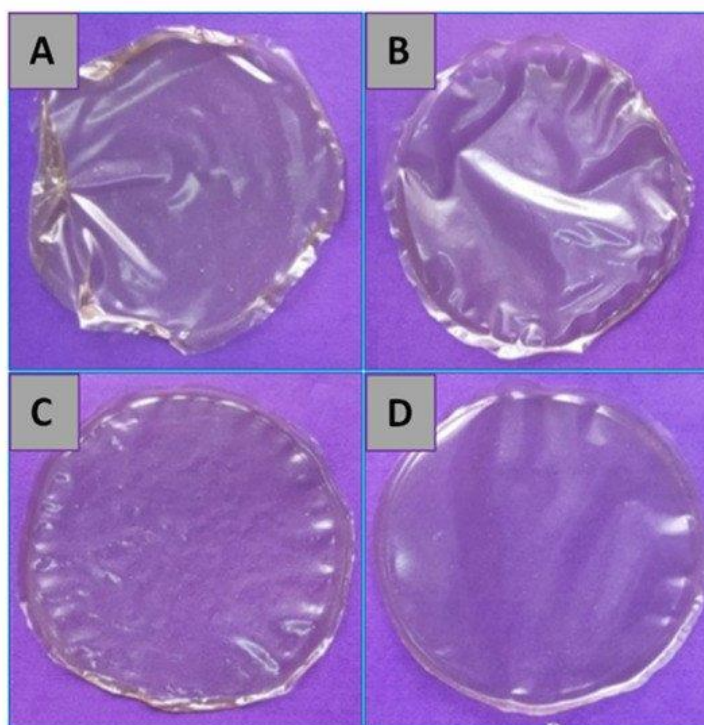
(Li κ.ά., 2020)



Εικόνα 20: διαδικασία παρασκευής ZnO-NPs.

Πηγή: <https://medcraveonline.com/medcrave.org/index.php/MOJBB/article/view/14816/27852>

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν αναπτυχθεί νανοσύνθετες υβριδικές μεμβράνες χιτοζάνης και ζελατίνης που ενσωματώνουν νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO-NPs) (εικόνα 21). Σε σύγκριση με τις μεμβράνες ελέγχου, η παραγόμενη υβριδική μεμβράνη είχε καλύτερη ελαστικότητα, θερμική σταθερότητα και δομική ακεραιότητα. Επιπλέον, οι νανοσύνθετες μεμβράνες που δημιουργήθηκαν επέδειξαν καλή αντιβακτηριακή αποτελεσματικότητα έναντι του *E. coli*. Συμπερασματικά, οι νανοσύνθετες μεμβράνες χιτοζάνης-ζελατίνης-ZnO έχουν τη δυνατότητα να αναπτυχθούν ως μια βιοδιασπώμενη εναλλακτική λύση για τη μετασυλλεκτική συσκευασία φρέσκων φρούτων και λαχανικών, καθώς και ως μια βιώσιμη ενεργή μέθοδος συσκευασίας για την παράταση της διάρκειας ζωής των συσκευασμένων τροφίμων (Kumar κ.ά., 2020).



Εικόνα 21: Φωτογραφίες των υβριδικών υμενίων: (Α) μόνο χιτοζάνη (CH)/ζελατίνη (GL), (Β) CH/GL/ZnO (1%), (Γ) CH/GL/ZnO (2%) και (Δ) CH/GL/ZnO (4%).

Πηγή: <https://www.mdpi.com/2304-8158/9/9/1143/htm>

## Βιβλιογραφία

- Altenhofen, M., Krause, A. C., and Guenter, T. 2009. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca<sup>2+</sup> ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 736–742.
- Angellier-Cousy, H., Gastaldi, E., Gontard, N., and Guillard, V. 2011. Influence of processing temperature on the water vapour transport properties of wheat gluten based agromaterials. *Industrial Crops and Products*, 33, 457–461
- Ângelo, Miguel, Ricardo Nuno, Correia Pereira, Óscar Leandro, da Silva Ramos, José António, Couto Teixeira, και António Augusto Vicente, επιμ. 2017. *Edible Food Packaging: Materials and Processing Technologies*. 1η έκδ. CRC Press.
- Cifarelli, A., IM Cigognini, L. Bolzoni, και A. Montanari. 2019. 'Physical-Chemical Characteristics of Cutin Separated from Tomato Waste for the Preparation of Bio-lacquers'. *Advances in Sciences and Engineering* 11(1):33–45.
- Gennadios, Aristippos. 2002. *Protein-based films and coatings*. CRC press.
- Jackrel, S. L., and Wootton J. T. 2015. Cascading effects of induced terrestrial plant defences on aquatic and terrestrial ecosystem function. *The Royal Society Publishing, Proceedings B*, 285, 1805.
- Jafarzadeh, Shima, Abdorreza Mohammadi Nafchi, Ali Salehabadi, Nazila Oladzad-Abbasabadi, και Seid Mahdi Jafari. 2021. 'Application of bio-nanocomposite films and edible coatings for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables'. *Advances in Colloid and Interface Science* 102405.
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., and Voilley, A. 2007. Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsion-based edible films. *Food Hydrocolloids*, 21(5–6), 879–888.
- Karim, A. A., and Bhat, R. 2008. Gelatin alternatives for the food industry: Recent development, challenges and prospects. *Trends in Food Science and Technology*, 19, 644–656.

- Kim, R. S. B., Choia, Y. G., Kimb, J. Y., and Lima, S. G. 2015. Improvement of water solubility and humidity stability of tapioca starch film by incorporating various gums. *LWT— Food Science and Technology*. Available at <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.009>
- Kolattukudy, P. E. 1975. Biochemistry of cutin, suberin and waxes on the lipid barriers of plants. In T. Galliard, & E. I. Mercer (Eds.), *Recent Advances in the Chemistry and Biochemistry of Plant Lipids* (p. 203). New York: Academic Press
- Kumar, Santosh, Abhinab Mudai, Barnali Roy, Indra Bhusan Basumatary, Avik Mukherjee, και Joydeep Dutta. 2020. 'Biodegradable hybrid nanocomposite of chitosan/gelatin and green synthesized zinc oxide nanoparticles for food packaging'. *Foods* 9(9):1143.
- Li, Yuehong, Yue Yang, Yun'an Qing, Ruiyan Li, Xiongfeng Tang, Deming Guo, και Yanguo Qin. 2020. 'Enhancing ZnO-NP Antibacterial and Osteogenesis Properties in Orthopedic Applications: A Review'. *International Journal of Nanomedicine* Volume 15:6247–62. doi: 10.2147/IJN.S262876.
- Martín-Closas, L., and Pelacho, A. M. 2011. Agronomic potential of biopolymer films. In D. Plackett (Ed.), *Biopolymers: New Materials for Sustainable Films and Coatings* (pp. 277–299). Chichester: Wiley.
- Montanari, Angela, Luciana Bolzoni, Ilaria M. Cigognini, A. Ciruelos, M. Gómez Cardoso, και R. De La Torre. 2016. 'Tomato bio-based lacquer for sustainable metal packaging'. *Σσ.* 159–66.
- Morselli, Davide, Pietro Cataldi, Uttam Chandra Paul, Luca Ceseracciu, Jose Jesus Benitez, Alice Scarpellini, Susana Guzman-Puyol, Antonio Heredia, Paola Valentini, και Pier Paolo Pompa. 2021. 'Zinc Polyaleuritate Ionomer Coatings as a Sustainable, Alternative Technology for Bisphenol A-Free Metal Packaging'. *ACS sustainable chemistry & engineering* 9(46):15484–95.
- Nur Hanani, Z. A., Beatty, E., Roos, Y. H., Morris, M. A., and Kerry, J. P. 2012. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of Food Engineering*, 113, 606–614.

- Ojha, Ankur, Akriti Sharma, Manvesh Sihag, και Seema Ojha. 2015. 'Food packaging– materials and sustainability-A review'. *Agricultural Reviews* 36(3):241–45.
- Oldring, Peter KT, και Ulrich Nehring. 2007. *Packaging materials: Metal packaging for foodstuffs*. ILSI Europe.
- Romano, Robert J. 2012. 'High performance bisphenol A (BPA) free epoxy resins'.
- Rossmann, J. M. 2009. Commercial manufacture of edible films. In K. C. Huber, & M. E. Embuscado (Eds.), *Edible Films and Coatings for Food Applications* (pp. 367–390). New York: Springer
- Shon, J., Eo, J. H., and Eun, J. B. 2010. Effect of soy protein isolate coating on quality attributes of cut raw Han-Woo (Korean cow) beef, aerobically packaged and held refrigerated. *Food Control*, 33, 42–60
- U. S. Environmental Protection Agency. (1998, September ). Preliminary Industry Characterization: Metal Can Manufacturing--Surface Coating.
- Zhang, Nan, Joseph B. Scarsella, και Thomas G. Hartman. 2020. 'Identification and quantitation studies of migrants from BPA alternative food-contact metal can coatings'. *Polymers* 12(12):2846.
- Zink, Joël, Tom Wyrobnik, Tobias Prinz, και Markus Schmid. 2016. 'Physical, chemical and biochemical modifications of protein-based films and coatings: An extensive review'. *International Journal of Molecular Sciences* 17(9):1376.
- Ανών. 2016. 'Βρώσιμες συσκευασίες τροφίμων από πρωτεΐνες γάλακτος'. Ανακτήθηκε 14 Ιανουάριος 2022 (<https://m.naftemporiki.gr/story/1141711>).
- Ανών. χ.χ. 'Alginate Casings | D2 Ingredients'. Ανακτήθηκε 14 Ιανουάριος 2022a (<https://d2ingredients.com/products/alginate-casings/>).
- Ανών. χ.χ. 'Biosynthesis of zinc oxide nanoparticle a review on greener approach | A | MOJ Bioequivalence & Bioavailability'. Ανακτήθηκε 24 Ιανουάριος 2022 (<https://medcraveonline.com/medcrave.org/index.php/MOJBB/article/view/14816/27852>).
- Ανών. χ.χ. 'Define Shellac - The Kosher Portal'. Ανακτήθηκε 14 Ιανουάριος 2022b (<https://www.ekollel.com/shellac/>).

- Ανών. χ.χ. 'TomaPaint - From tomato waste to natural paint'. Ανακτήθηκε 14 Ιανουάριος 2022c (<https://www.tomapaint.com/>).
- Κολώνια, Κ., & Θεοχάρη, Σ. (2021, Απρίλιος). Δισφαινόλη Α (BPA) και εναλλακτικά επικαλυπτικά υλικά μεταλλικής συσκευασίας χωρίς BPA. Χημικά Χρονικά, σσ. 9-12.
- Μουλλάς, Τριαντάφυλλος, και Ελισάβετ Γεωργιάδου. 2016. '(PDF) Υλικά συσκευασίας: καινοτομίες και τάσεις εξέλιξης'. Ανακτήθηκε 14 Ιανουάριος 2022 ([https://www.researchgate.net/publication/309512573\\_Ylika\\_syskeuasias\\_kainotomies\\_kai\\_taseis\\_exelixes](https://www.researchgate.net/publication/309512573_Ylika_syskeuasias_kainotomies_kai_taseis_exelixes)).
- Παπαδάκης, Σ. Ε. (2018). μεταλλική συσκευασία. Στο Σ. Παπαδάκης, *ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ* (σσ. 52-67). ΤΖΙΟΛΑ.