



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET



Tanja Radusin

# **Priprema i karakterizacija nanokompozita polimlečne kiseline i silicijum (IV) oksida namenjenog za pakovanje hrane**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:

Prof. dr Branka Pilić

Kandidat:

Tanja Radusin dipl.inž

Novi Sad, 2015 godina

## ZAHVALNICA

*Multidisciplinarnost ove doktorske disertacije zahtevala je i multidisciplinarnan tim istraživača, te se ovom prilikom zahvaljujem svima koji su na bilo koji način doprineli da se realizuje ovo istraživanje.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mojoj mentorki prof. dr Branki Pilić, koja me svojim iskustvom i nesebičnim zalaganjem uspešno vodila i usmeravala ka realizaciji ove doktorske disertacije. Takođe se zahvaljujem članovima komisije, prof. dr Veri Lazić, prof. dr Vladimiru Tomoviću, dr Ivanu Ristiću i dr Žarku Kevrešanu na dragocenim savetima i sugestijama tokom izrade ove disertacije.*

*Izuzetnu zahvalnost dugujem dr Ivanu Ristiću, na ogromnom strpljenju, nesebičnom zalaganju, korisnim savetima i pruženom znanju u svim segmentima disertacije.*

*Zahvaljujem se Laboratoriji za ambalažu i pakovanje i koleginicama Neveni Hromiš, Danijeli Šuput i Senki Popović, na korisnim savetima prilikom izrade dela eksperimentalnih istraživanja.*

*COST projektu FA0904 i kolegama sa Instituta za hemiju i tehnologiju polimera, Pocuoli, Napulj (Italija), Klari Silvestre, Sosiu Ćiminu, Donateli Duraćio, Antoneli Mara i Marileni Pezuto- koji su mi omogućili realizaciju jednog dela disertacije u njihovim laboratorijama, i koji su se pored pruženog znanja i iskustva potrudili da se osećam uvek kao da sam deo njihove istraživačke grupe. Takođe se zahvaljujem kolegini Aleksandri Porjazoski Kujadžinski sa Fakulteta tehničkih nauka, Internacionalnog Balkanskog Univerziteta iz Skoplja.*

*Dr Jasni Mastilović i projektu ministarstva III 46001 kroz koji je finansirana i omogućena realizacija dela istraživanja ove doktorske disertacije.*

*Posebnu zahvalnost dugujem kolegi Oskaru Beri, koji mi je pomogao da sagledam svoj rad iz jednog novog ugla, čime mi je otvorio nove horizonte i interesovanja za buduća istraživanja.*

*Mojim dragim kolegama Pedji Ikoniću, Tatjani Tasić i Ljubiši Šariću na pomoći i podršci prilikom izrade dela disertacije.*

*Veliko hvala mojoj Aleksandri što me razume uvek i bez objašnjenja...*

*Hvala svim mojim prijateljima koji su često verovali u mene i više nego ja sama...*

*Zahvaljujem se mojoj porodici na svakodnevnoj podršci, jer bez njih nikada ne bih uspela!*

*Posebno želim da iskažem zahvalnost mojoj mami i tati koji su moj vetar u leđa celog života i zaslužni su za svaki moj uspeh.*

***Vazduh koji dišem su moja tri elementa moj suprug Milan i moja deca Marko i Teodora...čestitam im na ovom doktoratu!***

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:  
RBR

Identifikacioni broj:  
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija  
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal  
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija  
VR

Ime i prezime autora: Tanja Radusin  
AU

Mentor: dr Branka Pilić, vanredni profesor  
MN

Naslov rada: Priprema i karakterizacija nanokompozita  
NR polimlečne kiseline i silicijum (IV) oksida  
namenjenog za pakovanje hrane

Jezik publikacije: Srpski (latinica)  
JP

Jezik izvoda: Srpski / engleski  
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija  
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina  
UGP

Godina: 2015.  
GO

Izdavač: Autorski reprint  
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1  
MA

Fizički opis rada: FO	8 poglavlja /130 stranica /63 slike / 32 tabele/ 166 referenci / 1 prilog
Naučna oblast: NO	Tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Prehrambeno inženjerstvo i Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO UDK	Poli(mlečna kiselina), hidrofobne nanočestice silicijum (IV) oksida, polimerni nanokompoziti, pakovanje hrane
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bul. Cara Lazara 1, 21000, Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	

Poli(mlečna kiselina) (PLA) predstavlja jedan od najpopularnijih komercijalnih biorazgradivih polimera. Iako može da zameni neke od najčešće korišćenih sintetskih polimera, neka njegova svojstva (loša barijerna, termička i mehanička) još uvek predstavljaju prepreku u široj primeni, posebno za pakovanje hrane. Jedan od najsavremenijih načina prevazilaženja nedostataka u svojstvima biopolimera predstavljaju nanotehnologije.

U ovom radu ispitan je uticaj dodatka različitih koncentracija hidrofobnih nanočestica silicijum (IV) oksida (od 0,2 mas.% do 5 mas.%) pripremom uzoraka u rastvoru, i rastopu na toplotna, mehanička i barijerna svojstva PLA. Morfološke karakteristike uzoraka nanokompozita snimljene su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ostvarena je izuzetno dobra disperzija i distribucija hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida koje su u malim udelima dodavane u poli(mlečnu kiselinu). Dobra disperzija i distribucija hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida ostvarena je kako pripremom nanokompozita metodom u rastvoru, tako i metodom u rastopu.

Toplotna svojstva PLA i pripremljenih nanokompozita proučavana su primenom diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra (DSC), dok je stepen kristalnosti određen rasipanjem X zraka pod širokim uglom (WAXD). Mehanička svojstva su ispitivana da bi se odredio uticaj dodatka nanočestica SiO<sub>2</sub> na prekidnu čvrstoću i izduženje čistog PLA. Iako su prilikom pripreme materijala metodom u rastvoru, poboljšanja mehaničkih i barijernih svojstava postignuta pri udelima silicijum (IV) oksida u rasponu od 0,2 do 5 mas.%, najznačajnija poboljšanja postignuta su za najmanje udele nanočestica (0,2 mas.% i 0,5 mas.%). Poboljšanja mehaničkih i barijernih svojstava nanokompozita, primenjenih metodom u rastopu, su registrovana za udele silicijum (IV) oksida od 0,2 do 3 mas.%.

Takođe je ispitana mogućnost primene pripremljenog nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida za pakovanje prehrambenih proizvoda na primeru pakovanja svežeg svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*). Ispitivanjem uticaja materijala za pakovanje svežeg mesa u vakuumu, na parametre tehnološkog (pH, boja), senzorskog, i mikrobiološkog kvaliteta mesa, utvrđeno je da su PLA kao i nanokompoziti na osnovu PLA sa različitim udelima silicijum (IV) oksida, pogodni za vakuum pakovanje i skladištenje svežeg svinjskog mesa.

Datum prihvatanja teme od strane Senata: 13.05.2014.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

**PREDSEDNIK:** Dr Vera Lazić, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**ČLAN/MENTOR:** dr Branka Pilić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**ČLAN:**

dr Vladimir Tomović, vanredni profesor, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**ČLAN:**

dr Žarko Kevrešan, naučni savetnik, Naučni institut za prehrambene tehnologije, Univerzitet u Novom Sadu

**ČLAN:**

dr Ivan Ristić, naučni saradnik, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD**  
**FACULTY OF TECHNOLOGY**  
**KEY WORD DOCUMENTATION**

Accession number:  
ANO  
Identification number:  
INO  
Document type: Monograph documentation  
DT  
Type of record: Textual printed material  
TR  
Contents code: Ph.D. Thesis  
CC  
Author: Tanja Radusin  
AU  
Mentor: dr Branka Pilić, Associate professor  
MN  
Title: Preparation and characterization of  
TI nanocomposites based on polylactic acid  
and silica nanoparticles for food packaging  
application

Language of text: Serbian (Latin)  
LT  
Language of abstract: Serbian (Latin)/English  
LA  
Country of publication: Republic of Serbia  
CP  
Locality of publication: AP Vojvodina  
LP  
Publication year: 2015.  
PY  
Publisher: Authors reprint  
PU  
Publication place: 21000 Novi Sad, Serbia  
PP Bulevar cara Lazara 1

Physical description: PD	8 chapters /130 pages /63 figures / 32 tables/ 166 references / 1 annex
Scientific field SF	Technological Sciences
Scientific discipline SD	Food Engineering and Materials Engineering
Subject, Key words SKW	Poly(lactic acid), hydrophobic silica nanoparticles, polymer nanocomposites, food packaging
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Bul.cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia
Note: N	No notes

Abstract:

AB

Poly(lactic acid) presents one of the most popular bio-polymers for diverse applications. However, the use of PLA as food packaging material is limited due to poor barrier and mechanical properties. These properties could be improved by incorporation of nanoparticles into polymer matrix.

In this work neat PLA films and PLA films with different percentage of hydrophobic fumed silica nanoparticles (0,2 wt.% to 5 wt.%) were prepared by solution casting and melt blending methods. Several procedures were used to characterize the influence of different silica content on dispersion (SEM), crystalline behavior (WAXD), thermal stability (DSC, TGA), mechanical and barrier properties. It is shown that the applied techniques and selection of specific hydrophobic spherical nanofiller provide a good dispersion and distribution of silica nanoparticles in poly(lactic acid) for both film preparation methods.

Characteristics of films prepared by solution casting method showed improvements in mechanical and barrier properties for all loadings of nanofiller but the most significant improvements were achieved for lowest silica content (0,2 wt.% and 0,5 wt.%) The improvements in material characteristics (mechanical and barrier) for melt blending method were also achieved (for concentrations from 0,2 wt.% to 3 wt.%).

After film preparation, selected cuts of *M. longissimus thoracis et lumborum* were packed in preped films of polymer nanocomposites, and the shelf-life characterisation was conducted on technological, sensory and microbiological paramethers of quality. After shelf-life characterisation it can be concluded that polymer nanocomposites based on PLA and silica nanoparticles could be used for packaging od fresh pork meat in vacuum.

Accepted on Senate on: 13.05.2014.  
AS  
Defended:  
DE  
Thesis Defend Board:  
DB

PRESIDENT: dr Vera Lazić, Full Professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad

MEMBER/MENTOR: dr Branka Pilić, Associate professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad

MEMBER: dr Vladimir Tomović, Associate professor, Faculty of Technology, University of Novi Sad

MEMBER: dr Žarko Kevrešan, Principal Research Fellow, Institute of Food Technology, University of Novi Sad

MEMBER: dr Ivan Ristić, Research Associate, Faculty of Technology, University of Novi Sad



## LISTA SKRAĆENICA

DETA	Dielektrična termička analiza
DMTA	Dinamičko mehaničko termička analiza
DSC	Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
EB	Prekidno izduženje
EVOH	Etilenvinil alkohol
FDA	Američka agencija za hranu i lekove
FR	Friedmanov model izokonverzije
FT-IC	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
GPC	Gel propusna hromatografija
GRAS	Generalno prepoznat kao bezbedan (eng. „ <i>Generally Recognized as Safe</i> “)
HDPE	Poli(etilen) visoke gustine
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose model izokonverzije
LDPE	Poli(etilen) niske gustine
MAP	Pakovanje u modifikovanoj atmosferi (eng. „ <i>Modified packaging atmosphere</i> “)
OFW	Ozawa-Flynn-Wall model izokonverzije
PA	Poli(amid)
PDLLA	Poli(D,L-laktid)
PET	Poli(etilen tereftalat)
PHAs	Poli(hidroksialkanoat)
PHB	Poli(hidroksibutirat)
PLA	Poli(mlečna kiselina) ili poli(laktid)
PLLA	Poli(L-laktid)
PNPH	Polimerni nanomaterijali za pakovanje hrane
PP	Poli(propilen)
PS	Poli(stiren)
PVC	Poli(vinil hlorid)
PVDC	Poli(vinilden hlorid)
ROP	Rekcija otvaranja prstena (eng. „ <i>Ring opening polymerization</i> “)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
TGA	Termogravimetrijska analiza
TS	Prekidna čvrstoća
UV-VIS	Ultraljubičasto-vidljivo
WAXD	Rasipanje X zraka pod širokim uglom
ŽV	Životni vek

## Sadržaj

1.	UVOD.....	1
2.	TEORIJSKI DEO.....	3
2.1.	Pakovanje hrane.....	3
2.1.1.	Značaj i razlozi pakovanja hrane.....	4
2.1.2.	Materijali za pakovanje hrane.....	4
2.1.3.	Polimerni ambalažni materijali.....	6
2.1.4.	Biopolimeri.....	7
2.1.5.	Poli (mlečna kiselina) PLA.....	9
2.2.	Primena nanočestica u razvoju ambalažnih materijala.....	15
2.2.1.	Pojam nanočestica.....	15
2.2.2.	Polimerni nanokompoziti za pakovanje hrane.....	17
2.2.3.	Uticaj korišćenja polimernih nanomaterijala za pakovanje hrane na zdravlje ljudi.....	20
2.2.4.	Polimerni nanokompoziti na osnovu PLA.....	21
2.3.	Pakovanje svežeg mesa.....	23
2.3.1.	Uticaj ambalažnih materijala i uslova pakovanja na očuvanje kvaliteta i bezbednosti svežeg svinjskog mesa.....	24
2.3.2.	Primena biopolimera za pakovanje svežeg mesa.....	26
2.3.3.	Kvalitet svinjskog mesa.....	26
3.	CILJ RADA.....	29
4.	EKSPERIMENTALNI DEO.....	30
4.1.	Materijali.....	30
4.2.	Metode dobijanja nanokompozitnih materijala na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida.....	31
4.2.1.	Dobijanje nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida iz rastvora polimera.....	31
4.2.2.	Dobijanje nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida umešavanjem nanočestica u rastop polimera.....	31
4.3.	Karakterizacija dobijenih polimernih nanokompozitnih materijala.....	32
4.3.1.	Određivanje molekulskih masa polimernih nanokompozita gel propusnom hromatografijom (GPC).....	32
4.3.2.	Određivanje morfoloških svojstava polimernih nanokompozita skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).....	33

4.3.3	Određivanje molekulske strukture polimernih nanokompozita infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FT-IC).....	33
4.3.4	Određivanje toplotnih svojstava polimernih nanokompozita diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).....	34
4.3.5	Određivanje kristalne strukture polimernih nanokompozita rasipanjem X zraka pod širokim uglom (WAXD).....	35
4.3.6	Određivanje toplotne stabilnosti polimernih nanokompozita termogravimetrijskom analizom (TGA).....	35
4.3.7	Određivanje mehaničkih svojstava polimernih nanokompozita dinamičko mehaničko termičkom analizom (DMTA) .....	36
4.3.8	Određivanje dielektričnih svojstava polimernih nanokompozita dielektrično termičkom analizom (DETA) .....	37
4.3.9	Određivanje debljine filmova polimernih nanokompozita .....	38
4.3.10	Određivanje mehaničkih svojstava polimernih nanokompozita .....	38
4.3.11	Određivanje propustljivosti gasova polimernih nanokompozita.....	38
4.3.12	Određivanje boje uzoraka filmova polimernih nanokompozita .....	39
4.3.13	Određivanje površinskog napona polimernih nanokompozita i mogućnosti njihove štampe .....	39
4.4	Ispitivanje kvaliteta i održivosti svežeg mesa u pripremljenim filmovima polimernih nanokompozita .....	40
4.4.1	Ispitivanje kvaliteta mesa .....	41
4.5	Određivanje antimikrobnog potencijala polimernih nanokompozita.....	43
4.6	Statistička obrada podataka .....	44
5.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	45
5.1	Određivanje molekulske masa nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida gel propusnom hromatografijom (GPC) .....	45
5.2	Karakterizacija filmova nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera.....	47
5.2.1	Morfološka svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida pripremljenih u rastvoru .....	47
5.2.2	Termička i kristalna svojstva polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera.....	54
5.2.3	Mehanička svojstva polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera .....	65
5.2.4	Propustljivost gasova polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera.....	67

5.2.5	Boja filmova polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera.....	68
5.3	Karakterizacija filmova nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera.....	68
5.3.1	Morfološka svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera .....	68
5.3.2	Termička i kristalna svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera.....	73
5.3.3	Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera .....	81
5.3.4	Propustljivost gasova nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera .....	85
5.3.5	Boja uzoraka nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera .....	86
5.3.6	Površinski napon i mogućnost štampe nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera.....	87
5.4	Ispitivanje održivosti svežeg svinjskog mesa u filmovima nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera.....	89
5.5	Ispitivanje mikrobiološke ispravnosti svežeg mesa u filmovima nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera.....	100
5.6	Antimikrobna aktivnost nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera.....	103
6.	ZAKLJUČCI.....	106
7.	LITERATURA.....	110
8.	PRILOG.....	123
	BIOGRAFIJA.....	130

<b>SPISAK SLIKA</b>	<b>strana</b>
Slika 1. Udeo različitih materijala za pakovanje hrane	5
Slika 2. Globalno tržište polimernih materijala	5
Slika 3. Podela biopolimera	8
Slika 4. Kapacitet proizvodnje biopolimera za 2015 godinu	9
Slika 5. Konfiguracije L, D i mezo-laktida	10
Slika 6. Reakcija polimerizacije poli(D,L-laktida) otvaranjem prstena	11
Slika 7. Poređenje temperature prelaska u staklasto stanje i temperature topljenja PLA i drugih termoplasta	12
Slika 8. Temperatura prelaska u staklasto stanje za PLA sa različitim udelima L- i D- enantiomera u zavisnosti od molekulske mase	13
Slika 9. Jednodimezione, dvo- i tro-dimenzione nanočestice	15
Slika 10. Izgled slojevitih nanoglina: primer montmorilonit (MMT)	16
Slika 11. Izgled višeslojnih ugljeničnih nanocevi	16
Slika 12. Šema disperzije i distribucije nanopunila u polimernoj matrici	18
Slika 13. Pakovanje mesa sa nanosenzorima	20
Slika 14. Primer promene pravca kretanja gasova kroz polimer nakon unošenja nanoglina	21
Slika 15. Poli(mlečna kiselina) ili poli(laktid), PLA	30
Slika 16. Visokobarijerna petoslojna folija	30
Slika 17. Presek zrna poroznog gela	33
	XI

Slika 18. Uređaj za određivanje dielektričnih termičkih svojstava polimera	37
Slika 19. Vakuum pakerica KOMET SD 320	41
Slika 20. Standard sa slikama u boji za senzorsku ocenu boje svinjskog mesa	42
Slika 21. SEM snimak površine filma čistog PLA dobijenog iz rastvora	47
Slika 22. SEM snimci površina PLA nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> a) 0,2 mas.% b) 0,5 mas.% c) 1 mas.% d) 2 mas.% e) 3 mas.% i f) 5 mas.%	48
Slika 23.a) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 0,2 mas.% SiO <sub>2</sub>	49
Slika 23.b) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 0,5 mas.% SiO <sub>2</sub>	50
Slika 23.c) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 1 mas.% SiO <sub>2</sub>	51
Slika 23.d) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 2 mas.% SiO <sub>2</sub>	51
Slika 23.e) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 3 mas.% SiO <sub>2</sub>	52
Slika 23.f) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 5 mas.% SiO <sub>2</sub>	52
Slika 24. FT-IC snimak filma čistog PLA dobijenog iz rastvora	53
Slika 25. FT-IC snimak filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (od 0,2-5 mas.%)	54
Slika 26. Difrakcioni pikovi čistog PLA (u obliku granula i u obliku filma) kao i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (od 0,2-5 mas.%)	55
Slika 27. DSC termogram filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	57
Slika 28. TGA kriva filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-5 mas.%)	59

Slika 29. Zavisnost predviđenog veka trajanja filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-5 mas.%) na 100°C	60
Slika 30. Zavisnost modula akumulacije E' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	61
Slika 31. Zavisnost modula gubitaka E'' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	61
Slika 32. Zavisnost tanδ od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	62
Slika 33. Zavisnost dielektrične konstante ε' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-5 mas.%)	63
Slika 34. Zavisnost dielektričnih gubitaka ε'' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-5 mas.%)	64
Slika 35. Zavisnost faznog pomeranja tgδ od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-5 mas.%)	65
Slika 36. Prekidna čvrstoća TB filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	66
Slika 37. Prekidno izduženje EB filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	66
Slika 38. Propustljivost gasova (CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> i vazduha) filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)	67
Slika 39. SEM snimci površina PLA nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> a) 0,2 mas.% b) 1 mas.% c) 3 mas.%	69
Slika 40.a) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 0,2 mas.% SiO <sub>2</sub>	70
Slika 40.b) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 1 mas.% SiO <sub>2</sub>	70
Slika 40.c) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 3 mas.% SiO <sub>2</sub>	71
Slika 41. FT-IC snimak filma čistog PLA dobijenog iz rastopa	72
Slika 42. FT-IC snimak filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-3 mas.%) dobijenih iz rastopa	72

Slika 43. Difrakcioni pikovi filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (od 0,2-3 mas. %)	73
Slika 44. DSC termogram filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%)	74
Slika 45. TGA kriva filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%)	75
Slika 46. Zavisnost predviđenog veka trajanja filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%) na 100°C	76
Slika 47. Zavisnost modula akumulacije E' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%)	77
Slika 48. Zavisnost modula gubitaka E'' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%)	78
Slika 49. Zavisnost dielektrične konstante ε' od temperature filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2- 3 mas.%)	79
Slika 50. Zavisnost dielektričnih gubitaka ε'' od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2- 3 mas.%)	80
Slika 51. Zavisnost faznog pomeranja tgδ od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2- 3 mas.%)	81
Slika 52. Zavisnost maksimalnog napona filmova čistog PLA i nanokompozita od udela SiO <sub>2</sub> (0,2- 3 mas.%) u MD i TD pravcu	83
Slika 53. Zavisnost prekidne čvrstoće TS filmova čistog PLA i nanokompozita od udela SiO <sub>2</sub> (0,2- 3 mas.%) u MD i TD pravcu	83
Slika 54. Zavisnost prekidnog izduženja EB filmova čistog PLA i nanokompozita od udela SiO <sub>2</sub> (0,2- 3 mas.%) u MD i TD pravcu	84
Slika 55. Kriva napon-deformacija filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima (0,2-3 mas.%) SiO <sub>2</sub> u MD pravcu	84
Slika 56. Kriva napon- deformacija filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima (0,2-3 mas.%) SiO <sub>2</sub> u TD pravcu	85
Slika 57. Propustljivost gasova (CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> i vazduha) filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima (0,2-3 mas.%) SiO <sub>2</sub>	86
Slika 58. Uporedni prikaz filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (od 0,2-3 mas.%)	87



Slika 59. Snimci kapi vode na folijama PLA (levo), i foliji nanokompozita sa 2 mas.% SiO <sub>2</sub> (desno)	88
Slika 60. Uzorci svežeg svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) ocenjeni senzorski	100
Slika 61. Redukcija broja <i>S. Enteritidis</i> posle 1sata kontaktnog remena	103
Slika 62. Redukcija broja <i>E.coli</i> ATCC 8739 posle 1 sata kontaktnog remena	104
Slika 63. Redukcija broja <i>E.coli</i> ATCC 10536 posle 1 sata kontaktnog vremena	105

<b>SPISAK TABELA</b>	strana
Tabela 1. Poređenje materijala za pakovanje hrane: prednosti i nedostaci	6
Tabela 2. Najčešće korišćeni polimerni materijali u pakovanju hrane	7
Tabela 3. Uporedni prikaz svojstava konvencionalnih sintetskih polimera sa PLA	12
Tabela 4. Tipično smanjenje (%) propustljivosti kiseonika i vodene pare PLA i nanokompozita na osnovu PLA	22
Tabela 5. Vrednosti srednjih brojnih (Mn) i masenih (Mw) molekulskih masa i stepen polidisperznosti (Q) čistog PLA i polimernih nanokompozita	45
Tabela 6. Vrednosti poluprečnika žiracije (R <sub>g</sub> ) u zavisnosti od udela punila	46
Tabela 7. Vrednosti polurastojanja (h) u zavisnosti od masenog i zapreminskog udela nanočestica	46
Tabela 8. Vrednosti prosečne veličine nanočestica, mediane i standardne devijacije	50
Tabela 9. Vrednosti stepena kristalnosti C (%), entalpije topljenja ΔH <sub>m</sub> i temperature prelaska u staklasto stanje T <sub>g</sub> filmova čistog PLA i polimernih nanokompozita sa različitim udelima SiO <sub>2</sub> (0,2-5 mas.%)	56

Tabela 10. Vrednosti $T_{\text{onset}}$ filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2-5 mas.%)	58
Tabela 11. Srednje energije aktivacije i životni vek na 25 i 100 °C filmova čistog PLA i nanokompozita izračunati iz kinetičkih modela OFW, KAS i FRID	58
Tabela 12. Zavisnost modula akumulacije $E'$ od temperature $T$ filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2 do 5 mas.%)	60
Tabela 13. Zavisnost modula gubitaka $E''$ od temperature $T$ filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2 do 5 mas.%)	61
Tabela 14. Zavisnost $\tan\delta$ od temperature $T$ filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2 do 5 mas.%)	62
Tabela 15. Boja uzoraka filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2 do 5 mas.%)	68
Tabela 16. Vrednosti prosečnih veličina nanočestica $\text{SiO}_2$ u filmovima polimernog nanokompozita na osnovu PLA i različitog udela $\text{SiO}_2$ (0,2 do 5 mas.%)	71
Tabela 17. Vrednosti standardnih entalpija kristalizacije $\Delta H_c$ i topljenja $\Delta H_f$ , stepena kristalnosti $C$ (%) i temperature prelaska u staklasto stanje $T_g$ uzoraka filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2-3 mas.%)	74
Tabela 18. Vrednosti $T_{\text{onset}}$ filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2-3 mas.%)	76
Tabela 19. Srednje energije aktivacije i životni vek na 25 i 100 °C filmova čistog PLA i nanokompozita izračunati iz kinetičkih modela OFW, KAS i FRID	76
Tabela 20. Zavisnost modula akumulacije $E'$ od temperature $T$ filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2 do 3 mas.%)	77
Tabela 21. Zavisnost modula gubitaka $E''$ od temperature $T$ filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $\text{SiO}_2$ (0,2 do 3 mas.%)	78

Tabela 22. Zavisnost $tg\delta$ od temperature T filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $SiO_2$ (0,2 do 3 mas.%)	79
Tabela 23. Zavisnost mehaničkih svojstava (TS i EB) od udela nanočestica u MD i TD pravcu	82
Tabela 24. Boja uzoraka filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima $SiO_2$ (0,2 do 3 mas.%)	86
Tabela 25. Uticaj dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida na površinski napon folija PLA	88
Tabela 26. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na pH vrednost	89
Tabela 27. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju na površini ( $L^*$ , $a^*$ i $b^*$ vrednost)	91
Tabela 28. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju na svežem poprečnom preseku ( $L^*$ , $a^*$ i $b^*$ vrednost)	95
Tabela 29. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na sposobnost vezivanja vode (M/T)	98
Tabela 30. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ocenjenu senzorski	99
Tabela 31. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na ukupan broj mikroorganizama (log cfu/g)	101
Tabela 32. Uticaj pakovanja svinjskog mesa ( <i>M. longissimus thoracis et lumborum</i> ) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na ukupan broj bakterija mlečne kiseline (log cfu/g)	102

## 1. UVOD

Ambalaža ima ulogu da pruži upakovanom proizvodu zaštitu od mehaničkih, fizičko-hemijskih, mikrobioloških i bioloških promena nastalih kao posledica dejstva faktora iz spoljašnje sredine i vremena skladištenja. Globalizacija i porast ljudske populacije dovela je do povećanja proizvodnje prehrambenih proizvoda na svetskom nivou, a samim tim i do potrebe za razvojem funkcionalnih pakovanja. Za odabir adekvatnog materijala za pakovanje hrane moraju se uzeti u obzir ne samo priroda namirnice, već i načini termičke obrade, predviđeni rokovi trajanja i načini čuvanja, kao i zaštita samog proizvoda. Udeo potrošnje sintetskih polimernih materijala koji se koriste za ambalažu i pakovanje porastao je na 42% u odnosu na ukupnu potrošnju polimera u poslednjoj dekadi. Najzastupljeniji polimeri za pakovanje hrane su: poliolefini (poli(etilen) i poli(propilen)), poli(etilentereftalat), poli(amidi) itd). Ovi polimerni materijali dobijaju se iz neobnovljivih petrohemijskih sirovina, pa razvoj polimera iz obnovljivih sirovina dobija sve više na značaju, od kada se zna da će sirovine iz fosilnih izvora nestati u bliskoj budućnosti. Zamena petrohemijskih sirovina sa sirovinama iz obnovljivih izvora takođe se uklapa u vizije ekološkog oporavka.

Porast ekološke svesti kao i strah od nestanka fosilnih goriva, doveli su do novih zahteva kada su u pitanju materijali za pakovanje hrane, a to su: održivost, ekofikasnost i biorazgradivost. Ovi zahtevi usmerili su istraživanja ka upotrebi biorazgradivih polimera i biopolimera, kao mogućoj zameni tradicionalnih nerazgradivih materijala. Međutim, veća upotreba biorazgradivih materijala u odnosu na sintetske polimere je ograničena usled njihovih slabijih fizičko-mehaničkih i barijernih svojstava, poteškoća pri preradi i visokoj ceni.

Ova ograničenja se mogu pravazići primenom nanotehnologija i razvojem novih hibridnih materijala. Ubacivanjem nanočestica u matricu biorazgradivog ili biopolimera, moguće je dobiti polimerne nanokompozite sa značajno poboljšanim svojstvima. Polimerni nanokompoziti predstavljaju novu klasu materijala, u kojima su neorganske čestice velikih specifičnih površina, i dimenzija između 1 – 100 nm, dispergovane u polimernoj matrici. Kao rezultat dobijaju se hibridni materijali koji u sebi kombinuju svojstva neorganskih materijala, kao što su krutost, tvrdoća, dugotrajnost, termička stabilnost - i svojstva organskih materijala, kao što su žilavost i jednostavnija prerada. Polimerni nanokompoziti se mogu pripremati različitim tehnikama kao što su isparavanje rastvarača, „in situ“, polimerizacijom ili umešavanjem nanopunila u rastopu polimera. Da bi se dobila poboljšana svojstva

hibridnog materijala, neophodno je postići dobru disperziju i distribuciju nanočestica u polimernoj matrici. Postizanje dobre disperzije još uvek je velik istraživački izazov, ali usled izuzetnih i jedinstvenih krajnjih svojstava, razvoj ovih materijala je postao predmet interesa mnogih industrijskih procesa. Iako su do sada izvršena brojna istraživanja, razvoj polimernih nanokompozita i njihova primena za izradu ambalažnih materijala je još uvek u početnoj fazi.

Poli(mlečna kiselina) ili poli(laktid), PLA, predstavlja jedan od najperspektivnijih polimera, zbog njegove dostupnosti, biorazgradivosti i biokompatibilnosti. PLA se već koristi za pakovanje hrane, ali za namirnice sa kratkim rokom trajanja. Ugradnja nanočestica u matricu PLA omogućava dobijanje proizvoda sa poboljšanim mehaničkim, termičkim i barijernim svojstvima, čime se omogućava produžetak održivosti upakovanog proizvoda.

Do sada su objavljeni mnogi radovi koji prikazuju poboljšanje mehaničkih, termičkih i barijernih svojstava ugradnjom malih količina slojevitih nanoglina u PLA matricu. Na žalost, ugradnjom slojevitih nanoglina gube se neka postojeća svojstva PLA, kao što je prozirnost. Pored slojevitih nanoglina za pripremu bionanokompozita koriste se i drugi tipovi nanočestica poput oksida metala: titan (IV) oksid, ( $\text{TiO}_2$ ), cinkoksid ( $\text{ZnO}$ ), magnezijum oksid ( $\text{MgO}$ ), silicijum (IV) oksid ( $\text{SiO}_2$ ).

Sferne čestice silicijum (IV) oksida ( $\text{SiO}_2$ ) poseduju izvesne prednosti u odnosu na slojevite nanogline: lagane su, niskih cena koštanja, dobre termičke stabilnosti i približno istog indeksa refrakcije kao PLA. Do sada je objavljeno nekoliko naučnih radova koji prikazuju pripremu i karakterizaciju PLA/ $\text{SiO}_2$  nanokompozita sa poboljšanim svojstvima, ali uglavnom sa hidrofilnim nanočesticama.

Cilj ove doktorske disertacije jeste dobijanje hibridnog materijala na osnovu poli(mlečne kiseline) i specifičnih sfernih hidrofobnih nanočestica silicijum (IV) oksid, željenih svojstava, njegova karakterizacija kao i ispitivanje mogućnosti primene ovog materijala za pakovanje svežeg mesa.

## **2. TEORIJSKI DEO**

### **2.1. Pakovanje hrane**

Uloga ambalaže je da pruži zaštitu upakovanom proizvodu od mehaničkih, fizičko-hemijskih, mikrobioloških i bioloških promena koje nastaju usled uticaja faktora spoljašnje sredine i vremena skladištenja, kao i da pruži potrošačima osnovne informacije o namirnici koju konzumiraju (Brown i Williams, 2003; Marsh i Bugusu, 2007; Milijašević, 2009; Lazić i Novaković, 2010; Han, 2014). Industrija ambalaže predstavlja jednu od najbrže rastućih industrija današnjice. Ovakav trend je uslovljen sve višim zahtevima potrošača po pitanju cene i održivosti prehrambenih proizvoda kao i sve strožijim zahtevima koji se tiču kvaliteta, higijene i bezbednosti hrane (Han, 2014; Robertson, 2014).

Ljudi su kroz istoriju stalno pokušavali da razvijaju sredstva i načine da zaštite hranu od spoljašnjih uticaja. U početku se hrana konzumirala na mestu nastanka, pa nije postojala potreba za njenim skladištenjem ili distribucijom. Međutim, kroz razvoj civilizacije došlo je do povećane potrebe za zaštitom hrane od kvarenja, pa su se najpre koristile drvene posude ili školjke, koža životinja, rogovi i sl, nakon čega je usledilo korišćenje posuda od keramike i stakla za čuvanje i distribuciju hrane. Početkom dvadesetog veka napravljena je prva aluminijumska folija, a dvadeset godina kasnije i celofan. U drugoj polovini dvadesetog veka razvoj polimernih ambalažnih materijala predstavlja još jednu prekretnicu u modernoj istoriji pakovanja (Risch, 2009)

Globalizacija tržišta prehrambenih proizvoda kao i zahtevi za distribucijom na veće razdaljine uslovljavaju proizvođače prehrambenih proizvoda ka razvoju novih tehnika i metoda pakovanja hrane (Robertson, 2008; Plackett, 2011).

Moderna nauka o hrani konstantno proširuje i nadograđuje tradicionalna shvatanja o pakovanju hrane, sa posebnim osvrtom na razumevanje prirode namirnica i izbor materijala koji može da pruži optimalne uslove za produženje roka trajanja prehrambenih proizvoda (Brown, 2003; Singh i Singh, 2005; Marsh i Bugusu 2007; Han, 2014; Kerry, 2014; Robertson, 2014; Teck Kim i sar., 2014).

### 2.1.1. Značaj i razlozi pakovanja hrane

Materijal za pakovanje mora da zadovolji niz karakteristika kako bi ispunio svoju funkciju. Veoma je važno da postoji mogućnost njegove masovne proizvodnje, da poseduje pogodnu stukturu i formu, da je praktičan u upotrebi ali i da ne postoji negativan uticaj na životnu sredinu (Han, 2014; Robertson, 2014; Teck Kim i sar., 2014).

Karakteristike koje mora posedovati ambalaža kako bi ispunila svoju funkciju su (Lazić i Novaković, 2010):

- Higijenska i zdravstvena ispravnost (neophodno je da ambalaža štiti proizvod, da je ne kontaminira ili na bilo koji način negativno utiče na namirnicu)
- Dobra fizičko-mehanička svojstva (otpornost na pritisak, udar, pad, trenje, temperaturne tretmane)
- Zaštita namirnice od spoljašnjih uticaja (materijali za pakovanje predstavljaju barijeru između namirnice i svih faktora koji utiču na njenu održivost, čime se omogućava produžetak roka trajanja, održanje kvaliteta i bezbednosti hrane). Zaštita namirnice je najvažnija uloga pakovanja jer predstavlja barijeru između namirnice i faktora (hemijskih ili bioloških) koji dovode do kvara (da ima potrebna barijerna svojstva na nepovoljne faktore spoljnjne sredine, vlagu, svetlost i gasove)
- Hermetičnost-da omogući hermetičko zatvaranje upakovane namirnice (hermetičnost je jedan od veoma važnih preduslova za efikasan transport, skladištenje i distribuciju gotovih proizvoda)
- Praktičnost u primeni (dostupan, jednostavan za rukovanje i odlaganje),
- Komunikacija između proizvođača i potrošača (ambalaža pruža informaciju potrošačima o namirnici–sastav, neto težinu, nutritivnu vrednost, rok trajanja i sl., ali i cenu, bar kod za identifikaciju itd.)

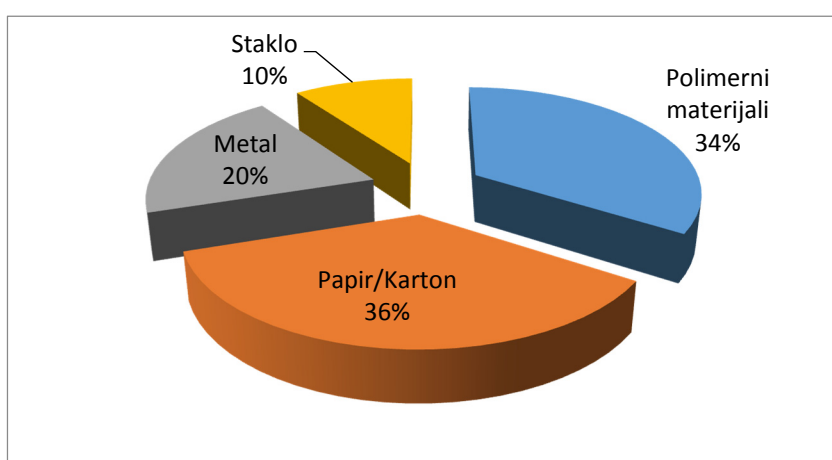
Pakovanje hrane kao korak u procesu proizvodnje hrane, predstavlja jedan od značajnih činioca koji obezbeđuje održanje zdravstvene ispravnosti, pa se ovaj proces mora strogo kontrolisati. Težnja da prehrambeni proizvodi imaju što duže rokove upotrebljivosti, dovela je do razvoja niza materijala specifičnih svojstava radi postizanja duže održivosti i boljeg kvaliteta proizvoda. Pored adekvatnog materijala mogu se primeniti i različiti uslovi pakovanja (vakuum, modifikovana atmosfera) ili aktivno pakovanje (npr. antimikrobno pakovanje) (Han 2014; Roberston, 2014; Teck Kim i sar., 2014).

### 2.1.2. Materijali za pakovanje hrane

Izbor materijala za pakovanje hrane zahteva kako poznavanje osobina proizvoda koji se pakuje, tako i poznavanje osobina ambalažnih materijala (Roberston, 2014; Teck Kim i sar., 2014).

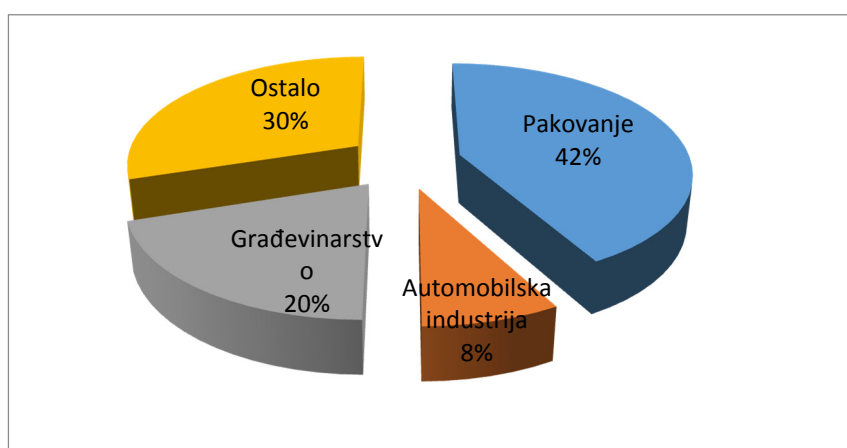
Materijali koji se tradicionalno koriste za izradu ambalaže u prehrambenoj industriji su staklo, metal (lim, aluminijum, folije i laminirani filmovi), papir, karton i polimerni materijali koji se veoma često koriste u kombinacijama kao višeslojni materijali (Robertson, 2008; Lazic i Novaković, 2010; Plackett, 2011). Polimerni materijali zauzimaju 34% tržišta ambalažnih materijala u donosu na sve ostale materijale (slika 1).

Najvažnija svojstva ambalažnih materijala su mehanička, barijerna, termička i optička svojstva, kao i ponašanje materijala prilikom transporta i skladištenja. U tabeli 1. prikazano je poređenje materijala za pakovanje hrane, njihove prednosti i nedostaci, kao i uticaj na životnu sredinu (Marsh i Bugussu, 2007).



Slika 1. Udeo različitih materijala za pakovanje hrane

Na globalnom tržištu polimernih materijala čak 42% se koristi za izradu ambalažnih materijala (slika 2) (Silvestre i sar., 2011)



Slika 2. Globalno tržište polimernih materijala



Tabela 1. Poređenje materijala za pakovanje hrane: prednosti i nedostaci

Vrsta materijala	prednosti	nedostaci
Staklo	Nepropusan na gasove i vlagu, transparentan, reciklabilan, može se bojiti (pogodno za namirnice osetljive na svetlo)	Masa i zapremina koju zauzima, lomljivost
Metal		
Aluminijum (limenka, folije, laminirani materijali)	Lagan, reciklabilan, otporan na koroziju, zaštita od vazduha, visokih temperatura, vlage i hemijskih reakcija, fleksibilan, prilagodljiv, dobrih barijernih svojstava	Visoka cena koštanja (posebno kod laminiranih materijala)
Beli lim	Odlična barijerna svojstva na gasove, vlagu, svetlost i mirise, može se hermetički zatvarati i pogodan za termičke obrade, relativno lak, visoka čvrstoća, mogućnost reciklaže	korozija – nagrizanje metala, rdjanje, da bi se zaštitilo od korozije ona se lakira raznim bojama i lakovima
Papir i karton	Razgradiv, mogućnost reciklaže	Loša barijerna svojstva,
Polimerni materijali	niska cena u odnosu na sve ostale materijale za pakovanje, raznovrsne osobine prilagodljive namirnicama koje se pakuju	Lošija barijerna svojstva, dobijaju se iz nafte, dug vek trajanja nakon upotrebe








### 2.1.3. Polimerni ambalažni materijali

Polimerni materijali predstavljaju jednu od najvažnijih grupa materijala za pakovanje hrane i u kvalitativnom i u kvantitativnom smislu. Svojstva koja se mogu varirati od čvrstih do fleksibilnih filmova, različitih oblika i dimenzija, prozirni ili neprozirni, niske cene koštanja, postavljaju sintetske polimerne materijale na vodeće mesto u industriji ambalažnih materijala. Naime, širok spektar različitih proizvoda sa različitim svojstvima daju mogućnost primene polimernih materijala za pakovanje niza različitih prehrambenih proizvoda (Milijašević, 2009; Lazić i Novaković, 2010; Han, 2014; Roberston, 2014).

Najčešće korišćeni polimerni ambalažni materijali, njihova svojstva i primena prikazani su u tabeli 2 (Majeed i sar., 2013). Filmovi od polimernih materijala su pogodni i za primenu pri različitim uslovima pakovanja (vakuum, modifikovana atmosfera, aktivno i inteligentno pakovanje).

Nedostaci ovih materijala u primeni kao ambalaže se najpre ogledaju u njihovoj propustljivosti (lošija barijerna svojstva na gasove i vodenu paru), mogućnosti migracije iz materijala u upakovani sadržaj, ali i zbog njihovog uticaja na životnu sredinu. Naime, ovi materijali sa relativno kratkim upotrebnim periodom, nakon završene funkcije u pakovanju učestvuju u velikoj meri u ukupnom komunalnom otpadu, nisu razgradivi u prirodnom okruženju i time značajno ugrožavaju životnu sredinu.

Tabela 2. Najčešće korišćeni polimerni materijali u pakovanju hrane

Naziv	skraćenica	Simbol reciklaže	svojstva	primena
<b>Poli(etilen tereftalat)</b>	PET		Dobra barijerna svojstva na gasove i vodenu paru; otpornost na visoke T, mineralna ulja i rastvarače i kiseline	Flaše za gazirana pića; posude, tacne itd.
<b>Poli(etilen) visoke gustine</b>	HDPE		Krut, čvrst materijal, otporan na hemikalije, lako se prerađuje	Flaše za mleko, sokove i vodu, kutije
<b>Poli(vinil hlorid)</b>	PVC		Krut, srednje čvrstoće, otporan na hemikalije, masti i ulja	Flaše; filmovi/folije
<b>Poli(etilen) niske gustine</b>	LDPE		Fleksibilan, jak materijal, pogodan za varenje, otporan na vlagu	Filmovi/folije, fleksibilni poklopci
<b>Poli(propilen)</b>	PP		Jak materijal, otporan na hemikalije	Posude za jogurt, pakovanja pogodna za mikrotalasnu pečnicu
<b>Poli(stiren)</b>	PS		Čvrst, krt materijal, lagan, obično u ekspanovanom obliku	Kartoni za jaja, čaše, flaše, kutije
<b>Ostali materijali</b>	Svi ostali mono- i višeslojni materijali			

Porast ekološke svesti kao i strah od nestanka fosilnih goriva, doveli su do novih zahteva kada su u pitanju materijali za pakovanje hrane, a to su: održivost, efikasnost i biorazgradivost. Ovi zahtevi usmerili su istraživanja ka upotrebi biorazgradivih polimera i biopolimera, kao mogućoj zameni tradicionalnih nerazgradivih materijala.

#### 2.1.4. Biopolimeri

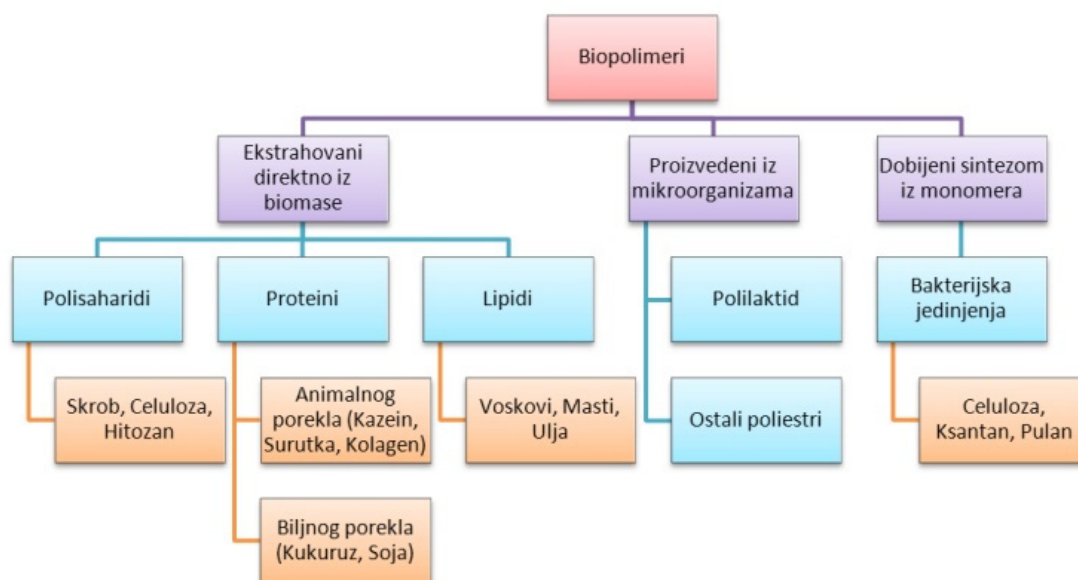
Biopolimeri predstavljaju posebnu grupu materijala dobijenu iz obnovljivih izvora, sa osobinom biorazgradivosti (da postoji bar jedan enzim koji ubrzava razgradnju hemijskog lanca datog polimera). Biopolimeri se proizvode uglavnom iz biljnih sirovina, sa manjom potrošnjom energije i minimalnim negativnim uticajem na životnu sredinu (Siracusa i sar. 2008; Luckachan, 2011; Reddy i sar. 2013)

Biopolimeri se mogu podeliti u tri grupe (Petersen i sar., 1999; Clarinval, 2005):

1. Polimeri ekstrahovani/izolovani direktno iz biomase (uglavnom iz biljaka ali mogu biti i animalnog porekla). U ovu grupu biopolimera spadaju polisaharidi (skrob i celuloza) i proteini surutke, kazein, kolagen itd. Ovi materijali imaju dobra barijerna svojstva na gasove, ali izražen hidrofilan karakter.
2. Polimeri proizvedeni hemijskom sintezom od biomonomera - na ovaj način se dobija poli(mlečna kiselina), PLA, koji predstavlja jedan od najčešće korišćenih biopolimera za pakovanje hrane.
3. Polimeri dobijeni direktno iz prirodnih ili genetički modifikovanih organizama. U ovu grupu spadaju polihidroksialkonati (PHAs) i bakterijska celuloza. Njihova svojstva zavise od osobina monomera od kojih su izgrađeni što omogućava široku lepezu različitih biopolimera koji se mogu sintetisati pomoću mikrobiološke fermentacije. Najčešće je u upotrebi derivat polihidroksibutirat, PHB.

Podela biopolimera je prikazana na slici 3. Pored osobina biorazgradivosti i biokompatibilnosti veoma je važno da ovi materijali mogu da zadovolje veoma zahtevne osobine materijala za pakovanje hrane (Petersson i Oksman, 2006; Plackett, 2011).

Jedan od najčešće proučavanih biopolimera jeste PLA, koja svojim karakteristikama može da se poredi sa poliolefinima, najčešće korišćenim sintetskim polimernih materijala u pakovanju hrane (Auras i sar., 2005; Jamshidian i sar., 2010; Armentano i sar., 2013)



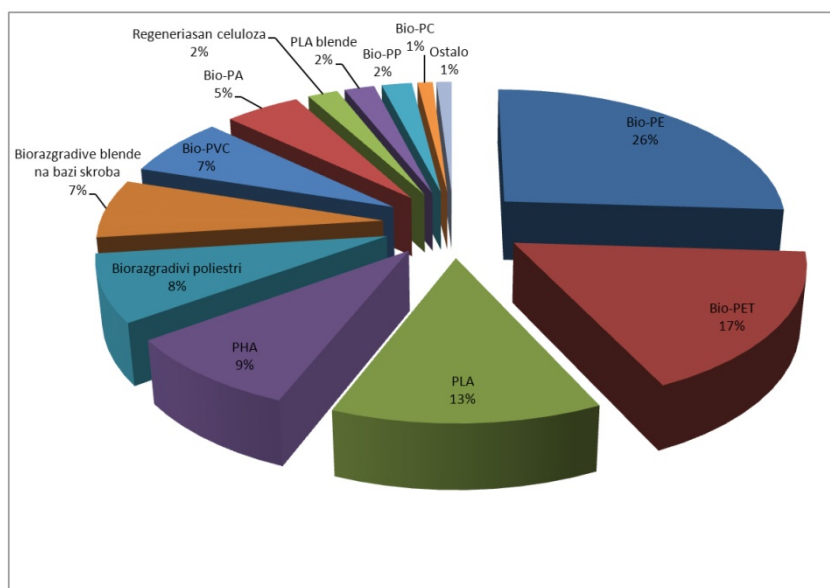
Slika 3. Podela biopolimera (Cutter, 2006)

## 2.1.5 Poli (mlečna kiselina) PLA

Polimeri na osnovu mlečne kiseline predstavljaju jednu od najperspektivnijih kategorija polimera dobijenih iz obnovljivih izvora. Prednost ovog polimera se ogleda u njegovoj biorazgradivosti, biokompatibilnosti i svakako mogućnostima prerade svim poznatim tehnikama prerade polimera (Sinha Ray i sar., 2003a; Kontou i sar., 2011; Dorigato i sar., 2012; Armentano i sar., 2013; Ristić i sar., 2013). Upotreba PLA se sve više proširuje, pa tako osim u medicini, industrijska proizvodnja se usmerava na proizvodnju ambalaže (Jamshidian i sar., 2010; Armentano i sar., 2013).

Od 2005 godine dolazi do značajnog porasta proizvodnje PLA i to zbog tri najvažnija faktora:

- Smanjenje izvora fosilnih goriva što utiče na proizvodnju konvencionalnih polimera,
- Zakonodavstvo-posebno u oblasti zaštite životne sredine,
- Podizanja nivoa svesti na polju biorazgradivosti i održivosti.



Slika 4. Kapacitet proizvodnje biopolimera za 2015 godinu

Za 2015. godinu predviđen kapacitet proizvodnje PLA u ukupnoj proizvodnji biopolimera je 13%, i time se PLA pozicionirala na treće mestu u proizvodnji biopolimera. ([http://www.plastemart.com/upload/literature/lit\\_images/biopolymers-capacity-2015.jpg](http://www.plastemart.com/upload/literature/lit_images/biopolymers-capacity-2015.jpg))

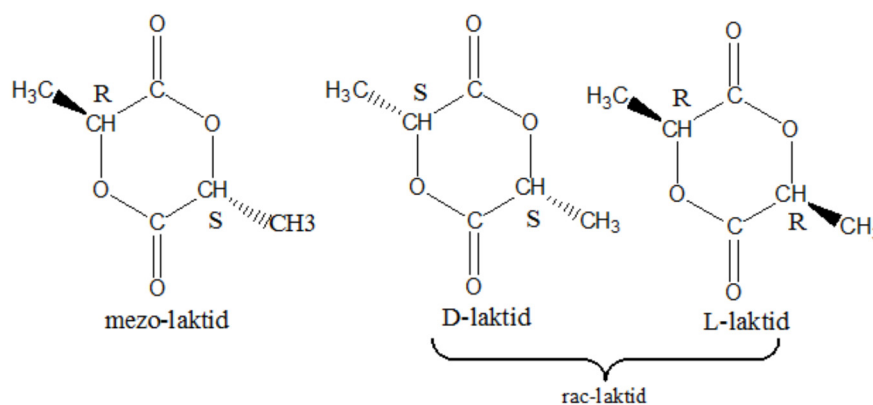
Poli(mlečna kiselina) ili poli(laktid), PLA, je delimično kristalan termoplastični poliestar. PLA se može dobiti fermentacijom (iz kukuruza ili šećerne repe) ili hemijskom sintezom. Hemijska reakcija formiranja laktida (cikličnog diestra mlečne

kiseline) je međukorak u sintezi PLA koji u svom lancu može imati dve različite optički stereoizomerne forme: L (-)-laktid (S,S); D (+)-laktid (R,R) i optički neaktivan mezolaktid (R,S) (Slika 5). Hemijskom sintezom, PLA se dobija reakcijama polikondenzacije ili otvaranja prstena (ring opening polymerization, ROP) pri čemu se dobijaju polimeri visokih molekulskih masa (slika 6).

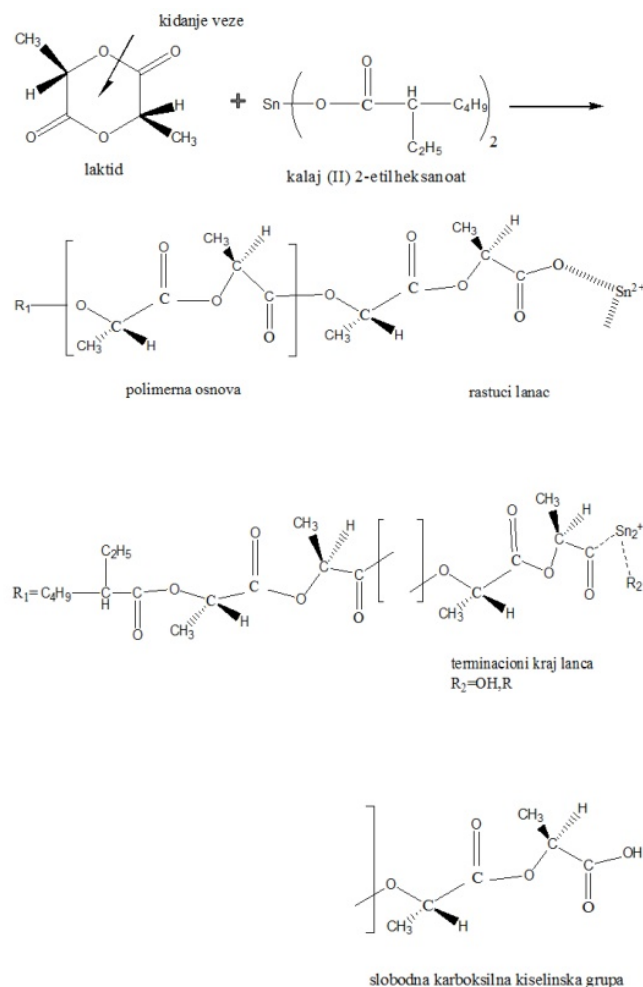
Racemska smeša L i D- laktida naziva se D-L laktid, a za dobijanje polimera se koriste L- i D-L laktid. Polimerizacija optički čistog polimera vodi do formiranja stereoregularnog poli(L-laktida), PLLA i poli(D,L-laktida), PDLLA. Svojstva PLA variraju u zavisnosti od odnosa i distribucije dva stereoizomera ili komonomera (Auras i sar, 2011; Ristić, 2011, Ristić i sar., 2012).

Optička čistoća PLA ima uticaja na krajnja svojstva polimera, kao što su struktura, termička, barijerna i mehanička svojstva (Lim i sar, 2008; Ristić 2011; Ristić i sar., 2012). PLLA sa preko 90% L-laktida predstavlja kristalni polimer, dok manji udeo L-laktida daje amorfne polimere pa se menjanjem ovog odnosa mogu dobiti materijali različitih svojstava (Li. H i Huneault, 2007; Li i sar., 2007; Lim i sar., 2008, Dorigato i sar., 2012).

PLA poseduje izbalansirana svojstva približna nekim od konvencionalnih polimera, ali ona ne mogu da zadovolje sve zahteve na polju pakovanja prehrambenih proizvoda (Auras i sar., 2011; Inkinen i sar., 2011; Armentano i sar., 2013; Duan i sar., 2013).



Slika 5. Konfiguracije L, D i mezo-laktida (Ristić i sar., 2012)

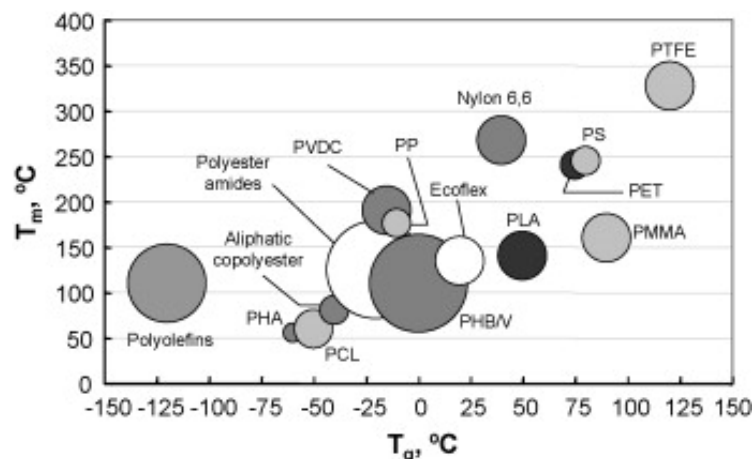


Slika 6. Reakcija polimerizacije poli(D,L-laktida) otvaranjem prstena (Ristić, 2011)

### 2.1.5.1 Svojstva poli(mlečne kiseline)-PLA

Fizička, mehanička i barijerna svojstva PLA zavise od morfologije polimera u čvrstom stanju kao i od stepena kristalnosti. PLA generalno karakterišu dobra mehanička svojstva u odnosu na druge biopolimere, pa se vrednosti elastičnih modula kreću između 3000 i 4000 MPa, a prekidna čvrstoća od 50-70 MPa. Međutim, vrednosti prekidnog izduženja (koje se kreću od 1-7%) dosta ograničavaju njegovu širu upotrebu (Petersen 1999; Raquez i sar., 2003; Pillin i sar., 2006; Rasal i sar., 2010; Auras i sar., 2011).

Slično kao i svi termoplasti, semikristalan PLA se karakteriše temperaturom prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ) i temperaturom topljenja ( $T_t$ ). Na slici 7 prikazane su vrednosti  $T_g$  i  $T_t$  poli(laktida) u poređenju sa drugim polimerima (Lim i sar., 2008).



Slika 7. Poređenje temperature prelaska u staklasto stanje i temperature topljenja PLA i drugih termoplasta (Lim i sar. 2008)

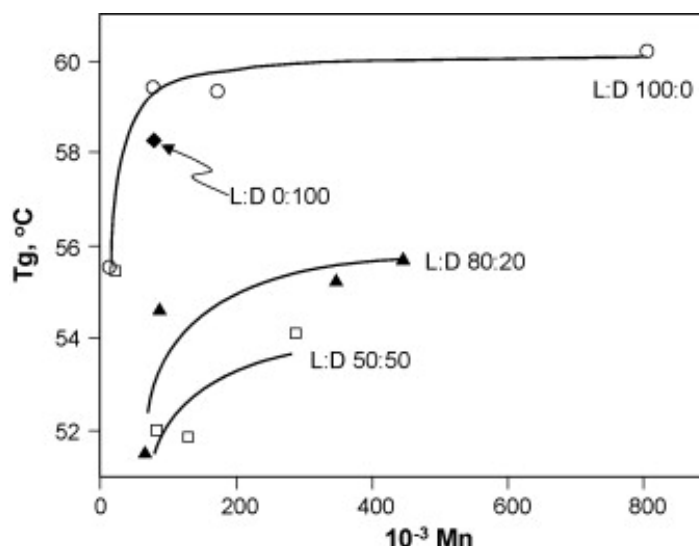
Na osnovu prikazanih vrednosti temperature na slici 7 uočljivo je da PLA ima relativno visoku  $T_g$  i nisku  $T_t$  u odnosu na druge termoplastične polimere. Ove vrednosti utiču na primenu PLA, pa prilikom procesiranja na višim temperaturama dolazi do deformacije materijala, a najpovoljniji postupci prerade PLA su tehnike termoformiranja i zavarivanja.

Grupa autora (Jamshidian i sar., 2010) je napravila uporedni prikaz svojstava PLA i konvencionalnih polimera (polietilen niske gustine (LDPE), polistiren (PS) i polietilen tereftalat (PET)) i to u pet tipičnih osobina polimernih materijala (tabela 3)

$T_g$  poli(laktida) zavisi i od molekulske mase i od optičke čistoće polimera (Slika 8). Maksimalna vrednost  $T_t$  za stereohimijski čist PLA (L- ili D-) je oko  $180^\circ\text{C}$  sa entalpijom od 40-50 J/kg. Prisustvo meso- laktida u strukturi PLA može smanjiti vrednosti temperature topljenja čak za  $50^\circ\text{C}$  u zavisnosti od udela D-laktida u polimeru.

Tabela 3. Uporedni prikaz svojstava konvencionalnih sintetskih polimera sa PLA

	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_t$ ( $^\circ\text{C}$ )	Prekidna čvrstoća (MPa)	Moduli elastičnosti (MPa)	Prekidno izduženje (%)
LDPE	-100	98-115	8-20	300-500	100-1000
PS	70-115	100	34-50	2300-3300	1.2-2.5
PET	73-80	245-265	48-72	200-4100	30-300
PLA	40-70	130-180	48-53	3500	30-240



Slika 8. Temperatura prelaska u staklasto stanje za PLA sa različitim udelima L- i D- enantiomera u zavisnosti od molekulske mase (Lim i sar., 2008)

Jedna od veoma važnih karakteristika polimernih materijala je i stepen kristalnosti, koji predstavlja udeo (%) kristalnih područja u odnosu na amorfnu fazu. PLA predstavlja ili amorfni ili delimično kristalni polimer, takođe u zavisnosti od stereohemije i termalne istorije polimera. Stepen kristalnosti PLA se obično određuje DSC tehnikom tj. merenjem entalpije kristalizacije i entalpije topljenja.

U zavisnosti od udela L- i D- enantiomera, PLA može da kristališe u tri forme – $\alpha$  najstabilnija sa temperaturom topljenja od 185°C,  $\beta$  sa nešto nižom temperaturom topljenja od 175°C i  $\gamma$  formi (Lim i sar., 2008; Jamshidian i sar., 2010). Stepen kristalnosti PLA utiče kako na mehanička svojstva polimera, tako i na propustljivost gasova i termičku stabilnost (Jamshidian i sar., 2010)

Kako bi se na odgovarajući način zaštitio upakovani proizvod i ostao bezbedan, materijal za pakovanje mora obezbediti adekvatnu barijeru prema svetlu, isparljivim jedinjenjima, vlazi i gasovima, čime će sprečiti razgradnju i oksidaciju namirnice i sačuvati aromu i ukus.

Jedna od najvažnijih osobina materijala, kada govorimo o pakovanju hrane, su svakako barijerna svojstva, odnosno propustljivost na gasove ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  i vodenu paru) (Brown i Williams, 2003; Sanches-Garcia i sar., 2010; Kerry, 2014; Peelman i sar., 2014;). Većina autora je došlo do zaključka da čak i male promene u odnosu L- i D- enantiomera, utiče na barijerna svojstva PLA, i to prvenstveno zbog udela kristalnih područja u polimernoj matrici (veći stepen kristalnosti utiče na smanjenje propustljivosti određenih gasova) (Auras i sar., 2003). Jedan od nedostataka PLA kao materijala za pakovanje hrane jesu lošija barijerna svojstva (na vodenu paru, kisonik i ostale gasove). U literaturi se mogu naći različite vrednosti propustljivosti koje zavise i od metode ispitivanja, i od tipa materijala koji se ispituje, ali u poređenju sa drugim polimernim materijalima može se reći da



PLA ima lošiju propustljivost na CO<sub>2</sub> u odnosu na PET, a bolju od polistirena PS (propustljivost na kiseonik je skoro 20 puta manja od PS pod istim uslovima, ali veća od PET-a) (Auras i sar., 2003). U literaturi se mogu naći različite metode određivanja propustljivosti gasova, pod različitim uslovima (relativna vlažnost i temperatura), pa je teško napraviti uporedni prikaz propustljivosti PLA sa drugim materijalima, ali svakako se velika pažnja posvećuje upravo istraživanjima koja teže poboljšanju ovih karakteristika (Zenkiewicz i Richert, 2008; Yourdkhani i sar., 2013).

Pored svih navedenih osobina, od izuzetne važnosti je i razumevanje optičkih karakteristika PLA, kao što su boja, prozirnost i indeks refrakcije (Auras i sar., 2011). Indeks refrakcije, kao fundamentalna fizička karakteristika, često se koristi za identifikaciju ili potvrdu čistoće materijala. Kod polimernih materijala ova vrednost zavisi od njihove strukture, te iako bi se očekivalo da indeks refrakcije PLA zavisi od odnosa L- i D- laktida, utvrđeno je (Hutchinson i sar., 2006) da ne postoji statistička razlika u indeksima refrakcije kod PLA sa različitim udelim L- i D- laktida.

Uzimajući u obzir osetljivost prehrambenih proizvoda na svetlost, apsorpcija i transmisija svetla kod polimera je takođe od posebnog značaja. Osetljive komponente prehrambenih proizvoda poput lipida, aroma, vitamina i pigmenta mogu podleći reakciji degradacije ukoliko su izložene svetlosnom izvoru. Spektar, intenzitet svetlosnog izvora, uslovi izlaganja i procenat svetlosne transmisije materijala za pakovanje može dramatično uticati na kvalitet upakovane namirnice. Tako, pakovanje ima ključnu ulogu u prevenciji fotodegradacije nekih komponenata hrane tokom skladištenja. Na primer, adekvatnim izborom materijala za pakovanje mogu se usporiti različite reakcije, poput oksidacije masti i ulja, formiranje senzorno neprijatnih jedinjenja (metional, aldehidi i metil ketoni), gubitak vitamina (riboflavin,  $\beta$ -karoten, vitamin C), degradacija slobodnih amino kiselina kao i diskoloracija pigmenta. Svakako pri izboru materijala za pakovanje određenih namirnica se mora voditi računa i o upotrebi adekvatnih aditiva i stabilizatora radi postizanja boljih barijernih svojstava na ultraljubičasto i vidljivo (UV-VIS) zračenje. PLA poseduje blago žutu boju, i iako je transparentan, vidljiva žuta boja filma može predstavljati prepreku u krajnjoj upotrebi ovog materijala.

Iako dolazi do sve veće upotrebe ovog polimera u brojnim granama industrije, njegova upotreba u pakovanju hrane ipak je ograničena na proizvode sa kraćim rokovima trajanja. Pored toga, nije moguća njihova upotreba na višim temperaturama (ili za namirnice koje se pakuju ili služe na višim temperaturama) zbog niske T<sub>g</sub>. Loša barijerna svojstva ograničavaju širu upotrebu PLA kao ambalažnog materijala.

Ograničenja u upotrebi PLA kao ambalažnog materijala u pakovanju hrane se mogu prevazići primenom nanotehnologija i razvojem novih hibridnih materijala.

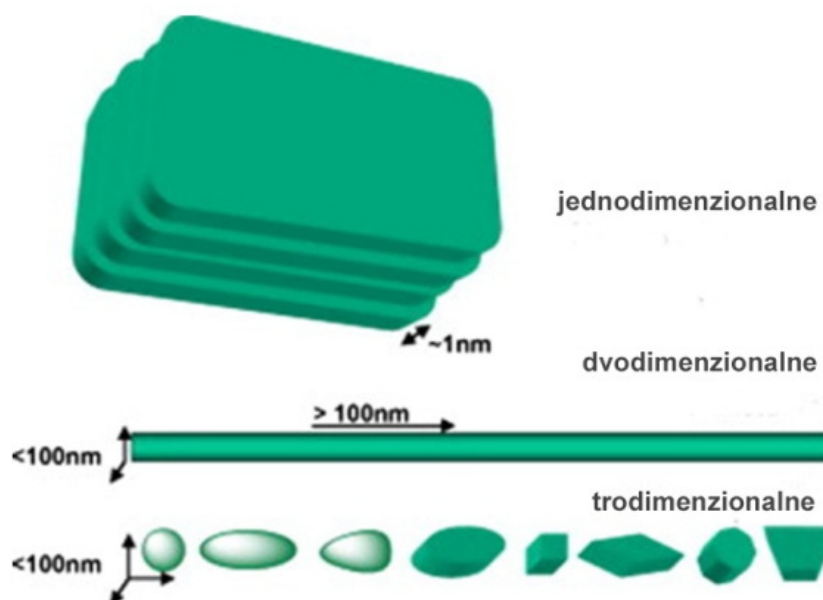
Ubacivanjem nanočestica u matricu biorazgradivog ili biopolimera, moguće je dobiti polimerne nanokompozite sa značajno poboljšanim svojstvima (Silvestre i Cimmino, 2013)

## 2.2. Primena nanočestica u razvoju ambalažnih materijala

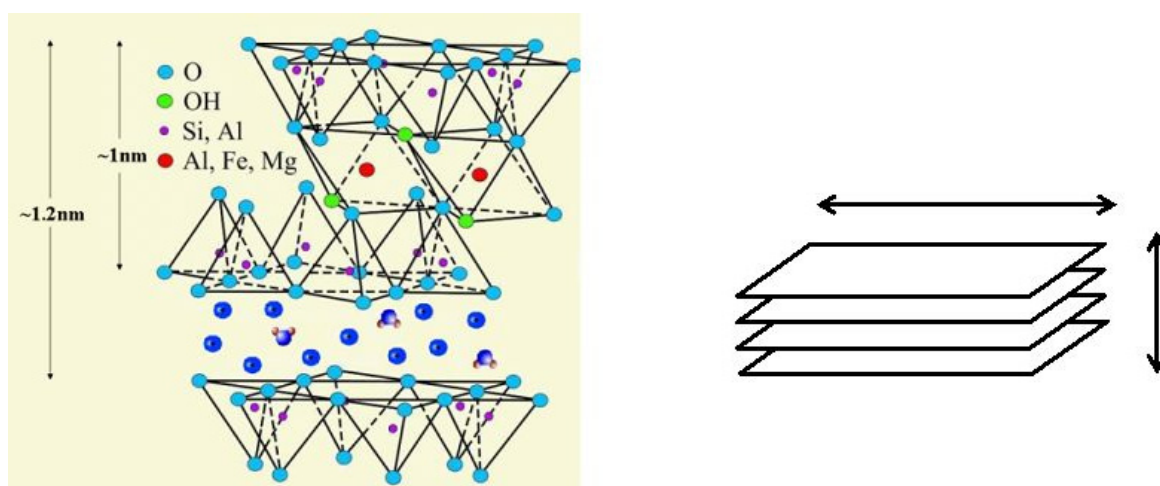
### 2.2.1 Pojam nanočestica

Nanočestice predstavljaju novu grupu materijala, čija je barem jedna dimenzija na nivou nm. U zavisnosti od oblika prepoznamo tri vrste nanočestica: jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne (Slika 9).

Jednodimenzionalne nanočestice (jedna dimenzija manja od 100 nm) ili slojevite nanogline (Slika 10) su neke od prvih čestica koje se koriste kao nanopunila za poboljšanje svojstava polimernih materijala, a najčešće korišćene su monmorilonit MMT, saponit i hektorit. Slojevite nanogline se javljaju u obliku tetraedra i oktaedra. Kod tetraedarne strukture negativno naelektrisanje je locirano na površini silikatnog sloja što utiče na bolju interakciju čestica i polimerne matrice u odnosu na oktaedarnu strukturu. Pored toga prilikom pripreme nanokompozita posmatraju se dva bitna svojstva kod slojevitih nanoglina: njihova sposobnost disperzije u individualnim slojevima unutar polimerne matrice, i mogućnost površinske modifikacije kroz reakciju izmene jona organskog i neorganskog dela.

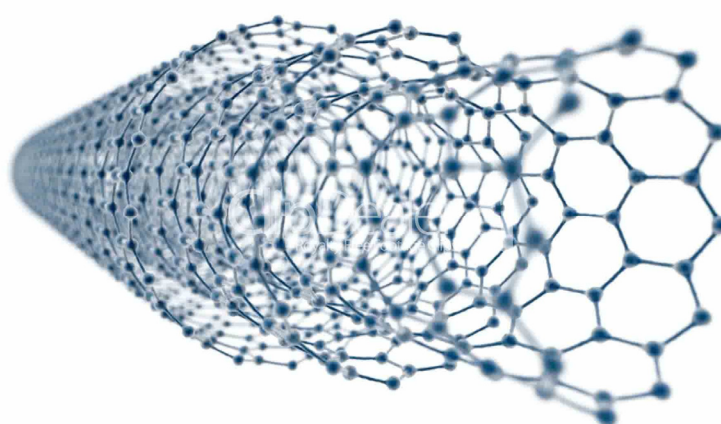


Slika 9. Jednodimezione, dvo- i tro-dimezione nanočestice



Slika 10. Izgled slojevitih nanoglina: primer montmorilonit (MMT)

Dvodimenzionalne nanočestice, u obliku igle ili cevi (neorganske nanocevi, ugljenične nanocevi, sepiolit i sl.) predstavljaju veoma interesentnu grupu nanopunila, zbog izuzetno visoke čvrstoće i modula, električne konduktivnosti i termičkih svojstava kao i niske gustine u odnosu na visok udeo jednodimenzionalnih tubularnih struktura. Njihova primena ima izuzetan potencijal u oblasti nanoinženjeringa i bio-nanotehnologije. Mogu biti različitih struktura varirajući u dužini, debljini, tipu spirale i broju slojeva. (De Azeredo 2009; Sanchez-Garcia i sar. 2010).



Slika 11. Izgled višeslojnih ugljeničnih nanocevi

Trodimenzionalna nanopunila sfernog oblika ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) – pored slojevitih nanoglina i nanocevi u širokoj upotrebi su i nanočestice sfernog oblika, koje se

koriste za poboljšanje niza karakteristika kada su u pitanju polimerni materijali za pakovanje hrane.

Cink oksid (ZnO) predstavlja neorgansko jedinjenje u širokoj upotrebi za različite namene. Obzirom da se nalazi na pozitivnoj listi kao neopasan (GRAS) i odobren je od strane Američke agencije za hranu i lekove (FDA) veoma se često koristi kao aditiv u hrani. Čestice ZnO nanodimenzija pokazuju izuzetna antimikrobna svojstva i potencijal korišćenja za prezervaciju hrane. U poslednje vreme ZnO se koristi kao antimikrobni agens inkorporiran u polimernu matricu kako bi se poboljšala svojstva ambalažnog materijala (Li i sar., 2009; Emamifar, 2011; Silvestre i sar., 2011; Espitia, 2012; Llorens, 2012; Takhiwale i Bajpai, 2012).

Pored ZnO veoma često se koristi i titan dioksid (TiO<sub>2</sub>). Nanočestice TiO<sub>2</sub> pokazuju antimikrobna svojstva, ali i pozitivan uticaj na neka druga svojstva materijala (utiču na ubrzanje fotodegradacije i sl.), te se primenjuju kao nanopunila kod materijala za pakovanje hrane (Han i Nie, 2004; Kubacka, 2007; Shi i sar., 2008).

Takođe, nanočestice silicijum (IV) oksida imaju izuzetan potencijal u razvoju nanomaterijala za pakovanje hrane. Njihova dostupnost, niska cena i dobra termička stabilnost kandiduje ih za jednu od najinteresantnijih grupa nanočestica u različitim primenama. Kada su u pitanju polimerni materijali, uključujući i materijale za pakovanje hrane, dodatkom malih količina nanočestica SiO<sub>2</sub> može se uticati na poboljšanje termičkih, barijernih i mehaničkih svojstava polimernih materijala (De Azeredo, 2009; Ahmed i sar., 2010; Bera i sar., 2011; Dorigato i sar., 2012).

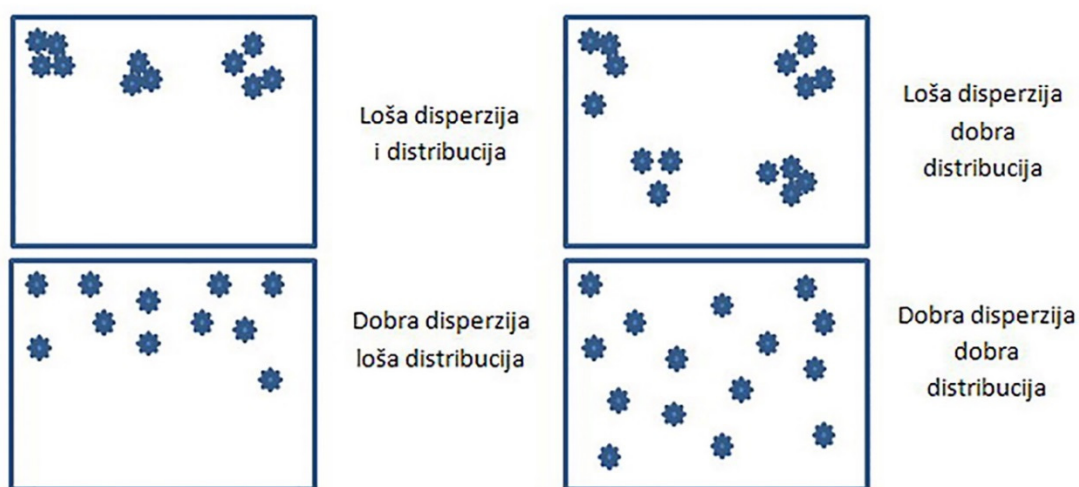
### 2.2.2 Polimerni nanokompoziti za pakovanje hrane

Polimerni nanokompoziti predstavljaju novu klasu kompozita, u kojima su neorganske čestice velikih specifičnih površina i dimenzija između 1 – 100 nm, dispergovane u polimernoj matrici (Silvestre i sar., 2011; Silvestre i Cimmino, 2013).

Polimerni nanomaterijali za pakovanje hrane predstavljaju materijale sa poboljšanim barijernim i mehaničkim svojstvima, stepenom kristalnosti, termičkim svojstva itd. Njihova svojstva u odnosu na tradicionalne kompozitne materijale, zavise od morfologije tokom procesnih koraka tj. od distribucije i disperzije nanočestica unutar polimerne matrice, od adhezije nanočestica unutar materijala kao i od uticaja samih nanočestica na svojstva polimerne matrice. Poznato je da kod polimernih nanokompozita do poboljšanja svojstava samog polimera dolazi zbog promena u njegovoj strukturi i dinamici, uzrokovanih snažnim silama između površina čestica-čestica i čestica-polimer (Bera, 2012). Značajan uticaj na poboljšanje svojstava polimerne matrice imaju veličina i specifična površina čestice, velika međufazna površina kao i snažne interakcije između dispergovane faze i polimerne matrice. Ako se sve ovo uzme u obzir u karakterizaciji polimera je

veoma bitno razmotriti i poređenja dimenzija molekula polimera i čestica tj. sledeće veličine: poluprečnik žiracije makromolekula, veličinu nanočestica i srednje rastojanje između čestica. Menjajući odnos ovih veličina može se dobiti materijal željenih karakteristika (Bera, 2012).

Kako bi se odabrao odgovarajući materijal za pakovanje određenih namirnica moraju se uzeti u obzir i metode u procesu proizvodnje hrane, temperaturni režimi i sl. Na slici 12 prikazana je šema disperzije i distribucije nanopunila u polimernoj matrici (Silvestre i Cimmino, 2013).



Slika 12. Šema disperzije i distribucije nanopunila u polimernoj matrici (Silvestre i Cimmino, 2013)

Dobra disperzija i distribucija nanočestica i dalje predstavlja jedan od najizazovnijih koraka u razvoju polimernih nanokompozita za pakovanje hrane.

Najčešće korišćene metode za pripremu polimernih nanokompozita su:

- *In-situ* polimerizacija,
- Umešavanje nanočestica u rastvor polimera,
- Umešavanje nanočestica u rastop polimera.

*In-situ* polimerizacija predstavlja umešavanje nanočestica u monomer koji se nakon toga polimerizuje. Glavna prednost ove metode jeste dobra disperzija i distribucija čestica u monomeru koja se zadržava i u krajnjem proizvodu. U toku polimerizacije monomera dobija se polimerna mreža sa zarobljenim i odvojenim česticama. Nedostatak metode je toksičnost monomera u toku samog procesa kao i oslobađanje toplote.

Metoda umešavanja nanočestica u rastvor polimera omogućava dobru disperziju i distribuciju nanočestica u rastvaraču, ali se nakon dodavanja polimera čestice teško ugrađuju u već dugačke lance polimera. Takođe, dolazi do stvaranja aglomerata i smanjuje se dobra raspodela čestica u polimernoj matrici.

Dobijanje polimernih nanokompozita umešavanjem u rastop polimera je jednostavna metoda koja ne zahteva naknadno uklanjanje sastojaka, ali zahteva dodatnu energiju. Stvaranje aglomerata je verovatnije, pa postoje poteškoće u disperziji i distribuciji nanočestica unutar polimerne matrice.

Pored izbora metode pripreme mora se voditi računa i o izboru nanočestica (odgovarajuće veličine i oblika kao i kompatibilnosti sa polimernom matricom), mogućnostima modifikacije nanočestica i optimizacije procesnih parametara. Povećanje kompatibilnosti (posebno kod trodimenzionalnih čestica) može se postići modifikacijom površne nanočestice odgovarajućim agensima (Silvestre i Cimmino, 2013). Primena polimernih nanokompozita za pakovanju hrane je u porastu, zbog njihovih jedinstvenih svojstava, relativno jednostavnog dobijanja i niske cene.

Kad posmatramo primenu polimernih nanomaterijala za pakovanje hrane (PNPH) prepoznaju se tri osnovne grupe proizvoda i to: poboljšano, aktivno i inteligentno pakovanje.

### **1) Poboljšano pakovanje na osnovu PNPH**

Mogućnost poboljšanja svojstava polimera za pakovanje hrane dodavanjem nanočestica, dovelo je do razvoja niza polimernih nanomaterijala. Prisustvo nanočestica u polimernoj matrici poboljšava barijerna svojstva, fleksibilnost, mehanička svojstva, stepen kristalnosti, a u nekim slučajevima i biorazgradnju (Lopez-Rubio i sar., 2004; Arora i Padua, 2010; Duncan, 2011). Kada se posmatra razvoj polimernih nanomaterijala za pakovanju hrane ono je uglavnom išlo u pravcu poboljšanja barijernih svojstava. Tako se u većem broju istraživanja kao nanočestice uglavnom koriste slojevite nanogline (Paul i sar., 2003; Sinha Ray i sar., 2003a; Sinha Ray i sar., 2003b; Lagaron i sar., 2004; Pluta., 2004; de Abreu i sar., 2007; Pissis, 2007; Cimmino i sar., 2009; Mohanty i sar., 2009; Majeed, 2013; Molinaro i sar., 2013; Yourdkhani i sar., 2013). Ove čestice zbog svog specifičnog oblika formiraju slojevitou strukturu, povećavajući putanju prolaska gasova kroz polimernu matricu ali menjajući svojstva polimerne matrice utičući i na stepen kristalnosti i morfologiju materijala (Anselmann, 2001; Petersson i Oksman 2006; De Azeredo, 2009; Nieddu i sar., 2009; Kontou i sar., 2011; Lagaron and Lopez-Rubio, 2011). Mana ovih nanoglina jeste promena u prozirnosti materijala.

### **2) Aktivno pakovanje na osnovu PNPH**

Aktivni polimerni nanomaterijali za pakovanje hrane imaju ulogu da poboljšaju ili zadrže uslove pod kojima je upakovan proizvod. Dizajnirani su tako da otpuštaju supstance iz materijala ili ih apsorbuju iz okruženja upakovanog proizvoda. U zavisnosti od postavljenih zahteva postoje različiti mehanizmi otpuštanja i apsorpcije. Jedno od najčešće korišćenih vrsta aktivnog pakovanja jeste antimikrobno pakovanje, koja podrazumeva definisane mehanizme delovanja tj. otpuštanja antimikrobnih supstanci (Appendini i Hotchkiss 2002; Radusin i sar., 2013).

### 3) Inteligentno pakovanje na osnovu PNP

Inteligentni kontaktni polimerni nanomaterijali razvijeni su kako bi pratili uslove skladištenja i održivost upakovanih namirnica, kao i prostor unutar pakovanja tj. oko namirnice. Specijalni senzori dizajnirani zahvaljujući nanotehnologijama, imaju sposobnost detekcije stanja date namirnice dajući informaciju potrošaču (uglavnom vizuelnu promenu boje na senzoru), upozoravajući ga da je rok trajanja namirnice pri kraju ili je istekao (slika 13). Izrada inteligentnog pakovanja ima veliki potencijal, ali zahtevne tehnologije i njihova visoka cena predstavlja limitirajući faktor na globalnom nivou.



Slika 13. Pakovanje mesa sa nanosenzorima

### 2.2.3 Uticaj korišćenja polimernih nanomaterijala za pakovanje hrane na zdravlje ljudi

Iako je razvoj nanotehnologija, radi kreiranja materijala željenih svojstava, veoma brz i dinamičan, industrijska primena je još uvek na veoma niskom nivou. S obzirom na samu prirodu nanočestica, postavlja se pitanje o njihovoj bezbednosti po zdravlje ljudi, i niz istraživanja ide u tom pravcu (Duncan, 2011; Silvestre i Cimmino, 2013). Posebna pažnja mora se posvetiti materijalima koji su u direktnom kontaktu sa hranom, zbog potencijane migracije nanočestica u upakovani sadržaj.

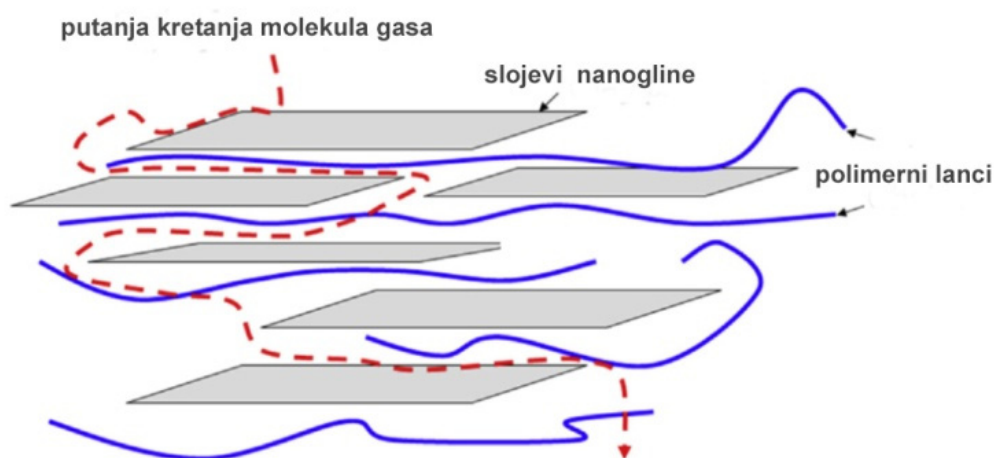
Takođe, percepcija javnosti koja negativno konotira sve sa prefiksom "nano" je svakako jedan od izazova prilikom plasiranja ovih materijala na tržište. Adekvatna informacija o odnosu rizika i koristi, kao i standardizacija u ovoj oblasti takođe utiče na javno prihvatanje novih tehnologija i materijala. Zbog specifičnosti prirode nanočestica, najznačajniji faktor rizika je njihova stabilnost. Postoje tri osnovna načina prodiranja nanočestica u organizam: inhalacijom, preko kože i gutanjem. Inhalacija je moguća u proizvodnim pogonima i može se sprečiti adekvatnom zaštitom na radu. Jedini rizik po potrošače može biti eventualna migracija nanočestica u upakovani sadržaj. S obzirom da je ova oblast i dalje u razvoju, samo nekoliko studija se bavilo temom migracije nanočestica iz pakovanju u upakovani sadržaj. Generalan stav jeste da ukoliko su čestice manjeg dijametra

(reda veličine 1 nm) verovatnoća migracije nanočestica je veća. Ukoliko su čestice većih dimenzija, zarobljene su u polimernoj matrici i najverovatnije je mogućnost njihove migracije manja (Ayhan, 2013).

Zbog malog broja istraživanja na ovu temu još uvek su oprečna mišljenja o bezbednosti polimernih nanokompozita za pakovanje hrane.

#### 2.2.4 Polimerni nanokompoziti na osnovu PLA

Slojevite nanogline su neke od prvih čestica koje se koriste kao nanopunila kod PLA. Za pripremu PLA nanokompozita na osnovu slojevitih nanoglina koriste se dve tehnike: tehnika izlivanja filмова iz rastvora i mešanjem u rastopu polimera (Lagaron, 2011). Na osnovu navoda iz čiterature, ovaj tip nanokompozita u poređenju sa PLA pokazuje poboljšanja u stepenu kristalnosti, strukturi i morfologiji polimerne matrice, pa samim tim i poboljšana termička, mehanička i barijerna svojstva (Sinha Ray i sar., 2002; Sinha Ray i sar., 2003a,b,c,d; Lagaron, 2011; Silvestre i Cimmino, 2013). Unošenjem malog udela nanoglina u matricu PLA, produžava se putanja prolaska gasova zbog njihovog oblika i slaganja unutar polimerne matrice (Slika 14).



Slika 14. Primer promene pravca kretanja gasova kroz polimer nakon unošenja nanoglina

Maiti i sar. (2002) su utvrdili da barijerna svojstva nanokompozita prvenstveno zavise od dva faktora: ravnomerne distribucije i disperzije nanopunila unutar matrice PLA, tj. od njihovog slaganja unutar polimera. Na ovaj način se omogućava najduži put prolaska gasova kroz polimernu matricu rezultujući u smanjenju propustljivosti do čak 65%. U tabeli 4 je prikazan procenat smanjenja vrednosti propustljivosti na kiseonik i vodenu paru u zavisnosti od različitih tipova slojevitih nanoglina u odnosu na PLA (Lagaron 2011). Sinha Ray i saradnici (Sinha Ray i sar. 2003a) su unošenjem malih količina (ispod 10%) organski modifikovanog montmorilonita (MMT) u PLA dobili poboljšanja u mehaničkim



svojstvima, propustljivosti gasova, stepenu kristalnosti i biorazgradivosti. Ova grupa autora je došla do zaključka da nanokompoziti na osnovu PLA i slojevitih nanoglina predstavljaju novu familiju kompozitnih materijala sa izvanrednim svojstvima (Sinha Ray i sar., 2002; Sinha Ray i sar., 2003 a,b,c).

Ugljenične nanocevi se takođe koriste kako nanopunila u cilju poboljšanja karakteristika PLA. Objavljeno je više studija o primeni kompozitnih materijala na osnovi nanocevi i polimernih materijala, uključujući PLA, za različite namene (Ajayan i Zhou, 2001; Guldi 2006; Wu i Liao, 2007; Mittal 2010; Bourbigot i sar., 2011).

Sferne nanočestice se takođe često koriste u cilju poboljšanja svojstava PLA. Dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> mogu se poboljšati neka od svojstava PLA koje ograničavaju njegovu širu upotrebu za pakovanje hrane. Iako je poznato da su u toku brojna istraživanja sa ovim nanočesticama, nema dovoljno objavljenih rezultata koji se bave problematikom poboljšanja svojstava PLA dodatkom nanočesticama SiO<sub>2</sub> za potencijalom primene za pakovanje hrane (Raquez i sar., 2013).

Proizvodnja žarene SiO<sub>2</sub> predstavlja proces kontinualne hidrolize SiCl<sub>4</sub> pri čemu se SiCl<sub>4</sub> konvertuje u gasnu fazu i spontano reaguje do formiranja željenog silicijum (IV) oksid. Tokom ove hemijske reakcije izdvaja se velika količina toplotne energije. Variranje parametara procesa (koncentracije reaktanata, temperature žarenja i vremena zadržavanja u komori za sagorevanje) moguće je uticati na veličinu čestica, distribuciju veličine čestica, specifičnu površinu i njena svojstva. U većini dostupnih istraživanja koriste se hidrofilne nanočestice SiO<sub>2</sub>. Mana ovih čestica su privlačne sile između čestica zbog njihove hidrofilitnosti, što utiče na njihovu agregaciju unutar polimernih matrica, pa samim tim i lošiju distribuciju i disperziju (Wen i sar, 2009; Wen i sar., 2011).

Tabela 4. Tipično smanjenje (%) propustljivosti kiseonika i vodene pare PLA i nanokompozitima na osnovu PLA (Lagaron, 2011).

Tip nanogline	Udeo nanogline (%)	Redukcija propustljivosti O <sub>2</sub> u odnosu na PLA (%)	Redukcija propustljivosti H <sub>2</sub> O u odnosu na PLA (%)
OM-MMT*	4	12	50
OM-MMT	5	15	
OM-MMT	7	19	
MMT	4	14	
MMT-modifikovan	4	12	
Saponit	4	40	
Bentonit	5	6	
Klosit 25A (OM-MMT)	6	45	
O2Block (OM-MMT)	5	32	54

\*organski modifikovan montmorilonit

Ovaj nedostatak se može prevazići hemijskom modifikacijom hidrofilnih čestica u hidrofobne.

Dobijanje hidrofobnih čestica podrazumeva naknadni tretman koji se nadovezuje na kontinualni proces radi dobijanja homogenog i funkcionalnog materijala.

Hidrofobni tip  $\text{SiO}_2$  se razlikuje od hidrofilnog zbog niže gustine silanolnih grupa pa samim tim i manjoj adsorbiciji vode, što im daje nova svojstva za različite primene. Grupa autora (Wen i sar., 2011) je metodom umešavanja  $\text{SiO}_2$  nanočesica u rastop PLA od 1-10 mas.% dobila poboljšanja u nizu svojstava (termička, barijerna i mehanička). U svom istraživanju ova grupa autora je koristila hidrofilni tip  $\text{SiO}_2$  nanočestica, i prikazala da postoji pozitivan uticaj na svojstva PLA, ali jedan od najizazovnijih zadataka bila je dobra disperzija i distribucija nanočestica, jer zbog hidrofilnost dolazi do stvaranja aglomerata. S druge strane, Dorigato je sa saradnicima (2012) u svojim istraživanjima pretpostavio da se površinskom modifikacijom čestica  $\text{SiO}_2$  mogu poboljšati, kako disperzija tako i njihova distribucija, sa pozitivnim uticajem na mehanička i termička svojstva PLA. Većina istraživanja kada su u pitanju  $\text{SiO}_2$  nanočestice fokusirana su na njihov uticaj na mehanička i termička svojstva PLA, ali i uticaj na reološko ponašanje, biorazgradnju i sl. (Yan i sar., 2007; Fukushima i sar., 2010; Zhu i sar., 2010; Kontou i sar., 2011; Wen i sar., 2011; Dorigato i sar., 2012; Li i sar., 2012) Fukushima i sar. (2010) su u svom istraživanju ispitivali uticaj tri različita tipa hidrofilnih nanočestica  $\text{SiO}_2$  (sa različitim specifičnim površinama) na svojstva PLA (termička svojstva, stepen kristalnosti, degradaciju). U ovim istraživanjima pojavljuju raznovrsni rezultati, čak i potpuno suprotni u zavisnosti od tipa modifikacije, agensa kojim se modifikuju čestice, tipa pripreme nanokompozita i sl. Može se konstatovati da postoji niz faktora na koje se mora obratiti pažnja pri izboru nanočestica  $\text{SiO}_2$  koji potencijalno mogu uticati na svojstva PLA. Iz tog razloga pri izboru čestica mora se voditi računa o svim njenim karakteristikama, kao i ponašanju u sistemu polimer-čestica.

### 2.3 Pakovanje svežeg mesa

Pakovanje svežeg mesa predstavlja svojevrsan izazov, zbog njegovog specifičnog fizičko-hemijskog sastava i činjenice da je meso jedna od najkvarljivijih namirnica (Radetić i sar., 2007; Baltić i sar., 2012). Sve veća tražnja za upakovanim svežim mesom u maloprodajnim objektima i velikim lancima supermarketa stavlja pakovanje svežeg mesa u fokus kako industrije mesa i potrošača tako i naučnih istraživanja. Održivost svežeg mesa zavisi od fiziološkog stanja životinje pre klanja, od kontaminacije tokom klanja i rasecanja (sekundarna kontaminacija uglavnom nastaje tokom klanja i nastavlja se prilikom rasecanja i otkoštavanja), od pH vrednosti mesa, načina skladištenja i od vrste i uslova pakovanja (Lambert i sar., 1991; Cutter, 2006; Veronique, 2008).

### 2.3.1 Uticaj ambalažnih materijala i uslova pakovanja na očuvanje kvaliteta i bezbednosti svežeg svinjskog mesa

Jedan od načina produžavanja održivosti i očuvanja kvaliteta svežeg mesa pored uslova skladištenja predstavlja odgovarajući izbor materijala za pakovanje kao i izbor uslova pakovanja (Narasimha i Sachindra, 2002; Quintavalla i Vicini, 2002; Lee, 2010; Limbo i sar., 2010; Degirmencioglu i sar., 2012; Gomez i Lorenzo, 2012; Lavieri i Williams, 2014).

Osnovna uloga pakovanja mesa je da ga zaštiti od sekundarne kontaminacije koja može nastati zbog uticaja faktora spoljašnje sredine. Pakovanje pruža zaštitu tokom skladištenja i distribucije najpre od nečistoća (sa ruku ili radnih površina), od mikroorganizama (bakterija i plesni), od parazita (insekata), od toksičnih supstanci (hemikalija) i sl. Adekvatno pakovanje može da spreči sekundarnu kontaminaciju mesa i proizvoda od mesa. Materijali koji se uobičajeno koriste za pakovanje mesa su uglavnom u obliku polimernih filmova ili folija. Ovakvi filmovi moraju da poseduju sledeća svojstva (Heinz i Hautzinger, 2007):

- Fleksibilnost,
- Dobra mehanička svojstva,
- Da nemaju miris,
- Da su otporni na visoke i niske temperature,
- Da su otporni na masti i ulja,
- Dobra barijerna svojstva na gasove i vodenu paru,
- Nisku cenu

Uglavom se u industriji mesa za pakovanje koriste sintetski polimerni materijali i to poli(etilen) (PE), poli(propilen) (PP), poli(etilentereftalat) (PET), poli(amid) (PA) i visokobarijerni filmove poli(vinilden hlorid) (PVDC), i etilenvinil alkohol (EVOH) (Heinz i Hautzinger, 2007).

Jedna od najvažnijih osobina materijala za pakovanje svežeg mesa su njegova barijerna svojstva, pa je ovo ključno svojstvo u selekciji različitih materijala (Titchenal, 1972; Taylor, 1985; Eilert, 2005; Gazali i sar., 2013)

Generalno se za različite primene koriste ili jednoslojne ili višeslojne folije za pakovanje svežeg mesa. Jednoslojni filmovi se veoma često koriste za pakovanje svežeg mesa, međutim njihova lošija barijerna svojstva mogu da dovedu do ranijeg kvara. Svakako, prilikom pakovanja u jednoslojne materijale, iako je propustljivost na kisonik veća, ova osobina je poželjna zbog reakcije mioglobina sa kiseonikom pri čemu se stvara oksimioglobin koji mesu daje jarko crvenu boju (ovo se odnosi samo na pakovanje crvenih mesa) (Heinz i Hautzinger, 2007).

Mnogo češće se za pakovanje mesa koriste višeslojne folije koje kombinuju svojstva više materijala. Za pakovanje mesa obično se koristi višeslojna folija na osnovu PA i PE, gde je PA spoljašnji materijal i daje dobru barijeru na kiseonik, dok je PE sa unutrašnje strane, dajući dobru barijeru na vodenu paru i ima

osobinu termoplastičnih polimera koji se dobro vari (Titchenal, 1972; Lustig i sar., 1988; Kerry, 2006).

Pored izbora materijala odgovarajući izbor uslova pakovanja takođe utiče na održivost svežeg mesa. Za pakovanje svežeg mesa se uglavnom koriste dve tehnike: pakovanje u vakuumu, i pakovanje u modifikovanoj atmosferi (MAP) (Narasimha i Sachindra, 2002; Lim i Mustapha, 2003; Degirmencioglu i sar., 2012; Lorenzo i Gomez, 2012). Vakuum pakovanje predstavlja tehniku izvlačenja vazduha, odnosno kiseonika iz ambalaže pre zatvaranja. Uspešnost tehnike vakuumiranja zavisi od izbora materijala i od inicijalne kontaminacije pre pakovanja. Pogodno je odabrati materijale sa dobrim barijernim i fizičko-mehaničkim svojstvima, dobrim mogućnostima zatvaranja i sl. kako bi se izbegla kontaminacija nakon pakovanja. Pakovanje u modifikovanoj atmosferi (MAP) predstavlja tehniku gde se vazduh iz pakovanja zamenjuje smešom gasova u zavisnosti od proizvoda koji se pakuje. Kod MAP pakovanja neophodno je poznavati sva svojstva ambalaže (vrsta i kvalitet namirnica, kombinaciju gasova, izbor materijala, uslove skladištenja i sl.) radi postizanja adekvatnih uslova za optimalnu održivost proizvoda.

Grupa autora (Baltić i sar., 2012) su utvrdili da postoji pozitivan uticaj vakuum pakovanja na održivost svežeg junećeg mesa. Gomez i Lorenzo (2012) su izvršili uporedno istraživanje pakovanjem svežeg konjskog mesa u različitim uslovima pakovanja, i takođe dokazali da je vakuum pakovanje pogodno za produžavanje održivosti svežeg mesa u poređenju sa različitim pakovanjima u MAP-u. Lavieri i Williams (2014) su u svojim istraživanjima dali uporedan prikaz uticaja raličitih uslova pakovanja i skladištenja na održivost svežeg goveđeg mesa i zaključili da MAP i vakuum, prema svim ispitanim svojstvima (pH, boja, mikrobiološka ispravnost i sl.), značajano utiču na produženje održivosti svežeg mesa. Slične rezultate su prikazali Rogers i sar. (2014) gde su uzorci upakovani u vakuum pokazali minimalne vrednosti u promeni boje i mirisa tokom skladištenja svežeg goveđeg mesa.

Dominantnu mikropopulaciju svežeg mesa čine aerobne psihrofilne bakterijske vrste iz rodova *Pseudomonas*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, kao i fakultativni anaerob *Alteromonas putrefaciens*. U velikom broju mogu biti prisutni i Gram pozitivni fakultativni anaerobi *Lactobacillus* spp. i *Brochothrix thermosphacta* (Lambert i sar., 1991; Jay i sar., 2008; Stoops i sar., 2015). Iako kontaminacija svežeg mesa može biti delimično i fekalnog porekla, prisutni mikroorganizmi uglavnom potiču sa kože životinja, iz okolne sredine ili vode, a ukoliko se radi o konfekcioniranom svežem mesu, do naknadne kontaminacije može doći i sa radnih površina, opreme i ruku radnika. (Food Science Australia Meat Industry Services Section, 2002; Jay i sar., 2005; Pennacchia i sar., 2011).

Uzročnici bakterijskog kvarenja svežeg mesa su uglavnom *Brochothrix thermosphacta*, vrste iz roda *Pseudomonas*, Enterobacteriaceae, kao i bakterije mlečne kiseline (Pennacchia i sar., 2011). Njihova brojnost i kvarenje koje

izazivaju u velikoj meri zavise od uslova skladištenja mesa (Doulgeraki i sar., 2012). Generalni stav je da do mikrobiološkog kvarenja mesa dolazi kada broj mikroorganizama dostigne 7 log cfu/g (Koutsoumanis i sar., 2008; Degirmencioglu i sar., 2012; Stoops i sar., 2015). Pri ovom nivou kontaminacije zabeležene su senzorske promene mesa, uključujući promenu mirisa i pojavu sluzi u vakuum pakovanom mesu (Rao i Sachindra, 2002; Limbo i sar., 2010; Stoops i sar., 2015).

U vakuum pakovanom mesu način pakovanja donosi promene u mikropopulaciji, tako da vreme skladištenja tokom kojeg će meso ostati mikrobiološki ispravno, zavisi više od prirode mikropopulacije koja se razvija tokom skladištenja, nego od inicijalnog broja mikroorganizama u tek upakovanom mesu (Lambert i sar., 1991).

### 2.3.2 Primena biopolimera za pakovanje svežeg mesa

Na osnovu svojstava kvaliteta mesa, kao i karakteristika koje treba da zadovolji materijal za pakovanje svežeg mesa, u dostupnoj literaturi skoro da i nema istraživanja iz oblasti pakovanja svežeg mesa u prirodne polimerne materijale npr. PLA. Kada se posmatraju proizvodi od mesa, široko su rasprostranjeni jestivi filmovi na osnovu različitih biopolimera (hitozan i sl.) (Ouattara, 2000; Quintavalla i Vicini, 2002; Véronique, 2008; Krkić i sar., 2013). Međutim, ukoliko se svojstva prirodnog polimera mogu poboljšati primenom nanotehnologija, svakako da postoji potencijal primene ovih materijala i za pakovanje svežeg mesa. Pored toga, kombinacijom određenih polimernih materijala koji se konvencionalno koriste za pakovanje mesa, sa prirodnim polimerima, takođe se mogu zadovoljiti i zahtevna svojstva materijala i proizvoda, ali i zahtevi u vezi sa zaštitom životne sredine.

### 2.3.3 Kvalitet svinjskog mesa

Prilikom određivanja održivosti svežeg mesa moraju se uzeti u obzir sva svojstva njegovog kvaliteta. Honikel (1999) pod kvalitetom mesa podrazumeva zbir svih objektivno izmerenih (n) svojstava. Prema Hofmann-u (1986), Honikel (1999) definiše kvalitet mesa kao skup svih tehnoloških, nutritivnih (hranljivih), senzorskih i higijenskih (odnosno higijensko-toksikoloških) svojstava, odnosno faktora kvaliteta. Honikel (1999) (prema Hofmann-u, 1986) tehnološki kvalitet mesa definiše preko sledećih parametara: sposobnosti vezivanja vode, količine proteina i njihovog statusa, količine masti i njihovog statusa, količine vezivnog tkiva, mekoće, vrednosti pH i boje.

Objektivno predviđanje i/ili utvrđivanje tehnološkog kvaliteta mesa najčešće podrazumeva merenje sledećih pokazatelja: vrednosti pH, boje, sposobnosti vezivanja vode i mekoće.

Vrednost pH kao faktor kvaliteta mesa je vrlo značajna, jer, direktno ili indirektno, utiče i na druga svojstva mesa kao što su: sposobnost vezivanja vode, boja, mekoća, ukus, održivost i dr. (Hofmann, 1986; Honikel, 1999).

Prema Honikel-u (1999) u mišićima "normalnog" kvaliteta 45 minuta *post-mortem* vrednost pH treba da dostigne vrednosti iznad 6,0 (do 6,7), za 1.5 sat iznad 5,8 (5,8 – 6,4), za 4 sata iznad 5,5 (5,5 – 6,1), a za 24 sata *post-mortem* između 5,4 – 5,85 (vrednost  $pH_k$ ). Posle 24 sata vrednost  $pH_k$  ne bi smela da bude niža od 5,4. Izuzetno niske vrednosti  $pH_k$  uzrokuju veliki gubitak mase ceđenjem, dok, s druge strane, vrednost  $pH_k$  iznad 5,85 skraćuje održivost svinjskog mesa.

Boja mesa je jedan od najznačajnijih svojstava kvaliteta mesa i odlučujuća je u potrošnji mesa, odnosno prilikom izbora mesa od strane potrošača (Bendall i Swatland, 1988; van Laack i sar., 1994; Brewer i sar., 2001; Mancini i Hunt, 2005; Olsson i Pickova, 2005; Lawrie i Ledward, 2006; Chmiel i sar., 2011).

Osnovni nosilac boje je sarkoplazmatski protein – pigment mioglobin, koji mišić boji crveno, a funkcija mu je reverzibilno vezivanje kiseonika (Rede i Petrović, 1997; Mancini i Hunt, 2005).

Boja mesa se može odrediti senzorski i instrumentalno. Za senzorsku ocenu boje se najčešće koriste analitički deskriptivni testovi (linerne skale) sa različitim brojem nivoa gradacije (od 3 do 9) za koje postoje i slike u boji. Instrumentalno određivanje boje zasniva se na merenju refleksije svetlosti određenih talasnih dužina sa površine mesa (Manojlović i Rahelić, 1987).

Svetloća boje ( $L^*$  vrednost – CIEL<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup> sistem) se, najčešće, izmerena 24 sata *post-mortem*, u kombinaciji sa ostalim faktorima kvaliteta (vrednost pH, sposobnost vezivanja vode), često koristi kao pokazatelj kvaliteta mesa (Honikel, 1999). Na osnovu svetloće, svinjsko meso se razvrstava u tri klase kvaliteta ( $L^* < 42$  – tamna boja;  $L^* = 42 - 50$  – normalna boja;  $L^* > 50$  – svetla boja; Kauffman i sar., 1992; Warner i sar., 1997; Joo i sar., 1999, 2000a, 2000b; Toldra i Flores, 2000; Tomović i sar., 2008; Faucitano i sar., 2010; Chmiel i sar., 2011; Tomović i sar., 2013; Tomović i sar., 2014). Prema Honikel-u (1999), svetloća ( $L^*$  vrednost) izmerena na *M. longissimus thoracis et lumborum* 24 sata *post-mortem* mora biti manja od 53.

Sposobnost vezivanja vode (SVV) ili sposobnost zadržavanja vode je sposobnost mesa da delimično ili potpuno zadrži sopstvenu ili dodatnu vodu pri delovanju neke sile (Hamm, 1960; Honikel, 1986).

Najveći gubitak mase mesa, usled promene u stepenu imobilizacije slobodne vode, je u prvih 24 do 48 sati *post-mortem*. Vremenom gubitak mase mesa usled ceđenja vode ("drip loss") se povećava, ali smanjenom brzinom (Lopez-Bote i Warriss, 1988; Van Moeseke i De Smet, 1999).

Sposobnost vezivanja vode, koja se uglavnom određuje 24 sata *post-mortem*, odnosno kada je proizvodnja svinjskog mesa završena, se u kombinaciji sa ostalim faktorima kvaliteta (vrednost pH, boja) često koristi kao faktor kvaliteta mesa (Honikel, 1999).

Sposobnost vezivanja vode određuje se senzorski i instrumentalno (određivanjem gubitka mase ceđenjem: "bag – drip loss" metodom, "EZ – drip loss" metodom, metodom kompresije, zatim metodom centrifugiranja itd).

Metoda kompresije ili filter papir metoda (Grau i Hamm, 1953) je jednostavna i ne zahteva posebne instrumente. Kao mere sposobnosti vezivanja vode uzimaju se površine ovlažene otpuštenim sokom ( $\text{cm}^2$ ) i površine prekrivene filmom mesa ( $\text{cm}^2$ ) ili odnos tih površina (Hofmann i sar. 1982; Van Oeckel i sar. 1999; Tomović i sar., 2014). Prema modifikaciji metode kompresije (Hofmann i sar., 1982) rezultati se izražavaju odnosom površina filma mesa i površina ovlaženih sokom, čija je maksimalna vrednost 1. Na osnovu vrednosti tog odnosa sposobnost vezivanja vode mesa "normalnih" svojstava je u granicama od 0,35 do 0,45, suvog mesa iznad 0,45, a vodnjikavog mesa ispod 0,35.

### 3. CILJ RADA

Osnovna istraživačka hipoteza ove doktorske disertacije je da će unošenje malih udela modificovanih hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida poboljšati svojstva poli(mlečne kiseline) zbog bolje disperzije nanočestica u matrici korišćenog polimera (PLA).

Cilj planiranih istraživanja je da se ova hipoteza testira kroz realizaciju niza laboratorijskih ispitivanja dispergovanja čestica silicijum (IV) oksida metodom u rastvoru polimera, uz testiranje ovako dobijenih nanokompozita u pogledu mehaničkih, termičkih, barijernih i optičkih svojstava.

Dodatni cilj istraživanja je da se testira mogućnost pripreme nanokompozita silicijum (IV) oksida i PLA metodom u rastopu polimera, te da se za ovako dobijeni nanokompozit utvrde mehanička, termička, barijerna i optička svojstva, kao i efekti njegove primene za pakovanje prehrambenih proizvoda na primeru svežeg mesa.

Pored toga uporednom analizom ispitan je uticaj različitih metoda za pripremu nanokompozita na sva navedena svojstva.

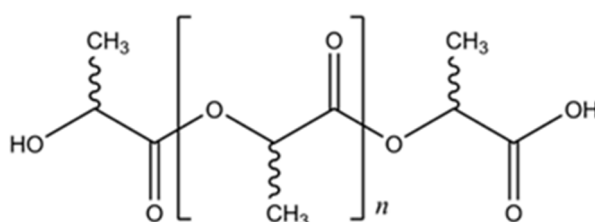
Rezultati ove doktorske disertacije treba da omoguće dobijanje novog hibridnog materijala na osnovu biorazgradive matrice poli(mlečne kiseline) (PLA) i hidrofobnih nanočestica silicijum (IV) oksida sa poboljšanim mehaničkim, termičkim, barijernim i optičkim svojstvima u odnosu na čist PLA koji bi se koristio za proizvodnju filmova za pakovanje hrane.



## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1 Materijali

Poli(mlečna kiselina)-PLA (slika 15) korišćena u ovom istraživanju predstavlja komercijalno dostupan tip polimera (proizvođača Esun, Kina), prosečne molekulska mase  $M_w = 171427$  g/mol, brojne molekulske masa  $M_n = 98530$  g/mol, i polidisperznosti  $Q = 1,74$ .



Slika 15. Poli(mlečna kiselina) ili poli(laktid), PLA

Nanočestice silicijum (IV) oksida predstavljaju komercijalni tip R812 proizvođača Evonik, Nemačka. Čestice su hemijski modifikovane sa heksametilen di-silazanom (HMDS) zbog postizanja hidrofobnosti. Primarna veličina česica je 7 nm, a specifična površina  $260 \pm 30$  m<sup>2</sup>/g.

Folija nabavljena od komercijalnog proizvođača Blik Produkt korišćena je prilikom ispitivanja održivosti kao kontrola, odnosno za poređenje sa održivošću u kreiranim nanokompozitnim filmovima. Petoslojni, visokobarijerni filmovi se sastoje od poli(etilena)-adheziva-poli(amida) i poli(etilena)(Slika 16). Materijal je u daljem tekstu obeležen kao kontrolni sa oznakom K.



Slika 16. Visokobarijerna petoslojna folija

## 4.2 Metode dobijanja nanokompozitnih materijala na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida

### 4.2.1 Dobijanje nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida iz rastvora polimera

Čestice silicijum (IV) oksida su dispergovane u hloroformu pomoću ultrazvučnog kupatila tokom 15 min, nakon čega je poli(mlečna kiselina) (PLA) rastvorena u pripremljenoj disperziji nanočestica tokom 4h uz mešanje na magnetnoj mešalici, na sobnoj temperaturi, do potpunog rastvaranja. Pripremljena viskozna tečnost razlivena je u staklene petri ploče prečnika Ø90mm. Nakon izlivanja filmova u petri ploče uzorci su uparavani u eksikatoru tokom 2h zbog ravnog uparavanja dela rastvarača pod vakuumom (vodena pumpa). Nakon uparavanja u esikatoru uzorci su sušeni u sušnici na temperaturi od 70°C tokom 24h do potpunog isparavanja rastvarača i dobijanja ravnog filmova nanokompozita. Pripremljen je film čistog PLA kao i 6 uzoraka nanokompozita koji su označeni na sledeći način:

- |  |               |
|--|---------------|
| • čista poli(mlečna kiselina)                                  | <b>PLA</b>    |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 0,2 mas.% SiO <sub>2</sub> | <b>PLA-02</b> |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 0,5 mas.% SiO <sub>2</sub> | <b>PLA-05</b> |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 1 mas.% SiO <sub>2</sub>   | <b>PLA-1</b>  |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 2 mas.% SiO <sub>2</sub>   | <b>PLA-2</b>  |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 3 mas.% SiO <sub>2</sub>   | <b>PLA-3</b>  |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 5 mas.% SiO <sub>2</sub>   | <b>PLA-5</b>  |

### 4.2.2 Dobijanje nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida umešavanjem nanočestica u rastop polimera

Polimer PLA kao i čestice silicijum (IV) oksida su pre procesa ekstrudiranja sušene u vakuum sušnici tokom 24h na 55°C. Za pripremu masterbača na dvopužnom ko-rotacionom (25mm) ekstruderu marke Collin ZK 25 (L/D=24) pripremljena je smeša polimera, PLA, i nanočestica u odnosu 90:10. Ovakva smeša unášena je direktno u levak ekstrudera. Procesni parametri tokom ekstrudiranja su sledeći: pritisak 50 bara, brzina puža 50 o/min, temperaturni profil zona ekstrudera podešen je u skladu sa ponašanjem materijala (I zona 150°C, II zona 170°C, III zona 180°C, IV zona 170°C, V zona 185°C). Nakon pripremljenih granula masterbača izvučeni su filmovi nanokompozita na jednopužnom laboratorijskom ekstruderu Collin teachline E20T (L/D =12.5) gde je L dužina (250 mm), a D dijametar (20 mm), tehnikom kalandriranja. Filmovi su izvlačeni brzinom namotavanja od 30 o/min, sa temperaturnim profilom zona ekstrudiranja (I 150°C,

II zona 170°C, III zona 180°C, IV zona 170°C, V zona 185°C). Pripremljeni uzorci su u daljem tekstu obeleženi na sledeći način:

- |  |               |
|--|---------------|
| • čista poli(mlečna kiselina)                                  | <b>PLA</b>    |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 0,2 mas.% SiO <sub>2</sub> | <b>PLA-02</b> |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 1 mas.% SiO <sub>2</sub>   | <b>PLA-1</b>  |
| • poli(mlečna kiselina) sa dodatkom 3 mas.% SiO <sub>2</sub>   | <b>PLA-3</b>  |

### **4.3 Karakterizacija dobijenih polimernih nanokompozitnih materijala**

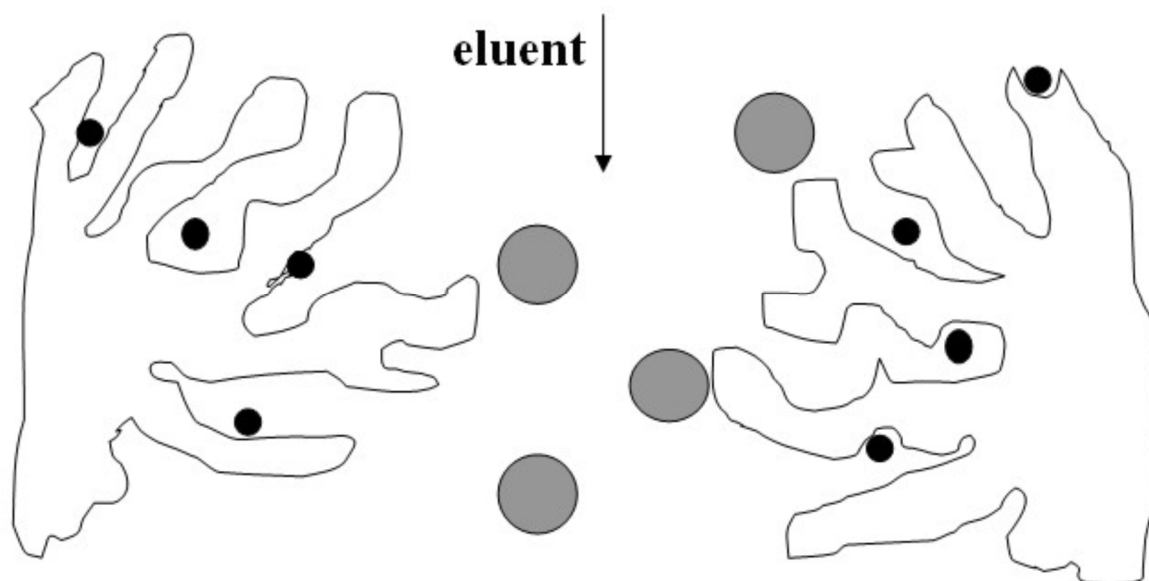
#### **4.3.1 Određivanje molekulskih masa polimernih nanokompozita gel propusnom hromatografijom (GPC)**

Gel propusna hromatografija, kao metoda za određivanje raspodele molskih masa, predstavlja tehniku odvajanja i ona je danas standardna metoda karakterizacije polimera. Jedna od osnovnih karakteristika polimera je da se u rastvoru grupišu po relativnim molskim masama u veoma širokom opsegu. Određivanje molskih masa polimernih materijala gel propusnom hromatografijom podrazumeva propuštanje uzoraka polimera, nošenog strujom rastvarača konstantne brzine, kroz kolonu napunjenu poroznim gelom. Vreme zadržavanja molekula u gelu proporcionalno je broju pora u gelu dostupnih njegovim dimenzijama.

Raspodela polimernih lanaca se određuje razdvajanjem polimera u niz frakcija sa različitim vrednostima molskih masa. Kada se odrede količine i mase svake frakcije, može da se konstruiše kriva raspodele. Gel-hromatografsko razdvajanje se vrši u zatvorenim sistemima pod pritiskom. Polimer je rastvoren u pogodnom rastvaraču, a razdvajanje je rezultat različitih efektivnih veličina makromolekula u rastvoru (koje su funkcije njihovih molskih masa), veličine pora gela, pakovanja kolone i afiniteta polimera i rastvarača (slika 17). Stacionarnu fazu predstavlja gel (porozni polimer sa porama različitih veličina) ispunjena tečnošću, sa slabo izraženim adsorpcionim svojstvima, tako da se razdvajanje vrši isključivo prema njihovom obliku i veličini, tj. hidrodinamičkoj zapremini.

Mobilnu fazu čini isti rastvarač (ili eventualno smeša rastvarača) koji se dodaje kroz kolonu. Kao rezultat eksperimenta dobija se eluacioni dijagram-hromatogram, koji se pomoću kalibracione krive može prevesti u krivu raspodele molskih masa.

Za određivanje molekulskih masa PLA pre i posle procesa ekstrudiranja korišćena je gel propusna hromatografija (uređaj 150-C Waters). Uzorci (4-5mg) su rastvoreni u tetrahidrofuranu (THF) i propušteni kroz porozne kolone sa protokom eluenta od 1ml/min<sup>1</sup> na temperaturi od 30°C.



Slika 17. Presek zrna poroznog gela (Ristić, 2011)

#### 4.3.2 Određivanje morfoloških svojstava polimernih nanokompozita skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)

Morfološka svojstva uzoraka nanokompozita određena su pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije kako bi se ustanovila disperzija i distribucija nanočestica u matrici PLA. Princip rada SEM mikroskopa se sastoji u bombardovanju ispitivanog uzorka elektronima visoke energije, pri čemu dolazi do izbacivanja sekundarnih elektrona, koji proizvode sliku na monitoru. Tako se formira spektar svih elemenata čija je masa veća od mase natrijuma.

Uzorci filmova nanokompozita i PLA filma su prvo prelomljeni u tečnom azotu i nakon toga prevučeni slojem zlata i paladijuma Au/Pd na uređaju E5 150 SEM. Prelomljene površine uzoraka snimane su na uređaju SEM, PHILIPS model XL20.

Određivanje raspodele veličina sfernih nanočestica izvršena je u MAT LAB programskom paketu, pomoću *image precessing tool box-a*, analizom SEM rezultata. Prečnici nanočestica koji su na snimcima vidjivi kao bela sferna polja, su pomoću rezolucije i razmere sa SEM snimaka preračunati u nanometre i prikazani na histogramima na koje je primenjena logaritamska normalna raspodela. Iz log normalne raspodele određeni su pik, mediana i standardna devijacija (tj. širina raspodele).

#### 4.3.3 Određivanje molekulske strukture polimernih nanokompozita infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FT-IC)

Infracrvena spektroskopija, IC, predstavlja ne-destruktivnu analitičku metodu za identifikaciju organskih materijala. Metoda se zasniva na činjenici da su atomi u

molekulu u stanju neprekidnog vibriranja. U zavisnosti od njegove složenosti i geometrije, svaki molekul je okarakterisan određenim brojem vidova vibracije (sa vibracionom frekvencijom koja zavisi od mase atoma i jačine veza između njih). Neke od molekulskih vibracija su karakteristične za molekul kao celinu, dok su druge odraz prisustva određenih funkcionalnih grupa u njima. Vibracione frekvencije se obično izražavaju kao talasni broj, čija je jedinica  $\text{cm}^{-1}$ . Izražena na ovaj način, frekvencija predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine,  $\lambda$ . Talasne dužine molekulskih vibracija nalaze se u infracrvenoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja. Molekuli koji apsorbuju u ovoj oblasti, a to je velika većina organskih molekula, mogu apsorbovanu energiju da pretvore u vibracionu energiju. Molekul može da apsorbuje samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa vibracionim frekvencijama unutar samog molekula. Poređenjem intenziteta ulaznog i izlaznog zraka dobija se infracrveni apsorpcioni spektar. Apsorpcija određene frekvencije zračenja dovodi do pobuđivanja odgovarajućih vibracija molekula, odnosno karakterističnih grupa u molekulu, što je pokazatelj strukture ispitivanog uzorka.

Makromolekulski sistem se definiše po sastavu, konfiguraciji, regularnosti, stereoregularnosti i kristalnosti. Infracrvena spektroskopija predstavlja važnu metodu za karakterizaciju hemijske i fizičke prirode polimera. Zbog visoke osetljivost na promene u dipolnim momentima datih vibracionih grupa, ova tehnika se intenzivno koristi za identifikaciju polarnih grupa.

FT-IC analiza uzoraka dobijenih nanokompozita izvedena je u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  pri rezoluciji od 4  $\text{cm}^{-1}$  na infra crvenom spektrometru Nicolet iS10, Thermo Scientific. Uzorci su snimani ATR tehnikom.

#### **4.3.4 Određivanje toplotnih svojstava polimernih nanokompozita diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC)**

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je metoda koja omogućava proučavanje svih fizičkih ili hemijskih transformacija materijala, koje su vezane sa toplotnim uticajima. Bazira se na merenju razlike sadržaja toplote u uzorku i reference u funkciji temperature i/ili vremena. Pomoću DSC metode određuju se fazni prelazi u materijalu i karakteristične veličine kao što su temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ), temperature topljenja ( $T_t$ ), temperature kristalizacije ( $T_k$ ), stepen kristalnosti i sl.

Toplotna svojstva poli(mlečne kiseline) i pripremljenih nanokompozita proučavana su primenom diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra Q20, TA Instruments u standardnim, hermetički zatvorenim aluminijumskim čunićima sa uzorcima mase 3-5 mg. Neizotemske krive su snimane od 20 do 180°C brzinom zagrevanja od 10°C/min. Pored toplotnih svojstava određen je i stepen kristalnosti (C) izračunat iz entalpije topljenja ( $\Delta H_m$ ) normalizovan standardnom entalpijom potpuno kristalnog PLA ( $\Delta H_0$ ) koji ima vrednost 93,1 J/g i to po sledećoj formuli:

$$C(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{93.1} \times 100 \quad (1)$$

#### 4.3.5 Određivanje kristalne strukture polimernih nanokompozita rasipanjem X zraka pod širokim uglom (WAXD)

Rasipanje X zraka pod širokim uglom predstavlja standardnu metodu za određivanje kristalnih struktura kod polimernih materijala. Pomoću ove tehnike analiziran je položaj pikova na difraktogramima kako bi se ustanovile periodičnosti u saglasnosti sa Bragovim zakonom,  $d = \lambda / 2 \sin \theta$ , ( $\lambda \text{CuK}\alpha = 0,154 \text{ nm}$ ) gde je  $2\theta$  ugao rasejanja. Širokougona difrakcija X zracima izvedena je na uređaju PHILIPS XPW difraktometru sa Cu K $\alpha$  radijacijom (1,542 Å) sa niklovanim filterom. Snimanje je izvršeno pri brzini od 0,02°C/min, sa uglom snimanja od 5-45°. Procenat kristalnosti određen je kao razlika površina ispod kristalnog pika i ukupne površine snimka pomnožena sa 100.

#### 4.3.6 Određivanje toplotne stabilnosti polimernih nanokompozita termogravimetrijskom analizom (TGA)

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda ispitivanja toplotne stabilnosti materijala kao i uticaja dodatka punila na promenu toplotne stabilnosti polimera. Meri se masa ili promena mase uzorka u zavisnosti od vremena ili temperature u toku njegovog grejanja ili hlađenja željenom brzinom. Termogravimetrijska analiza uzoraka izvedena je na uređaju LECO 7010 u temperaturnom režimu od 25°C do 600°C u struji vazduha pri brzini zagrevanja od 10°C/min do konstantne mase u tri ponavljanja.

Za izračunavanje kinetičkih parametara razgradnje, merenja su izvršena od 25°C do 600°C pri brzinama zagrevanja od 3, 5, 10 i 20°C/min u atmosferi vazduha. Na osnovu neizotermnih DTG krivih izračunate su energije aktivacije pomoću modela izokonverzije (Ozawa-Flynn-Wall (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) i Friedman (FR)) koji se zasnivaju na pretpostavci da brzina reakcije za dati stepen konverzije zavisi samo od temperature.

Najčešće korišćena jednačina za opis brzine reakcije razgradnje pri neizotermnim uslovima je:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (2)$$

gde je  $\beta$  brzina reakcije ( $\beta = dT/dt$  (K/s)),  $\alpha$  je stepen reagovanja,  $k_0$  je predeksponencijalni faktor,  $E_a$  je energija aktivacije (J/mol),  $R$  je univerzalna gasna konstanta (8,314 J/molK),  $t$  je vreme reakcije (s) i  $T$  je temperatura reakcije (K), dok funkcija  $f(\alpha)$  zavisi od odabranog kinetičkog modela.

Ozawa-Flynn-Wall (Ozawa, 1970) model izokonverzije je opisan sledećom jednačinom (3):

$$\log \beta = \log \left[ \frac{k_0 \cdot Ea}{R \cdot g(\alpha)} \right] - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (3)$$

gde je  $g(\alpha)$  je funkcija stepena reagovanja:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4)$$

Kissinger-Akahira-Sunose (Kissinger, 1957; Akahira i Sunose, 1971) model na osnovu Coats-Redfern aproksimacije (Coats i Redfern, 1964) je opisan jednačinom (5):

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{R \cdot A}{Ea \cdot g(\alpha)} \right) - \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

Kao diferencijalni model izokonverzije odabran je Friedman-ov (Friedman, 1964) model koji je opisan jednačinom (6):

$$\ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

Na osnovu svih navedenih modela izračunata je energija aktivacije pri različitim stepenima konverzije, i prikazana je srednja vrednost energija aktivacije, kao i životni vek filma PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub>.

#### 4.3.7 Određivanje mehaničkih svojstava polimernih nanokompozita dinamičko mehaničko termičkom analizom (DMTA)

Dinamičko mehanička ispitivanja predstavljaju mehaničke testove kod kojih se mehaničko polje naizmenično menja sa vremenom i prati odziv sistema. Najčešće se menja deformacija (pri istezanju, smicanju ili sabijanju), a meri se rezultujući odziv (napon) i fazno pomeranje između ovih veličina. Ove veličine ukazuju na strukturu polimera, relaksacione prelaze, veličinu dinamičkog modula (na različitim temperaturama), ukazujući na područje primene. Takođe, se ovom metodom može utvrditi uticaj različitih dodataka na mehanička svojstva kompozitnih materijala. Rezultati se izražavaju u tri osnovna parametra: (a) Modul akumulacije predstavlja meru akumulirane energije u uzorku prilikom naprezanja koji se povratno oslobađa prilikom smanjenja deformacije, (b) Modul gubitaka koji predstavlja meru energije izgubljene po jednom ciklusu deformacije (viskozna komponenta), i (c) tangens ugla gubitaka koji predstavlja meru gubitaka energije u obliku viskoznog trenja (odnos viskozne i elastične komponente).

Dinamičko mehaničko termička analiza urađena je na uređaju Pyris Dymond DMA. Pripremljeni su uzorci pravougaonog oblika i dimenzija 10x50 mm, debljine 0,125 mm (maksimalna debljina uzorka može biti 3 mm). Merenje je izvedeno u tenzionom modu u intervalu temperatura od -80°C do 120°C, brzinom zagrevanja od 3°C/min i sa frekvencom od 1Hz.

#### 4.3.8 Određivanje dielektričnih svojstava polimernih nanokompozita dielektrično termičkom analizom (DETA)

Dielektrična termička analiza (DETA) predstavlja tehniku određivanja odziva sistema (uzoraka) pod dejstvom oscilatornog električnog polja. Dipoli u materijalu, koji se postavlja u električno polje, teže da se orijentišu u pravcu njegovog delovanja pri čemu se joni kreću ka suprotno naelektrisanim elektrodama. Analiza je komparativna sa DMTA analizom, samo što se umesto mehaničke deformacije uzorci postavljaju pod dejstvo električnog polja, i prati se odziv na zadatu deformaciju u zavisnosti od temperature. Dielektrična svojstva polimernih nanokompozita određeni su na uređaju Polymer Laboratories Dielectric Analyzer (PL-DETA) opremljenim paralelnima kapacitivnim pločama (slika 18). Merenja su izvedena od sobne temperature do 180°C, brzinom zagrevanja od 3°C/min. Dielektrična konstanta  $\epsilon'$  i dielektrični gubici  $\epsilon''$  kao i tangens gubitaka  $\tan\delta$  mereni su pri frekvenci od 1Hz i 200mV. Vrednosti  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  za uzorke poznate debljine (L, cm) u predelu delovanja elektrode ( $A=7,07 \text{ cm}^2$ ) izračunate su po sledećim formulama:

$$\epsilon' = (11.3 \times L \times C_p) / A \quad (7)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta \quad (8)$$

Uzorci dijametra 3 cm su prethodno očišćeni u etanolu, a zatim osušeni u vakuum sušnici na 30°C. Sva merenja su ponovljena dva puta, a za značajnija odstupanja izvršeno je jedno dodatno merenje.



Slika 18. Uređaj za određivanje dielektričnih termičkih svojstava polimera



### 4.3.9 Određivanje debljine filmova polimernih nanokompozita

Debljina filmova merena je na mikrometru (Digico 1, Tesa technology, Renes, Switzerland) sa tačnošću od 0,0001 mm na osam mesta svakog uzorka iz čega je preračunata srednja vrednost debljine filma.

### 4.3.10 Određivanje mehaničkih svojstava polimernih nanokompozita

Određivanje prekidne čvrstoće (TS) i prekidnog izduženja (EB) za uzorke pripremljene u rastvoru izvršena su na dinamometru Toyoseiki A-L-118 u skladu sa ASTM D638 standardom. Uzorci filmova su sečeni u standardne epruvete, u pet ponavljanja.

Analiza mehaničkih svojstava (TS) i (EB) uzoraka pripremljenih u rastopu (na ekstruderu) mereni su na uređaju INSTRON No 4505 sa odgovarajućim softverom za obradu podataka. Softver, koji je povezan sa uređajem, obrađuje merene podatke sa ciljem da se sila koja uzrokuje deformaciju prikaže u funkciji procenta izduženja kao rezultat istezanja. Kao rezultat merenja uz relevantne podatke (dužina uzorka pri nultom izduženju  $L_0 \sim 2,6\text{cm}$ , debljina uzorka-merena mikrometrom, i njegova širina) dobijaju se sledeće veličine: prekidna čvrstoća (TS) i prekidno izduženje (EB). Test je izveden na sobnoj temperature brzinom istezanja od 5 min/mm, za sve uzorke nanokompozita kao i za film PLA u deset ponavljanja. Uzorci su sečeni u pravcu izvlačenja filmova (MD) na ekstruderu kao i u suprotnom pravcu (TD).

Prekidno izduženje izračunato je po sledećoj formuli:

$$EB (\%) = (\text{col A (EB)} * 25,45/L_0) * 100 \quad (9)$$

Prekidna čvrstoća je računata po sledećoj formuli:

$$TS (\text{MPa}) = (\text{col B (TS)} * 4,4487/4 * \text{debljina filma}) \quad (10)$$

Na osnovu izračunatih vrednosti TS i EB prikazane su krive zavisnosti napon-deformacija.

### 4.3.11 Određivanje propustljivosti gasova polimernih nanokompozita

Određivanje propustljivosti gasova ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) izvedeno je prema procedure Lyssy. Ova procedura predstavlja izostatičku gas-hromatografsku metodu (DIN 53380), upotrebom Lyssy GPM-200 aparata sa gasnim hromatografom proizvođača Gasakuro Kogyo GC-320 i integratorom HP 3396A. Ispitivanja su vršena na  $23^\circ\text{C}$  pri razlici pritisaka od 1 bara. Uzorci nanokompozita su fiksirani na nosač i postavljeni u komoru za ispitivanje. Propustljivost gasova određena je pri izostatskim uslovima, u komori, podeljenoj na dva dela uzorkom filma. U komori je sa jedne strane filma čist helijum, a sa druge smeša gasova ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) u odnosu (1:1:1). Pritisak je sa obe strane filma isti i iznosi 0,2 bara. Tokom analize

dolazi do postepenog zasićenja helijuma smešom gasova, u zavisnosti od propustljivosti filma. Koncentracija gasova u komori sa helijumom detektovana je i određena gasnim hromatografom i integratorom. Površina pika na određenom retencionom vremenu, na dobijenom hromatogramu, predstavlja količinu propuštenog gasa iz smeše. Propustljivost vazduha se preračunava na osnovu sadržaja pojedinih gasova u vazduhu. Merenja su urađena u tri ponavljanja.

#### 4.3.12 Određivanje boje uzoraka filmova polimernih nanokompozita

CIE  $L^*a^*b^*$  i CIE Yxy koordinate boje određene su korišćenjem Konica Minolta Chroma Meter CR-400 (Minolta Co., Ltd., Osaka, Japan) u D-65 osvetljenju, standardnim uglom zaklona od  $2^\circ$  i sa 8 mm otvorom na mernoj glavi. Instrument je pre merenja zagrejan prema proizvođačkim instrukcijama i kalibrisan korišćenjem standardne procedure. CIE  $L^*$  – vrednost ukazuje na svetloću (crno bela osočina), CIE  $a^*$  – vrednost ukazuje na udeo crvene boje (crveno zeleni spektar) i CIE  $b^*$  – vrednost ukazuje na udeo žute boje (žuto plavi spektar).

Uzorci filma su postavljeni na belu standardnu ploču, obzirom na prozirnost uzoraka filma, i izmerena je boja filmova (L-svetloća, a-udeo crvene boje i b-udeo žute boja) na četiri mesta.

Na osnovu vrednosti  $L^*, a^*$  i  $b^*$  izračunata je razlika u boji ( $\Delta E_{ab}^*$ ) između uzoraka (kontrola je film PLA, a uzorci filmovi sa različitim udelima silicijum(IV) oksida) po sledećoj formuli:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (11)$$

Vrednosti  $\Delta E_{ab}^*$  u rasponu od 0-0,5 ukazuju da nema razlike u boji, za vrednosti od 0,5-1,5 veoma malo primetne razlike, 1,5-3 tek vidljive, 3-6 očiglednije razlike, 6-12 izuzetno vidljive razlike (Young i sar., 1985)

#### 4.3.13 Određivanje površinskog napona polimernih nanokompozita i mogućnosti njihove štampe

Za određivanje površinskih svojstava izvršeno je merenje kontaktnog ugla na uređaju DS A25 KRÜSS. Za flekso tehniku štampe korišćene su visokopigmentirane štamparske boje na osnovu nitroceluloze i poliuretana. Boje korišćene za štampu su na baz organskih rastvarača i uobičajeno se koriste za štampanje polipropilenski i poletilenskih folija. Korišćena boja poseduje dobra štamparska svojstva, dobro oslobađanje rastvarača, otpornost na svetlost, termostabilnosti oko  $170^\circ\text{C}$  i viskoziteta 30-40s Ford 4 (mereno na  $20^\circ\text{C}$ ). Uzorci su štampani na laboratorijskim uređaju za probne otiske Flexi Proof 100 pod kontrolisanim i jasno definisanim uslovima.

#### 4.4 Ispitivanje kvaliteta i održivosti svežeg mesa u pripremljenim filmovima polimernih nanokompozita

Nakon završenog procesa proizvodnje mesa, odnosno 24 h *post-mortem*, ohlađeni *M. longissimus thoracis et lumborum* su isečeni na odreske, upravno na dužu osu mišića, debljine 2.5 cm. Ukupno je pripremljeno 132 uzorka (66 uzoraka za ispitivanje senzorskog i tehnološkog kvaliteta mesa i 66 uzoraka za ispitivanje mikrobiološkog kvaliteta mesa). Ispitivanje mikrobiološkog kvaliteta mesa (3 uzorka) i senzorskog i tehnološkog kvaliteta mesa (9 uzoraka) obavljeno je neposredno nakon narezivanja, odnosno nakon 60 minuta "cvetanja" (Honikel, 1998), dok su preostali uzorci (120 uzoraka) vakuum upakovani, tako da je po 24 uzorka mesa upakovano u 5 različitih vrsta ambalažnih materijala (K, PLA, PLA-02, PLA-1, PLA-3). Nakon završenog perioda skladištenja (4, 7, 9 i 11 dana) uzorci mesa (odresci) su odvojeni od ambalažnog materijala, nakon čega je ispitan mikrobiološki kvalitet (po 3 uzorka mesa svakog dana skladištenja) i senzorski i tehnološki kvalitet mesa (po 3 uzorka mesa svakog dana skladištenja), takođe, nakon 60 minuta "cvetanja" (Honikel, 1998). Narezivanje i pakovanje mesa obavljeno je u pogonu za proizvodnju i preradu mesa „Štrand“. Do ispitivanja, upakovani uzorci mesa su skladišteni na 4°C.

Uzorci svežeg mesa upakovani su na vakuum pakerici KOMET SD 320 (slika 19). Ovaj uređaj predstavlja mobilnu pakericu sa duplim sistemom komora za efikasniju upotrebu. Pogodna je za pakovanje namirnica svih veličina. Veoma je brza i efikasna u eksploataciji.

Tehničke karakteristike uređaja su: veličina komore (w x l x h/mm): 585 x 725 x 225; Dužina vara (mm): 2 x 455 (4 x 455); Odstojanje x (y)/mm: 640 (585); Vakuum pumpa (cbm/h): 63 (100, 160); Priključak za struju (v/ph/Hz): 400/3/50; Snaga (kW): od 2,5 (3,2/5); Maksimalna veličina kese (mm): 450 x 700; Spoljašnje dimenzije (mm): 1300 X 960 x 1200; Težina (kg): 390 (410)

Obzirom da su uzorci nanokompozita pripremljeni u obliku filma, pre pakovanja u vakuumu napravljene su kesice dimenzija 10 x 20cm i zavarene na vakuum pakerici na dva mesta (bočne strane), nakon čega su uzorci mesa upakovani u vakuumu.



Slika 19. Vakuum pakerica KOMET SD 320

#### 4.4.1 Ispitivanje kvaliteta mesa

##### 4.4.1.1 Tehnološki kvalitet - Određivanje vrednosti pH

Vrednost pH je određena upotrebom portabl pH metra (Consort C931, Turnhout, Belgium) opremljenog sa ubodnom ojačanom staklenom kombinovanom elektrodom (Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland) za direktno određivanje vrednosti pH u mesu. Pre i tokom očitavanja pH metar je kalibrisan standardnim fosfatnim puferima (pH pufera za kalibraciju je bio 7.02 i 4.00 na 20°C) i podešen na izmerenu temperaturu *M. longissimus thoracis et lumborum*. Vrednost pH uzoraka mesa je određena neposredno pre pakovanja i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja u različitim vrstama pakovanja. Kao rezultat je uzeta aritmetička sredina dve vrednosti pH izmerenih u istoj tački (SRPS ISO 2917, 2004, referentna metoda).

##### 4.4.1.2 Tehnološki kvalitet - Instrumentalno određivanje boje

CIE  $L^*a^*b^*$  koordinate boje (CIE, 1976) određene su korišćenjem Konica Minolta Chroma Meter CR-400 (Minolta Co. Ltd. Osaka, Japan) u D-65 osvetljenju, standardnim uglom zaklona od 2° i sa 8 mm otvorom na mernoj glavi. Instrument je pre merenja zagrejan prema proizvođačkim instrukcijama i kalibrisan korišćenjem standardne procedure.  $L^*$  – vrednost ukazuje na svetloću (crno bela osovina),  $a^*$  – vrednost ukazuje na udeo crvene boje (crveno zeleni spektar) i  $b^*$  – vrednost ukazuje na udeo žute boje (žuto plavi spektar).

Boja površine uzoraka mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*, debljine 2.5 cm) izmerena je neposredno pre pakovanja i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja u različitim vrstama pakovanja, nakon odvajanja od ambalaže i nakon 60 minuta "cvetanja" (ocrvenjavanja). Takođe, na istim uzorcima mesa, boja je određena i na površini svežih poprečnih preseka uzoraka mesa (*M. longissimus thoracis et*

*lumborum*, debljine 1.75 cm), takođe, nakon 60 minuta "cvetanja" (ocrvenjavanja) (Honikel, 1999).

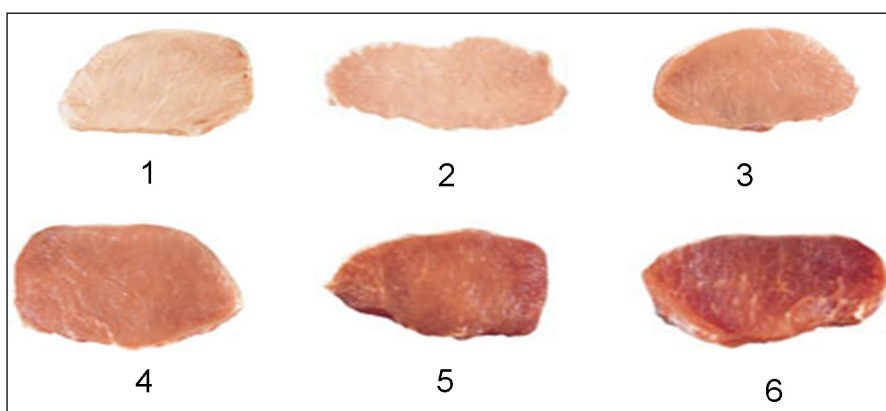
#### 4.4.1.3 Tehnološki kvalitet - Određivanje sposobnosti vezivanja vode

Određivanje sposobnosti vezivanja vode (istisnutog soka) bazirano je na merenju oslobođene vode (soka) pod dejstvom pritiska na mišićno tkivo (Grau i Hamm, 1953; Van Oeckel i sar., 1999). Kocka od  $300 \pm 5$  mg mesa, iz unutrašnjosti *M. longissimus thoracis et lumborum*, je stavljena na filter papir (Schleicher & Schuell 2040 B, Dassel, Germany) između dve pleksiglas ploče (14 x 8 x 0,5 cm), a zatim su ploče istovremeno čvrsto stegnute u trajanju od 5 minuta. Sposobnost vezivanja vode mesa je određena neposredno pre pakovanja i nakon 11 dana skladištenja u različitim vrstama pakovanja. Analiza je urađena u dve paralele u svakom uzorku. Odnos između površina, određenih mehaničkim polarnim planimetrom (REISS Precision 3005, Bad Liebenwerda, Germany), ispod filma mesa (M) i ukupne površine T-površina ispod filma mesa i površina filter papira ovlažena sokom van filma mesa) uzeta je kao mera istisnutog soka (M/T).

#### 4.4.1.4 Senzorski kvalitet - Određivanje boje mesa

Senzorsku analizu obavila je grupa od 8 ocenjivača na uzorcima svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) neposredno pre pakovanja i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja u različitim vrstama pakovanja. Senzorska analiza obavljena je na istim uzorcima na kojima je instrumentalno određena boja površine svežih poprečnih preseka uzoraka mesa.

Boja *M. longissimus thoracis et lumborum* je senzorski ocenjena korišćenjem bod sistema analitičkih deskriptivnih testova na skali od 1 do 6 (1 – bledo-ružičasto-siva do bela; 2 – sivo ružičasta; 3 – crveno ružičasta; 4 – tamno crveno ružičasta; 5 – purpurno crvena; 6 – tamno purpurno crvena; NPPC, 2000), uz korišćenje standarda u boji (Slika 20).



Slika 20. Standard sa slikama u boji za senzorsku ocenu boje svinjskog mesa

#### 4.4.1.5 Određivanje mikrobiološkog kvaliteta mesa

Mikrobiološka ispravnost uzoraka svežeg mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) ispitana je neposredno pre pakovanja i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja u različitim vrstama pakovanja, sledećim metodama:

1. Horizontalna metoda za određivanje broja *Enterobacteriaceae*-deo 2: Metoda brojanja kolonija (SRPS ISO21528-2:2009),
2. Horizontalna metoda za određivanje broja mikroorganizama-tehnika brojanja kolonija na 30°C (SRPS EN ISO 4833:2008),
3. Horizontalna metoda za određivanje  $\beta$ -glukuronidaza pozitivne *Escherichia coli* –deo 2: Tehnika brojanja kolonija na 44°C pomoću 5-bromo-4-hloro-3-indolin  $\beta$ -D glukuronida (SRPS ISO 16649-2:2008),
4. Horizontalni metod za određivanje broja mezofilnih bakterija mlečne kiseline-Tehnika brojanja kolonija na 30°C (BS ISO 15214:1998).

#### 4.5 Određivanje antimikrobnog potencijala polimernih nanokompozita

Antimikrobna aktivnost filmova nanokompozita (PLA sa različitim udelima nanočestica SiO<sub>2</sub> od 0,2-3 mas.%) određena je po standardnoj test metodi za određivanje antimikrobne aktivnosti imobilisanog antimikrobnog agensa pod dinamičkim kontaktnim uslovima (ASTM E 2149-01).

Testirani uzorci filmova nanokompozita površine 58 cm<sup>2</sup> su bili isečeni na manje delove i sterilno preneseni u 50 ml 3 mM fosfatnog pufera (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; pH 6.8), veštački kontaminiranog testiranim mikroorganizmima. Nakon 1h agitacije na 20°C, površinska antimikrobna aktivnost uzoraka filmova nanokompozita je određena uporednom analizom broja testiranih mikroorganizama utvrđenih pre i nakon kontakta. Kao kontrola je korišten film PLA, a kao slepa proba bakterijski inokulum bez dodatih uzoraka filmova.

Za ispitivanje antimikrobne aktivnosti korištene su Gram negativne komercijalne kulture *Salmonella Enteritidis* ATCC 13076, *Escherichia coli* ATCC 8739 i *Escherichia coli* ATCC 10536, prethodno inkubirane 24 h na 37 °C na hranljivom agaru (Himedia, India).

Gustina radne suspenzije testiranih mikroorganizama je podešena pomoću denziometra (*DEN-1*, Biosan, Letonija) tako da odgovara vrednosti 0,5 *McFarland* standarda. Od osnovne suspenzije test mikroorganizama pripremljena je serija decimalnih razblaženja u sterilnom 3 mM fosfatnom puferu (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; pH 6.8) do finalnih nivoa kontaminacije od 1,5-3×10<sup>5</sup> cfu/ml i 1,5-3×10<sup>4</sup> cfu/ml.

Za određivanje broja ispitivanih sojeva *E. coli* korišten je tripton žučni H-glukuronid (TBX) agar (Himedia, Indija), a za *S. Enteritidis* siloza lizin dezoksiholat (XLD) agar (Himedia, Indija). Inokulisane podloge su inkubirane 24 h na 37 °C.

Antimikrobna aktivnost filmova nankompozita je izražena u vidu stepena redukcije (%) broja test mikroorganizama zabeleženog na kraju oglada, u odnosu na inicijalnu vrednost tog broja.

#### **4.6 Statistička obrada podataka**

Pojedini podaci i dobijeni rezultati su analizirani primenom programa STATISTICA 10.0 StatSoft, Inc. (2011). STATISTICA (eng. "data analysis software system"), version 10 ([www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)). Podaci su između sebe upoređeni analizom varijanse, a pojedinačne aritmetičke sredine Dankanovim višestrukim testom.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1 Određivanje molekularnih masa nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida gel propusnom hromatografijom (GPC)

Gel propusnom hromatografijom određene su molekulske mase i index polidisperznosti granulata poli(mlečne kiseline) PLA-G, masterbača pripremljenog na dvopužnom ekstruderu sa 10% SiO<sub>2</sub> (PLA-10), kao i filmova PLA i PLA nanokompozita dobijenih iz rastopa. Vrednosti srednjih molekularnih masa kao i indeksi polidisperznosti za sve navedene uzorke prikazani su u tabeli 5.

Tabela 5. Vrednosti srednjih brojnih (*M<sub>n</sub>*) i masenih (*M<sub>w</sub>*) molekularnih masa i stepen polidisperznosti (*Q*) čistog PLA i polimernih nanokompozita

	PLA-G	PLA	PLA-02	PLA-1	PLA-3	PLA-10
<i>M<sub>n</sub></i>	98530	95669	95753	96689	94822	91879
<i>M<sub>w</sub></i>	171427	163391	161346	161271	159896	153408
<i>Q</i>	1,74	1,71	1,69	1,67	1,69	1,67

Na osnovu vrednosti molekularnih masa, uočeno je da nema promena u molekularnim masama nanokompozita nakon procesa ekstrudiranja u odnosu na čist PLA.

Na osnovu vrednosti molekularnih masa, ukoliko su poznate veličine nanočestica, moguće je pretpostaviti prirodu interakcije između polimera (polimernih lanaca makromolekula) i nanočestica u nanokompozitu izračunavanjem poluprečnika žiracije.

Poluprečnik žiracije (*R<sub>g</sub>*) je određen po sledećoj formuli:

$$R_g(nm) = 0,87[M(kg \times mol^{-1})] \quad (12)$$

gde je *M* srednja brojna molekularna masa.

Pretpostavka je da nanočestice utiču na prepletanje lanaca makromolekula (samim tim i njihova svojstva) ukoliko je vrednost poluprečnika žiracije (*R<sub>g</sub>*) veći od



prečnika nanočestice ( $d_p$ ). U tabeli 6 prikazane su vrednosti poluprečnika žiracije u zavisnosti od udela punila za primarnu veličinu nanočestica  $\text{SiO}_2$  od 7nm.

Tabela 6. Vrednosti poluprečnika žiracije ( $R_{g_n}$ ) u zavisnosti od udela punila

	PLA-G	PLA	PLA-02	PLA-1	PLA-3	PLA-10
$R_{g_n}$	8,6	8,5	8,5	8,6	8,5	8,3

Vrednost poluprečnika žiracije određen je kao srednja vrednost prečnika žiracije izračunatih iz srednjih brojnih molekulskih masa, i iznosi 8,5.

Pored toga veoma je važno da polurastojanje između čestica bude manje od poluprečnika žiracije polimernih lanaca. Polurastojanje  $h$  se uzračunava po sledećoj formuli:

$$\frac{h}{d_p/2} = (y_m/y_p)^{1/3} - 1 \quad (13)$$

Gde je  $h$  polurastojanje između čestica,  $y_m$  maksimalni zapreminski udeo nasumično pakovanih sfernih čestica ( $\sim 0,638$ ),  $y_p$  zapreminski udeo čestica, a  $d_p$  predstavlja prečnik čestice.

U tabeli 7 su prikazani maseni i zapreminski udeli kao i izračunate vrednosti polurastojanja ( $h$ ) između čestica.

Tabela 7. Vrednosti polurastojanja ( $h$ ) u zavisnosti od masenog i zapreminskog udela nanočestica

Maseni udeo nanočestica %	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	10,00
Zapreminski udeo nanočestica %	0,05	0,10	0,25	0,50	1,01	1,52	2,04	2,56	5,26
$h$	34,5	26,6	18,7	14,1	10,4	8,7	<b>7,5</b>	<b>6,7</b>	<b>4,5</b>

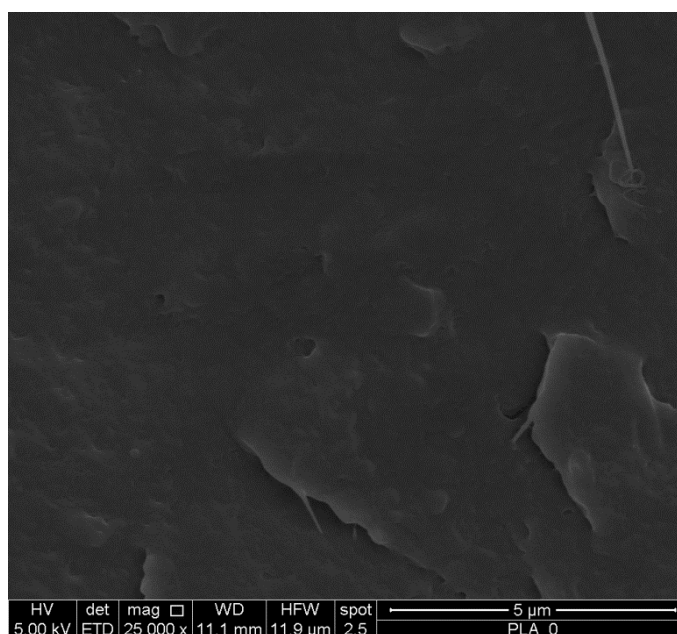
Uočeno je da su vrednosti polurastojanja  $h$  za udele punila ispod 4% veće od srednje vrednosti poluprečnika žiracije (ukupna srednja vrednost je 8,5). Iznad udela nanočestica od 4% vrednosti polurastojanja su manje od srednje vrednosti poluprečnika žiracije. Očekuje se da ukoliko su dispergovane čestice  $\text{SiO}_2$  u polimernoj matrici na nivou primarnih veličina (u ovom slučaju 7nm) može se očekivati uticaj nanočestica na prepletanje lanaca makromolekula i njegovu viskoznost.

Manji udeli čestica (mali broj čestica u polimernoj matrici) ne smetaju žiraciji polimera i preplitanju lanaca i zbog toga se može očekivati njihov specifičan uticaj na svojstva polimerne matrice. Ovaj uticaj se najpre ogleda u snižavanju viskoznosti (mali udeo veoma malih sfernih nanočestica deluju kao kuglični ležajevi na prepletanje lanaca polimera snižavajući mu viskoznost), a svakako imaju uticaj i na druga svojstva polimera. Ukoliko se udeo čestica povećava, ili su usled stvaranja aglomerata velike u prečniku, pretpostavlja se da se nanočestice ponašaju samo kao punilo (Bera, 2012).

## 5.2 Karakterizacija filmova nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera

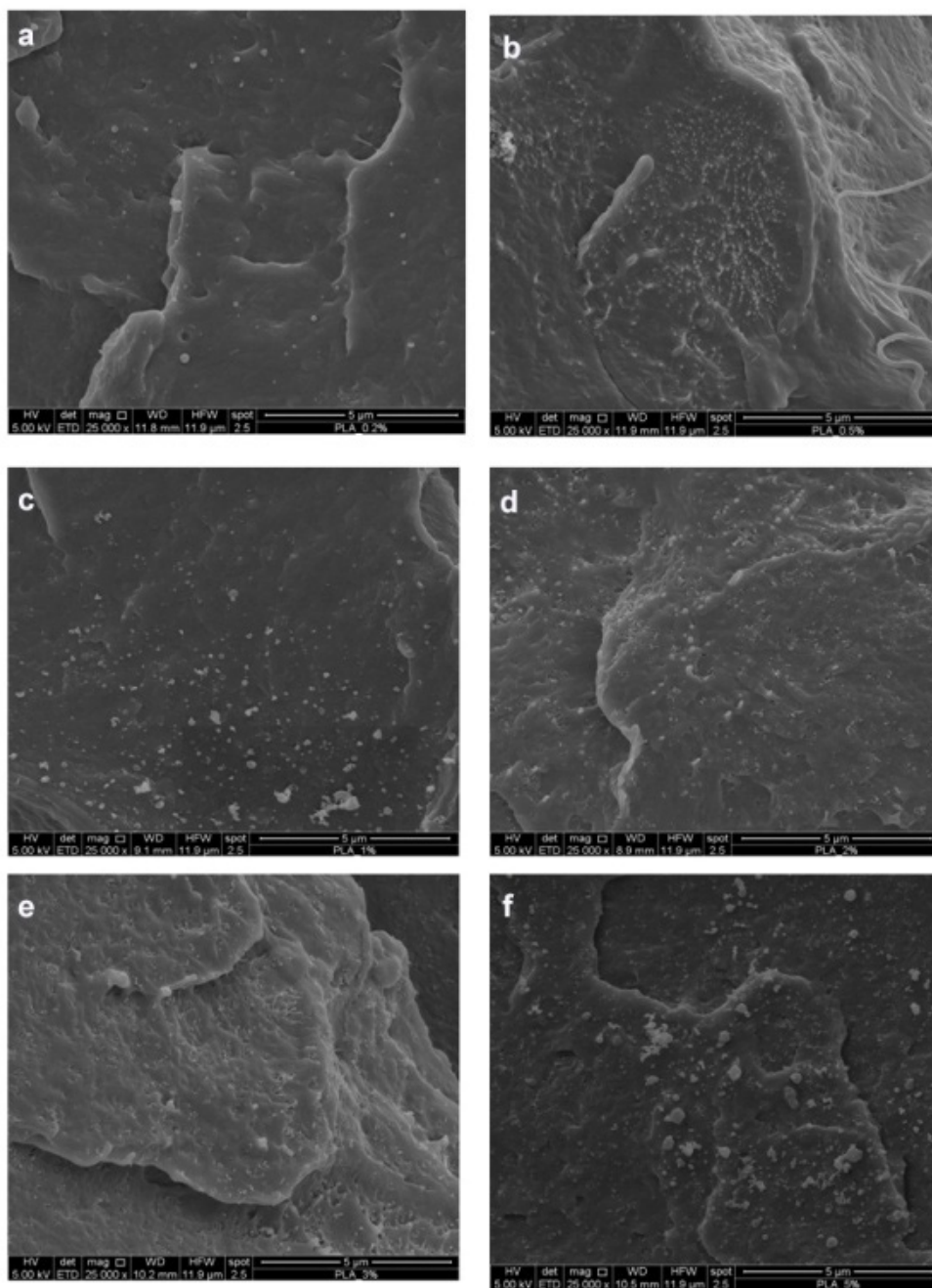
### 5.2.1 Morfološka svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida pripremljenih u rastvoru

Na slici 21. prikazan je snimak sa skenirajućeg elektronskog mikroskopa sa uvećanjem od 25000x za film PLA.



Slika 21. SEM snimak površine filma čistog PLA dobijenog iz rastvora

Na slici 21 prikazana je površina filma PLA koja je glatka i bezlična. Na slikama 22.(a-f) prikazani su snimci nanokompozita sa udelom nanočestica od 0,2 mas.%, 0,5 mas.%, 1 mas.%, 2 mas.%, 3 mas.% i 5 mas.%, redom.



Slika 22. SEM snimci površina PLA nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> a) 0,2 mas.% b) 0,5 mas.% c) 1 mas.% d) 2 mas.% e) 3 mas.% i f) 5 mas.%

Nanočestice SiO<sub>2</sub> vidljive su na svim snimcima kao bela sferna polja. Na slici 22.a) prikazan je SEM snimak nanokompozita PLA-02. Uočava se da su čestice ravnomereno raspoređene unutar polimerne matrice, i iako su vidljiva polja agregacije sfernih nanočestica, njihova veličina uglavnom ne prelazi 100nm. Zanimljivo je istaći da iako je udeo nanočestica veoma mali (0,2 mas.%) one zauzimaju veliku zapreminu unutar polimerne matrice.

Na slici 22.b) prikazan je SEM snimak nanokompozita PLA-05. Uočava se izuzetno dobra disperzija i distribucija nanočestica unutar polimerne matrice, sa skoro potpunim odsustvom aglomerata.

Već kod uzorka PLA-1 (slika 22 c) vidljiva su veća sferna bela polja koja ukazuju na veće prisustvo aglomeracije.

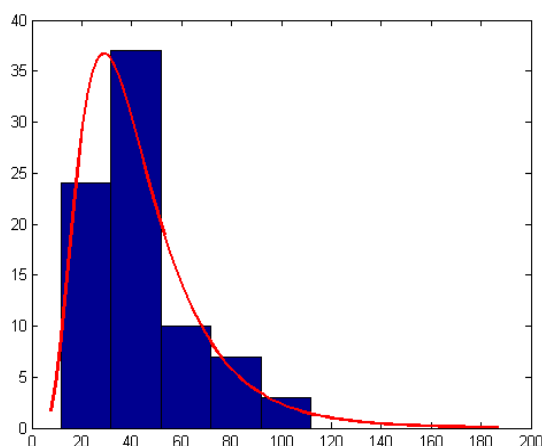
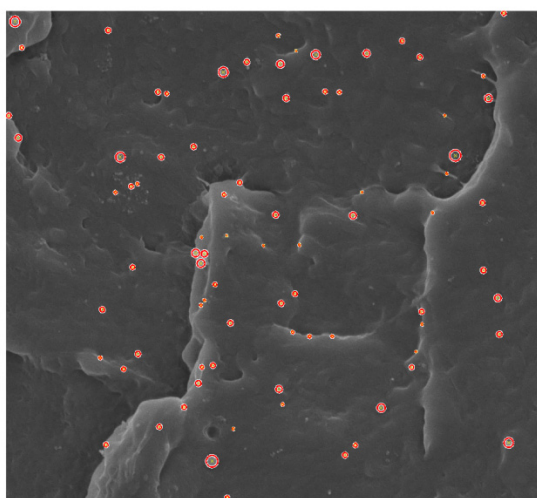
Na slici 22.d) prikazan je SEM snimak uzoraka nanokompozita PLA-2. Iako su vidljiva sve veća polja agregacije unutar polimerne matrice i distribucija i disperzija nanočestica je i dalje veoma dobra.

Slično ponašanje je uočljivo i za uzorak PLA-3 (slika 22.e). Na slici 20.f) prikazan je snimak uzorka PLA-5. Na snimku se uočavaju sve veća sferna bela polja koja ukazuju na formiranje većih aglomerata unutar polimerne matrice.

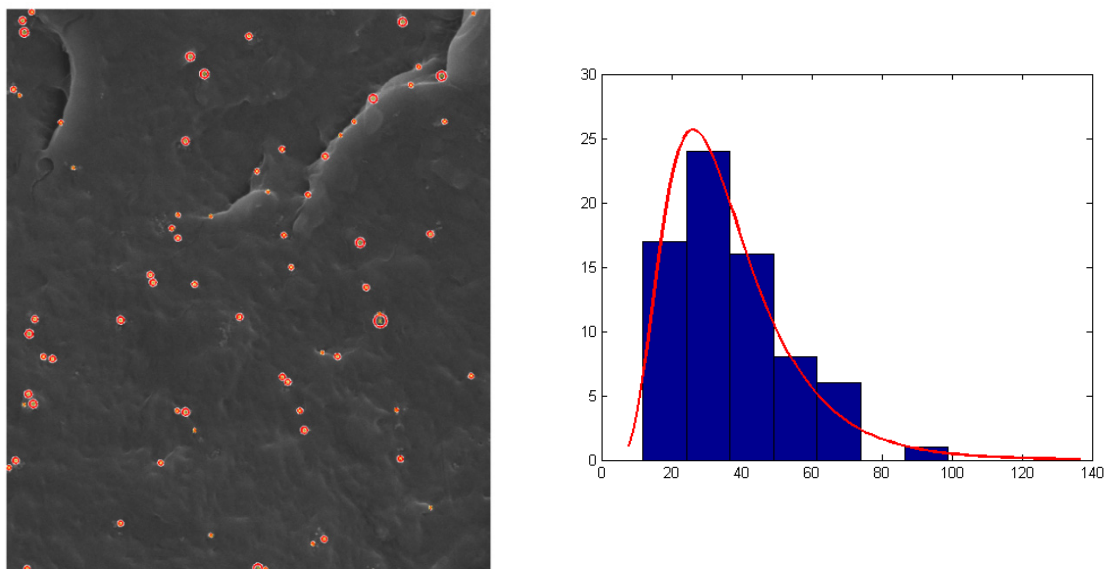
Kod ovih uzoraka distribucija čestica nije više toliko ravnomerna, i posebno se uočavaju veliki aglomerati veličina preko 750nm. Iako i dalje postoji veliki broj čestica na nivou ispod 100nm, udeo  $\text{SiO}_2$  je ipak izuzetno visok, i rezultuje u stvaranju aglomerata, lošu disperziju i distribuciju unutar polimerne matrice PLA.

Stvaranje aglomerata se progresivno uvećava sa povećanjem udela nanočestica, ali tek kod uzoraka sa udelima nanočestica  $\text{SiO}_2$  od 2, 3 i 5 mas.% dolazi do stvaranja aglomerata u dijametru koji prelazi definisane nanodimenzije (od 100 nm) zbog visoke koncentracije punila, i intenzivnije interakcije između samih čestica, što je u saglasnosti sa prethodnim istraživanjima (Wen i sar., 2009; Wen i sar., 2011; Dorigato i sar., 2012).

Na slikama 23.a) do 23.f) prikazani su SEM snimci na osnovu kojih je određena brojna raspodela nanočestica  $\text{SiO}_2$  u PLA polimernoj matrici i nacrtani histogrami raspodele.



Slika 23.a) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 0,2 mas.%  $\text{SiO}_2$



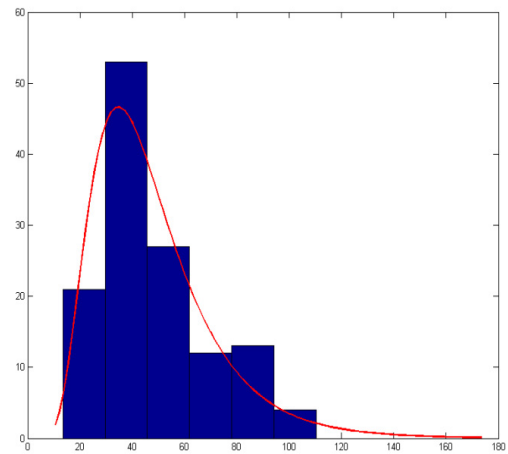
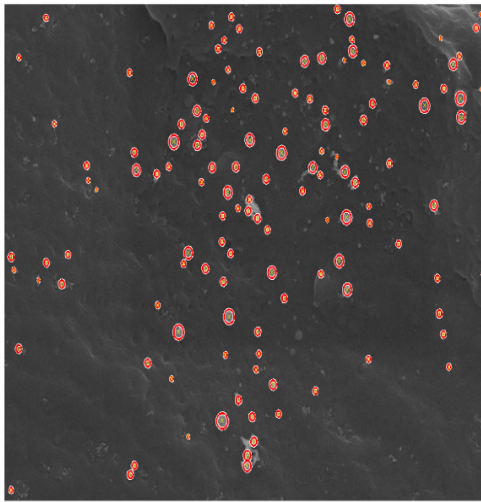
Slika 23.b) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 0,5 mas.%  $\text{SiO}_2$

Vrednosti prosečne veličine nanočestica, mediane i standardne devijacije (sd) prikazane su u tabeli 8.

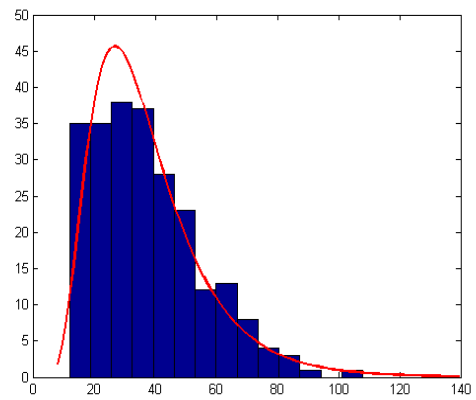
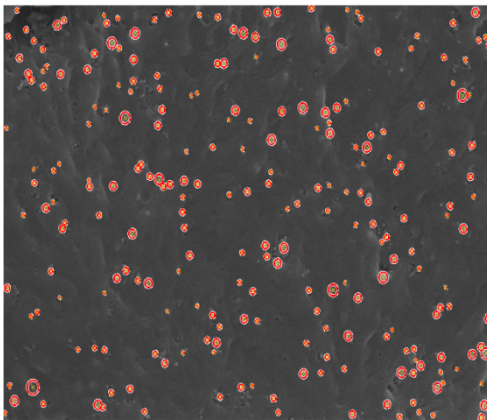
Tabela 8. Vrednosti prosečne veličine nanočestica, mediane i standardne devijacije

uzorak	Veličina nanočestice (nm)	mediana	sd
<b>PLA-02</b>	22,90	30,04	19,20
<b>PLA-05</b>	26,14	32,78	18,49
<b>PLA-1</b>	34,69	43,05	23,54
<b>PLA-2</b>	26,87	33,64	18,89
<b>PLA-3</b>	24,70	32,30	20,47
<b>PLA-5</b>	24,96	31,72	18,62

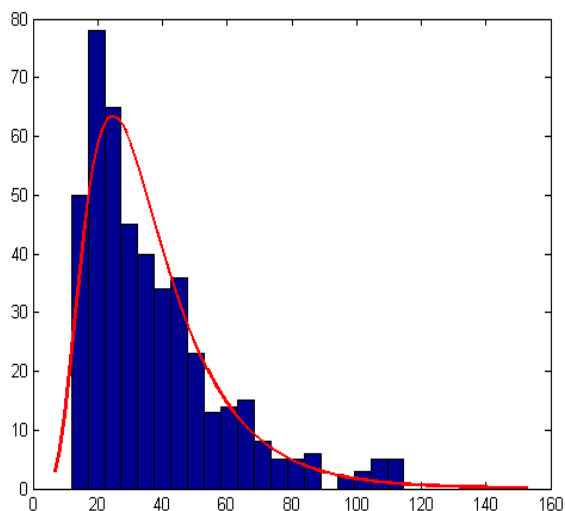
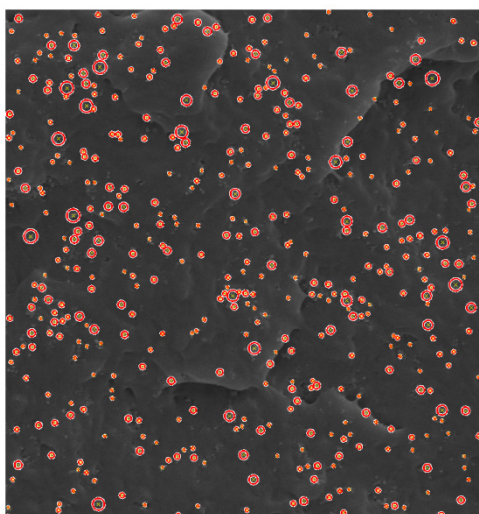
Sa histograma (slika 23a-f)) i iz tabele 8 može se uočiti da se veličina čestica  $\text{SiO}_2$  u svim uzorcima kreće između 22.9 i 34.69 nm. Čestice koje su vidljive na slikama 22 a) do 22 f) a veće su u dijametru od nanodimenzija, se pojavljuju u veoma malom broju pa u svim uzorcima imamo veličine čestica koje su na nivou nanovelicina tj. ispod 100nm, osim za uzorak sa 5 mas.%  $\text{SiO}_2$  gde se pojavljuju i vrednosti do 140nm (iako i dalje ne može da se kaže da su udeli većih aglomerata brojno značajni).



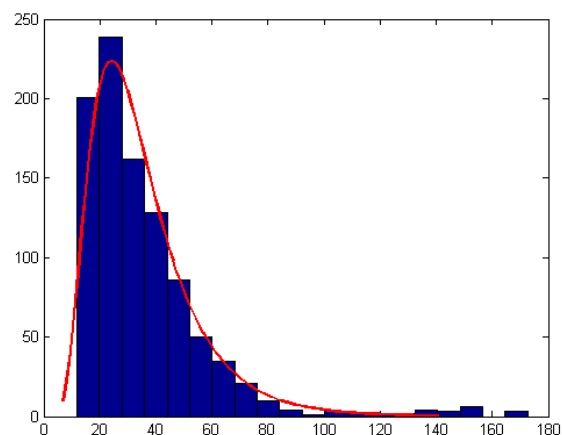
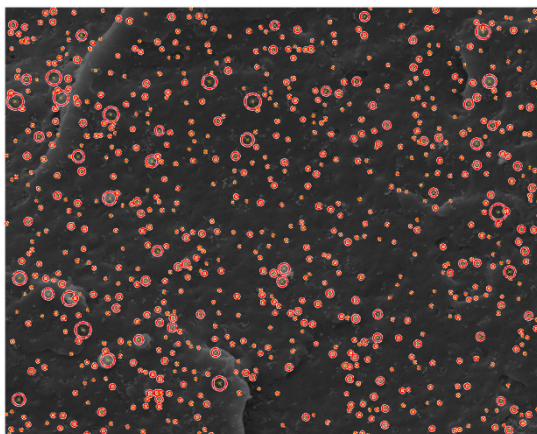
Slika 23.c) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 1 mas.%  $\text{SiO}_2$



Slika 23.d) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 2 mas.%  $\text{SiO}_2$



Slika 23.e) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 3 mas.% SiO<sub>2</sub>



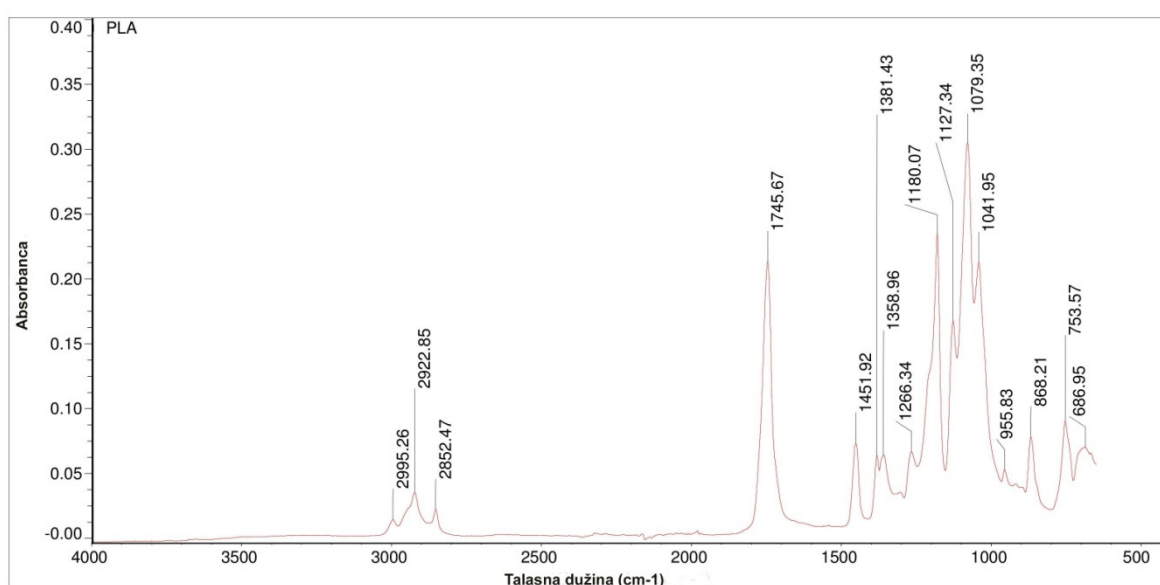
Slika 23.f) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 5 mas.% SiO<sub>2</sub>

Veoma dobra disperzija, kao i distribucija nanočestica unutar matrice PLA može se objasniti prirodom modifikovanih hidrofobnih nanočestica (ne dolazi do stvaranja aglomerata zbog njihove hidrofobnosti)-veličine nanočestica su oko 25nm i načinom pripreme uzoraka tj. primenjena mehanička energija mešanja uzrokuje dobru disperziju u distribuciju.

### 5.2.1.2 FT-IC rezultati analize molekulske strukture nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera

Na slici 24 prikazan je FT-IC spektar PLA uzoraka pripremljenih tehnikom u rastvoru, sa karakterističnim absorpcionim trakama, dok su na slici 25. prikazani FT-IC snimci nanokompozita PLA sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0-5 mas.%).

Izražena IC valenciona traka na 2995 i 2852cm<sup>-1</sup> potiče od vibracija CH<sub>3</sub> grupe. Valenciona C=O vibracija u obliku alifatičnog estera absorbuje na 1745 cm<sup>-1</sup>. Pri tom se gubi i njen overton, odnosno biva prekriven ojačanom apsorpcijom u oblasti 3700 - 3120 cm<sup>-1</sup>, koja potiče od valencione apsorpcije OH-grupe.



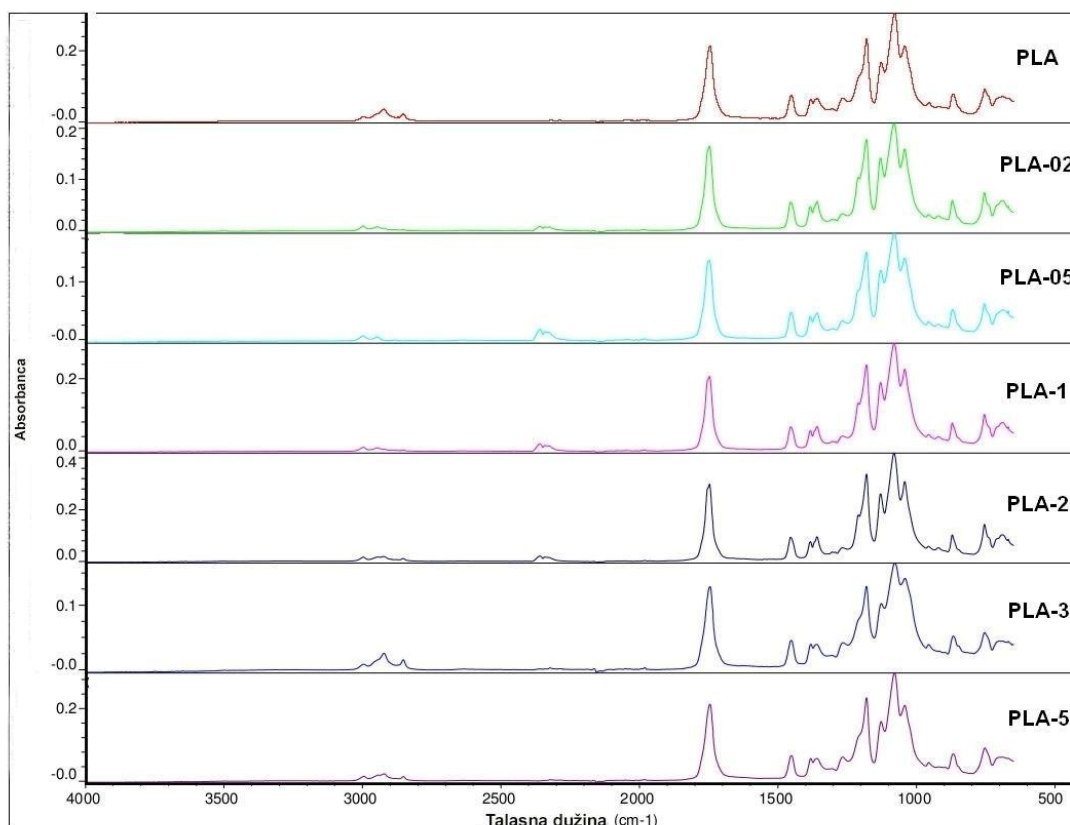
Slika 24. FT-IC snimak filma čistog PLA dobijenog iz rastvora

Naime, otvaranjem prstena laktida prilikom polimerizacije na svim molekulima poli(laktida) pojavljuju se krajnje -OH grupe, kao i -COOH na pojedinim polimernim lancima. Pojava OH-grupe u molekulima poli(laktida) praćena je i pojavom deformacionih vibracija u njegovom spektru: δOH na 1452 cm<sup>-1</sup> i γOH na 753 cm<sup>-1</sup>.

Traka koja se javlja na 1267cm<sup>-1</sup> u spektru laktida potiče od valencioničkih asimetričnih C-O-C vibracija (estarske grupe) pomera se na 1180 cm<sup>-1</sup> u alifatičnom polimernom lancu poli(laktida). Otvaranjem prstena monomera u toku polimerizacije i prelaskom u alifatični oblik C-O-C simetrične valencione vibracije u spektru poli(laktida) se pomeraju na 1079 cm<sup>-1</sup>.

Na osnovu FT-IC rezultata uzoraka pripremljenih u rastvoru, uočene su karakteristične vibracione trake za PLA (Ristić, 2011) na svim snimljenim uzorcima (slika 25).





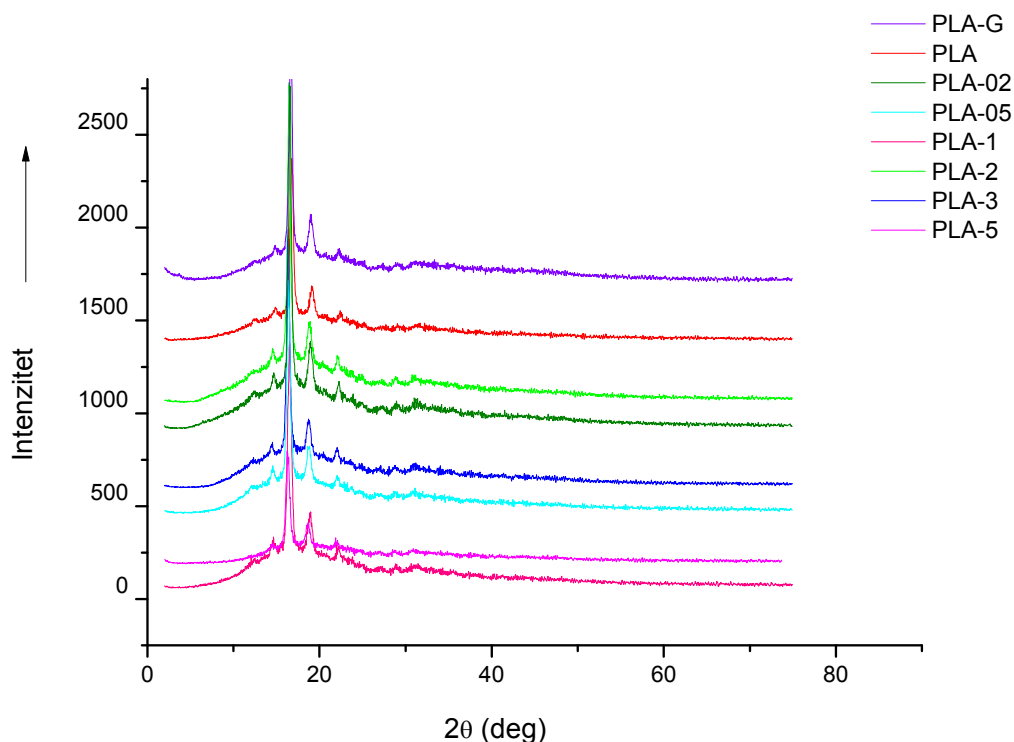
Slika 25. FT-IC snimak filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (od 0,2-5 mas.%)

Takođe, je uočeno da ne postoji hemijska interakcija sa česticama SiO<sub>2</sub>, što ukazuje na to da se uspostavljaju samo fizičke interakcije između polimerne matrice i nanočestica SiO<sub>2</sub>.

### 5.2.2 Termička i kristalna svojstva polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera

Rendgenostrukturnom i DSC analizom ispitivan je uticaj dodatka nanočestica na kristalnu strukturu i stepen kristalizacije matrice PLA. Na slici 26. prikazani su difrakcioni pikovi PLA (u obliku granula i u obliku filma) kao i nanokompozita PLA i SiO<sub>2</sub> sa udelima od 0,2-5 mas.%. Kod PLA pored najizraženijeg difrakcionog pika, koji se pojavljuje na 16,7° i 19,1° (što predstavlja (200)/(100) i (203) refleksiju stabilnog  $\alpha$  kristala PLA, pojavljuju se i manji difrakcioni pikovi na 14,8° i 22,3° (što predstavlja (010/015) refleksiju stabilne  $\alpha$  forme PLA). Prisustvo nanočestica SiO<sub>2</sub> ne dovodi do narušavanja kristalne strukture PLA, ali utiču na udeo kristalnosti (C%). U tabeli 9 prikazan je stepen kristalnosti (%) koji je izračunat iz rezultata rendgenostrukturne analize (kao razlika površina ispod kristalnog pika, i ukupne

površine pomnoženo sa 100), kao i iz DSC analize na osnovu entalpije topljenja ( $\Delta H_m$ ) izračunato po formuli 1.



Slika 26. Difrakcioni pikovi čistog PLA (u obliku granula i u obliku filma) kao i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (od 0,2-5 mas.%)

Rendgenostrukturnom analizom uočeno je povećanje stepena kristalnosti PLA sa 20,7% na 24,2% za PLA-02. DSC analizom je takođe uočen porast stepena kristalnosti sa 25,1% za PLA, na 27,1% za PLA-02. Povećanjem udela nanočestica, uočena je manja promena stepena kristalnosti u odnosu na PLA, što ukazuje na započinjanje procesa kristalizacije pre kod nanokompozita nego kod filma PLA. Obzirom da do povećanja stepena kristalnosti dolazi samo pri najmanjim udelima  $\text{SiO}_2$  (PLA-02 i PLA-05), može se pretpostaviti da zbog male veličine čestica, i njihove dobre disperzije, pri niskim udelima one deluju kao agens nukleacije za rast kristala.

DSC analizom je pored stepena kristalnosti određena i temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ). Uticaj dodavanja nanočestica na  $T_g$  kompozita na osnovu PLA prikazana je na slici 27.

Uočava se da povećanjem udela nanočestica dolazi do povećanja vrednosti  $T_g$  od 47,6°C koliko je izmereno za PLA do 48,9°C za PLA-02 i 50,6°C PLA-05. Daljim povećanjem udela nanočestica dolazi do smanjenja vrednosti  $T_g$  kod uzoraka PLA-1, PLA-2, PLA-3 PLA-5, što je prikazano u tabeli 9.

Dobro je poznato da na svojstva nanokompozita utiču disperzija nanočestica kao i interakcije između nanočestica i polimerne matrice (adhezija između organskog dela-polimerne matrice i neorganskog punila). Dobra disperzija je očekivana kada postoji dobra adhezija između polimernih lanaca i nanočestica (Bera i sar., 2012). Povećanje  $T_g$  je očekivano ukoliko dolazi do smanjenja mobilnosti lanaca kroz zapreminu polimerne matrice u prisustvu nanočestica kao punioca.

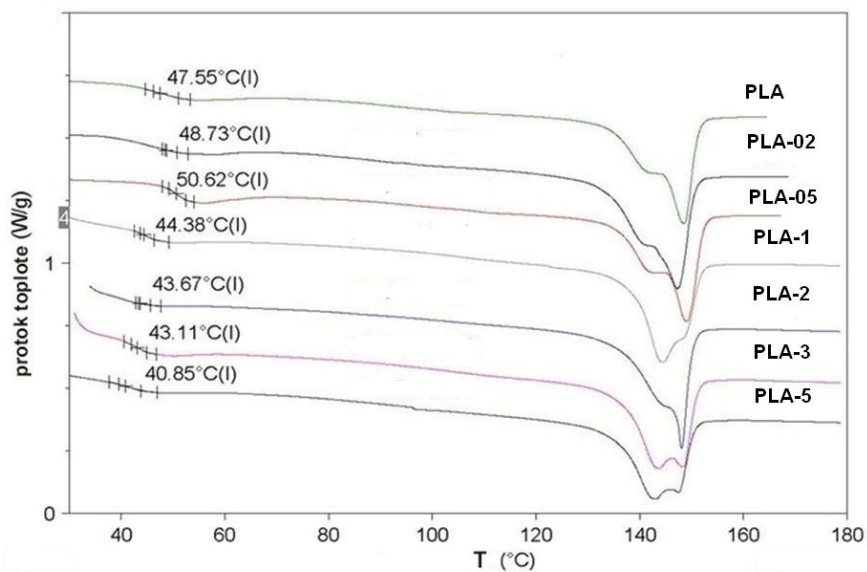
Tabela 9. Vrednosti stepena kristalnosti  $C$  (%), entalpije topjenja  $\Delta H_m$  i temperature prelaska u staklasto stanje  $T_g$  filmova čistog PLA i polimernih nanokompozita sa različitim udelima  $SiO_2$  (0,2-5 mas.%)

Uzorak	$T_g$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/kg)	$C$ (%), DSC	$C$ (%), WAXD
<b>PLA</b>	47,6	19,4	20,7	25,1
<b>PLA-02</b>	48,7	22,7	24,2	27,1
<b>PLA-05</b>	50,6	20,4	21,7	27,1
<b>PLA-1</b>	44,4	20,4	21,8	24,2
<b>PLA-2</b>	43,7	19,4	20,7	22,0
<b>PLA-3</b>	43,1	21,6	23,1	21,7
<b>PLA-5</b>	40,8	18,8	20,1	24,5

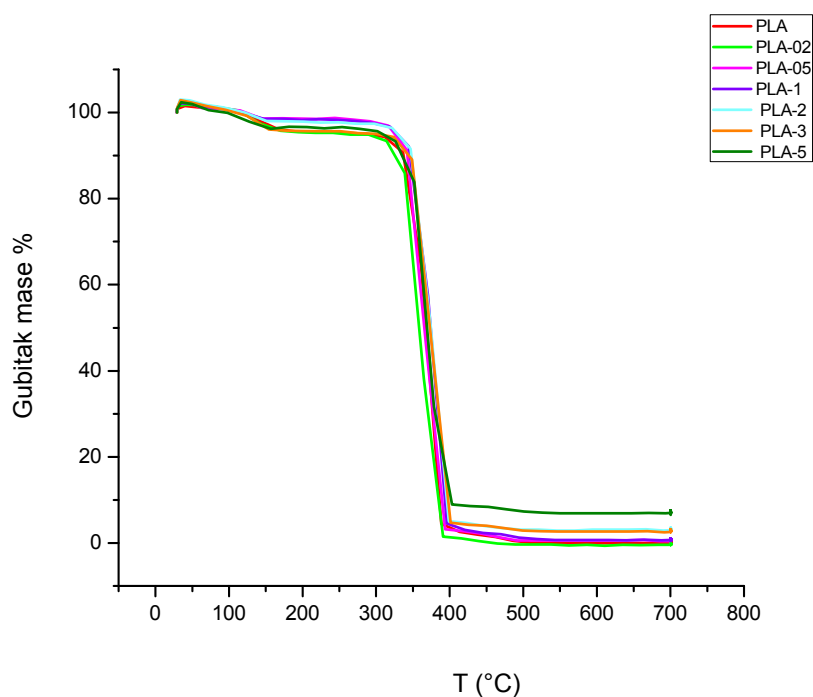
Međutim, ukoliko je ta interakcija slaba, dolazi do smanjenja  $T_g$ . Takođe je moguće odustvo uticaja nanopunila na  $T_g$  ukoliko se efekti koji povećavaju ili smanjuju mobilnost polimernih lanaca međusobno poništavaju. Redukcija mobilnosti lanaca se prenosi kroz čitavu polimernu matricu (po zapremini) ali utiče u opsegu od nekoliko nanometara od površine punila (Fragiadakis i sar., 2005).

Povećanje  $T_g$  pri veoma niskim udelima  $SiO_2$  može se objasniti dobrom disperzijom nanočestica, bez prisustva aglomerata, sa veoma malim veličinama čestica. Pretpostavka je da se kod ovih uzoraka formira uniforman međufazni sloj koji dovodi do smanjenja mobilnosti lanaca. Kako se udeli povećavaju (već kod PLA-1) smatra se da dolazi do formiranja imobilisanog međufaznog sloja. Kod udela preko 1 mas.%  $SiO_2$  stvaranje aglomerata je verovatnije, a samim tim i povećanja čestica i širenja prostora između lanaca, utičući na mobilnost i smanjenje vrednosti  $T_g$  (Fragiadakis i sar., 2005; Pilić i sar., 2015).

Zavisnost gubitka mase od temperature određena termogravimetrijskom analizom prikazana je na slici 28. i u tabeli 10.



Slika 27. DSC termogram filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)



Slika 28. TGA kriva filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2-5 mas.%)

Iz TGA krivih određene su vrednosti  $T_{\text{onset}}$  nanokompozita i prikazane su u tabeli 10. Uočava se da se vrednosti  $T_{\text{onset}}$  uzorka PLA-02 uvećava za 5°C, za PLA-05, PLA-1 i PLA-2 za 12°C dok se vrednosti  $T_{\text{onset}}$  za uzorke PLA-3 i PLA-5 uvećavaju za 17°C i 14°C redom, u odnosu na čist PLA. Dakle, potvrđen je uticaj dodatka

nanočestica na poboljšanje toplotne stabilnosti PLA, i izraženiji je za manje udele SiO<sub>2</sub> (0,2 mas.% i 0,5 mas. %).

Takođe su uočljive razlike u degradacionom modelu koji ukazuje na različite udele nanočestica.

Na osnovu rezultata TGA analize i kinetičkih modela termičke degradacije, izračunate su vrednosti energije aktivacije ( $E_a$ ) i predviđen životni vek nanokompozita (ŽV).

Energije aktivacije su izračunate kao srednje vrednosti pri različitim stepenima konverzije (od 5-95%) za svaku pojedinačnu metodu u zavisnosti od udela nanočestica SiO<sub>2</sub>. Srednje vrednosti energija aktivacije ( $E_{asr}$ ) proračunatih na osnovu tri kinetička modela u zavisnosti od udela punila prikazana je u tabeli 11

Tabela 10. Vrednosti  $T_{onset}$  filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0,2-5 mas.%)

uzorak	$T_{onset}$ (°C)
<b>PLA</b>	328
<b>PLA-02</b>	333
<b>PLA-05</b>	340
<b>PLA-1</b>	340
<b>PLA-2</b>	340
<b>PLA-3</b>	345
<b>PLA-5</b>	342

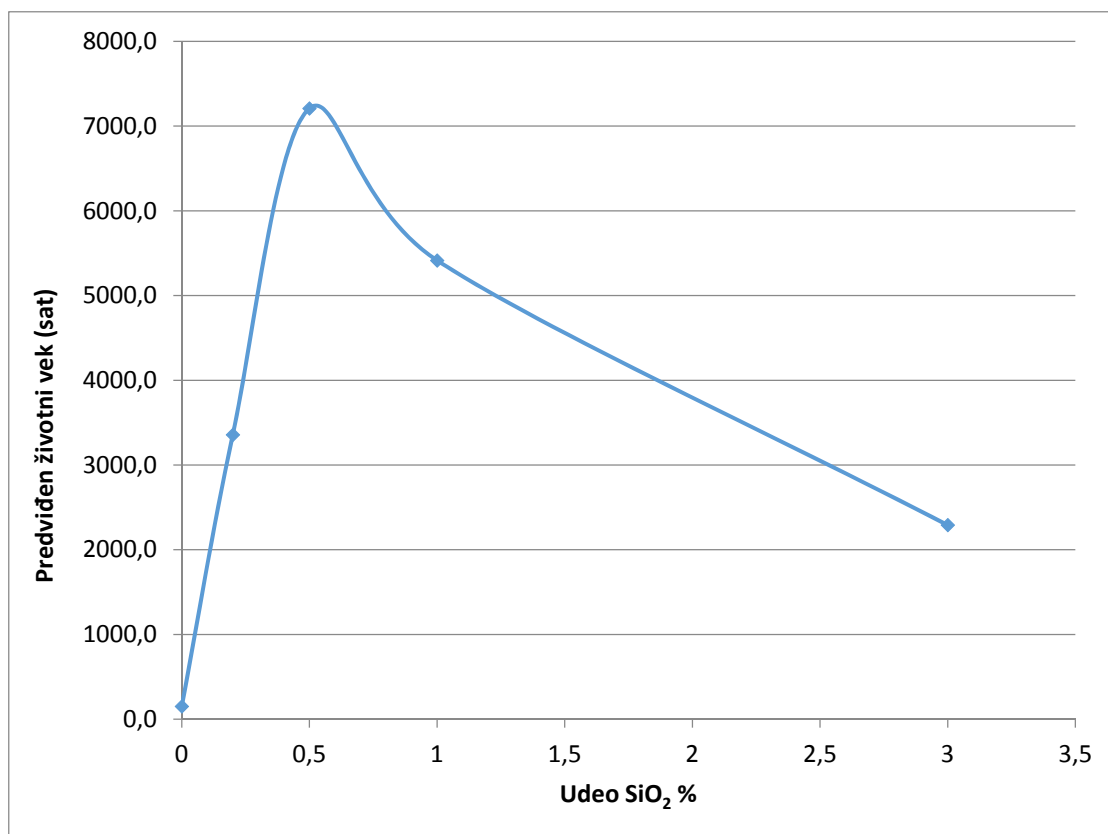
Tabela 11. Srednje enrgije aktivacije i životni vek na 25 i 100 °C filmova čistog PLA i nanokompozita izračunati iz kinetičkih modela OFW, KAS i FRID

uzorak	$E_{asr}$	ŽV na 25°C (god)	ŽV(h) na 100°C	$E_{asr}$ 5% konv.	ŽV na 25°C (god)	ŽV(h) na 100°C
<b>PLA</b>	92,65	756,8	150,2	94,08	979,3	173,1
<b>PLA-02</b>	119,34	147419,6	3356,8	131,16	1332160,2	78,5
<b>PLA-05</b>	126,62	571595,1	7209,3	147,87	30291234,5	68143,2
<b>PLA-1</b>	120,95	271048,0	5414,9	152,47	105329278,0	163141,0
<b>PLA-3</b>	111,77	54451,1	2290,5	145,95	35754662,5	93942,2

U tabeli 11. i na slici 29. uočava se da veoma mali udeli nanočestica imaju uticaj na produženje veka trajanja nanokompozita, kao i na povećanje energije aktivacije. Međutim, već kod uzorka PLA-1 ovaj trend se menja i polako opada u odnosu na PLA-02, ali je i dalje veći u odnosu na čist PLA.

Na osnovu postavljenih modela i izvedenih zavisnosti, može se zaključiti da postoji pozitivan uticaj dodatka nanočestica na polimernu matricu PLA kada su u pitanju

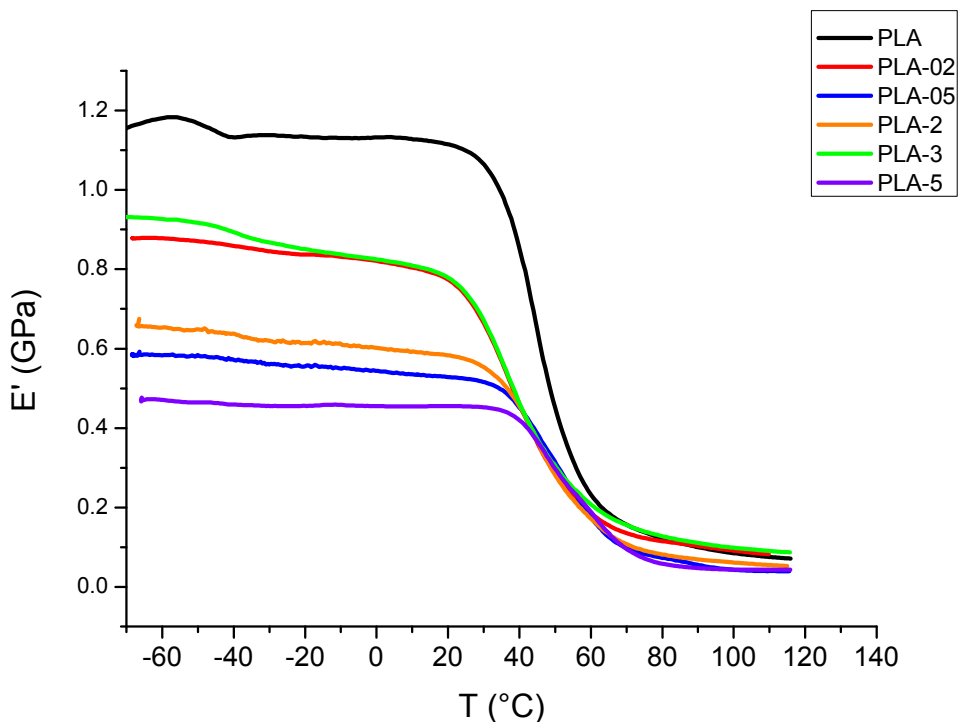
vek trajanja proizvoda i energija aktivacije, tj. uočljivo je povećanje toplotne stabilnosti PLA kompozita za udele  $\text{SiO}_2$  od 0,2 mas. % i 0,5 mas.%, nakon čega dolazi do opadanja toplotne stabilnosti. Važno je naglasiti da su kod čistog PLA najniže vrednosti energije aktivacije i životnog veka.



Slika 29. Zavisnost predviđenog veka trajanja filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2-3 mas.%) na  $100^\circ\text{C}$

Dinamičko-mehaničko-termičkom analizom određeni su moduli akumulacije  $E'$  (elastična komponenta), modul gubitaka  $E''$  (viskozna komponenta) kao i tangens ugla gubitaka  $\text{tg}\delta$  (odnos viskozne i elastične komponente).

Uočava se da se vrednost modula akumulacije  $E'$  značajno smanjuje dodatkom nanočestica u matricu PLA. (Tabela 12, slika 30). Interesantno je napomenuti da se ne može definisati korelacija između ovih vrednosti i samog udela, te se tako najveći pad vrednosti  $E'$  pojavljuje za PLA-5, a najmanji pad je uočen kod uzoraka PLA-02 i PLA-3, dok se ostale vrednosti nalaze između dve prethodne.

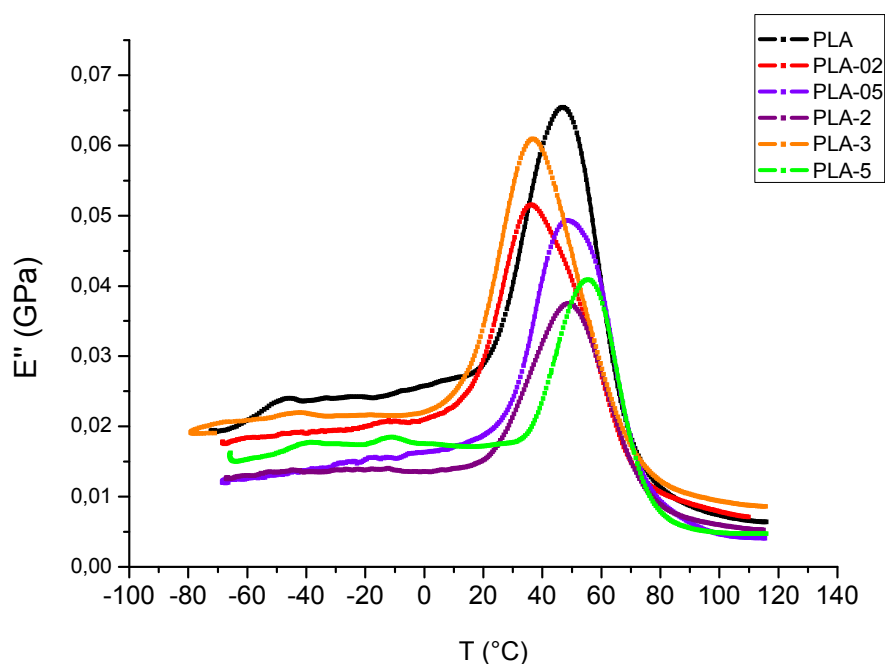


Slika 30. Zavisnost modula akumulacije  $E'$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

Tabela 12. Zavisnost modula akumulacije  $E'$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

uzorak	$E'$ (GPa)	$T$ (°C)
<b>PLA</b>	1,12	31
<b>PLA-02</b>	0,82	18
<b>PLA-05</b>	0,46	40
<b>PLA-2</b>	0,60	33
<b>PLA-3</b>	0,83	20
<b>PLA-5</b>	0,55	33

Na slici 31 prikazana je zavisnost modula gubitaka od temperature,  $E''$ - $T$ . Slično kao i kod zavisnosti  $E'$ - $T$  uočava se raznolik uticaj dodatka nanočestica  $\text{SiO}_2$  na polimernu matricu PLA. Vrednosti zavisnosti  $E''$  od temperature za različite udele nanočestica su prikazane u tabeli 13.



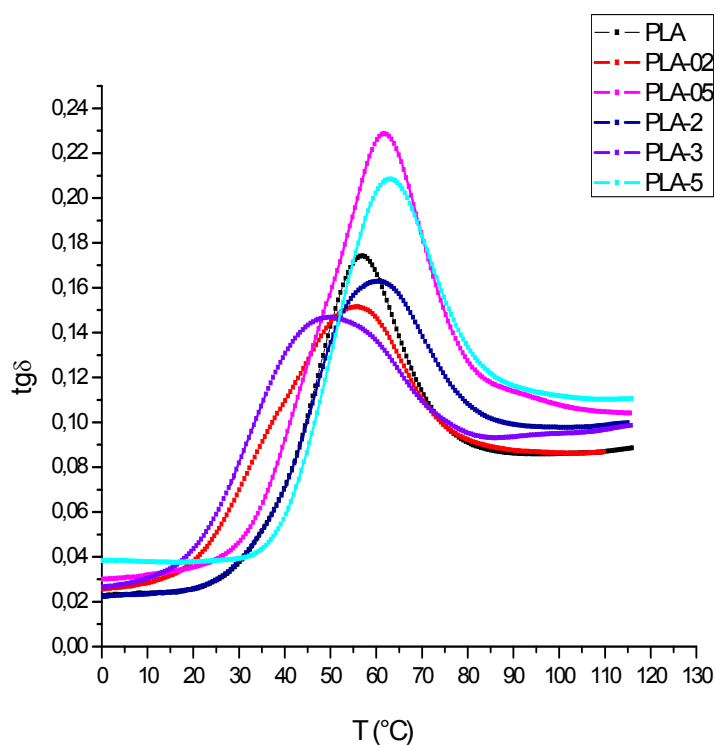
Slika 31. Zavisnost modula gubitaka  $E''$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

Ako posmatramo odnos ova dva modula gubitaka i akumulacije, tj. tangens ugla gubitaka (slika 32.), može se zaključiti da se sličan trend ponašanja ponavlja i za ovu promenljivu. Ovaj parametar ukazuje i na vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje (rame krive  $\text{tg}\delta$  odgovara ovoj vrednosti).

Tabela 13. Zavisnost modula gubitaka  $E''$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

uzorak	$E''$ (Gpa)	$T$ (°C)
<b>PLA</b>	0,065	47
<b>PLA-02</b>	0,052	36
<b>PLA-05</b>	0,049	47
<b>PLA-2</b>	0,040	48
<b>PLA-3</b>	0,060	36
<b>PLA-5</b>	0,041	54





Slika 32. Zavisnost  $\tan\delta$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

Temperature prelaska u staklasto stanje su određene iz maksimuma krivih  $\tan\delta$  i prikazane su u tabeli 14.

Tabela 14. Zavisnost  $\tan\delta$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

uzorak	$\tan\delta$	$T$ (°C)
<b>PLA</b>	0,17	57
<b>PLA-02</b>	0,15	55
<b>PLA-05</b>	0,23	62
<b>PLA-2</b>	0,16	61
<b>PLA-3</b>	0,15	50
<b>PLA-5</b>	0,21	63

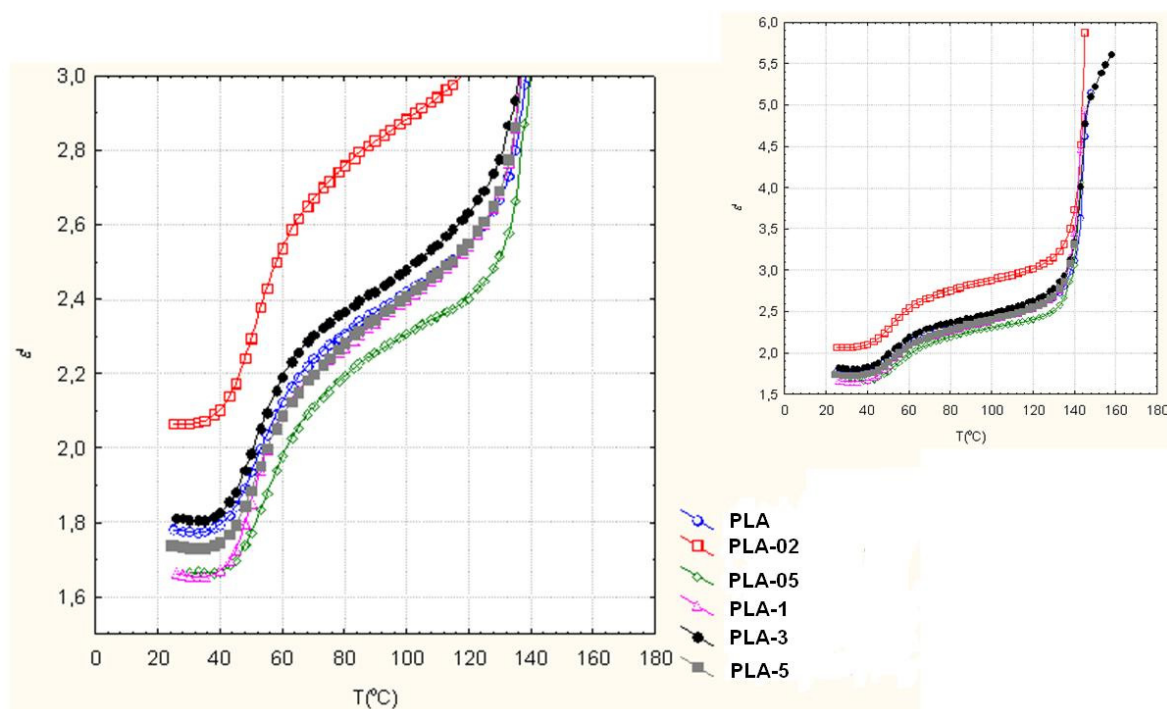
Vrednosti  $T_g$  čistog PLA i nanokompozita se kreću između 55 i 65°C, a najviša vrednost  $\tan\delta$  (0,23) je pokazao uzorak PLA-05 na temperaturi 62°C, kao i uzorak PLA-5 ( $\tan\delta = 0,21$  na 63°C). Najniža vrednost  $\tan\delta$  je uočena za uzorke PLA-02, PLA-2 i PLA-3 (0,15 na 55°C, 0,16 na 61°C i 0,15 na 50°C redom).

Može se zaključiti da nije moguće izvesti korelaciju između parametara DMTA analize uzoraka pripremljenih u rastvoru u zavisnosti od udela punila. Ovakvo ponašanje je u saglasnosti sa prethodno objavljenim rezultatima (Zhu i sar, 2010)

Zavisnost dielektrične konstante ( $\epsilon'$ ), dielektričnih gubitaka ( $\epsilon''$ ) kao i faznog pomeranja ( $\tan\delta$ ) od temperature za uzorke pripremljene u rastvoru (PLA i nanokompozitna sa udelima od 0,2 do 5 mas.%) prikazane su na slikama 33, 34 i 35.

Na slici 33 se zapaža da je uticaj udela nanočestica na dielektrično ponašanje različit. Na osnovu prikazane zavisnosti na  $\epsilon'$ -T krivoj (slika 33) vrednost dielektrične konstante dostiže maksimalnu vrednost za uzorak PLA-02 (ukazuje na povećanu mobilnost lanaca). Međutim već za uzorak PLA-05 ta vrednost opada, a vrednosti  $\epsilon'$  za ostale udele variraju između prethodne dve navedene ali približno vrednostima dielektrične konstante za matricu PLA.

Vrednosti  $\epsilon'$ -T u temperaturnom opsegu od 20-40°C iznosi ~1.537 dok oblik  $\epsilon'$ -T krive ukazuje na sisteme gde je proces kristalizacije završen ili je skoro završen. Nagli porast vrednosti  $\epsilon'$  oko ~130°C ukazuje na početak procesa degradacije (na temperaturnom pragu od 148°C vrednost  $\epsilon'$  iznosi 5.1).

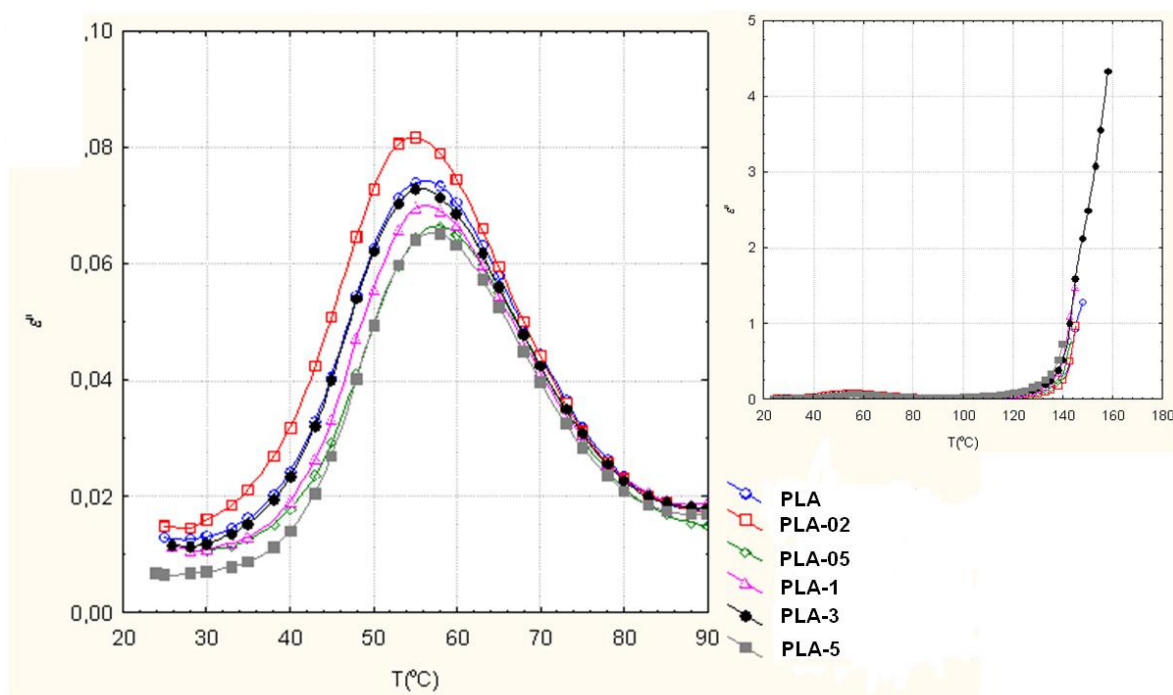


Slika 33. Zavisnost dielektrične konstante  $\epsilon'$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2-5 mas.%)

Na slici 34 prikazana je zavisnost dielektričnih gubitaka  $\epsilon''$  od temperature, na kojima se ponavlja ponašanje slično zavisnosti dielektrične konstante. Najširi pik i pomeranje ka nižim temperaturama primećeno je kod nanokompozita PLA-02. Maksimalna vrednost  $\epsilon''$  javlja se na ~56°C i to sa vrednošću od 0,082 (za PLA

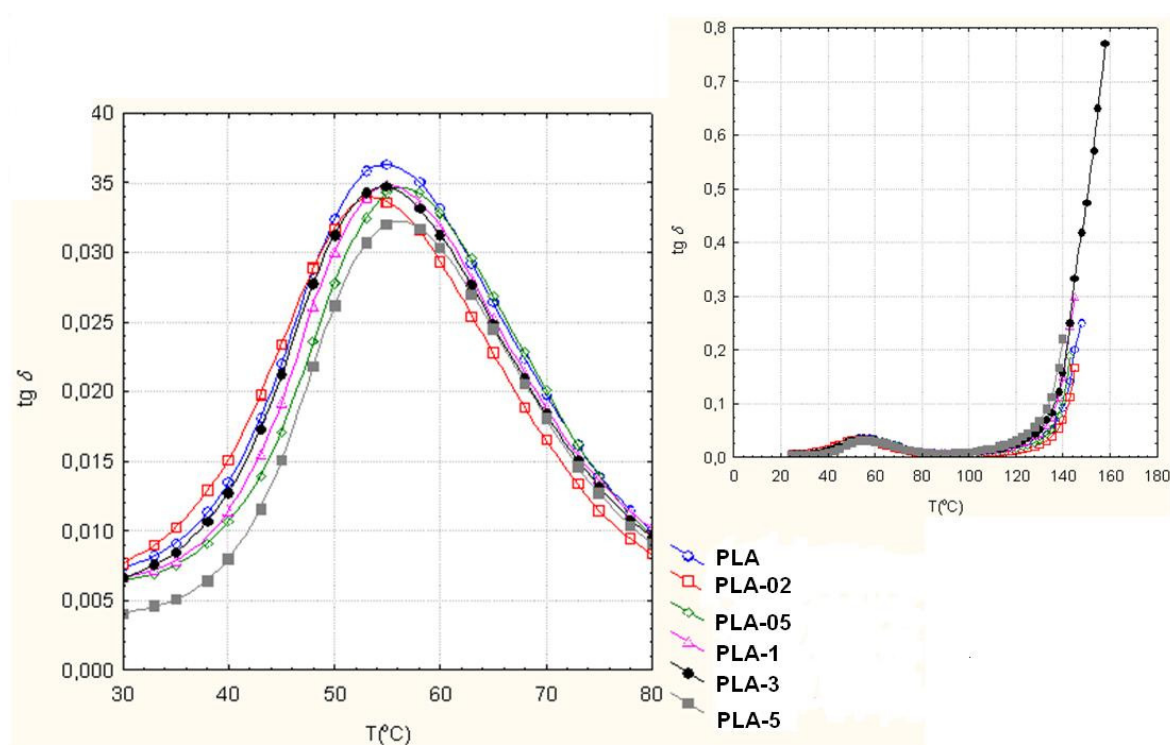
$\epsilon''=0,075$  na  $\sim 57^\circ\text{C}$ ). Iako je zavisnost  $\epsilon''-T$  za PLA-3 takođe na veoma sličnim vrednostima kao PLA, ipak se vrednosti dielektričnih gubitaka pomeraju ka manjim veličinama (0,07). Najniža vrednost  $\epsilon''$  ostvarena je za uzorke PLA-05 i PLA-5 ( $\epsilon''\sim 0,065$ ) i pomerena je ka višim temperaturama ( $58^\circ\text{C}$ ).

Na krivoj  $\text{tg}\delta-T$  ( $\epsilon''-T$ ) (slika 35) širok pik u temperaturnom opsegu od  $38-80^\circ\text{C}$  se pojavljuje kao rezultat temperature prelaska u staklasto stanje i to u prvom delu pika između  $40-50^\circ\text{C}$ . Pik na krivoj  $\text{tg}\delta-T$  počinje već na temperaturi od  $40^\circ\text{C}$  kao rezultat bolje orijentacije (višeg udela stepena kristalnosti) sa maksimalnom vrednosti od 0,25 na temperaturnom pragu od  $148^\circ\text{C}$ .



Slika 34. Zavisnost dielektričnih gubitaka  $\epsilon''$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2-5 mas.%)

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da ne postoji uniformna zavisnost dielektričnih konstanti u zavisnosti od udela punila, što je najverovatnije uslovljeno samom pripremom uzoraka (nemogućnost 100% uparavanja rastvarača prilikom vakuum sušenja). Uočeno je da postoji uticaj dodatka različitih udela nanočestica silicijum (IV) oksida na temperaturu prelaska u staklasto stanje ali i u ovom slučaju ne može da se izvede uniformna zavisnost.

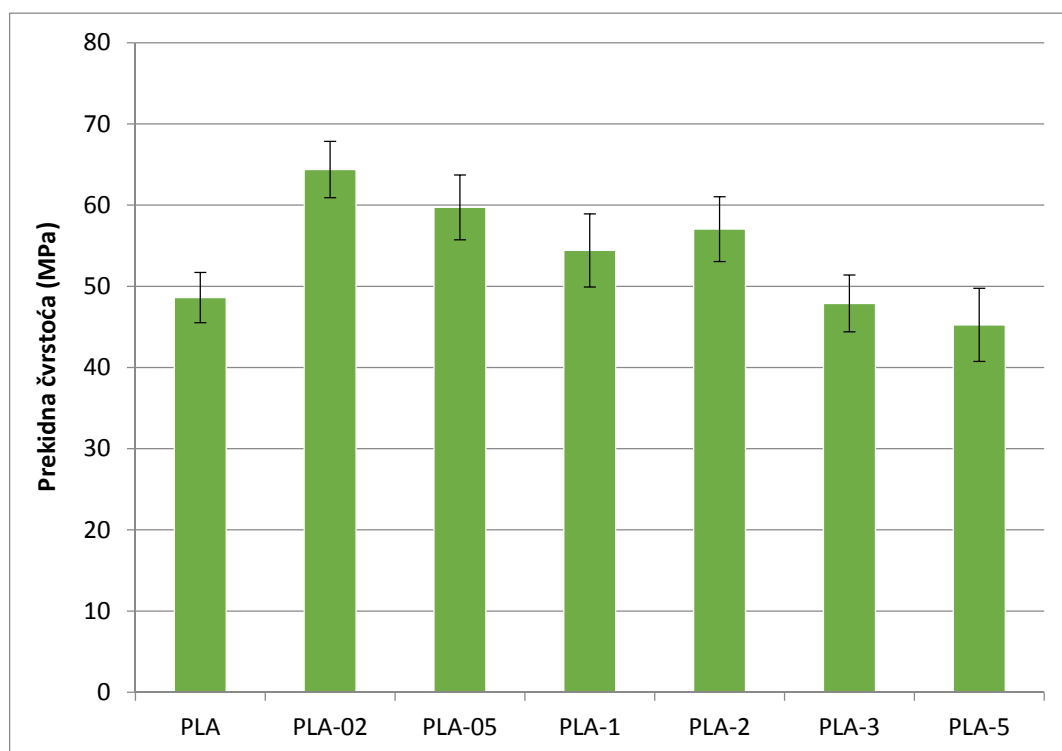


Slika 35. Zavisnost faznog pomeranja  $\text{tg}\delta$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2-5 mas.%)

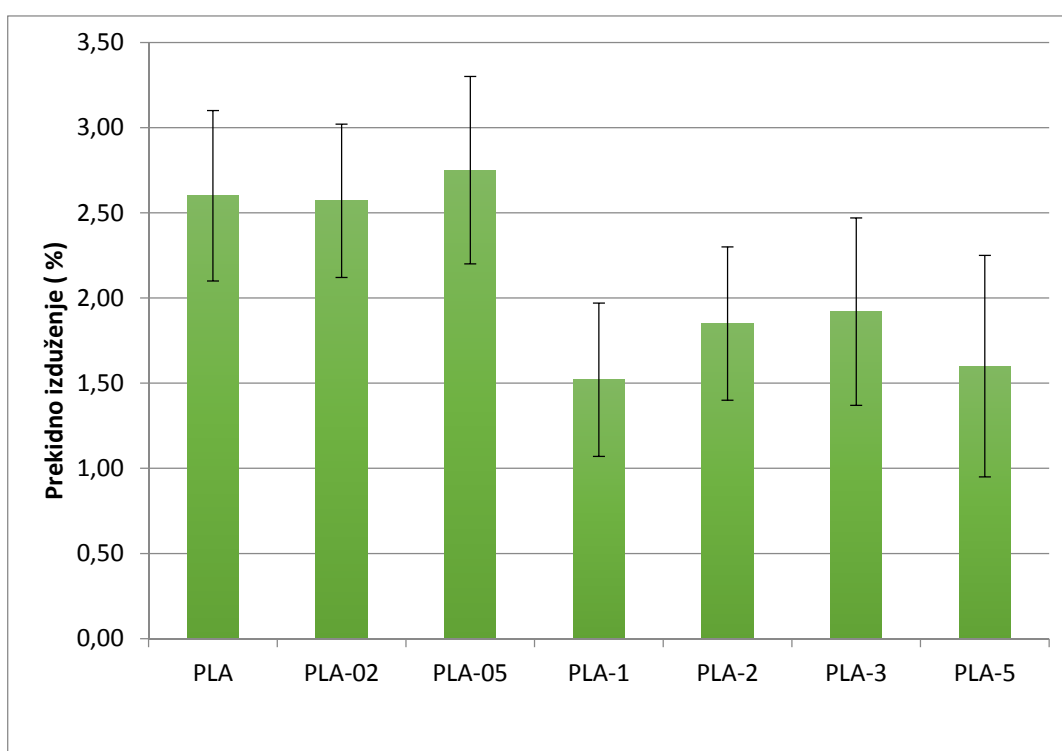
### 5.2.3 Mehanička svojstva polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera

Mehanička svojstva su ispitivana da bi se odredio ojačavajući efekat dodatka nanočestica  $\text{SiO}_2$  na PLA. Prekidna čvrstoća (TS) i izduženje pri kidanju (EB) PLA i PLA nanokompozita prikazani su na slikama 36 i 37. Značajno povećanje prekidne čvrstoće primećeno je već za uzorak PLA-02, kao i za udele PLA-05 i PLA-1 (od 49 na 64, 60 i 55 MPa, redom). Do smanjenja vrednosti prekidne čvrstoće dolazi sa daljim uvećanjem udela  $\text{SiO}_2$ , a za uzorak PLA-5 vrednost prekidne čvrstoće je niža od vrednosti TS za PLA. Kada posmatramo vrednosti prekidnog izduženja, na grafiku je vidljivo da za manje udele tj. za uzorke PLA-02 i PLA-05 i PLA-1 postoji minimalno uvećanje ovih vrednosti ili su na istoj vrednosti kao PLA (2,6% za čist PLA i PLA-02 i 2,75% za PLA-05). Sa uvećanjem udela nanočestica (2, 3 i 5 mas. %) EB se smanjuje (na vrednosti 1,85; 1,92; 1,6 redom). Ovakvo ponašanje u zavisnosti od udela nanočestica već je uočeno na nekim do sada prikazanim parametrima materijala.

S obzirom da uvećanje udela nanočestica može uzrokovati stvaranje aglomerata, a samim tim i kritična mesta za kidanje materijala jasno je da prekidna čvrstoća direktno zavisi od osobina koje su već opisane (dobra disperzija za manje, a stvaranja aglomerata za veće udele nanočestica).



Slika 36. Prekidna čvrstoća TS filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

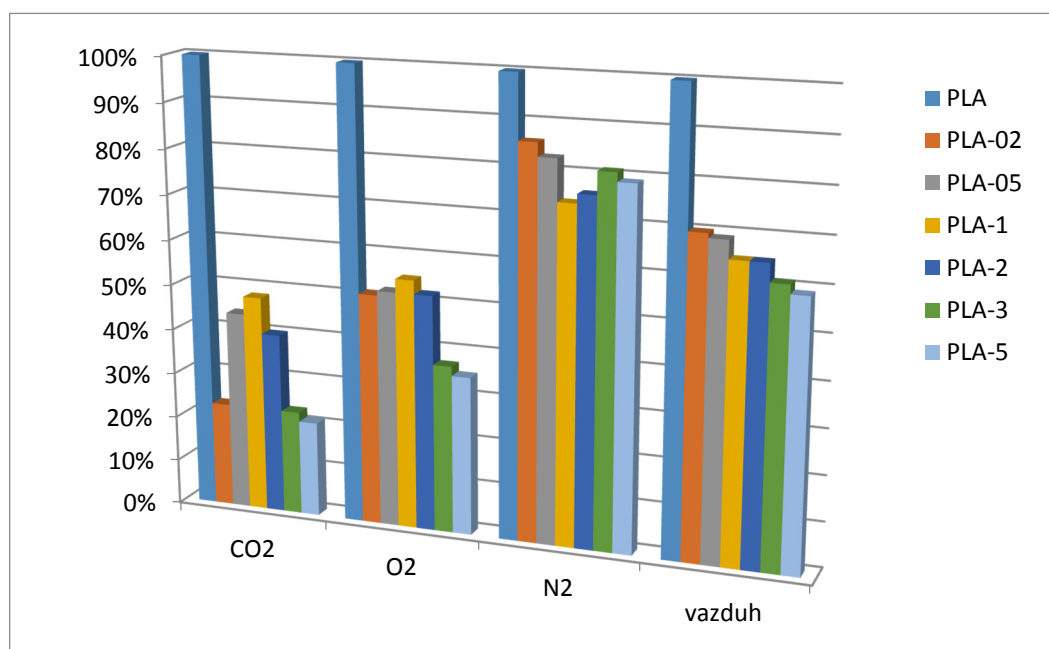


Slika 37. Prekidno izduženje EB filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

### 5.2.4 Propustljivost gasova polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera

Određivanje propustljivosti gasova ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ ) filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  nanočestica (od 0,2-5 mas.%) sprovedeno je u skladu sa Lyssy metodom. Inkorporacija  $\text{SiO}_2$  nanočestica u PLA polimernu matricu pokazuju poboljšanje barijernih svojstava svih merenih gasova, pri svim udelima nanočestica u odnosu na PLA (Slika 38). Najznačajnije poboljšanje javlja se već za PLA-02 (smanjenje propustljivosti  $\text{CO}_2$  za 23%,  $\text{O}_2$  za 51%,  $\text{N}_2$  za 86%), i PLA-05 (smanjenje  $\text{CO}_2$  za 44%,  $\text{O}_2$  za 52%,  $\text{N}_2$  za 83%). Sličan trend se nastavlja i za PLA-1 i PLA-2, dok kod PLA-3 i PLA-5 propustljivost  $\text{CO}_2$  iznosi 23% i 21% redom;  $\text{O}_2$  37% i 35% redom, a propustljivost azota i vazduha ostaje na približno istim vrednostima. Ostvarena izuzetna poboljšanja barijernih svojstava PLA polimerne matrice ukazuju na potencijal ovog tipa nanočestica za kreiranje materijala za pakovanje hrane tj. proširenje primene PLA na širi opseg namirnica sa dužim rokovima trajanja.

Ovakvo ponašanje može se objasniti na više načina: Primarna veličina čestica od 7nm, zbog čega čak i minimalni udeli zauzimaju veliku zapreminu unutar polimerne matrice, a samim tim i otežavaju prolazak gasova, poboljšanje u stepenu kristalnosti, posebno za male udele kao i izuzetno dobra disperzija i distribucija nanočestica unutar polimerne matrice PLA.



Slika 38. Propustljivost gasova ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  i vazduha) filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 5 mas.%)

### 5.2.5 Boja filmova polimernih nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastvora polimera

Boja uzoraka folije PLA (tabela 15) ukazuje da nema značajnih promena u boji folije u zavisnosti od dodatka različitih udela nanočestica kada je u pitanju L\* vrednost. Za vrednosti a i b razlike su uočljive tek za uzorke PLA-3 i PLA-5.

Razlika u boji ( $\Delta E_{ab}^*$ ) između uzoraka (kontrola je film PLA, a uzorci filmovi sa različitim udelima silicijum (IV) oksida) određene su na osnovu jednačine 11, i prikazane u tabeli 15.

Vrednosti  $\Delta E_{ab}^*$  (tabela 15) kreću se od 0,14-0,72 što ukazuje na nepostojanje ili malo primetne razlike u boji između uzoraka (za uzorke PLA-3 i PLA-5).

Vizuelno optičko ponašanje materijala objašnjava se sa dva uticajna faktora: veoma dobra disperzija nanočestica unutar polimerne matrice (što je već potvrđeno na SEM snimcima) i približno ista vrednost indexa refrakcije polimerne matrice i silicijum(IV) oksida (Wen i sar., 2009).

Nepostojanje uticaja dodatka nanočestica na prozirnost polimerne matrice je od izuzetne važnosti kada je u pitanju primena ovih materijala za pakovanje hrane jer ne dolazi do njene promene, kao što je čest slučaj pri dodatku slojevitih nanoglina (Lagaron, 2011).

Tabela 15. Boja uzoraka filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)

Uzorak	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	$\Delta E_{ab}^*$
PLA	91,51 <sup>a</sup>	-0,53 <sup>a</sup>	5,54 <sup>b</sup>	-
PLA-02	92,13 <sup>a</sup>	-0,53 <sup>a</sup>	5,23 <sup>ab</sup>	0,70
PLA-05	91,60 <sup>a</sup>	-0,53 <sup>a</sup>	5,36 <sup>ab</sup>	0,21
PLA-1	92,05 <sup>a</sup>	-0,58 <sup>abc</sup>	5,07 <sup>a</sup>	0,72
PLA-2	91,86 <sup>a</sup>	-0,56 <sup>ac</sup>	5,07 <sup>a</sup>	0,58
PLA-3	91,40 <sup>a</sup>	-0,60 <sup>a</sup>	5,48 <sup>b</sup>	0,14
PLA-5	91,73 <sup>a</sup>	-0,62 <sup>c</sup>	5,12 <sup>a</sup>	0,48

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

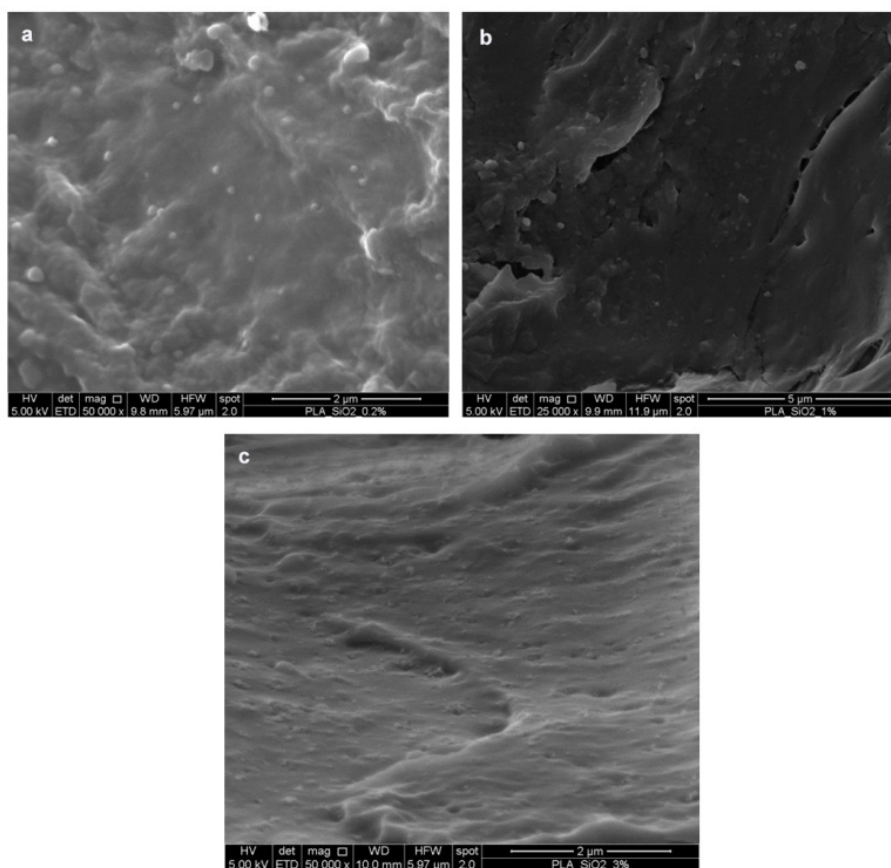
### 5.3 Karakterizacija filmova nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

#### 5.3.1 Morfološka svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Morfološka svojstva uzoraka (SEM snimci sa uvećanjem od 50000x) pripremljenih u rastopu prikazani su na slici 39. Na slici 39 a) prikazan je nanokompozit poli(mlečne kiseline) sa 0,2 mas.% SiO<sub>2</sub>. Uočljivo je da su čestice ravnomerno

raspoređene i sa pojavom manjih aglomerata, što potvrđuje da je disperzija i u ovom slučaju dobra.

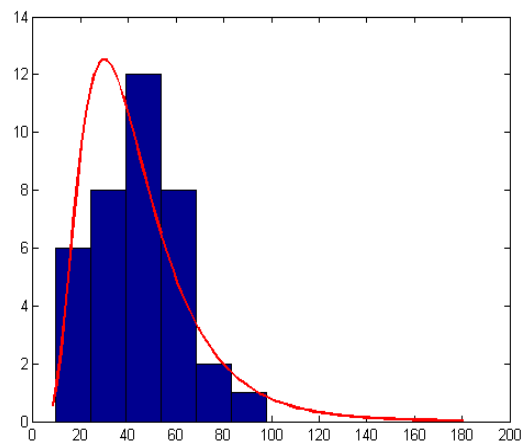
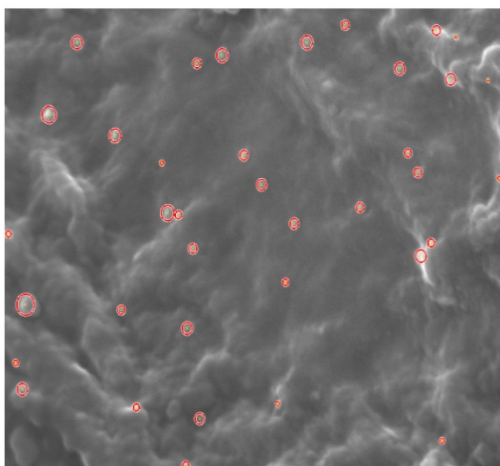
Već kod uzoraka PLA-1 (Slika 39 b)) mogu se uočiti nešto veći aglomerati, iako je disperzija i distribucija čestica unutar polimerne matrice izuzetno dobra. Kod uzorka PLA-3 primećeno je da je izuzetno dobra distribucija nanočestica unutar polimerne matrice, i da se javljaju samo poneki aglomerati i to u manjim veličinama, ali svakako je vidljivo da povećanjem udela nanočestica punilo zauzima znatno veću zapreminu unutar polimerne matrice (Slika 39 c)). Metoda pripreme uzoraka u rastopu je dala zadovoljavajuće rezultate u pogledu distribucije i disperzije nanočestica, što je i bilo očekivano, zbog načina pripreme (prethodna disperzija nanočestica na dvopužnom ekstruderu prilikom pripreme masterbača). Pored načina pripreme, svakako je priroda čestica (hidrofobnost, veličina, specifična površina), uticala na disperziju unutar polimerne matrice.



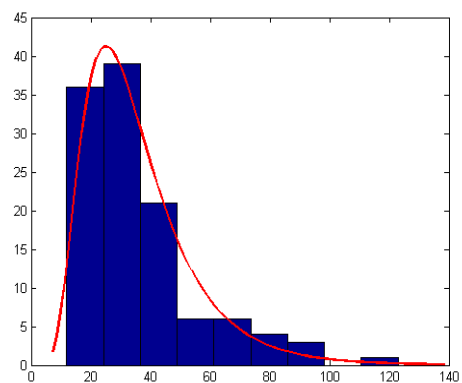
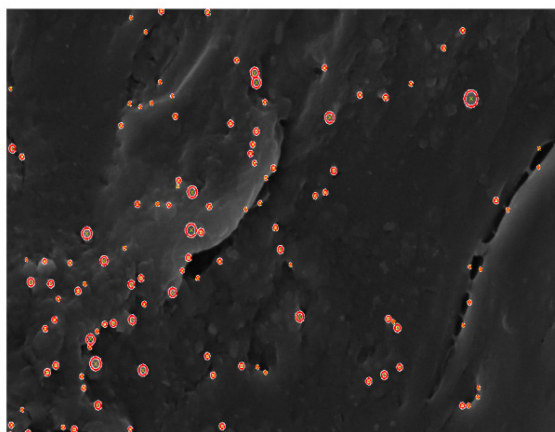
Slika 39. SEM snimci površina PLA nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> a) 0,2 mas.%  
b) 1 mas.% c) 3 mas.%

Određivanje raspodele veličina sfernih nanočestica sa SEM-a izvršena je u MATLAB programskom paketu, pomoću *image precessing tool box-a*. Na slikama 40 a) do 40 f) prikazani su SEM snimci na osnovu kojih je određena brojna raspodela nanočestica SiO<sub>2</sub> u PLA polimernoj matrici i nacrtani histogrami raspodele.

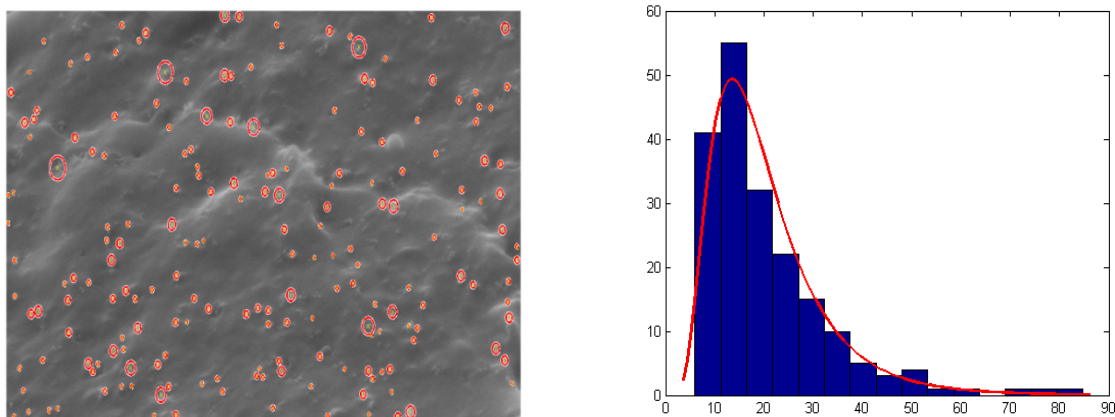




Slika 40.a) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 0,2 mas.%  $\text{SiO}_2$



Slika 40.b) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 1 mas.%  $\text{SiO}_2$



Slika 40.c) Brojna raspodela nanočestica za nanokompozit sa dodatkom 3 mas.% SiO<sub>2</sub>

Vrednosti raspodele veličine čestica, mediane i standardne devijacije (sd) prikazane su u tabeli 16. Sa histograma (Slika 40 a-c)) i iz tabele 16 može se uočiti da se veličina čestica u svim uzorcima kreće između 13,5 i 35 nm. Čestice koje su vidljive na slikama 39 a) do 39 c), a veće su u dijametru od nanodimenzija, se pojavljuju u veoma malom broju pa se vidi da u svim uzorcima imamo veličine čestica koje su na nivou nanovelicina tj. ispod 100nm. Zanimljivo je istaći da je najbolja disperzija i distribucija nanočestica postignuta za udeo nanopunila od 3 mas.% (veličina čestice je 13.5nm).

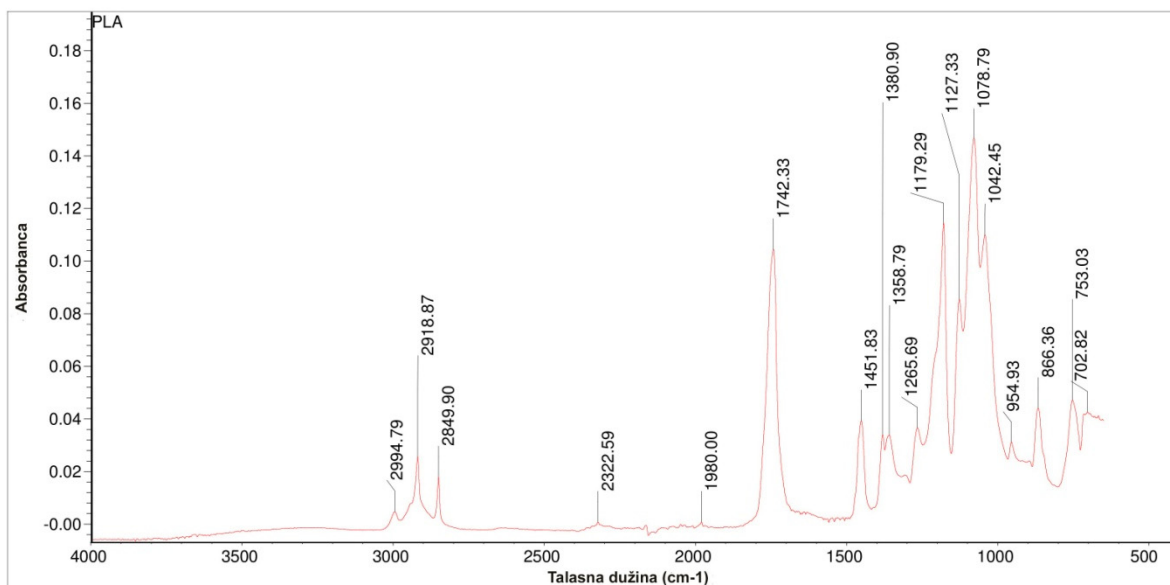
Tabela 16. Vrednosti prosečnih veličina nanočestica SiO<sub>2</sub> u filmovima polimernog nanokompozita na osnovu PLA i različitog udela SiO<sub>2</sub> (0,2 do 5 mas.%)

uzorak	Prosečna veličina nanočestice (nm)	mediana	sd
PLA-02	35,19	42,67	21,65
PLA-1	25,05	31,84	18,71
PLA-3	13,53	17,83	11,52

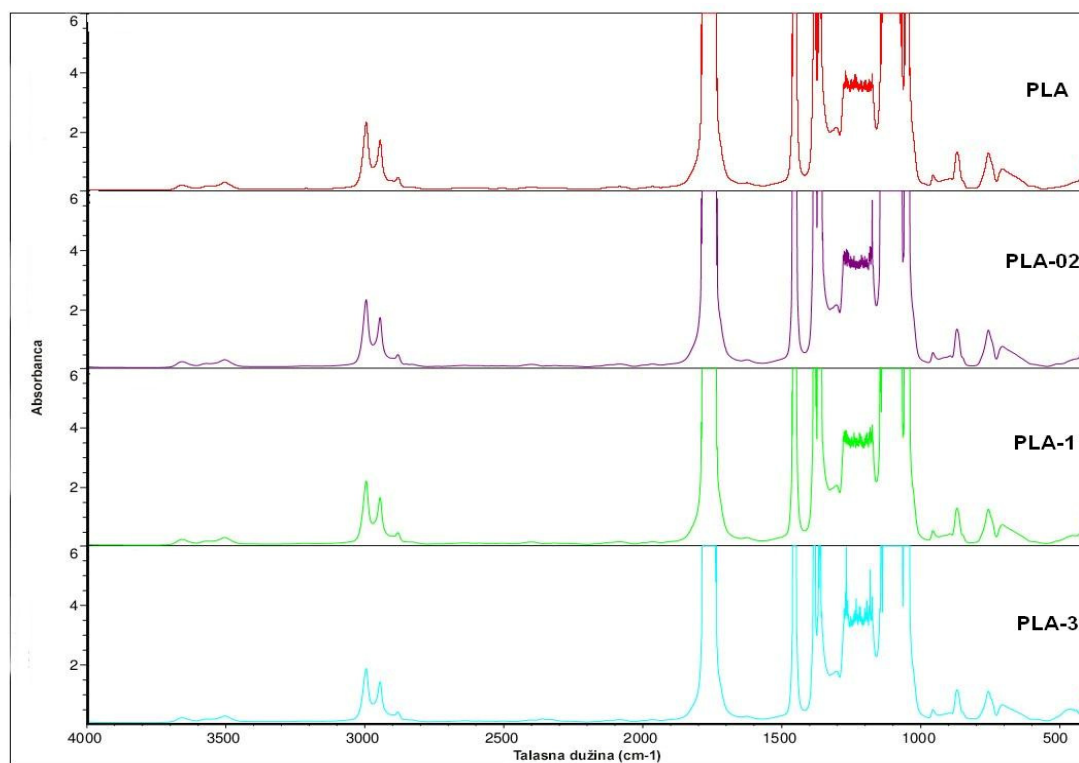
### 5.3.1.1 FT-IC rezultati analize molekulske strukture nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Na slici 41 prikazan je FT-IC spektar PLA uzoraka pripremljenih tehnikom u rastopu (na ekstruderu), sa karakterističnim absorpcionim trakama, dok su slici 42 prikazani FT-IC snimci nanokompozita PLA sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0-3 mas.%). Opis karakterističnih absorpcionih traka za PLA data je u poglavlju 5.2.1.2

Kada se uporede FT-IC spektri nanokompozita sa PLA, uočava se da ne postoji hemijska interakcija između polimerne matrice PLA i nanočestica  $\text{SiO}_2$ .



Slika 41. FT-IC snimak filma čistog PLA dobijenog iz rastopa



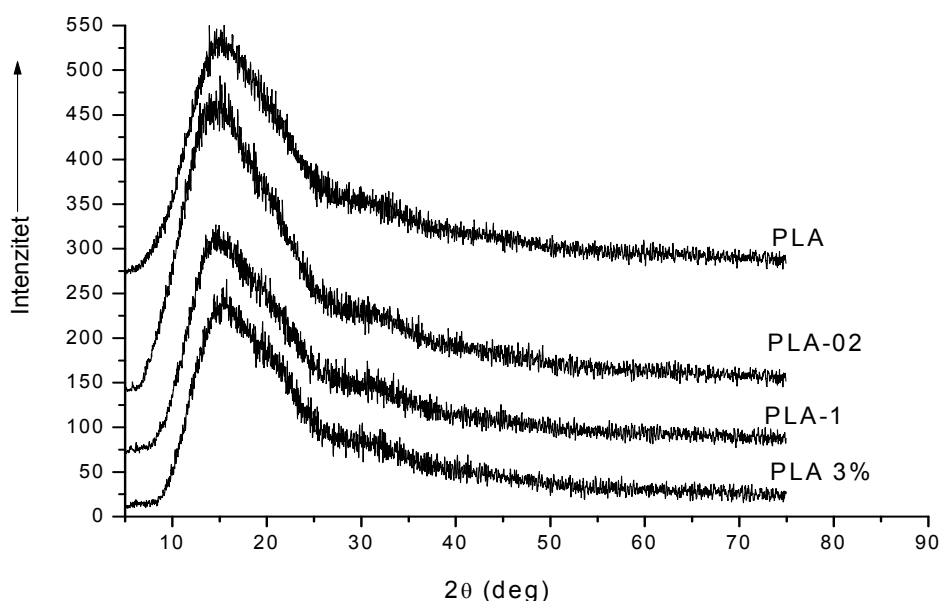
Slika 42. FT-IC snimak filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2-3 mas.%) dobijenih iz rastopa

### 5.3.2 Termička i kristalna svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Rendgenostrukturnom i DSC analizom ispitivan je uticaj dodatka nanočestica na stepen kristalnosti matrice PLA nakon postupka ekstrudiranja.

Rendgenostrukturna analiza uzoraka dobijenih u rastopu prikazana je na slici 43. Uočljivo je da su svi uzorci (PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3) nakon procesa ekstrudiranja potpuno amorfni (nema kristalnih pikova karakterističnih za PLA). Ovakvo ponašanje materijala je očekivano zbog velike razlike u temperaturi materijala na izlazu iz ekstrudera i valjaka preko kojih se film izvlači, jer prilikom procesa formiranja filma dolazi do naglog hlađenja što onemogućava formiranje kristala PLA (kristalna područja su zarobljena unutar polimerne matrice, i ovom metodom ih nije moguće detektovati).

Sa DSC termograma očitane vrednosti standardnih entalpija kristalizacije  $\Delta H_c$  i topljenja  $\Delta H_f$  kao i izracunat stepen kristalizacije  $C(\%)$  (tabela 17.), su u skladu sa rezultatima rendgenostrukturne analize tj. uočava se smanjenje stepena kristalnosti usled naglog procesa hlađenja tokom procesiranja na ekstruderu. Stepen kristalnosti  $C(\%)$  uzorka dobijenih je izračunat po formuli (1)



Slika 43. Difrakcioni pikovi filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (od 0,2-3 mas. %)

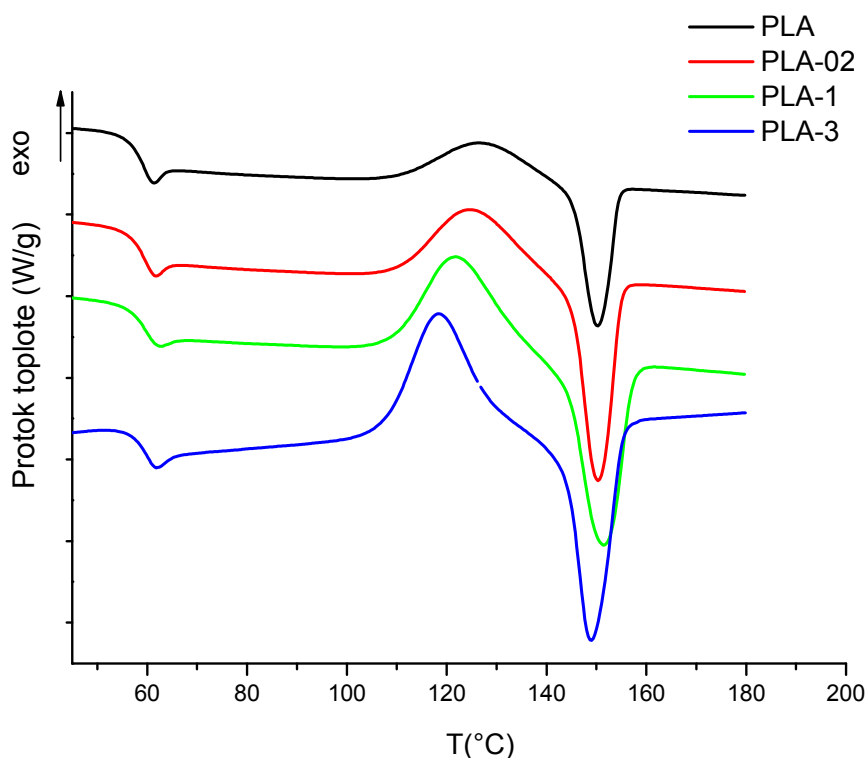
Na DSC termogramu (slika 44) uočljivi su pikovi kristalizacije i topljenja, karakteristični za proces hladne kristalizacije (snimanje je izvršeno od sobne temperature do  $180^\circ\text{C}$  nakon čega je uzorak ohlađen na  $20^\circ\text{C}$  i držan izotermiski 5 min, nakon čega je ponovljen postupak zagrevanja do  $180^\circ\text{C}$ ). Uočeno je da se

dodatkom nanočestica SiO<sub>2</sub> povećavaju pikovi kristalizacije i topljenja. U ovom slučaju se nanočestice ponašaju kao agens nukleacije kristalnih područja unutar polimerne matrice (proces hladne kristalizacije) i taj uticaj je veći sa povećanjem udela nanočestica.

Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje za različite udele nanočestica prikazane su u tabeli 17. Vrednosti T<sub>g</sub> pokazuju manja uvećanja (od pola stepena) u zavisnosti od udela SiO<sub>2</sub>, što zapravo ukazuje da nema značajnijih promena u vrednostima T<sub>g</sub> PLA i dobijenih nanokompozita.

Tabela 17. Vrednosti standardnih entalpija kristalizacije  $\Delta H_c$  i topljenja  $\Delta H_f$ , stepena kristalnosti C (%) i temperature prelaska u staklasto stanje T<sub>g</sub> uzoraka filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0,2-3 mas.%)

Uzorak	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_f$ (J/g)	C (%)	T <sub>g</sub> (°C)
PLA	12,12	11,58	0,58	57,50
PLA-02	20,38	18,61	1,82	58,00
PLA-1	24,84	22,90	2,02	58,50
PLA-3	28,58	22,61	6,19	58,50



Slika 44. DSC termogram filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%)

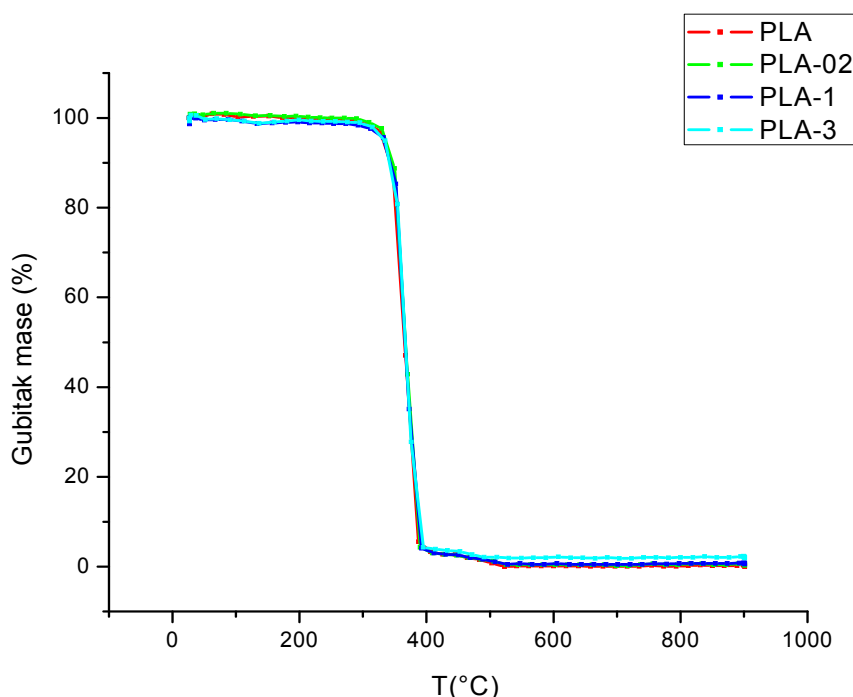
Termogravimetrijskom analizom ispitivan je uticaj dodatka čestica  $\text{SiO}_2$  na toplotnu stabilnost poli(mlečne kiseline).

Na slici 45 su prikazane TGA krive PLA i nanokompozita sa različitim udelima nanočestica (0-3 mas.%). Na osnovu TGA krivih jasno je da ne postoji promena u toplotnoj stabilnosti čistog PLA u zavisnosti od različitih udela nanočestica  $\text{SiO}_2$ . Vrednosti  $T_{\text{onset}}$  prikazane su u tabeli 18.

Na osnovu vrednosti  $T_{\text{onset}}$  uočava se da dolazi do poboljšanja toplotne stabilnosti za uzorke PLA-1 i PLA-3 (za  $11^\circ\text{C}$ ) u odnosu na čist PLA.

Na osnovu rezultata TGA analize i kinetičkih modela termičke degradacije, izračunate su vrednosti energije aktivacije ( $E_a$ ) i predviđen životni vek nanokompozita ( $\check{Z}V$ ).

Energije aktivacije su izračunate kao srednje vrednosti pri različitim stepenima konverzije (od 5-95%) za svaku pojedinačnu metodu u zavisnosti od udela nanočestica  $\text{SiO}_2$ . Srednje vrednosti energija aktivacije ( $E_{\text{asr}}$ ) proračunatih na osnovu tri kinetička modela u zavisnosti od udela punila prikazana je u tabeli 19. Na slici 46. i u tabeli 19 su prikazani rezultati koji ukazuju na suprotan trend od uzoraka pripremljenih u rastvoru. Naime, dodatkom nanočestica  $\text{SiO}_2$  dolazi do smanjenja njegove stabilnosti (niža energija aktivacije, što utiče i na smanjenje životnog veka).



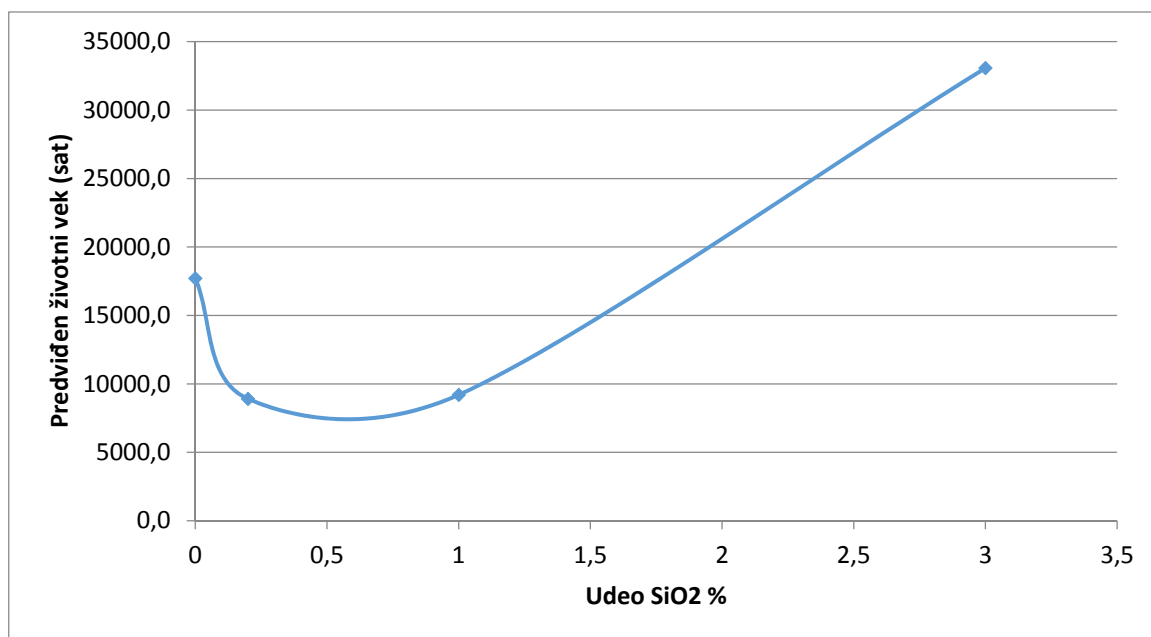
Slika 45. TGA kriva filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 3 mas.%)

Tabela 18. Vrednosti  $T_{onset}$  (°C) filmova PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $SiO_2$  (0,2-3 mas.%)

uzorak	$T_{onset}$ (°C)
PLA	335
PLA-02	336
PLA-1	344
PLA-3	344

Tabela 19. Srednje energije aktivacije i životni vek (ŽV) na 25 i 100 °C PLA i PLA nanokompozita izračunati iz kinetičkih modela OFW, KAS i FRID

uzorak	Easr	ŽV na 25°C (god)	ŽV(sat) na 100°C	Easr 5% konv.	ŽV na 25°C (god)	ŽV(sat) na 100°C
PLA	136,37	3097298,0	17708,9	124,43	336705,7	5070,6
PLA-02	128,23	805691,7	8914,5	124,98	439260,7	6326,7
PLA-1	129,60	928837,5	9200,9	124,96	392144,8	5660,0
PLA-3	141,31	8635361,5	33070,3	130,83	1221532,9	10948,0

Slika 46. Zavisnost predviđenog veka trajanja filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $SiO_2$  (0,2 do 3 mas.%) na 100°C

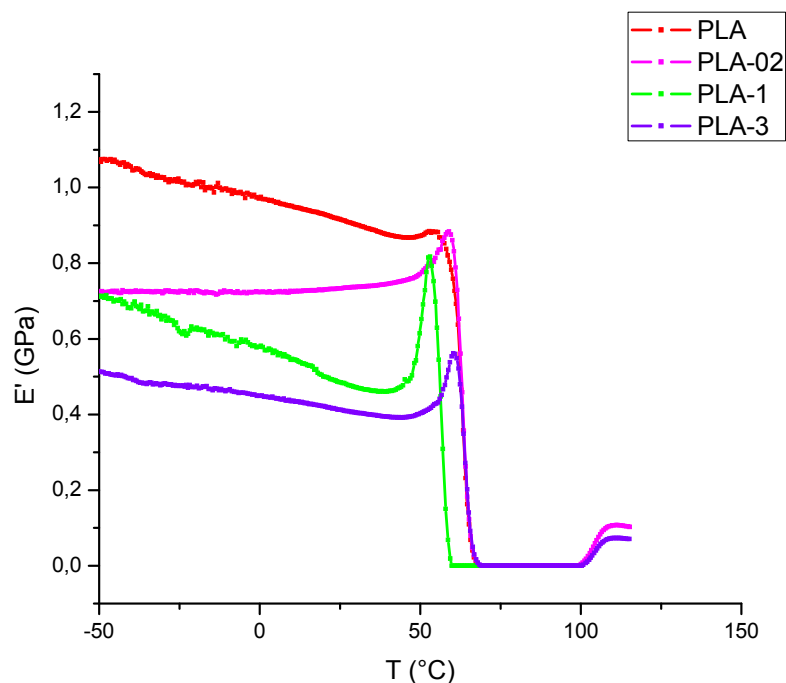
Ovakav model ukazuje na to da dodatkom nanočestica u rastop polimera dolazi do ubrzanja termičke degradacije uzoraka PLA-02 i PLA-1, dok dolazi do naglog skoka vrednosti predviđenog veka trajanja PLA-3 u odnosu na čist PLA.

Dinamičko mehaničko termičkom analizom određeni su moduli akumulacije  $E'$  (elastična komponenta), modul gubitaka  $E''$ , (viskozna komponenta) kao i tangens ugla gubitaka,  $\text{tg}\delta$  (odnos viskozne i elastične komponente)) PLA filmova i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (od 0,2-3 mas.%).

Na slici 47 i u tabeli 20 prikazana je zavisnost  $E'$ -T. Uočava se da su vrednosti modula akumulacije  $E'$  za uzorke PLA, PLA-02 i PLA-1 na približno istim vrednostima (0,88 za PLA; 0,88 za PLA-02 i 0,81 za PLA-1). Za uzorak PLA-3 dolazi do pada vrednosti  $E'$  sa 0,81 na 0,55 što ukazuje na smanjenje interakcija nanopunila i polimerne matrice, zbog povećanog udela nanočestica.

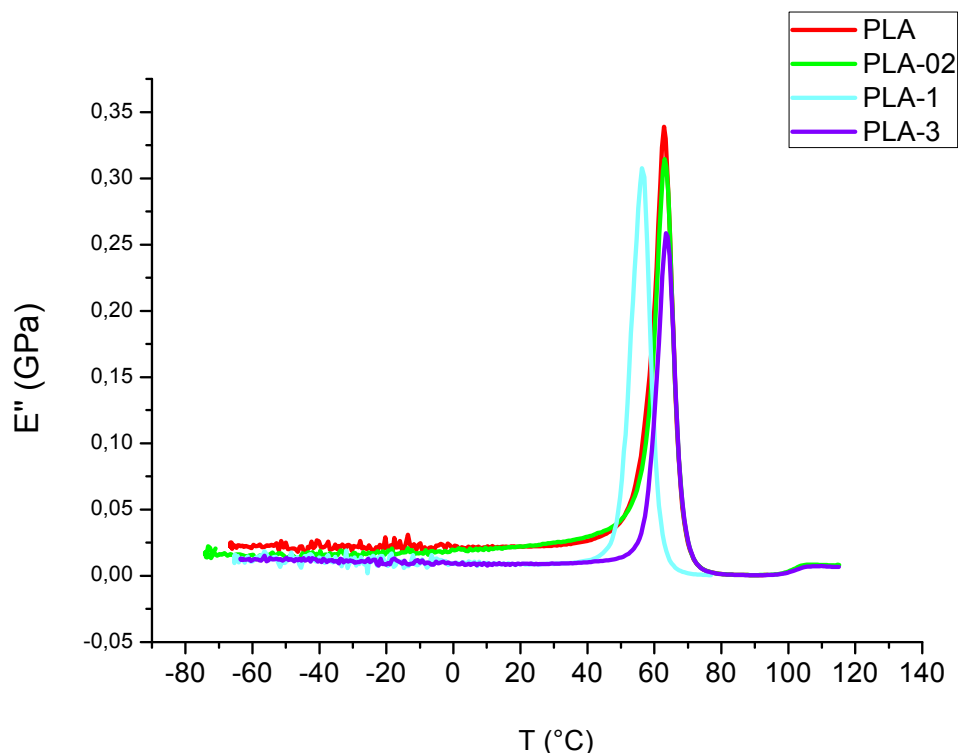
Tabela 20. Zavisnost modula akumulacije  $E'$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 3 mas.%)

uzorak	$E'$ (GPa)	$T_g$ (°C)
<b>PLA</b>	0,88	54,5
<b>PLA-02</b>	0,88	59,5
<b>PLA-1</b>	0,81	53,0
<b>PLA-3</b>	0,55	61,0



Slika 47. Zavisnost modula akumulacije  $E'$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 3 mas.%)





Slika 48. Zavisnost modula gubitaka  $E''$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 3 mas.%)

Zavisnost modula gubitaka  $E''$  od temperature  $T$  prikazana je na slici 48 i u tabeli 21. Uočava se sličan trend zavisnosti kao kod modula akumulacije, tj. za uzorke PLA, PLA-02 i PLA-1 su vrednosti  $E''$  kreću od 0,34 za PLA do 0,31 za PLA-02 i PLA-1, dok za nanokompozit PLA-3 dolazi do pada vrednosti modula gubitaka na 0,26. Temperature pikova koje ukazuju na temperature prelaska u staklasto stanje se nalaze u intervalu od 56,3 do 64 °C .

Tabela 21. Zavisnost modula gubitaka  $E''$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2 do 3 mas.%)

UZORAK	$E''$ (Gpa)	$T_g$ (°C)
<b>PLA</b>	0,34	63,0
<b>PLA-02</b>	0,31	64,0
<b>PLA-1</b>	0,31	56,3
<b>PLA-3</b>	0,26	64,0

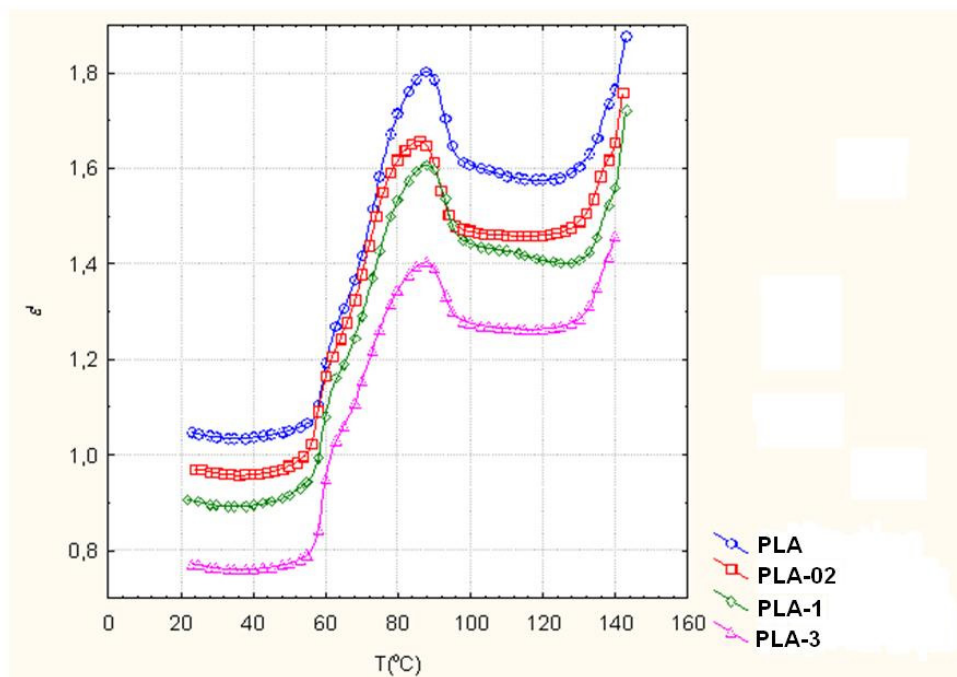
Vrednosti  $\text{tg}\delta$  izračunate su iz odnosa modula gubitaka i modula akumulacije. Zavisnost  $\text{tg}\delta$ - $T$  prikazan je u tabeli 22. Uočava se da se vrednosti  $\text{tg}\delta$  kreću od 0,39 do 0,47, s tim da se razlike uočavaju samo kod uzorka PLA-3 (vrednost je 0,47 i veća je u odnosu na PLA za 0,09). Vrednosti temperature koje ukazuju na  $T_g$  se kreću od 60,4 do 69.

Tabela 22. Zavisnost  $tg\delta$  od temperature  $T$  filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $SiO_2$  (0,2 do 3 mas.%)

uzorak	$tg\delta$	$T_g$ (°C)
<b>PLA</b>	0,39	69,0
<b>PLA-02</b>	0,35	69,0
<b>PLA-1</b>	0,38	60,4
<b>PLA-3</b>	0,47	69,0

Zavisnost dielektrične konstante ( $\epsilon'$ ), dielektričnih gubitaka ( $\epsilon''$ ) kao i faznog pomeranja ( $tg\delta$ ) od temperature za uzorke pripremljene u rastopu (PLA i nanokompoziti sa udelima od 0,2 do 3 mas.%) prikazane su na slikama 49, 50 i 51.

DETA analiza uzoraka pripremljenih u rastopu merena je brzinom zagrevanja od 2°C/min. Zavisnost dielektrične konstante  $\epsilon'$  od temperature prikazana je na slici 49.

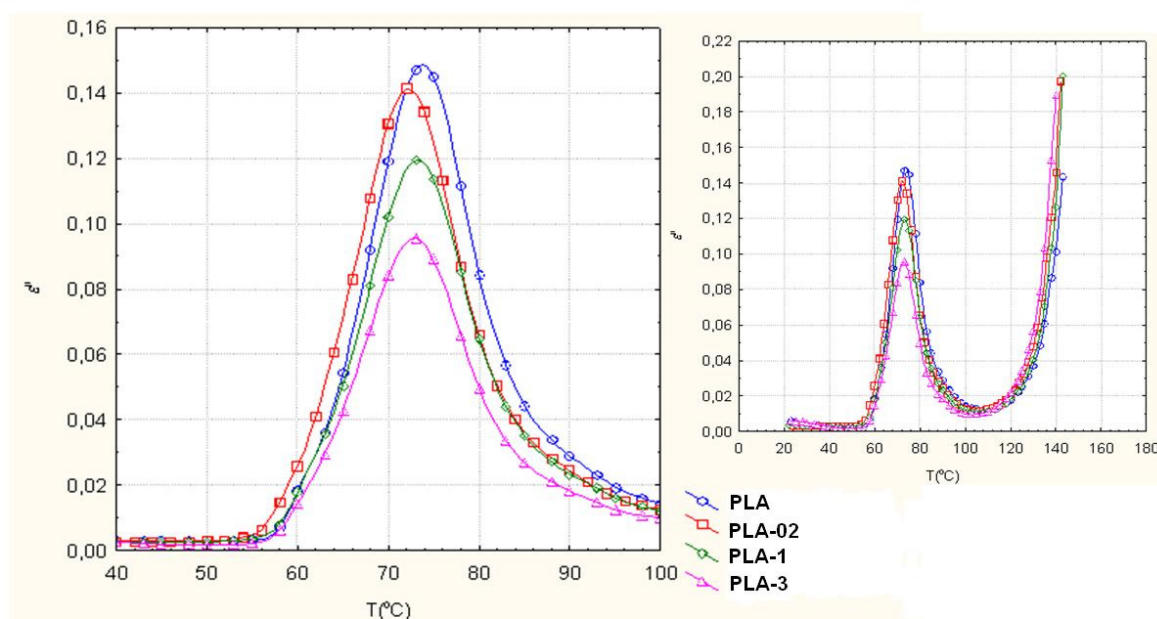


Slika 49. Zavisnost dielektrične konstante  $\epsilon'$  od temperature filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $SiO_2$  (0,2- 3 mas.%)

Ako posmatramo zavisnost  $\epsilon'$ - $T$  čak i na sobnoj temperaturi su vidljive razlike u vrednostima  $\epsilon'$  i to u temperaturnom režimu od 20-58°C ( $\epsilon'$  PLA je ~1,05). Sa daljim povećanjem temperature od 60-98°C kod zavisnosti  $\epsilon'$ - $T$  vidljivo je

ponašanje tipično za proces hladne kristalizacije. Vrednost  $\epsilon'$  za PLA na temperaturi  $\sim 142^\circ\text{C}$  (temperaturni prag) iznosi 1,85.

Maksimalne vrednosti na krivama zavisnosti  $\epsilon''$ -T (Slika 50) i  $\text{tg}\delta$ -T (Slika 51) koje se pojavljuju između  $\sim 60^\circ\text{C}$  i  $\sim 84^\circ\text{C}$  zapravo prikazuju procese relaksacije zbog adsorbovane vlage i temperaturu prelaska u staklasto stanje,  $T_g$ . Vrednost  $T_g$  odgovara ramenu krive  $\text{tg}\delta$ -T ( $\epsilon''$ -T) i ( $\epsilon'$ -T) u temperaturnom opsegu od  $60$ - $63^\circ\text{C}$ . Vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje određene DSC metodom pokazuju sličan trend ali u opsegu od  $56$ - $59^\circ\text{C}$ . Maksimalna vrednost  $\text{tg}\delta$  se pojavljuje na temperaturi od  $142^\circ\text{C}$  i iznosi 0,078 za PLA. Ako posmatramo vrednosti  $\epsilon'$  u temperaturnom režimu od  $20$ - $50^\circ\text{C}$  uočljivo je da su najniže vrednosti  $\epsilon'$  za uzorak PLA-3 (0,6-0,8), dok za uzorak PLA-1 dielektrična konstanta u tom temperaturnom opsegu ima vrednost od 0,88-0,95, a vrednosti  $\epsilon'$  se kreću od 0,95-1,0 za PLA-02 i 1,03-1,05 za PLA. Ovi rezultati ukazuju na to da se najveća restrikcija u pokretljivosti lanaca javlja za PLA-3 u temperaturnom opsegu od  $20$ - $50^\circ\text{C}$  (pomeranje krive zavisnosti  $\epsilon'$ -T ka nižim vrednostima takođe ukazuje na istu pojavu). Na slici 50 prikazana je zavisnost  $\epsilon''$ -T.

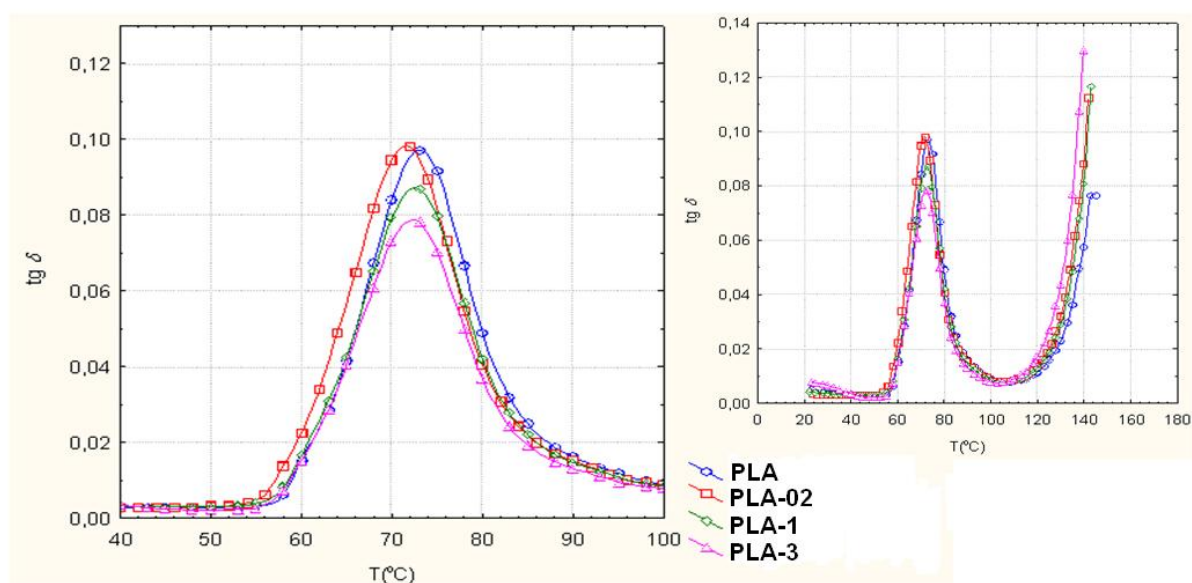


Slika 50. Zavisnost dielektričnih gubitaka  $\epsilon''$  od temperature filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2- 3 mas.%)

Međutim, pik karakterističan za proces hladne kristalizacije se nalazi u istom temperaturnom režimu kao i za PLA i PLA-1, jedino je izuzetak PLA-02 gde se taj pik pomera ka nešto nižim vrednostima. Ovakvo ponašanje ukazuje na lakšu pokretljivost između polimernih lanaca i nanočestica sa povećanjem udela nanopunila.

Ako posmatramo vrednosti  $T_g$  može se primetiti da je uticaj dodatka 0,2 mas.%  $\text{SiO}_2$  na dielektrično ponašanje drugačiji u odnosu na 1 i 3 mas.%. Naime, za

PLA-02 dolazi do pomeranja pika ka višim vrednostima  $\text{tg}\delta$  i nižim temperaturama što ukazuje da je  $T_g$  pomerena ka vrednostima između 58 i 62°C. Za više udele (PLA-1 i PLA-3) uočljiva su samo manja pomeranja  $T_g$  za ~1-2°C u odnosu na PLA (~60-63°C). Takođe dolazi i do manjeg pomeranja pika ka nižim temperaturama (72°C) u odnosu na PLA (73°C), ali sa nižim vrednostima  $\text{tg}\delta$  u odnosu na PLA. Dok vrednost  $(\text{tg}\delta)_{\text{max}}$  za PLA iznosi 0,098 za PLA-1 i PLA-3 iznosi 0,087 i 0,078 redom. Ako posmatramo krajnje vrednosti  $\text{tg}\delta$  na slici 51 očigledno je da je najviša vrednost dostignuta za PLA-3 i iznosi 0,13 dok za vrednosti PLA-1 i PLA-02 iznosi 0,116 i 0,113 redom što ukazuje na to da se dodatkom  $\text{SiO}_2$  ubrzava process degradacije polimera.



Slika 51. Zavisnost faznog pomeranja  $\text{tg}\delta$  od temperature filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2- 3 mas.%)

### 5.3.3 Mehanička svojstva nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Mehanička svojstva uzoraka pripremljenih u rastopu polimera prikazani su u tabeli 23. i na slikama od 52, 53. i 54. Za sve udele kao i za film PLA merenja su vršena u pravcu mašine MD kao i u suprotnom pravcu TD. Određeni su maksimalan napon, prekidna čvrstoća (TS) i prekidno izduženje (EB) kao i zavisnosti napon-deformacija.

Za MD uzorke (slika 52, tabela 23.) maksimalan napon se povećava kod uzoraka PLA-02, PLA-1 i PLA-3 za 5,4; 6,1 i 4,5% redom. Prekidna čvrstoća (slika 53.) prati sličan trend i to 6,9; 8,4 i 4,8% redom. Prekidno izduženje (slika 54.) s druge strane pokazuje obrnuto ponašanje tj. pokazuje trend smanjenja dodavanjem

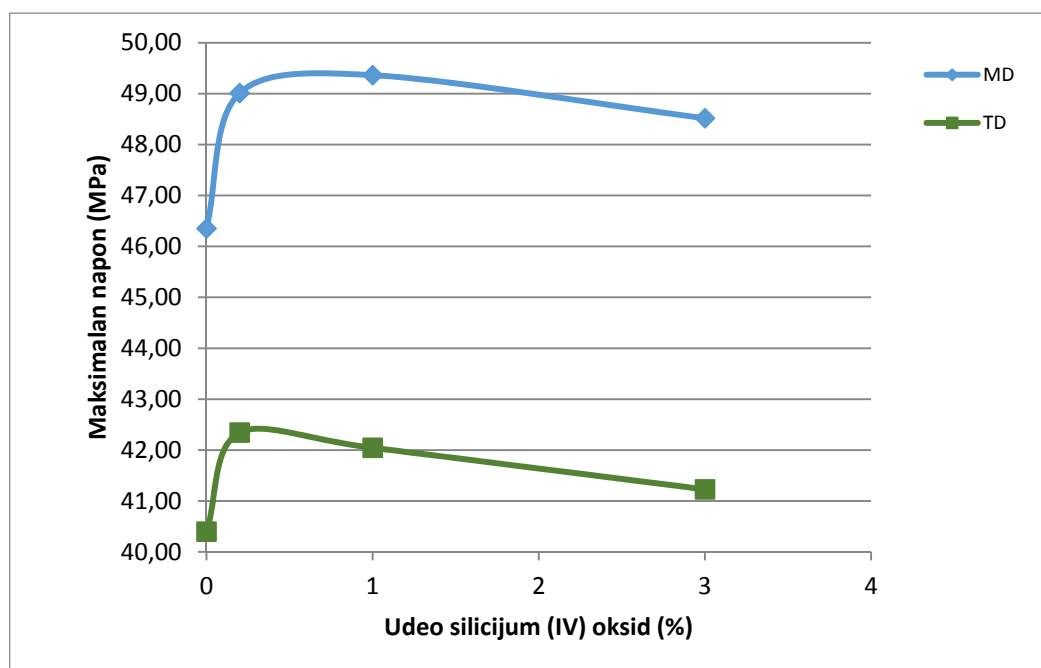
nanočestica (tabela 23.). Slične rezultate objavili su Dorigato i sar, (2012) sa napomenom da je karakteristično da dolazi do poboljšanja prekidne čvrstoće i smanjenja prekidnog izduženja kod čestica koje su površinski modifikovane, kao što je slučaj u ovom istraživanju. Važno je napomenuti da su vrednosti prekidnog izduženja kod uzoraka koji su mereni u pravcu kretanja mašine znatno veća od vrednosti ovog paramtera u suprotnom pravcu (od 24,34% za PLA, 20,82%; 13,65% i 17,68% za udele od 0,2; 1 i 3 mas.% SiO<sub>2</sub> redom).

Tabela 23. Zavisnost mehaničkih svojstava od udela nanočestica u MD i TD pravcu

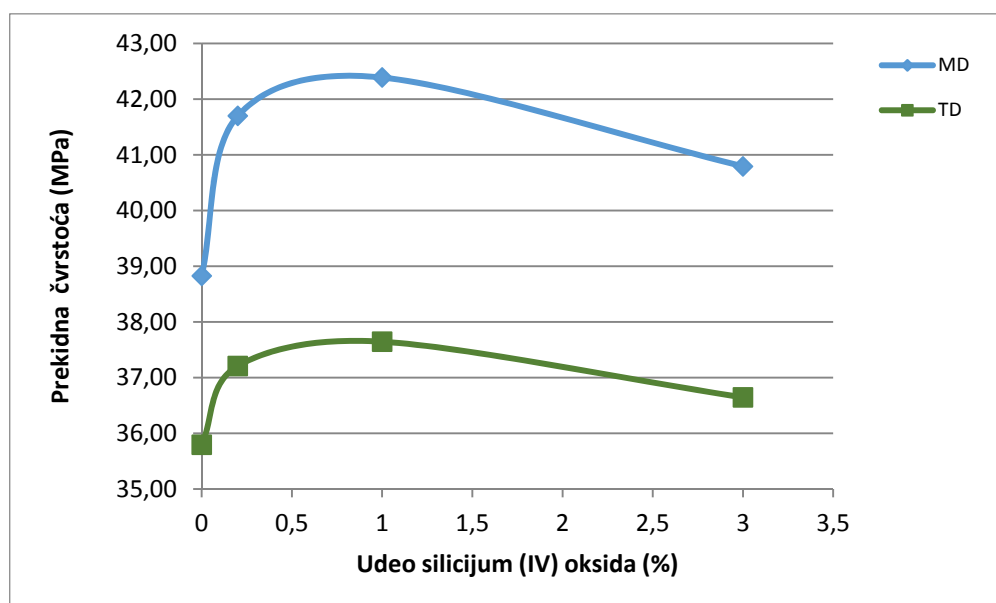
uzorak	Maksimalni napon (Mpa)	Prekidna cvrstoca TS (Mpa)	Prekidno izduzenje EB (%)
<b>MD</b>			
PLA	46,35	38,82	24,34
PLA-02	49,01	41,70	20,82
PLA-1	49,36	42,39	13,65
PLA-3	48,52	40,79	17,68
<b>TD</b>			
PLA	40,40	35,79	9,54
PLA-02	42,34	37,21	4,93
PLA-1	42,04	37,64	4,11
PLA-3	41,23	36,64	4,04

Mehanička svojstva TD uzoraka prikazani su u tabeli 23 i na slikama 52, 53 i 54. Trend koji je uočen kod MD uzoraka se za sve parametre ponavlja, ali su vrednosti znatno manje (što je i očekivano zbog suprotne orijentacije lanaca makromolekula što utiče na mehanička svojstva samog materijala).

Kod uzoraka pripremljenih u rastopu takođe se ponavlja zavisnost uočena kod uzoraka u rastvoru, koji ukazuje na povećanje prekidne čvrstoće za manje, a smanjenje za veće udele nanočestica SiO<sub>2</sub>, iako je važno napomenuti da je ipak najniža izmerena vrednost prekidne čvrstoće za film PLA.



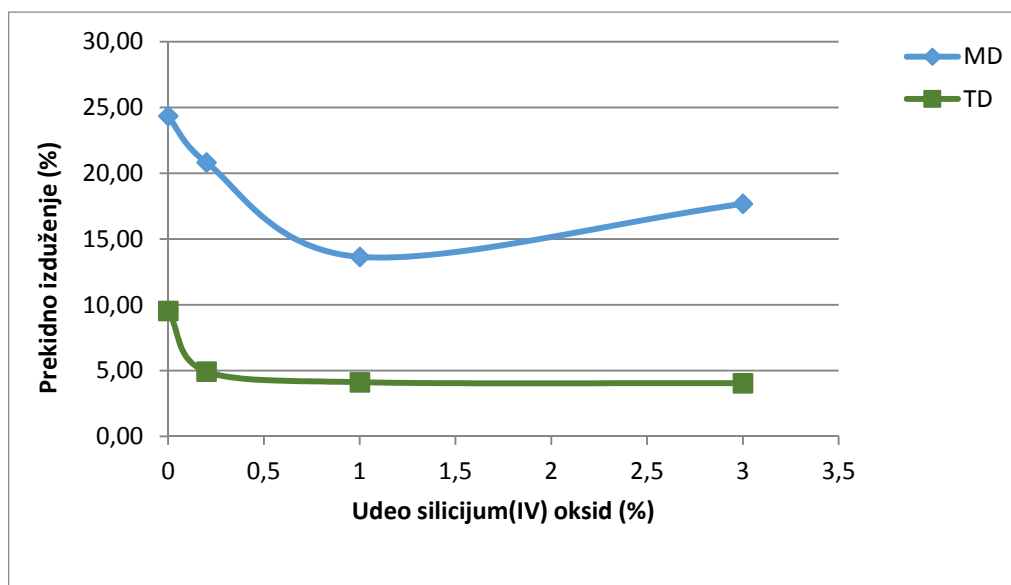
Slika 52. Zavisnost maksimalnog napona filmova čistog PLA i nanokompozita od udela  $\text{SiO}_2$  (0,2- 3 mas.%) u MD i TD pravcu



Slika 53. Zavisnost prekidne čvrstoće filmova čistog PLA i nanokompozita od udela  $\text{SiO}_2$  (0,2- 3 mas.%) u MD i TD pravcu

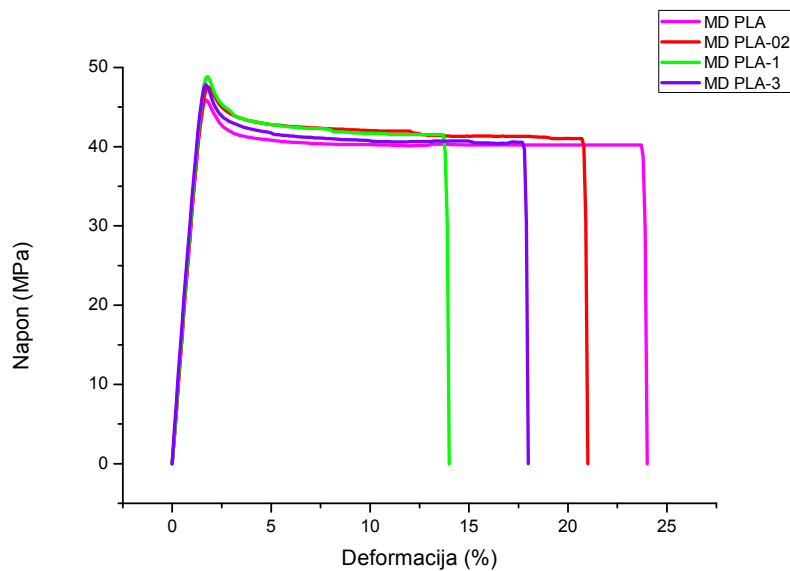
Mehanička svojstva materijala predstavljaju jednu od najznačajnijih osobina kako zbog prerade, tako i zbog dalje upotrebe materijala. Od izuzetnog je značaja poboljšanje ovih osobina PLA jer se proširuje upotrebljivost i preradljivost PLA, kao i njegova upotreba za pakovanje hrane.

Dokazani ojačavajući efekat specifičnih hidrofobnih nanočestica silicijum (IV) oksida na polimernu matricu PLA predstavlja izuzetan doprinos u kreiranju materijala željenih osobina.

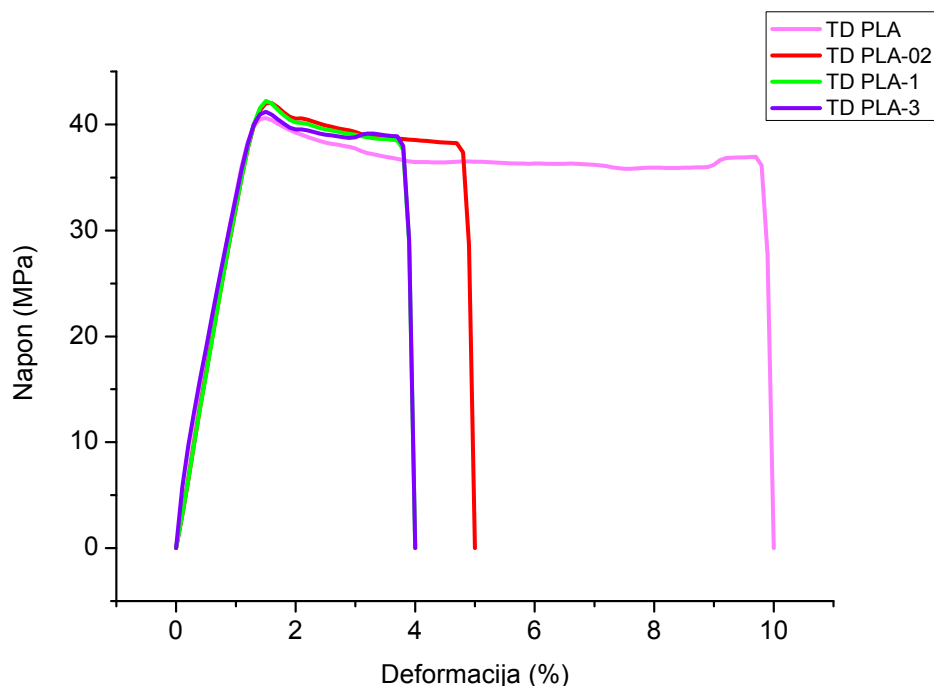


Slika 54. Zavisnost prekidnog izduženja filmova čistog PLA i nanokompozita od udela  $\text{SiO}_2$  (0,2- 3 mas.%) u MD i TD pravcu

Krive napon-deformacija prikazane su na slikama 55. i 56.



Slika 55. Kriva napon-deformacija filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima (0,2-3 mas.%)  $\text{SiO}_2$  u MD pravcu



Slika 56. Kriva napon- deformacija filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima (0,2-3 mas.%) SiO<sub>2</sub> u TD pravcu

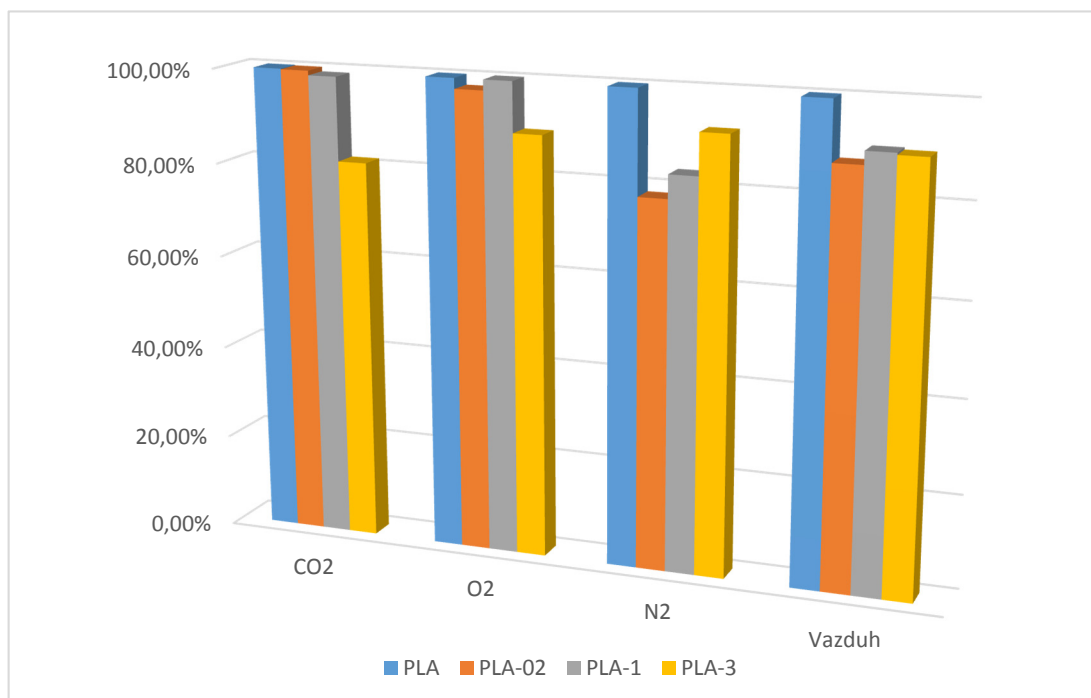
### 5.3.4 Propustljivost gasova nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Određivanje propustljivosti gasova (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>) filmova dobijenih iz rastopa polimera (ekstrudiranjem) PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> nanočestica (od 0,2-3 mas.%) sprovedeno je u skladu sa Lyssy metodom. Kod filmova dobijenih tehnikom ekstrudiranja filmova uočava se da za manje udele nanočestica skoro da i nema uticaja dodatka nanočestica na propustljivost merenih gasova u odnosu na PLA film. Naime, smanjenje propustljivosti jeste uočeno ali u veoma malom procentu (za nanokompozit PLA-02 uočava se smanjenje propustljivosti CO<sub>2</sub> za 0,12%, O<sub>2</sub> za 2,22%, N<sub>2</sub> za 21,76% i vazduha za 12,45%), i PLA-1 (CO<sub>2</sub> za 1,07%, O<sub>2</sub> nema uticaja, N<sub>2</sub> za 16,8% i vazduh 9,69%). Tek za nanokompozit PLA-3 može se reći da postoji poboljšanje u barijernim svojstvima u odnosu na PLA (propustljivost CO<sub>2</sub> se smanjuje za 18,75%, O<sub>2</sub> za 10,55%, N<sub>2</sub> za 8% i vazduh za 10,12%).

Može se reći da je ovakav rezultat očekivan obzirom da je nakon izvlačenja filmova preko valjaka došlo do zamrzavanja kristalnih područja PLA (WAXD i DSC tehnikom je utvrđeno da nakon procesa ekstrudiranja imamo potpuno amorfni polimer PLA). Stepenn kristalnosti polimera znatno utiče na propustljivost gasova, pa u ovom slučaju udeo nanočestica nema tako značajan uticaj na propustljivost gasova u poređenju sa uzorcima pripremljenim u rastvoru. Iako je uticaj na barijerna svojstva manji u odnosu na uzorke iz rastvora, nije zanemarljivo



napomenuti uticaj dodatka nanočestica od 3 mas.% koji ukazuje da dodatak nanočestica u polimernu matricu ima pozitivan uticaj na poboljšanje barijernih svojstava.



Slika 57. Propustljivost gasova (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i vazduha) filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima (0,2-3 mas.%) SiO<sub>2</sub>

### 5.3.5 Boja uzoraka nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Boja uzoraka PLA (tabela 24) ukazuje da nema značajnih promena u boji filmova u zavisnosti od dodatka različitih udela nanočestica kada su u pitanju L\*, a\* i b\* vrednost.

Razlika u boji ( $\Delta E_{ab}^*$ ) između uzoraka (kontrola je film PLA, a uzorci filmovi sa različitim udelima silicijum (IV) oksida od 0,2-3 mas.%) određene su na osnovu jednačine 11, i prikazane u tabeli 24.

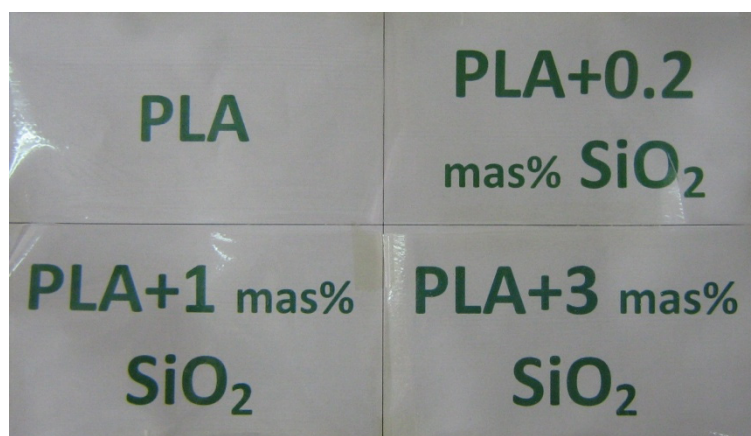
Vrednosti  $\Delta E_{ab}^*$  (tabela 24) kreću se od 0,041-0,187 što ukazuje na nepostojanje razlike u boji između uzoraka PLA i dobijenih nanokompozita.

Tabela 24. Boja uzoraka filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (0,2 do 3 mas.%)

Oznaka uzorka	L*	a*	b*	$\Delta E_{ab}$
PLA	92,74 <sup>a</sup>	-0,60 <sup>a</sup>	4,81 <sup>a</sup>	
PLA-02	92,77 <sup>a</sup>	-0,63 <sup>a</sup>	4,71 <sup>a</sup>	0,067
PLA-1	92,84 <sup>a</sup>	-0,62 <sup>a</sup>	4,70 <sup>a</sup>	0,187
PLA-3	92,71 <sup>a</sup>	-0,62 <sup>a</sup>	4,81 <sup>a</sup>	0,041

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Pored instrumentalno izmerene boje, ocenjena je i potencijalna vizuelna razlika u boji filmova (slika 58). Film PLA je potpuno proziran, i korišćen je kao kontrolni uzorak prilikom vizuelne ocene filmova nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub>. Na osnovu vizuelne ocene može se zaključiti da ne postoji uticaj dodatka nanočestica na prozirnost filma PLA, što je potvrđeno i instrumentalno.



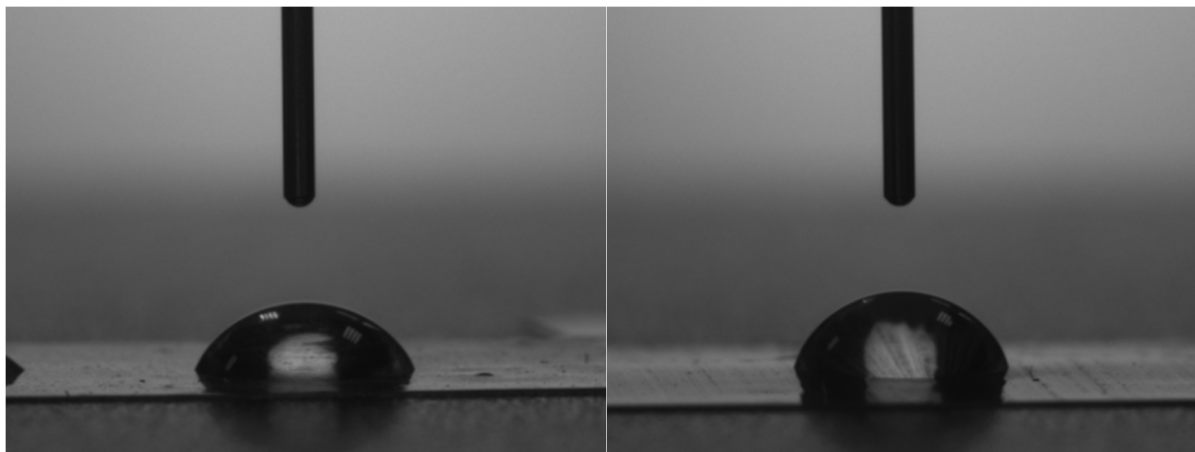
Slika 58. Uporedni prikaz filmova čistog PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (od 0,2-3 mas.%)

### 5.3.6 Površinski napon i mogućnost štampe nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

Površinski napon filma PLA i nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> dobijenih iz rastopa polimera određen je preko kontaktnog ugla  $\theta$  (kontaktni ugao predstavlja meru sposobnosti čvrstog tela da se kvasi nekom tečnošću). Kontaktni ugao predstavlja ugao između tangente povučene iz tačke A na kružnu liniju koja predstavlja konturu kapi tečnosti i površine čvrstog tela koje kap tečnosti vlaži (međufazni napon tečnost-čvrsto) (Vukić i sar., 2013). Na slici 59. prikazani su snimci kapi vode na uređaju za određivanje kontaktnog ugla, na osnovu kojih su

proračunate vrednosti površinskog napona PLA filma i PLA nanokompozita sa različitim udelima  $\text{SiO}_2$  (0,2, 1 i 3 mas.%).

U tabeli 25. prikazan je uticaj dodatka nano čestica silicijum (IV) oksida na površinski napon folija PLA.



Slika 59. Snimci kapi vode na folijama PLA (levo), i foliji nanokompozita sa 2 mas.%  $\text{SiO}_2$  (desno)

Vrednosti površinskog napona filmova nanokompozita se povećava za uzorke PLA-1 i PLA-3 (sa 36,6 koliko je izmereno za film PLA na 38,1 za PLA-1 i 40,4 za PLA-3). Jedino je vrednost površinskog napona za uzorak PLA-02 nešto manja od vrednosti za film PLA. Može se zaključiti da sa porastom udela nano čestica silicijum (IV) oksida u polimernoj matrici dolazi do povećanja površinskog napona filmova PLA (za udele od 1 i 3 mas.%), čime se postiže bolja adhezija boje za njegovu površinu.

Tabela 25. Uticaj dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida na površinski napon folija PLA

Oznaka uzorka	Površinski napon (mN/m)
PLA	36,6
PLA-02	35,8
PLA-1	38,1
PLA-3	40,4

Nakon nanošenja sloja štamparske boje na ispitivane uzorke i njenog sušenja, izvršen je test otpornosti na otiranje i grebanje boje, neposredno nakon procesa štampe kao i nakon vremenskog perioda od 24h. Određena otpornost na otiranje i grebanje zahteva se od svih otisaka, posebno za štampane ambalažne materijale.

Nakon testa otpornosti na otiranje i grebanje otisaka PLA, sa i bez dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida, uzorci su vizuelno ocenjeni i zaključeno je da je kod svih uzoraka otpornost na otiranje i grebanje zadovoljavajuća (Vukić i sar., 2013).

#### 5.4 Ispitivanje održivosti svežeg svinjskog mesa u filmovima nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

U ovim ispitivanjima vrednost pH je merena nakon završenog procesa proizvodnje svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*), odnosno 24 h *post-mortem* i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja mesa na 4°C, koje je prethodno upakovano u različiti ambalažni materijal. Na kraju procesa proizvodnje mesa (24 h *post-mortem*) ohlađeni *M. longissimus thoracis et lumborum* su isečeni na odreske, upravno na dužu osu mišića, debljine 2,5 cm, i na određenom broju odrezaka je izmerena vrednost pH (0. dan). Nakon završenog perioda skladištenja (4, 7, 9 i 11 dana), različito upakovanog mesa, uzorci mesa (odresci) su odvojeni od ambalažnog materijala i u njima je takođe izmerena vrednost pH.

U Tabeli 26 su prikazani rezultati određivanja vrednosti pH svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) neposredno pre pakovanja, kao i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja upakovanog u različiti ambalažni materijal.

Tabela 26. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na pH vrednost

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b>K</b>	5,49	5,51	5,51	5,51	5,54
<b>PLA</b>	5,49	5,41	5,39	5,41	5,45
<b>PLA-02</b>	5,43	5,44	5,48	5,51	5,52
<b>PLA-1</b>	5,49	5,44	5,45	5,47	5,53
<b>PLA-3</b>	5,55	5,49	5,49	5,49	5,46

Iz prikazanih rezultata se vidi (tabela 26) da se na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost pH kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila u intervalu od 5,43 do 5,55, odnosno može se konstatovati da su sve prosečne vrednosti pH bile u intervalu koji je karakterističan za svinjsko meso (Smulders i sar., 1992; Honikel, 1999). Dakle, na početku ispitivanja, odnosno pre pakovanja, između različitih odrezaka istih mišića (*M. longissimus thoracis et lumborum*) utvrđena je određena razlika koja je maksimalno iznosila 0,12 pH jedinica, što se pre svega može označiti kao prirodna

varijabilnost vrednosti pH između istih mišića, pa čak i između različitih delova istog mišića (Rede i Petrović, 1997).

Promena vrednosti pH mesa u različitim vrstama pakovanja analizirana je tokom skladištenja od 11 dana. Sve prosečne vrednosti pH mesa tokom 11 dana skladištenja u svim vrstama pakovanja nalazile su se u intervalu od 5,39 (pakovanje PLA, 7. dana skladištenja) do 5,54 (pakovanje K, 11. dana skladištenja). Dakle, može se konstatovati da se sve prosečne vrednosti pH mesa tokom 11 dana skladištenja, nezavisno od vrste pakovanja, nalaze u intervalu koji je karakterističan za svinjsko meso (Smulders i sar., 1992; Honikel, 1999). Najveća promena u prosečnim vrednostima pH mesa u istoj vrsti pakovanja, u odnosu na početak ispitivanja (0. dan), utvrđena je kod pakovanja PLA, s tim da je 7. dana skladištenja utvrđena viša prosečna vrednost pH od 0,10 jedinica u odnosu na početak ispitivanja (0. dan). Sve ostale promene vrednosti pH mesa kod svih vrsta pakovanja tokom skladištenja, bilo da su utvrđene više ili niže vrednosti, su bile manje od 0,10 pH jedinica, što zapravo znači da su kod svih vrsta pakovanja tokom 11 dana skladištenja utvrđene manje promene vrednosti pH nego što su bile razlike u prosečnim vrednostima pH mesa na samom početku ispitivanja (0. dan) koje su maksimalno iznosile, kao što je već prethodno navedeno, 0,12 pH jedinica. Dakle, može se konstatovati da, iako je statističkom analizom dobijenih podataka utvrđena izvesna značajna promena vrednosti pH mesa (prilog, tabela I) i to kod svih vrsta pakovanja tokom 11 dana skladištenja, promena vrednosti pH mesa koja je utvrđena u ovim ispitivanjima nema kako tehnološki tako ni ekonomski značaj.

Da bismo dobili odgovor na pitanje da li i na koji način vrsta pakovanja utiče na kvalitet mesa tokom 11 dana skladištenja svakako da se odgovor ne može utvrditi samo na osnovu vrednosti pH. Zato u nastavku analizirajmo uticaj vrste pakovanja tokom 11 dana skladištenja na boju i sposobnost vezivanja vode mesa.

Boja mesa je jedan od najznačajnijih svojstava kvaliteta mesa i odlučujuća je u potrošnji mesa, odnosno prilikom izbora mesa od strane potrošača (Bendall i Swatland, 1988; van Laack i sar., 1994, Brewer i sar., 2001; Mancini i Hunt, 2005, Olsson i Pickova, 2005; Lawrie i Ledward, 2006; Chmiel i sar., 2011). U tabeli 27 su prikazani rezultati instrumentalnog određivanja boje ( $L^*$  vrednosti) na površini svežeg mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) neposredno pre pakovanja, kao i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja mesa upakovanog u različiti ambalažni materijal. Nakon završenog procesa proizvodnje mesa, odnosno 24 h *post-mortem*, ohlađeni *M. longissimus thoracis et lumborum* su isečeni na odreske, upravno na dužu osu mišića, debljine 2.5 cm, i na određenom broju odrezaka je nakon 60 minuta "cvetanja" (ocrvenjavanja) izmerena površinska boja (0. dan). Nakon završenog perioda skladištenja (4, 7, 9 i 11 dana) uzorci mesa (odresci) su odvojeni od ambalažnog materijala i takođe ostavljeni 60 minuta na "cvetanju", nakon čega je izmerena površinska boja prethodno različito upakovanih odrezaka (debljina odreska mesa – 2.5 cm) (Honikel, 1999). Iz prikazanih rezultata se vidi (tabela 27) da je na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za svetloću

( $L^*$  vrednost) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila u intervalu od 51,01 do 53,59, odnosno može se konstatovati da je svetloća ( $L^*$  vrednost) površine mesa svih ispitanih grupa veoma ujednačena.

Prema većini autora, boja svežeg svinjskog mesa normalnog kvaliteta (crveno-ružičasta boja) odgovara vrednostima  $L^*$  između 42 i 50 (Kauffman i sar., 1992; Joo i sar., 1999, 2000a, 2000b; Warner i sar., 1997; Faucitano i sar., 2010; Toldra i Flores, 2000; Tomović i sar., 2008; Chmiel i sar., 2011; Tomović i sar., 2013; Tomović i sar., 2014), odnosno vrednostima  $L^*$  do 53, posebno u slučaju *M. longissimus thoracis et lumborum* (Honikel, 1999). Dakle, može se konstatovati da je pre pakovanja boja svinjskog mesa prosečno bila normalnog kvaliteta, iako je bila na granici koja svinjsko meso, po ovom parametru kvaliteta (boja –  $L^*$  vrednost), razdvaja na normalni kvalitet i kvalitet mesa koji se označava kao bleđi, meki i vodnjikavi (BMV meso).

Tabela 27. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju na površini ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednost)

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
	<b><math>L^*</math> površina</b>				
<b>K</b>	51,02	52,29	47,85	51,50	48,61
<b>PLA</b>	53,59	51,06	55,87	52,27	51,2
<b>PLA-02</b>	52,59	50,17	52,57	51,43	50,25
<b>PLA-1</b>	53,05	54,18	51,11	52,89	50,76
<b>PLA-3</b>	51,01	51,94	50,92	53,08	50,38
	<b><math>a^*</math> površina</b>				
<b>K</b>	8,80	8,09	9,50	9,63	7,77
<b>PLA</b>	10,44	11,00	9,12	9,17	7,40
<b>PLA-02</b>	11,58	10,37	9,16	9,07	9,95
<b>PLA-1</b>	8,24	10,86	9,13	9,19	6,53
<b>PLA-3</b>	7,36	7,64	7,26	7,46	8,88
	<b><math>b^*</math> površina</b>				
<b>K</b>	5,46	5,61	5,04	7,16	5,04
<b>PLA</b>	7,15	6,92	9,27	7,49	9,32
<b>PLA-02</b>	7,26	6,17	8,06	8,99	9,45
<b>PLA-1</b>	5,68	7,62	6,02	6,63	6,15
<b>PLA-3</b>	4,92	6,19	6,02	7,09	6,54

Rezultati za boju svežeg mesa dobijeni u ovim ispitivanjima (0. dan) u saglasnosti su sa rezultatima Tomovića i sar. (2014) prema kojima u Srbiji 34,1% svežeg svinjskog mesa ima bleđu boju ( $L^* > 50$ ). Slični rezultati za boju svinjskog mesa

utvrđeni su i u drugim zemljama (Kauffman i sar., 1992; van Laack i sar., 1994; Joo i sar., 2000a, 2000b; O'Neill i sar., 2003, Faucitano i sar., 2010). Analizirajući promenu površinske boje ( $L^*$  vrednosti) mesa u različitim pakovanjima tokom skladištenja od 11 dana na  $4^{\circ}\text{C}$ , iako je statističkom analizom dobijenih podataka utvrđena izvesna značajna promene boje –  $L^*$  vrednosti (prilog, tabela II i III), može se konstatovati da površinska boja ( $L^*$  vrednost) mesa nije promenjena pod uticajem različite vrste pakovanja, odnosno tokom 11 dana skladištenja, odnosno da boja ( $L^*$  vrednost) mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) odgovara boji mesa normalnog kvaliteta, kakav je i utvrđen na početku ispitivanja na neupakovanom svežem mesu. Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja (11. dan), u poređenju sa 0. danom, kod svih ispitanih grupa, odnosno nezavisno od vrste pakovanja, utvrđena nešto tamnija boja (manje  $L^*$  vrednosti i to najviše do 2,41 jedinica koliko je utvrđeno kod pakovanja K) na površini mesa. Ukupno, najveća vrednost za  $L^*$  (najsvetlija površinska boja) od 55,87 utvrđena je kod mesa u pakovanju PLA nakon 7 dana skladištenja, dok je najmanja vrednost za  $L^*$  (najtamnija površinska boja) od 47,85 utvrđena kod mesa u pakovanju K nakon 7 dana skladištenja. Najveća razlika u boji, kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 4,81  $L^*$  jedinice utvrđena je između 4. i 7. dana skladištenja kod pakovanja PLA, s tim da je boja mesa 7. dana bila svetlija od boje mesa koja je utvrđena 4. dana. Suprotna najveća razlika u boji, kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 4,66  $L^*$  jedinice utvrđena je između 7. i 11. dana skladištenja takođe kod pakovanja PLA, s tim da je boja mesa 11. dana bila tamnija od boje mesa koja je utvrđena 7. dana. Dakle, utvrđene razlike u  $L^*$  vrednostima se zaista mogu smatrati minimalnim, posebno ako se ima u vidu činjenica da se  $L^*$  vrednosti mogu nalaziti u širokom intervalu od 0 do 100. Konačno, može se zaključiti da je kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen ujednačen kvalitet mesa prema površinskoj boji ( $L^*$  vrednosti).

U tabeli 27 prikazani su rezultati instrumentalnog određivanja udela crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini neupakovanog mesa, kao i na površini mesa koje je pakovano na različite načine, a zatim skladišteno tokom 11 dana. Na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila se u intervalu od 7,63 do 11,58. Dakle, na početku ispitivanja, odnosno pre pakovanja, udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini mesa između pojedinih uzoraka se prosečno razlikovao i do 4,22 jedinice. Ukupno, najveći udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini mesa od 11,58 utvrđen je kod mesa u pakovanju PLA-02 neposredno pre pakovanja (0. dan), dok je najmanji udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) od 6,53 utvrđen kod mesa u pakovanju PLA-1 nakon 11 dana skladištenja. Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja (11. dan), u poređenju sa 0. danom, udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini mesa uglavnom nešto manji (osim u slučaju pakovanja PLA-3 kada je utvrđen suprotan trend), a najveća promena u udelu crvene boje ( $a^*$  vrednost) iznosila je 3,04

jedinice (pakovanje PLA). Najveća promena u udelu crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini mesa, odnosno kako je utvrđeno najveće smanjenje udela crvene boje ( $a^*$  vrednost), kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 4,33  $a^*$  jedinica utvrđeno je između 4. i 11. dana skladištenja kod pakovanja PLA-1. Kao i u slučaju za vrednosti  $L^*$ , statističkom analizom (prilog, tabela II i III) dobijenih podataka utvrđena je izvesna značajna promena  $a^*$  vrednosti (udela crvene boje) na površini mesa koje je bilo različito upakovano i skladišteno tokom 11 dana na 4°C. Međutim, kao što je već istaknuto izvesne male razlike u udelu crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini mesa već postoje i pre pakovanja svežeg mesa, odnosno odmah nakon završenog procesa proizvodnje (0. dan), koje su čak po apsolutnoj vrednosti gotovo identične razlikama koje nastaju kao rezultat promena koje su izazvane vrstom pakovanja, odnosno dužinom skladištenja. Na osnovu svega navedenog, može se konstatovati da je udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini mesa svih ispitanih grupa veoma ujednačen, posebno ako se ima u vidu činjenica da se  $a^*$  vrednosti mogu nalaziti u širokom intervalu od 0 do 60. Dakle, može se zaključiti da je kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen ujednačen kvalitet mesa (boja na površini) prema udelu crvene boje ( $a^*$  vrednosti).

U tabeli 27. prikazani su i rezultati instrumentalnog određivanja udela žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini neupakovanog mesa, kao i na površini mesa koje je pakovano na različite načine, a zatim skladišteno tokom 11 dana. Na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila se u intervalu od 4,92 do 7,26. Dakle, na početku ispitivanja, odnosno pre pakovanja, udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini mesa između pojedinih uzoraka se prosečno razlikovao i do 2,34 jedinice. Ukupno, najveći udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini mesa od 9,45 utvrđen je kod mesa u pakovanju PLA-02 nakon 11 dana skladištenja, dok je najmanji udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) od 4,92 utvrđen neposredno pre pakovanja (0. dan). Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja (11. dan), u poređenju sa 0. danom, udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini mesa uglavnom nešto veći (osim u slučaju pakovanja K kada je utvrđen suprotan trend), a najveća promena u udelu žute boje ( $b^*$  vrednost) iznosila je 2,19 jedinice (pakovanje PLA-02). Najveća promena u udelu žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini mesa, odnosno kako je utvrđeno najveće povećanje udela žute boje ( $b^*$  vrednost), kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 3,29  $b^*$  jedinica utvrđeno je između 4. i 11. dana skladištenja kod pakovanja PLA-02. Kao i u slučaju za vrednosti  $L^*$  i vrednosti  $a^*$ , statističkom analizom (prilog, tabela II i III) dobijenih podataka utvrđena je izvesna značajna promena  $b^*$  vrednosti (udela žute boje) na površini mesa koje je bilo različito upakovano i skladišteno tokom 11 dana na 4°C. Međutim, kao što je već istaknuto izvesne male razlike u udelu žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini mesa već postoje i pre pakovanja svežeg mesa, odnosno odmah nakon završenog procesa proizvodnje (0. dan), koje su čak po apsolutnoj vrednosti gotovo identične



razlikama koje nastaju kao rezultat promena koje su izazvane vrstom pakovanja, odnosno dužinom skladištenja. Na osnovu svega navedenog, može se konstatovati da je udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini mesa svih ispitanih grupa veoma ujednačen, posebno ako se ima u vidu činjenica da se  $b^*$  vrednosti mogu nalaziti u širokom intervalu od 0 do 60. Dakle, može se zaključiti da je kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen ujednačen kvalitet mesa (boja na površini) prema udelu žute boje ( $b^*$  vrednosti).

Instrumentalno određena boja na istim uzorcima na kojima je određena boja na površini mesa (odreska), analizirana je i na svežem poprečnom preseku mesa. U tabeli 28 su prikazani rezultati instrumentalnog određivanja boje ( $L^*$  vrednosti) na površini svežeg poprečnog preseka mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) neposredno pre pakovanja (ovi rezultati su već prethodno elaborirani), kao i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja mesa upakovanog u različiti ambalažni materijal, ali na svežem poprečnom preseku mesa. Kao što je već objašnjeno, nakon završenog procesa proizvodnje mesa, odnosno 24 sata *post-mortem*, ohlađeni *M. longissimus thoracis et lumborum* su isečeni na odreske, upravno na dužu osu mišića, debljine 2.5 cm, i na određenom broju odrezaka je nakon 60 minuta "cvetanja" (ocrvenjavanja) izmerena površinska boja (0. dan) (ovi rezultati su već prethodno elaborirani).

Nakon završenog perioda skladištenja (4, 7, 9 i 11 dana) uzorci mesa (odresci) su odvojeni od ambalažnog materijala, zatim po sredini poprečno presečeni na dva odreska debljine 1,75 cm i takođe ostavljeni 60 minuta na "cvetanju", nakon čega je izmerena površinska boja, ali ovoga puta na svežem poprečnom preseku, prethodno različito upakovanih odrezaka (Honikel, 1998). Iz prikazanih rezultata se vidi (tabela 28) da je na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za svetloću ( $L^*$  vrednost) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila u intervalu od 51,01 do 53,59, odnosno može se konstatovati da je svetloća ( $L^*$  vrednost) površine mesa svih ispitanih grupa veoma ujednačena (ovi rezultati su već prethodno elaborirani). Kao što je već prethodno navedeno, prema većini autora, boja svežeg svinjskog mesa normalnog kvaliteta (crveno-ružičasta boja) odgovara vrednostima  $L^*$  između 42 i 50 (Kauffman i sar., 1992; Joo i sar., 1999, 2000a, 2000b; Warner i sar., 1997; Faucitano i sar., 2010; Toldra i Flores, 2000; Tomović i sar., 2008; Chmiel i sar., 2011; Tomović i sar., 2013; Tomović i sar., 2014), odnosno vrednostima  $L^*$  do 53, posebno u slučaju *M. longissimus thoracis et lumborum* (Honikel, 1999). Dakle, može se konstatovati da je pre pakovanja boja svinjskog mesa prosečno bila normalnog kvaliteta, iako na granici koja svinjsko meso, po ovom parametru kvaliteta (boja –  $L^*$  vrednost), razdvaja na normalni kvalitet i kvalitet mesa koji se označava kao bleđi, meki i vodnjikavi (BMV meso). Rezultati za boju svežeg mesa dobijeni u ovim ispitivanjima (0. dan) u saglasnosti su sa rezultatima Tomovića i sar. (2014) prema kojima u Srbiji 34,1% svežeg svinjskog mesa ima bleđu boju ( $L^* > 50$ ).

Slični rezultati za boju svinjskog mesa utvrđeni su i u drugim zemljama (Kauffman i sar., 1992; van Laack i sar., 1994; Joo i sar., 2000a, 2000b; O'Neill i sar., 2003, Faucitano i sar., 2010; van de Perre i sar., 2010).

Tabela 28. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju na svežem poprečnom preseku ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednost)

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b><math>L^*</math> svež presek</b>					
<b>K</b>	51,02	52,65	51,05	52,68	52,42
<b>PLA</b>	53,59	53,01	55,01	52,1	53,22
<b>PLA-02</b>	52,59	51,42	52,79	50,92	51,19
<b>PLA-1</b>	53,05	53,67	54,57	52,99	53,52
<b>PLA-3</b>	51,01	52,22	52,63	52,97	52,03
<b><math>a^*</math> svež presek</b>					
<b>K</b>	8,8	8,55	9,98	9,7	9,9
<b>PLA</b>	10,44	10,85	10,52	9,09	9,87
<b>PLA-02</b>	11,58	11,69	12,98	12,11	10,96
<b>PLA-1</b>	8,24	11,45	8,85	8,36	7,31
<b>PLA-3</b>	7,36	6,71	7,08	8,35	9,72
<b><math>b^*</math> svež presek</b>					
<b>K</b>	5,46	6,14	6,3	7,59	7,3
<b>PLA</b>	7,15	6,86	8,16	7,83	8,99
<b>PLA-02</b>	7,26	6,67	8,91	8,6	8,99
<b>PLA-1</b>	5,68	7,7	7,7	6,89	7
<b>PLA-3</b>	4,92	5,51	6,55	7,24	7,35

Analizirajući promenu površinske boje ( $L^*$  vrednosti) na svežem preseku mesa u različitim pakovanjima tokom skladištenja od 11 dana na 4°C, iako je statističkom analizom dobijenih podataka utvrđena izvesna značajna promene boje –  $L^*$  vrednosti (prilog, tabela IV i V), može se konstatovati da površinska boja ( $L^*$  vrednost) na svežem preseku mesa nije promenjena pod uticajem različite vrste pakovanja, odnosno tokom 11 dana skladištenja, odnosno da boja ( $L^*$  vrednost) mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) odgovara boji mesa normalnog kvaliteta, kakav je i utvrđen na početku ispitivanja na neupakovanom svežem mesu. Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja 11. dan, u poređenju sa 0. danom, posmatrajući sve ispitane grupe, najveća razlika u svetloći ( $L^*$  vrednost) površine svežeg preseka mesa iznosila samo 1,40  $L^*$  jedinica (pakovanja K i PLA-02). Ukupno, najveća vrednost za  $L^*$  (najsvetlija boja) od 55,01 utvrđena je na svežem preseku mesa kod pakovanja PLA nakon 7. dana skladištenja, dok je

najmanja vrednost za  $L^*$  (najtamnija boja) od 50,92 utvrđena na svežem preseku mesa kod pakovanja PLA-02 nakon 9 dana skladištenja. Najveća razlika u boji, kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 2,00  $L^*$  jedinice utvrđena je između 4. i 7. dana skladištenja kod pakovanja PLA, s tim da je boja na svežem preseku mesa 7. dana bila svetlija od boje mesa koja je utvrđena 4. dana. Suprotna najveća razlika u boji, kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 2,91  $L^*$  jedinice utvrđena je između 7. i 9. dana skladištenja takođe kod pakovanja PLA, s tim da je boja na svežem preseku mesa 9. dana bila tamnija od boje mesa koja je utvrđena 7. dana. Utvrđene razlike u  $L^*$  vrednostima se mogu smatrati minimalnim, posebno ako se ima u vidu činjenica da se  $L^*$  vrednosti mogu nalaziti u širokom intervalu od 0 do 100. Konačno, može se zaključiti da je kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen ujednačen kvalitet mesa prema površinskoj boji ( $L^*$  vrednosti) svežeg preseka.

U tabeli 28 prikazani su rezultati instrumentalnog određivanja udela crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini neupakovanog mesa, kao i na površini svežeg preseka mesa koje je pakovano na različite načine, a zatim skladišteno tokom 11 dana. Na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila se u intervalu od 7,63 do 11,58. Dakle, na početku ispitivanja, odnosno pre pakovanja, udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa između pojedinih uzoraka se prosečno razlikovao i do 4,22 jedinice (ovi rezultati su već prethodno elaborirani). Ukupno, najveći udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa od 12,98 utvrđen je kod mesa u pakovanju PLA-02 nakon 7 dana skladištenja, dok je najmanji udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) od 6,71 utvrđen na svežem preseku mesa kod pakovanja PLA-3 nakon 4 dana skladištenja. Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja (11. dan), u poređenju sa 0. danom, posmatrajući sve ispitane grupe, najveća razlika u udelu crvene boje ( $a^*$  vrednost) površine svežeg preseka mesa iznosila 2,37  $a^*$  jedinica (pakovanje PLA-3). Najveća promena u udelu crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa, odnosno kako je utvrđeno najveće smanjenje udela crvene boje ( $a^*$  vrednost), kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 4,14  $a^*$  jedinica utvrđeno je između 4. i 11. dana skladištenja kod pakovanja PLA-1. Kao i u slučaju za vrednosti  $L^*$ , statističkom analizom (prilog, tabela IV i V) dobijenih podataka utvrđena je izvesna značajna promena  $a^*$  vrednosti (udela crvene boje) na površini svežeg preseka mesa koje je bilo različito upakovano i skladišteno tokom 11 dana na 4°C. Međutim, kao što je već istaknuto izvesne male razlike u udelu crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa već postoje i pre pakovanja svežeg mesa, odnosno odmah nakon završenog procesa proizvodnje (0. dan), koje su čak po apsolutnoj vrednosti gotovo identične razlikama koje nastaju kao rezultat promena koje su izazvane vrstom pakovanja, odnosno dužinom skladištenja. Na osnovu svega navedenog, može se konstatovati da je udeo crvene boje ( $a^*$  vrednost) na površini

svežeg preseka mesa svih ispitanih grupa veoma ujednačena, posebno ako se ima u vidu činjenica da se  $a^*$  vrednosti mogu nalaziti u širokom intervalu od 0 do 60. Dakle, može se zaključiti da je kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen ujednačen kvalitet mesa (boja na površini svežeg preseka) prema udelu crvene boje ( $a^*$  vrednosti).

U tabeli 28. prikazani su rezultati instrumentalnog određivanja udela žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini neupakovanog mesa, kao i na površini svežeg preseka mesa koje je pakovano na različite načine, a zatim skladišteno tokom 11 dana. Na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila se u intervalu od 4,92 do 7,26. Dakle, na početku ispitivanja, odnosno pre pakovanja, udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa između pojedinih uzoraka se prosečno razlikovao i do 2,34 jedinice (ovi rezultati su već prethodno elaborirani). Ukupno, najveći udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa od 8,99 utvrđen je kod mesa u pakovanjima PLA i PLA-02 nakon 11 dana skladištenja, dok je najmanji udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) od 4,92 utvrđen na svežem preseku mesa neposredno pre pakovanja (0. dan). Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja (11. dan), u poređenju sa 0. danom, kod svih ispitanih grupa, odnosno nezavisno od vrste pakovanja, utvrđen nešto veći udeo žute boje (najviše do 2,44 jedinica koliko je utvrđeno kod pakovanja PLA-3) na površini svežeg preseka mesa. Najveća promena u udelu žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa, odnosno kako je utvrđeno najveće povećanje udela žute boje ( $b^*$  vrednost), kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 2,44  $b^*$  jedinica utvrđeno je između 0. i 11. dana skladištenja kod pakovanja PLA-3. Kao i u slučaju za vrednosti  $L^*$  i vrednosti  $a^*$ , statističkom analizom (prilog, tabela IV i V) dobijenih podataka utvrđena je izvesna značajna promena  $b^*$  vrednosti (udela žute boje) na površini svežeg preseka mesa koje je bilo različito upakovano i skladišteno tokom 11 dana na 4°C. Međutim, kao što je već istaknuto izvesne male razlike u udelu žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa već postoje i pre pakovanja svežeg mesa, odnosno odmah nakon završenog procesa proizvodnje (0. dan), koje su čak po apsolutnoj vrednosti gotovo identične razlikama koje nastaju kao rezultat promena koje su izazvane vrstom pakovanja, odnosno dužinom skladištenja. Na osnovu svega navedenog, može se konstatovati da je udeo žute boje ( $b^*$  vrednost) na površini svežeg preseka mesa svih ispitanih grupa veoma ujednačen, posebno ako se ima u vidu činjenica da se  $b^*$  vrednosti mogu nalaziti u širokom intervalu od 0 do 60. Dakle, može se zaključiti da je kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen ujednačen kvalitet mesa (boja na površini svežeg preseka) prema udelu žute boje ( $b^*$  vrednosti). Pored boje, sposobnost vezivanja vode je takođe jedan od najznačajnijih svojstava kvaliteta svežeg mesa (Bendall and Swatland, 1988; Huff-Lonergan and Lonergan, 2005; Olsson and Pickova, 2005; Lawrie and Ledward, 2006; Fischer, 2007). U tabeli 29. su prikazani rezultati određivanja sposobnosti

vezivanja vode svežeg mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) neposredno pre pakovanja, kao i nakon 11 dana skladištenja mesa upakovanog u različiti ambalažni materijal.

Tabela 29. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na sposobnost vezivanja vode (M/T)

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)	
	0	11
<b>K</b>	0,47	0,54
<b>PLA</b>	0,45	0,49
<b>PLA-02</b>	0,43	0,48
<b>PLA-1</b>	0,44	0,51
<b>PLA-3</b>	0,47	0,52

Nakon završenog procesa proizvodnje mesa, odnosno 24 sata *post-mortem*, ohlađeni *M. longissimus thoracis et lumborum* su isečeni na odreske, upravno na dužu osu mišića, debljine 2.5 cm, i neposredno nakon toga je na određenom broju odrezaka određena sposobnost vezivanja vode (0. dan). Nakon završenog perioda skladištenja od 11 dana, uzorci mesa (odresci) su odvojeni od ambalažnog materijala i takođe je određena sposobnost vezivanja vode, s tim da su za određivanje sposobnosti vezivanja vode uzeti uzorci iz unutrašnjosti odrezaka mesa. Iz prikazanih rezultata se vidi (tabela 29) da je na početku ispitivanja (0. dan) prosečna vrednost za sposobnost vezivanja vode (vrednost M/T) kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazila u intervalu od 0,43 do 0,47, odnosno može se konstatovati da je sposobnost vezivanja vode (vrednost M/T) mesa svih ispitanih grupa bila veoma ujednačena. Takođe, može se konstatovati da je pre pakovanja sposobnost vezivanja vode svinjskog mesa bila veoma dobra, odnosno da je bila na granici koja svinjsko meso, po ovom parametru kvaliteta (vrednost M/T), razdvaja na normalni kvalitet (nevodnjikavo meso, M/T = 0,35-0,45) i kvalitet mesa koji se označava kao taman, čvrst i suv (suvo meso, M/T > 0,45) (Hofmann i sar., 1982; Tomović i sar., 2014). Dalje, analizirajući promenu sposobnosti vezivanja vode (vrednost M/T) mesa u različitim pakovanjima tokom skladištenja od 11 dana na 4°C može se konstatovati da je nakon 11 dana skladištenja utvrđena značajno bolja sposobnost vezivanja vode mesa (prilog, tabela VI i VII) kod svih vrsta pakovanja. Naime, 11 dana skladištenja sposobnost vezivanja vode se nalazila u intervalu od 0,48 (pakovanje PLA-02) do 0,54 (pakovanje K). Utvrđena promena (poboljšanje) sposobnosti vezivanja vode je i očekivana s obzirom da se sposobnost vezivanja vode u toku vremena menja prvenstveno kao rezultat dezintegracije ćelijskih membrana koja se dešava u toku zrenja mesa, usled čega dolazi do pojave slobodne vode na površini mesa i smanjenja sadržaja vode u mesu (Honikel, 1999). Međutim, tokom 11 dana skladištenja nije utvrđena

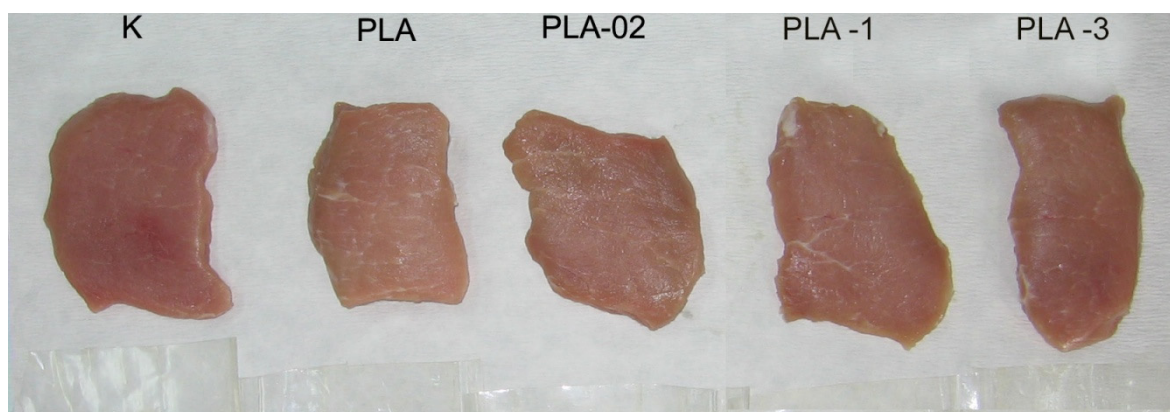
značajna razlika u sposobnosti vezivanja vode mesa koje je bilo različito upakovano, odnosno nije utvrđen uticaj vrste pakovanja na sposobnost vezivanja vode (prilog, tabela VI i VII).

Boja mesa izmerena instrumentalno određena je i senzorski. U tabeli 30. i na slici 60. su prikazani rezultati senzorskog određivanja boje na površini svežeg poprečnog preseka mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) neposredno pre pakovanja, kao i nakon 4, 7, 9 i 11 dana skladištenja mesa upakovanog u različiti ambalažni materijal. Senzorska ocena boje svežeg poprečnog preseka mesa obavljena je na istim uzorcima na kojima je boja određena instrumentalno. Iz prikazanih rezultata se vidi (tabela 30) da su se na početku ispitivanja (0. dan) prosečne senzorske ocene za boju kod svih ispitanih grupa, koje su nakon toga označene kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3, nalazile u intervalu od 2,6 do 3,3.

Tabela 30. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ocenjenu senzorski

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b>K</b>	3,2	3,2	3,3	3,3	3,3
<b>PLA</b>	2,7	3,0	2,7	2,7	2,7
<b>PLA-02</b>	3,3	3,5	3,5	3,5	3,7
<b>PLA-1</b>	2,6	3,0	2,5	2,7	2,5
<b>PLA-3</b>	2,7	2,7	2,7	2,8	3,3

Dakle, boja mesa ocenjena senzorski na početku ispitivanja ocenjena je ocenama između ocene 2 (sivo ružičasta) i ocene 4 (tamno crveno ružičasta), odnosno između ocena 2,5 i 3,5. Na osnovu senzorske ocene boje može se konstatovati da je 0. dana boja *M. longissimus thoracis et lumborum* bila nešto svetlija od optimalne boje svinjskog mesa (optimalna boja svinjskog mesa je boja ocenjena sa 3,5). Dobijeni rezultati za senzorsku ocenu boje u saglasnosti su sa rezultatima dobijenim instrumentalnim određivanjem boje prema kojima je takođe utvrđena nešto svetlija boja *M. longissimus thoracis et lumborum* od optimalne, što je uglavnom i očekivano kod ovog mišića. Kao što je već prethodno navedeno, instrumentalnom ocenom boje površine svežeg preseka mesa utvrđeno je da je boja mesa prosečno bila normalnog kvaliteta, odnosno da je bila na granici koja svinjsko meso, po ovom parametru kvaliteta (boja –  $L^*$  vrednost), razdvaja na normalni kvalitet i kvalitet mesa koji se označava kao bleđi, meki i vodnjikavi (BMV meso). Dalje, analizirajući promenu površinske boje ocenjene senzorski na svežem preseku mesa u različitim pakovanjima tokom skladištenja od 11 dana na 4°C, iako je statističkom analizom dobijenih podataka utvrđena izvesna značajna promene boje (prilog, tabela VIII i IX), može se konstatovati da površinska boja ocenjena senzorski na svežem preseku mesa nije promenjena pod uticajem različite vrste pakovanja, odnosno tokom 11 dana skladištenja.



Slika 60. Uzorci svežeg svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) ocenjeni senzorski

Interesantno je istaći da je na kraju skladištenja 11. dan, u poređenju sa 0. danom, posmatrajući sve ispitane grupe, najveća razlika u senzorskoj oceni boje površine svežeg preseka mesa iznosila samo 0,5 ocena (pakovanje PLA-3). Ukupno, najmanja senzorska ocena za boju (najsvetlija površinska boja) od 2,6 ocena utvrđena je na svežem preseku mesa kod pakovanja PLA-1 na početku ispitivanja (0. dan), dok je najveća senzorska ocena za boju (najtamnija površinska boja) od 3,7 ocena utvrđena na svežem preseku mesa kod pakovanja PLA-02 nakon 11 dana skladištenja. Najveća razlika u boji, kod iste vrste pakovanja, tokom skladištenja od 11 dana, od 0,6 ocena utvrđena je između 0, 4. i 7. i 11. dana skladištenja kod pakovanja PLA-3, s tim da je boja na svežem preseku mesa 11. dana bila tamnija od boje mesa koja je utvrđena 0, 4. i 7. dana. Suprotna najveća razlika u boji tokom skladištenja od 11 dana, od 0,5 ocena utvrđena je između 4. i 7. i 4 i 11. dana skladištenja kod pakovanja PLA-1, s tim da je boja na svežem preseku mesa 7. i 11. dana bila svetlija od boje mesa koja je utvrđena 4. dana. Dakle, utvrđene promene boje mesa utvrđene senzorski se zaista mogu smatrati minimalnim, posebno ako se ima u vidu činjenica da su razlike u senzorski ocenjenoj boji mesa na početku ispitivanja (pre pakovanja) veće od razlika, odnosno promena u boji koje su utvrđene tokom skladištenja od 11 dana u različitom ambalažnom materijalu.

### **5.5 Ispitivanje mikrobiološke ispravnosti svežeg mesa u filmovima nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera**

U periodu od 0. do 4. dana skladištenja u uzorcima označenim kao K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3 dolazi do znatnog smanjenja broja mikroorganizama u odnosu na početni broj, najverovatnije zahvaljujući velikom udelu striktnih aeroba (kao što je npr. većina sojeva iz rodova *Pseudomonas*, *Moraxella* i *Acinetobacter*) u inicijalnoj mikropopulaciji (tabela 31).

Najveće smanjenje broja mikroorganizama nakon 4. dana skladištenja zabeleženo je u uzorku PLA, što govori u prilog tome da je ovaj uzorak na početku skladištenja najverovatnije imao najveći broj striktnih aeroba. Naime, u slučaju dobrog vakumiranja, u vakuum pakovanju ostaje manje od 1% kiseonika (Lambert i sar., 1991), što je nedovoljno za rast aerobnih mikroorganizama, uključujući tu i kvasce i plesni. U uzorcima K, PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3 broj mikroorganizama od 4. do 9. dana skladištenja konstantno raste, najverovatnije kao posledica razmnožavanja psihrofilnih fakultativno anaerobnih bakterija prisutnih u uzorcima, koje mogu da se detektuju i pod aerobnim uslovima inkubiranja. Drugi autori (Lambert et al., 1991; Stoops et al., 2015) su porast broja mikroorganizama u mesu tokom skladištenja pod vakuumom ili u modifikovanoj atmosferi, objasnili predominacijom bakterija mlečne kiseline, čiji broj u ovom istraživanju progresivno raste od početka do kraja skladištenja (tabela 32). Broj bakterija mlečne kiseline koje na MRS agar-u rastu pod anaerobnim uslovima na 30 °C bio je na kraju skladištenja istog reda veličine u svim ispitanim uzorcima (5,39-5,41 log cfu/g), sa sličnim trendom porasta tokom skladištenja.

Tabela 31. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na ukupan broj mikroorganizama (log cfu/g)

Pakovanje/ ambalažni materijal	Vreme skladištenja (dani)				
	0.	4.	7.	9.	11.
<b>K</b>	5,36 <sup>a</sup> (0,02)	4,34 <sup>a</sup> (0,04)	5,28 <sup>a</sup> (0,03)	5,30 <sup>a</sup> (0,02)	5,49 <sup>b</sup> (0,01)
<b>PLA</b>	5,36 <sup>a</sup> (0,01)	3,99 <sup>c</sup> (0,08)	4,86 <sup>b</sup> (0,03)	5,58 <sup>b</sup> (0,01)	5,63 <sup>c</sup> (0,02)
<b>PLA-02</b>	5,36 <sup>a</sup> (0,03)	4,45 <sup>b</sup> (0,04)	5,20 <sup>c</sup> (0,03)	6,00 <sup>c</sup> (0,00)	5,78 <sup>a</sup> (0,01)
<b>PLA-1</b>	5,35 <sup>a</sup> (0,01)	4,40 <sup>ab</sup> (0,05)	5,26 <sup>a</sup> (0,01)	6,18 <sup>d</sup> (0,02)	5,79 <sup>a</sup> (0,01)
<b>PLA-3</b>	5,35 <sup>a</sup> (0,03)	4,34 <sup>a</sup> (0,02)	5,30 <sup>a</sup> (0,02)	6,57 <sup>e</sup> (0,03)	5,80 <sup>a</sup> (0,03)

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Bakterije mlečne kiseline se mnogo brže razmnožavaju u vakumiranom svežem mesu na niskim temperaturama u poređenju sa drugim psihrofilnim bakterijama svežeg mesa (kao što je npr. *B. thermosphacta*), zahvaljujući velikoj toleranciji prema CO<sub>2</sub>, kao i nižoj pH vrednosti mesa (Lambert i sar., 1991). Prema Stoops i sar. (2015) bakterije mlečne kiseline su činile više od 50% mikropopulacije u svim ispitivanim uzorcima mesa tokom skladištenja pod modifikovanom atmosferom. Radi se o fakultativno anaerobnim bakterijama, koje mogu da rastu i pod aerobnim i pod anaerobnim uslovima. Smatraju se značajnim za prevenciju rasta drugih bakterija (Ercolini i sar., 2006), između ostalog i zbog sposobnosti nekih sojeva da produkuju antibakterijske supstance, kao što su vodonik peroksid, mlečna kiselina i baktericini (Lambert i sar., 1991; Borch i sar., 1996). Ne treba takođe zanemariti ni izvestan dopunski doprinos niske temperature tokom prolongiranog skladištenja, na smanjenje broja nekih bakterijskih vrsta iz inicijalne mikroflore.



Tabela 32. Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na ukupan broj bakterija mlečne kiseline (log cfu/g)

Pakovanje/ ambalažni materijal	Vreme skladištenja (dani)				
	0.	4.	7.	9.	11.
<b>K</b>	1,98 <sup>a</sup> (0,03)	3,08 <sup>c</sup> (0,06)	4,15 <sup>b</sup> (0,02)	4,48 <sup>bc</sup> (0,03)	5,40 <sup>a</sup> (0,02)
<b>PLA</b>	1,99 <sup>a</sup> (0,05)	3,20 <sup>b</sup> (0,04)	4,34 <sup>a</sup> (0,03)	4,43 <sup>b</sup> (0,03)	5,39 <sup>a</sup> (0,03)
<b>PLA-02</b>	1,99 <sup>a</sup> (0,01)	3,26 <sup>ab</sup> (0,03)	4,23 <sup>c</sup> (0,03)	4,51 <sup>a</sup> (0,04)	5,40 <sup>a</sup> (0,01)
<b>PLA-1</b>	2,00 <sup>a</sup> (0,04)	3,32 <sup>a</sup> (0,04)	4,36 <sup>a</sup> (0,03)	4,56 <sup>a</sup> (0,04)	5,41 <sup>a</sup> (0,03)
<b>PLA-3</b>	1,98 <sup>a</sup> (0,07)	3,30 <sup>a</sup> (0,01)	4,32 <sup>a</sup> (0,02)	4,54 <sup>a</sup> (0,01)	5,41 <sup>a</sup> (0,01)

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Veći ukupan broj mikroorganizama (tabela 31.) zabeležen u odnosu na broj bakterija mlečne kiseline (tabela 32.), upućuje na to da su u mesu osim bakterija mlečne kiseline, u manjem ili većem broju tokom celog perioda skladištenja bile prisutne i druge bakterije. Pennacchia i sar. (2011) su pratili promene mikropopulacije mesa pakovanog pod vakuumom i izvestili o prisustvu različitih bakterija izazivača kvarenja, uključujući i *Photobacterium* spp., *Pseudomonas* spp., *B. thermospacta* i *C. divergens* i nakon 20 dana od početka skladištenja.

S obzirom da Enterobacteriaceae, uključujući i *E. coli* nisu bile prisutne u kontroli (K), najverovatnije je da meso pre pakovanja nije bilo kontaminirano ovim mikroorganizmima. Iako Enterobacteriaceae ne mogu da se razmnožavaju na 4 °C (Lambert i sar., 1991), da su u uzorcima mesa bile prisutne u broju većem od limita detekcije (10 cfu/g), najverovatnije bi bile registrovane tokom skladištenja. Prema Pennacchia i sar. (2011) pakovanje pod vakuumom je redukovalo broj živih ćelija Enterobacteriaceae.

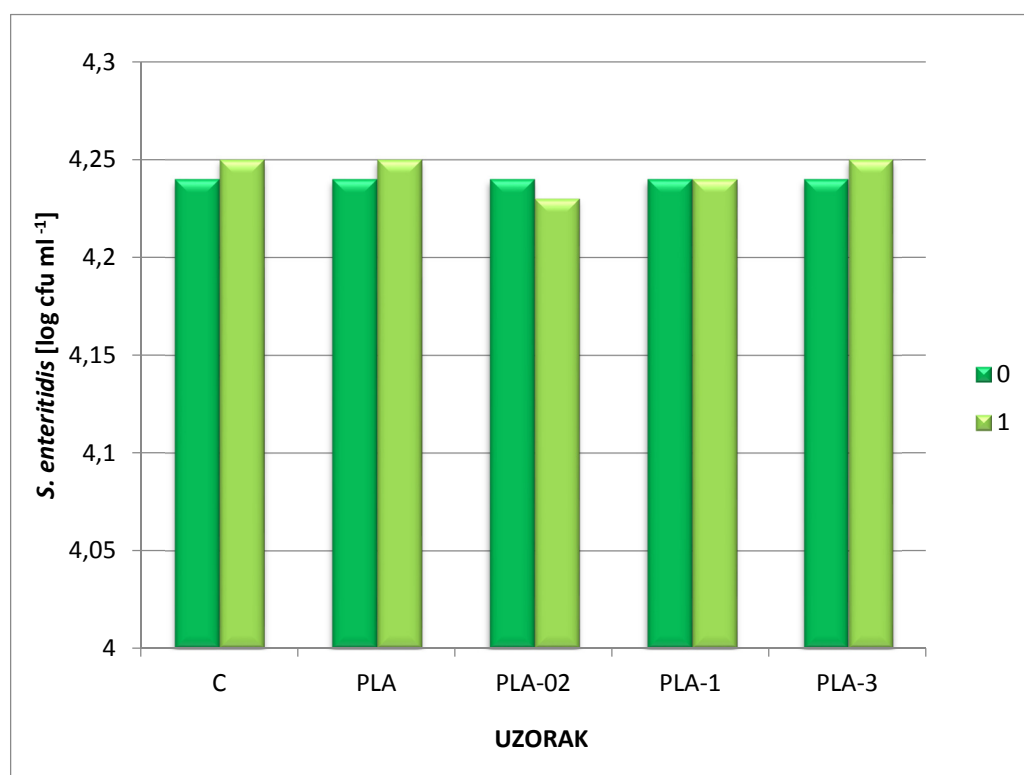
Razlike u promenama broja mikroorganizama između ispitivanih uzoraka tokom 11 dana skladištenja na 4 °C se mogu objasniti različitim inicijalnom mikropopulacijom ovih uzoraka. Iako konfekcionirano meso potiče iz istog izvora, tokom same manipulacije dolazi do kontaminacije različitih komada mesa u manjoj ili većoj meri različitim mikroorganizmima, koji se potom različito ponašaju tokom skladištenja. Osim toga, veći broj mikroorganizama registrovan nakon 11 dana skladištenja u uzorcima PLA, PLA-02, PLA-1 i PLA-3 u poređenju sa kontrolom (K) je najverovatnije rezultat i lošijih barijernih svojstava PLA-materijala u odnosu na kontrolu, jer se zbog toga u ovim uzorcima tokom skladištenja postepeno povećavao sadržaj kiseonika. Nešto veći sadržaj kiseonika u PLA - uzorcima je dakle imao za posledicu i veći broj mikroorganizama (najverovatnije veći broj mikroaerofila). S obzirom na ukupan broj mikroorganizama zabeležen nakon 11 dana skladištenja (tabela 31.), svi uzorci su sa aspekta ukupnog broja mikroorganizama bili mikrobiološki ispravni. Ukoliko se tome još doda i činjenica da iz uzoraka filmova PLA i nanokompozita nisu izolovane Enterobacteriaceae, kao i patogena *E. coli*, može se zaključiti da je PLA kao i nanokompoziti sa

različitim udelima SiO<sub>2</sub>, bez obzira na nešto lošija barijerna svojstva, pogodan za vakum pakovanje i skladištenje konfekcioniranog svežeg mesa.

Još jednom treba istaći da je u ovoj disertaciji utvrđena antimikrobna aktivnost PLA-materijala prema *E. coli*, koja je dokazana kao zavisna od udela SiO<sub>2</sub>, nivoa kontaminacije i bakterijskog soja. Takođe je utvrđena i izvesna antimikrobna aktivnost PLA kao i nanokompoziti sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> prema nekim *Salmonella* sojevima, pa bi odsustvo *E. coli* (i eventualno Enterobacteriaceae) moglo biti posledica tog delovanja.

## 5.6 Antimikrobna aktivnost nanokompozita na osnovu poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida dobijenih iz rastopa polimera

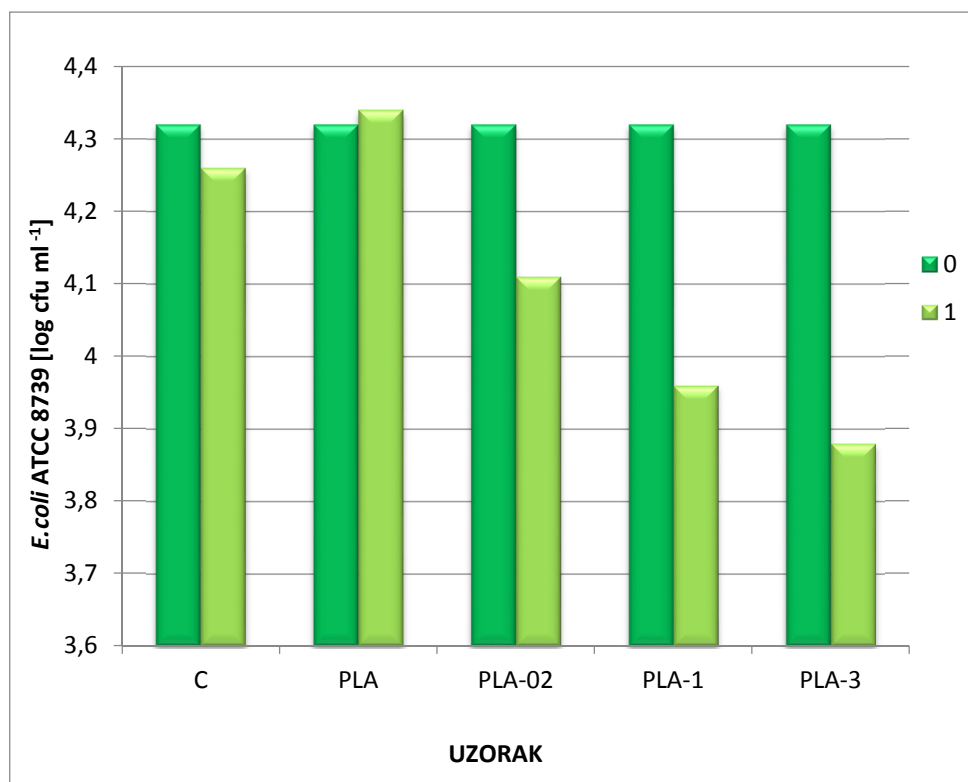
Antimikrobna aktivnost filmova PLA i PLA nanokompozita sa različitim udelima SiO<sub>2</sub> (od 0,2 do 3 mas.%) na gram negativne culture *Salmonella* Enteritidis ATCC 13076, *Escherichia coli* ATCC 8739 i *Escherichia coli* ATCC 10536 izražena je u vidu stepena redukcije R (%), broja test mikroorganizama zabeleženog na kraju ogleada, u odnosu na inicijalnu vrednost tog broja (slike 61, 62 i 63).



Slika 61. Redukcija broja *S. Enteritidis* posle 1sata kontaktnog remena

Uočeno je da nema redukcije u inicijalnom broju MO uzoraka PLA-02, PLA-1 i PLA-3 za *S. Enteritidis* u odnosu na PLA, dok kod *E. coli* za oba soja mogu da se

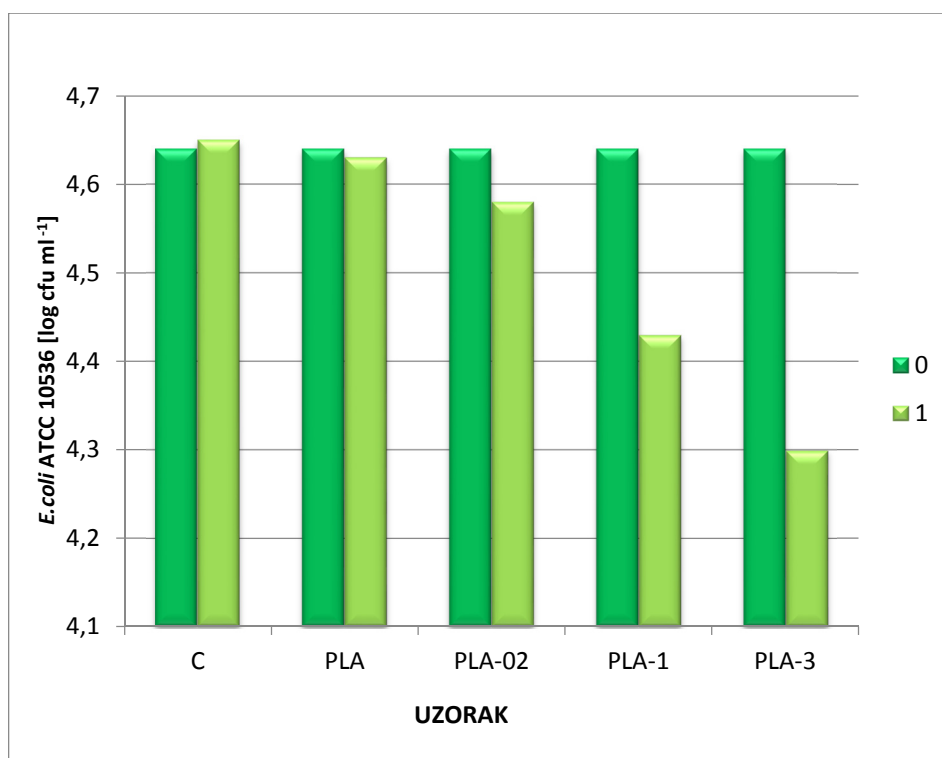
uoče redukcije u inicijalnom broju MO nakon 1 sata inkubacije na 20°C (slika 62 i 63). Uzorci sa PLA-02 su pokazali redukciju inicijalnog broja MO za 38,1% za soj ATCC 8739, i 12.73% za soj ATCC 10536.



Slika 62. Redukcija broja *E.coli* ATCC 8739 posle 1 sata kontaktnog remena

Ova redukcija se ne može označiti kao antimikrobna aktivnost jer metoda propisuje da minimalna redukcija koja definiše AM aktivnost filma mora biti između 50-100%. Međutim, za PLA-1 uočava se da je redukcija inicijalnog broja mikroorganizama za soj ATCC 8739 56,19%, a za soj ATCC 10536 38,53%, i za 3% 63,81% i 53,87% redom. Kontrolni uzorak filma PLA kao i suspenzija test mikroorganizama bez materijala nije pokazala značajne promene u redukciji test organizama nakon 1 sata inkubacije na 20°C ( $P < 0,05$ ).

Antimikrobni potencijal filmova PLA i PLA nanokompozita je u vezi sa povećanjem udela nanočestica SiO<sub>2</sub> tj. nema redukcija za film PLA, a procenat redukcije inicijalnih mikroorganizama se uvećava sa povećanjem udela nanočesica SiO<sub>2</sub>. Takođe se može uočiti da je *E. coli* ATCC 8739 osetljivija na antimikrobni efekat testiranog materijala nanokompozita u odnosu na *E. coli* ATCC 10536. Izloženi rezultati ukazuju na antimikrobnost nanočestica silicijum (IV) oksida.



Slika 63. Redukcija broja *E. coli* ATCC 10536 posle 1sata kontaktnog remena

## 6. ZAKLJUČCI

\*

Sprovedena istraživanja potvrđuju da je ostvarena izuzetno dobra disperzija i distribucija hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida koje su u malim udelima dodavane u poli(mlečnu kiselinu). Ova konstatacija je potvrđena iz SEM mikrografa vizuelno, kao i na osnovu brojne raspodele veličina sfernih nanočestica.

Dobra disperzija i distribucija hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida ostvarena je kako pripremom nanokompozita metodom u rastvoru, tako i metodom u rastopu.

Prilikom pripreme materijala metodom u rastvoru poboljšanja su postignuta bez obzira na primenjenu koncentraciju silicijum (IV) oksida u rasponu od 0,2 do 5 mas.%. Poboljšanja su registrovana i za ispitivane udele silicijum (IV) oksida od 0,2 do 3 mas.% kada je primenjena metoda pripreme uzoraka u rastopu.

\*\*

Hipoteza da će se unošenjem malih udela modifikovanih hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida metodom u rastvoru poboljšati svojstva poli(mlečne kiseline) zbog bolje disperzije nanočestica u matrici korišćenog polimera (PLA) se potvrdila, i to u pogledu:

1. Termičkih svojstava- dolazi do povećanja vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje  $T_g$ , sa povećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida od 0,2 i 0,5 mas.%. Daljim povećanjem udela nanočestica dolazi do smanjenja vrednosti  $T_g$  kod uzoraka sa udelima silicijum (IV) oksida 1, 2, 3 i 5 mas.%
2. Stepna kristalnosti- dolazi do povećanja stepena kristalnosti pri udelima silicijum (IV) oksida od 0,2 i 0,5 mas.%, što ukazuje na to da zbog male veličine čestica i njihove dobre disperzije, pri niskim udelima one deluju kao agens nukleacije za rast kristala.
3. Toplotne stabilnosti za sve udele hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida (dolazi do povraćanja  $T_{onset}$  uvećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida)

4. Mehaničkih svojstava- značajno povećanje prekidne čvrstoće za udele nanočestica silicijum (IV) oksida od 0,2; 0,5 i 1 mas.%, dok do smanjenja vrednosti prekidne čvrstoće dolazi sa daljim uvećanjem udela silicijum (IV) oksida, a za uzorak sa udelom od 5 mas.%, vrednost prekidne čvrstoće je niža od vrednosti za čist PLA. Vrednosti izduženja pri kidanju se minimalno uvećavaju, za manje udele (0,2 i 0,5 mas.%), dok se sa uvećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida (1, 2, 3 i 5 mas. %) vrednost prekidnog izduženja smanjuje.

5. Barijernih svojstava- dolazi do značajnog poboljšanje barijernih svojstava svih merenih gasova, pri svim udelima hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida u odnosu na PLA

6. Boje filmova nanokompozita- ne postoji uticaj dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida na prozirnost čistog PLA.

Optimalni efekti poboljšanja svojstva poli(mlečne kiseline) postignuti su pri najnižim udelima nanočestica silicijum (IV) oksida od 0,2 i 0,5 mas.%.

\*\*\*\*

Hipoteza da će se unošenjem malih udela modifikovanih hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida metodom u rastopu poboljšati svojstva poli(mlečne kiseline) zbog bolje disperzije nanočestica u matrici korišćenog polimera (PLA) se potvrdila, i to u pogledu:

1. Termičkih svojstava- ne postoji uticaj dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida na temperaturu prelaska u staklasto stanje u odnosu na čistu poli(mlečnu kiselinu).

2. Stepena kristalnosti- dolazi do povećanja pikova kristalizacije sa uvećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida što ukazuje na to da se nanočestice silicijum (IV) oksida ponašaju se kao agens nukleacije kristalnih područja u polimernoj matrici.

3. Toplotne stabilnosti: za udele hidrofobnih čestica silicijum (IV) oksida od 1 i 3 mas.%

4. Mehaničkih svojstava - dolazi do povećanje prekidne čvrstoće za udele nanočestica silicijum (IV) oksida od 0,2 i 1 mas.%, a smanjenje za veće udele nanočestica silicijum (IV) oksida (3 mas.%). Važno je napomenuti da je ipak najniža izmerena vrednost prekidne čvrstoće za film čistog PLA. Vrednosti prekidnog izduženja se smanjuju sa povećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida.

5. Barijernih svojstava - za manje udele nema uticaja dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida na propustljivost gasova (0,2 i 1 mas.%.); za udeo od 3 mas.% se uočava smanjenje propustljivosti svih merenih gasova.

6. Boje filmova nanokompozita- ne postoji uticaj dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida na prozirnost čistog PLA.

7. Površinski napon i mogućnost štampe - sa porastom udela nano čestica silicijum (IV) oksida u polimernoj matrici dolazi do povećanja površinskog napona filmova PLA (za udele od 1 mas.% i 3 mas.%), čime se postiže bolja adhezija boje za njegovu površinu.

\*\*\*\*\*

Na osnovu prikazanih rezultata obe metode pripreme (u rastvoru i u rastopu), može se zaključiti da ove dve metode daju različite rezultate u nekim svojstvima pripremljenih nanokompozita poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida. Ako posmatramo toplotna svojstva kod uzoraka u rastvoru postoji pozitivan uticaj dodatka nanočestica silicijum (IV) oksida, dok kod uzoraka u rastopu nema uticaja. U oba slučaja se nanočestice ponašaju kao agens nukleacije, ali je kod uzoraka u rastopu ovaj uticaj srazmeran udelu nanočestica dok je kod uzoraka u rastvoru uočen samo kod manjih udela (0,2 i 0,5 mas.%). Na mehanička svojstva je isti uticaj u pogledu prekidne čvrstoće, dok je za prekidno izduženje suprotan. Barijerna svojstva su značajnije poboljšana pripremom uzoraka u rastvoru nego u rastopu što je direktno povezano sa metodom pripreme.

\*\*\*\*\*

Mogućnost primene pripremljenog nanokompozita na bazi poli(mlečne kiseline) i silicijum (IV) oksida za pakovanje prehrambenih proizvoda na primeru pakovanja svežeg mesa ispitana na parametrima tehnološkog (pH, boja, SVV), senzorskog, i mikrobiološkog kvaliteta mesa potvrđena je u sledećem:

1. Razlike u vrednostima pH mesa nemaju značaj sa aspekta kvaliteta mesa
2. Kod svih ispitanih grupa, nezavisno od vrste pakovanja i dužine skladištenja, utvrđen je ujednačen kvalitet mesa prema boji, odnosno prema svetloći ( $L^*$  vrednosti), udelu crvene boje ( $a^*$  vrednosti) i udelu žute boje ( $b^*$  vrednosti), na površini i svežem poprečnom preseku uzoraka mesa.
3. Nije utvrđena značajna razlika tokom 11 dana skladištenja na sposobnost vezivanja vode mesa koje je bilo različito upakovano, odnosno nije utvrđen uticaj vrste pakovanja na sposobnost vezivanja vode
4. Razlike u boji mesa utvrđene senzorski se mogu smatrati minimalnim, posebno ako se ima u vidu činjenica da su razlike u senzorski ocenjenoj boji mesa na početku ispitivanja (pre pakovanja) veće od razlika, odnosno promena u boji, koje su utvrđene tokom skladištenja od 11 dana u različitom ambalažnom materijalu

5. Svi uzorci mesa su sa aspekta ukupnog broja mikroorganizama bili mikrobiološki ispravni. Takođe, iz uzoraka filmova PLA i nanokompozita nisu izolovane *Enterobacteriaceae*, kao ni patogena *E. coli*, pa se može zaključiti da je PLA kao i nanokompoziti sa različitim udelima silicijum (IV) oksida, bez obzira na nešto lošija barijerna svojstva, pogodan za vakuum pakovanje i skladištenje konfekcioniranog svežeg mesa.

6. Antimikrobni potencijal filmova PLA i nanokompozita prema testiranim sojevima *E. coli* je najverovatnije u vezi sa povećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida, obzirom da nije zabeležena redukcija broja test mikroorganizama za film čistog PLA, dok se procenat redukcije inicijalnog broja testirane *E. coli* uvećavao sa povećanjem udela nanočestica silicijum (IV) oksida. Takođe se može uočiti da je *E.coli* ATCC 8739 osetljivija na antimikrobni efekat testiranog materijala nanokompozita u odnosu na *E.coli* ATCC 10536. Izloženi rezultati mogu da ukazuju na antimikrobnu aktivnost hidrofobnih nanočestica silicijum (IV) oksida.



## 7. LITERATURA

- Ahmed, J., Varshney, S. K., Auras, R. (2010). Rheological and thermal properties of polylactide/silicate nanocomposites films. *Journal of food science*, 75(2), N17-N24.
- Ajayan, P. M., Zhou, O. Z. (2001). Applications of carbon nanotubes. In *Carbon nanotubes* (pp. 391-425). Springer Berlin Heidelberg
- Akahira, T., Sunose, T. (1971). Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res. Rep. Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, 16, 22-31.
- Anselmann, R. (2001). Nanoparticles and nanolayers in commercial applications. *Journal of Nanoparticle Research*, 3(4), 329-336.
- Appendini, P. and J. H. Hotchkiss (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3(2), 113-126
- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Kenny, J. M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1720-1747
- Arora, A. and G. W. Padua (2010). Review, Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, 75(1), R43-R49.
- Auras, R. A., Harte, B., Selke, S., Hernandez, R. (2003). Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 19(2), 123-135.
- Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., Tsuji, H. (Eds.). (2011). *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications* (Vol. 10). John Wiley & Sons.
- Auras, R. A., Singh, S. P., Singh, J. J. (2005). Evaluation of oriented poly (lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging technology and science*, 18(4), 207-216
- Ayhan, Z. (2013). Potential Application of Nanomaterials. *Ecosustainable Polymer Nanomaterials for Food Packaging: Innovative Solutions, Characterization Needs, Safety and Environmental Issues*, 253.
- Baltić, T., Borović, B., Spirić D., Parunović N., Karan D., Mitrović R., Radičević T. (2012). Uticaj vakuum pakovanja na mikrobiološki status i senzorska svojstva svežeg junećeg mesa/The influence of vacuum packaging on microbiological status and sensory properties of fresh beef. *Tehnologija mesa/Meat Technology*, 53.
- Bendall, J. R., Swatland, H. J. (1988). A review of the relationships of pH with physical aspects of pork quality. *Meat science*, 24(2), 85-126.

- Bera, O., Pilić, B., Pavličević, J., Jovičić, M., Holló, B., Szécsényi, K. M., Špirkova, M. (2011). Preparation and thermal properties of polystyrene/silica nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 515(1), 1-5.
- Bera, O. (2012) Dobijanje i karakterizacija suspenzija nanočestica i njihovih kompozita, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Novi Sad.
- Bera, O., Pavličević, J., Jovičić, M., Stoilković, D., Pilić, B., Radičević, R. (2012). The influence of nanosilica on styrene free radical polymerization kinetics. *Polymer Composites*, 33(2), 262-266.
- Borch, E., Kant-Muermans, M. L., Blixt, Y. (1996). Bacterial spoilage of meat and cured meat products. *International journal of food microbiology*, 33(1), 103-120.
- Bourbigot, S., Fontaine, G., Gallos, A., Bellayer, S. (2011). Reactive extrusion of PLA and of PLA/carbon nanotubes nanocomposite: processing, characterization and flame retardancy. *Polymers for advanced technologies*, 22(1), 30-37.
- Brewer, M. S., Zhu, L. G., Bidner, B., Meisinger, D. J., McKeith, F. K. (2001). Measuring pork color: effects of bloom time, muscle, pH and relationship to instrumental parameters. *Meat Science*, 57(2), 169-176.
- Brown, H., Williams, J. (2003). Packaged product quality and shelf life. *Food packaging technology*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd. p, 65-94.
- Chmiel, M., Słowiński, M., Dasiewicz, K. (2011). Lightness of the color measured by computer image analysis as a factor for assessing the quality of pork meat. *Meat science*, 88(3), 566-570.
- Cimmino, S., Duraccio, D., Silvestre, C., Pezzuto, M. (2009). Isotactic polypropylene modified with clay and hydrocarbon resin: Compatibility, structure and morphology in dependence on crystallization conditions. *Applied Surface Science*, 256(3), S40-S45.
- Clarival, A. M., Halleux, J. (2005). Classification of biodegradable polymers. *Biodegradable polymers for industrial applications*, 1, 29.
- Coats, A. W., Redfern, J. P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data.
- Cutter, C. N. (2006). Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat science*, 74(1), 131-142..
- de Abreu, D. P., Losada, P. P., Angulo, I., Cruz, J. M. (2007). Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging. *European Polymer Journal*, 43(6), 2229-2243.
- De Azeredo, H. M. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.

- Degirmencioglu, N., Esmer, O. K., Irkin, R., Degirmencioglu, A. (2012). Effects of vacuum and modified atmosphere packaging on shelf life extension of minced meat chemical and microbiological changes. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 11(7), 898-911
- Dorigato, A., Sebastiani, M., Pegoretti, A., Fambri, L. (2012). Effect of silica nanoparticles on the mechanical performances of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 20(3), 713-725.
- Doulgeraki, A. I., Ercolini, D., Villani, F., Nychas, G. J. E. (2012). Spoilage microbiota associated to the storage of raw meat in different conditions. *International journal of food microbiology*, 157(2), 130-141.
- Duan, Z., Thomas, N. L., Huang, W. (2013). Water vapour permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 445, 112-118
- Duncan, T. V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety, Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(1), 1-24.
- Eilert, S. J. (2005). New packaging technologies for the 21st century. *Meat science*, 71(1), 122-127.
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., Soleimani-Zad, S. (2011). Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food Control*, 22(3), 408-413.
- Ercolini, D., Russo, F., Torrieri, E., Masi, P., Villani, F. (2006). Changes in the spoilage-related microbiota of beef during refrigerated storage under different packaging conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(7), 4663-4671.
- Espitia, P. J. P., Soares, N. D. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R. S., Medeiros, E. A. A. (2012). Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1447-1464.
- Faucitano, L., Ielo, M. C., Ster, C., Fiego, D. L., Methot, S., Saucier, L. (2010). Shelf life of pork from five different quality classes. *Meat science*, 84(3), 466-469.
- Fleischqualität. Kulmbacher Reihe, Band 6, ss. 1 – 17, Kulmbach, Germany.
- Food Science Australia Meat Industry Services Section, (2002). URL. [http://www.meatupdate.csiro.au/data/MEAT\\_TECHNOLOGY\\_UPDATE\\_02-1.pdf](http://www.meatupdate.csiro.au/data/MEAT_TECHNOLOGY_UPDATE_02-1.pdf)
- Fragiadakis, D., Pissis, P., Bokobza, L. (2005). Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer*, 46(16), 6001-6008.

- Friedman, H. L. (1964, January). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195). Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.
- Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Rizzarelli, P. (2011). Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica. *European Polymer Journal*, 47(2), 139-152.
- Gazalli, H., Malik, A. H., Jalal, H., Afshan, S., Mir, A., Ashraf, H. (2013). Packaging of Meat. *Int. J. Food Nutr. Saf*, 4(2), 70-80.
- Gómez, M., Lorenzo, J. M. (2012). Effect of packaging conditions on shelf-life of fresh foal meat. *Meat science*, 91(4), 513-520.
- Grau, R. und Hamm, R. (1953). Eine einfache Methode zur Bestimmung der Wasserbindung im Muskel. *Naturwissenschaften*, 40, 1, 29 – 30.
- Guldi, D. M., Rahman, G. A., Sgobba, V., Ehli, C. (2006). Multifunctional molecular carbon materials—from fullerenes to carbon nanotubes. *Chemical Society Reviews*, 35(5), 471-487.
- Hamm, R. (1960). Biochemistry of Meat Hydration. In: *Advances in Food Research*, 10, pp. 355 – 463, Academic Press, New York, USA.
- Han, J. H. (2014). Chapter 1 - A Review of Food Packaging Technologies and Innovations. *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. J. H. Han. San Diego, Academic Press, 3-12.
- Han, Y. S., Nie, L. H. (2004). The mechanism of protecting fresh and preparation of nano TiO<sub>2</sub> thin film. *Journal of Zhuzhou Institute of Technology*, 18, 148-150.
- Heinz G. i Hautzinger P. (2007). Meat processing technology, For small-to medium scale producers, *Food and agriculture organization of the United Nations (FAO)*
- Hofmann, K. (1986). Ist Fleischqualität messbare – Chemisch–physicalische Merkmale der
- Hofmann, K., Hamm, R. und Blüchel, E. (1982). Neues über die Bestimmung der Wasserbindung des Fleisches mit Hilfe der Filterpapierpressmethode. *Fleischwirtschaft*, 62, 87 – 92.
- Honikel, K. O. (1986). Wasserbindungsvermögen von Fleisch – Chemisch–physicalische Merkmale der Fleischqualität. *Kulmbacher Reihe*, Band 6, ss. 67 – 88, Kulmbach, Germany.
- Honikel, K. O. (1998). Reference methods for the assessment of physical characteristics of meat. *Meat science*, 49(4), 447-457.

- Honikel, K. O. (1999). Biohemijske i fizičko-hemijske karakteristike kvaliteta mesa. *Tehnologija mesa*, 40, 3-5.
- Hutchinson, M. H., Dorgan, J. R., Knauss, D. M., Hait, S. B. (2006). Optical properties of polylactides. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(2), 119-124.
- Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A. C., Södergård, A. (2011). From lactic acid to poly (lactic acid)(PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. *Biomacromolecules*, 12(3), 523-532.
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., Desobry, S. (2010). Polylactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571.
- Jay, J. M., Loessner, M. J., Golden, D. A. (2008). *Modern food microbiology*. Springer Science & Business Media.
- Joo, S. T., Kauffman, R. G., Kim, B. C., Park, G. B. (1999). The relationship of sarcoplasmic and myofibrillar protein solubility to colour and water-holding capacity in porcine longissimus muscle. *Meat science*, 52(3), 291-297.
- Joo, S. T., Kauffman, R. G., Warner, R. D., Borggaard, C., Stevenson-Barry, J. M., Lee, S., Kim, B. C. (2000a). Objectively predicting ultimate quality of post-rigor pork musculature: I. Initial comparison of techniques. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 13(1), 68-76.
- Joo, S. T., Kauffman, R. G., Warner, R. D., Borggaard, C., Stevenson-Barry, J. M., Rhee, M. S., Kim, B. C. (2000b). Objectively predicting ultimate quality of post-rigor pork musculature: II. Practical classification method on the cutting-line. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 13(1), 77-85
- Kauffman, R. G., Cassens, R. G., Scherer, A. and Meeker, D. L. (1992). Variation in pork quality. National Pork Producers Council Publication, Des Moines, IA, USA.
- Kerry, J. P. (2014). Chapter 23 - New Packaging Technologies, Materials and Formats for Fast-Moving Consumer Products. *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. J. H. Han. San Diego, Academic Press, 549-584.
- Kerry, J. P., O'grady, M. N., Hogan, S. A. (2006). Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat science*, 74(1), 113-130.
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- Kontou, E., Niaounakis, M., Georgiopoulos, P. (2011). Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(3), 1519-1529

- Koutsoumanis, K. P., Stamatiou, A. P., Drosinos, E. H., Nychas, G. J. (2008). Control of spoilage microorganisms in minced pork by a self-developed modified atmosphere induced by the respiratory activity of meat microflora. *Food microbiology*, 25(7), 915-921.
- Krkić, N., Šojić, B., Lazić, V., Petrović, L., Mandić, A., Sedej, I., Tomović, V. (2013). Lipid oxidative changes in chitosan-oregano coated traditional dry fermented sausage Petrovská klobása. *Meat science*, 93(3), 767-770.
- Kubacka, A., Serrano, C., Ferrer, M., Lünsdorf, H., Bielecki, P., Cerrada, M. L., Fernández-García, M. (2007). High-performance dual-action polymer-TiO<sub>2</sub> nanocomposite films via melting processing. *Nano Letters*, 7(8), 2529-2534.
- Lagaron, J. M. (Ed.). (2011). *Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging*. Elsevier.
- Lagaron, J. M. and A. Lopez-Rubio (2011). Nanotechnology for bioplastics, opportunities, challenges and strategies. *Trends in Food Science & Technology*, 22(11), 611-617.
- Lagaron, J. M., Catalá, R., Gavara, R. (2004). Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Materials Science and Technology*, 20(1), 1-7.
- Lambert, A. D., Smith, J. P., Dodds, K. L. (1991). Shelf life extension and microbiological safety of fresh meat—a review. *Food Microbiology*, 8(4), 267-297.
- Lavieri, N., Williams, S. K. (2014). Effects of packaging systems and fat concentrations on microbiology, sensory and physical properties of ground beef stored at 4±1° C for 25days. *Meat science*, 97(4), 534-541.
- Lawrie, R. A., Ledward, D. A. (2006). The storage and preservation of meat: 1. Temperature Control. *Lawrie's Meat Science. 7th ed. Boca Raton New York Washington, DC: CRC*.
- Lazić, V., Novaković, D. (2010). Ambalaža i životna sredina. *Tehnološki fakultet, Novi Sad*
- Lee, K. T. (2010). Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials. *Meat Science*, 86(1), 138-150.
- Li, H., Huneault, M. A. (2007). Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly (lactic acid). *Polymer*, 48(23), 6855-6866.
- Li, J., Chen, D., Gui, B., Gu, M., Ren, J. (2011). Crystallization morphology and crystallization kinetics of poly (lactic acid): effect of N-Aminophthalimide as nucleating agent. *Polymer bulletin*, 67(5), 775-791.

- Li, X., Xing, Y., Jiang, Y., Ding, Y., Li, W. (2009). Antimicrobial activities of ZnO powder-coated PVC film to inactivate food pathogens. *International journal of food science & technology*, 44(11), 2161-2168.
- Li, Y., C. Han, i sar.(2012). Rheology and biodegradation of polylactide/silica nanocomposites. *Polymer Composites*, 33(10), 1719-1727.
- Lim, K. and A. Mustapha (2003). Reduction of Escherichia Coli O157,H7 and Lactobacillus Plantarum Numbers on Fresh Beef by Polylactic Acid and Vacuum Packaging. *Journal of Food Science*, 68(4), 1422-1427.
- Lim, L. T., R. Auras, i sar.(2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820-852.
- Limbo, S., Torri, L., Sinelli, N., Franzetti, L., Casiraghi, E. (2010). Evaluation and predictive modeling of shelf life of minced beef stored in high-oxygen modified atmosphere packaging at different temperatures. *Meat science*, 84(1), 129-136
- Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., Fernandez, A. (2012). Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 24(1), 19-29.
- Lopez-Bote, C., Warriss, P. D. (1988). A note on the relationships between measures of water holding capacity in the M. longissimus dorsi and total drip loss from butchered pig carcasses during storage. *Meat science*, 23(3), 227-234.
- Lopez-Rubio, A., Almenar, E., Hernandez-Muñoz, P., Lagarón, J. M., Catalá, R., Gavara, R. (2004). Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. *Food Reviews International*, 20(4), 357-387.
- Lorenzo, J. M. and M. Gómez (2012). Shelf life of fresh foal meat under MAP, overwrap and vacuum packaging conditions. *Meat Science*, 92(4), 610-618
- Luckachan, G. E., Pillai, C. K. S. (2011). Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(3), 637-676
- Lustig, S., Schuetz, J. M., Vicik, S. J. (1988). *U.S. Patent No. 4,737,391*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K., Okamoto, K. (2002). New polylactide/layered silicate nanocomposites: role of organoclays. *Chemistry of materials*, 14(11), 4654-4661.
- Majeed, K., M. Jawaid, i sar.(2013). Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials & Design*, 46(0), 391-410.

- Mancini, R. A., Hunt, M. (2005). Current research in meat color. *Meat science*, 71(1), 100-121
- Manojlović, D. i Rahelić, S. (1987). Utvrđivanje kvaliteta svinjskog mesa – Tehnologija proizvodnje i kvalitet svinjskog mesa. U: Novosadski dani industrije mesa – NODA '87, Zbornik radova, ss. 30 – 51, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Marsh, K. and B. Bugusu (2007). Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues. *Journal of Food Science*, 72(3), R39-R55.
- Milijašević, M., Babić, J. (2009) 7. Osnovne karakteristike savremenih materijala za pakovanje namirnica i opreme za njihovu aplikaciju. *Bezbednost i kvalitet namirnica animalnog porekla*, 62.
- Mittal, V. (Ed.). (2010). *Polymer nanotube nanocomposites: synthesis, properties, and applications* (Vol. 47). John Wiley & Sons.
- Mohanty, A. K., Misra, M., Nalwa, H. S. (Eds.). (2009). *Packaging nanotechnology*. American Scientific Publishers.
- Molinaro, S., Romero, M. C., Boaro, M., Sensidoni, A., Lagazio, C., Morris, M., Kerry, J. (2013). Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 113-123.
- Narasimha Rao, D., Sachindra, N. M. (2002). Modified atmosphere and vacuum packaging of meat and poultry products. *Food Reviews International*, 18(4), 263-293.
- Nieddu, E., Mazzucco, L., Gentile, P., Benko, T., Balbo, V., Mandrile, R., Ciardelli, G. (2009). Preparation and biodegradation of clay composites of PLA. *Reactive and Functional Polymers*, 69(6), 371-379.
- Olsson, V., Pickova, J. (2005). The influence of production systems on meat quality, with emphasis on pork. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 34(4), 338-343.
- O'Neill, D. J., Lynch, P. B., Troy, D. J., Buckley, D. J., Kerry, J. P. (2003). Effects of PSE on the quality of cooked hams. *Meat science*, 64(2), 113-118.
- Ouattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Bégin, A., Holley, R. A. (2000). Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *International Journal of Food Microbiology*, 62(1), 139-148.
- Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2(3), 301-324.
- Paul, M. A., Alexandre, M., Degée, P., Henrist, C., Rulmont, A., Dubois, P. (2003). New nanocomposite materials based on plasticized poly (L-lactide) and



- organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. *Polymer*, 44(2), 443-450.
- Peelman, N., Ragaert, P., Vandemoortele, A., Verguldt, E., De Meulenaer, B., Devlieghere, F. (2014). Use of biobased materials for modified atmosphere packaging of short and medium shelf-life food products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 26, 319-329
- Pennacchia, C., Ercolini, D., Villani, F. (2011). Spoilage-related microbiota associated with chilled beef stored in air or vacuum pack. *Food microbiology*, 28(1), 84-93.
- Petersen, K., P. Væggemose Nielsen, i sar.(1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 10(2), 52-68.
- Petersson, L. and K. Oksman (2006). Biopolymer based nanocomposites, Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66(13), 2187-2196.
- Pillin, I., Montrelay, N., Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?. *Polymer*, 47(13), 4676-4682.
- Pilić, B., Radusin T., Ristić I., Silvestre C., Lazi V., Baloš S., Duraccio D. (2015). Hydrophobic silica nanoparticles as reinforcing filler for poly (lactic acid) polymer matrix. *Chemical industry*, <http://www.doiserbia.nb.rs/issue.aspx?issueid=2352>.
- Pissis, P. (2007). *Thermoset nanocomposites for engineering applications*. R. Kotsilkova (Ed.). iSmithers Rapra Publishing.
- Plackett, D. (2011). Introductory overview. *Biopolymers-New Materials for Sustainable Films and Coatings*, 1-14.
- Pluta, M. (2004). Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer*, 45(24), 8239-8251.
- Quintavalla, S. and L. Vicini (2002). Antimicrobial food packaging in meat industry. *Meat Science* 62(3), 373-380
- Radetić, P., Milijašević, M., Jovanović, J., Velebit, B. (2007). Pakovanje svežeg mesa u modifikovanoj atmosferi–trend koji traje. *Tehnologija mesa*, 48(1-2), 99-108.
- Radusin, T. I., Škrinjar, M. M., Cabarkapa, I. S., Pilic, B. M., Novakovic, A. R., Hromiš, N. M. (2013). Actual and future trends in antimicrobial food packaging. *Agro FOOD Industry Hi Tech*, 24, 4.

- Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10), 1504-1542.
- Rasal, R. M., Janorkar, A. V., Hirt, D. E. (2010). Poly (lactic acid) modifications. *Progress in polymer science*, 35(3), 338-356.
- Reddy, M. M., S. Vivekanandhan, i sar.(2013). Biobased plastics and bionanocomposites, Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1653-1689
- Rede, R. R. i Petrović, S. Lj. (1997). Tehnologija mesa i nauka o mesu. Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- Risch, S. J. (2009). Food packaging history and innovations. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(18), 8089-8092.
- Ristić Ivan (2011) Razvoj postupaka sinteze polimernih mreža I hibridnih materijala, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet u Novom Sadu
- Ristić, I. S., Nikolić, L. B., Cakić, S. M., Radičević, R. Ž., Pilić, B. M., Budinski-Simendić, J. K. (2012). Poli (laktid): Dostignuća i perspektive. *Savremene tehnologije*, 1(1), 67-77.
- Ristić, I. S., Radusin, T., Pilić, B., Cakić, S., Budinski-Simendić, J. (2013). The influence of isosorbide on thermal properties of poly (L-lactide) synthesized by different methods. *Polymer Engineering & Science*, 53(7), 1374-1382.
- Robertson, G. (2008). State-of-the-art biobased food packaging materials. *Environmentally compatible food packaging*, 1.
- Robertson, G. L. (2014). Food Packaging. Encyclopedia of Agriculture and Food Systems. N. K. V. Alfen. Oxford, Academic Press, 232-249.
- Rogers, H. B., J. C. Brooks, i sar.(2014). The impact of packaging system and temperature abuse on the shelf life characteristics of ground beef. *Meat Science*, 97(1), 1-10.
- Sanchez-Garcia, M. D., Lopez-Rubio, A., Lagaron, J. M. (2010). Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 21(11), 528-536.
- Shi, L., Zhao, Y., Zhang, X., Su, H., Tan, T. (2008). Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano-TiO<sub>2</sub> composite emulsion. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6), 1434-1438
- Silvestre, C., Cimmino, S. (Eds.). (2013). *Ecosustainable Polymer Nanomaterials for Food Packaging: Innovative Solutions, Characterization Needs, Safety and Environmental Issues*. CRC Press.
- Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in polymer science*, 36(12), 1766-1782.

- Singh, R. K., Singh, N. (2005). 3 Quality of packaged foods. *Innovations in food packaging*, 24-44.
- Sinha Ray, S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., Ueda, K. (2002). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules*, 35(8), 3104-3110.
- Sinha Ray, S., Okamoto, M. (2003a). New polylactide/layered silicate nanocomposites, 6. *Macromolecular materials and engineering*, 288(12), 936-944
- Sinha Ray, S. S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. (2003b). New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer*, 44(3), 857-866.
- Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., Ogami, A., Ueda, K. (2003c). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials. *Chemistry of Materials*, 15(7), 1456-1465.
- Sinha Ray, S. S., Yamada, K., Okamoto, M., Fujimoto, Y., Ogami, A., Ueda, K. (2003d). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. *Polymer*, 44(21), 6633-6646.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634-643.
- Smulders, F. J. M., Toldra, F., Flores, J., Prieto, M. (1992). New technologies for meat and meat products. *Utrecht, The Netherlands, Audet Tijdschriften*, 182-188.
- Stoops, J., Ruyters, S., Busschaert, P., Spaepen, R., Verreth, C., Claes, J., Van Campenhout, L. (2015). Bacterial community dynamics during cold storage of minced meat packaged under modified atmosphere and supplemented with different preservatives. *Food Microbiology*.
- Tankhiwale, R., Bajpai, S. K. (2012). Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 90, 16-20.
- Taylor, A. A. (1985). Packaging fresh meat. *Developments in meat science*, 3, 89-113.
- Teck Kim, Y., B. Min, i sar.(2014). Chapter 2 - General Characteristics of Packaging Materials for Food System. *Innovations in Food Packaging (Second Edition)*. J. H. Han. San Diego, Academic Press, 13-35
- Titchenal, O. R., Widiger, A. T., Yurcisin, R. A. (1972). *U.S. Patent No. 3,681,092*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Toldrá, F., Flores, M. (2000). The use of muscle enzymes as predictors of pork meat quality. *Food Chemistry*, 69(4), 387-395.

- Tomović, V. M., Jokanović, M. R., Petrović, L. S., Tomović, M. S., Tasić, T. A., Ikonić, P. M., Šošo, M. M. (2013). Sensory, physical and chemical characteristics of cooked ham manufactured from rapidly chilled and earlier deboned M. semimembranosus. *Meat science*, 93(1), 46-52.
- Tomović, V. M., Petrović, L. S., Džinić, N. R. (2008). Effects of rapid chilling of carcasses and time of deboning on weight loss and technological quality of pork semimembranosus muscle. *Meat science*, 80(4), 1188-1193.
- Tomovic, V. M., Zlender, B. A., Jokanović, M. R., Tomovic, M. S., Sojic, B. V., Skaljic, S. B., Hromis, N. M. (2014). Technological quality and composition of the M. semimembranosus and M. longissimus dorsi from Large White and Landrace Pigs. *Agricultural and Food Science*, 23(1), 9-18.
- Van Laack, R. L. J. M., Kauffman, R. G., Sybesma, W., Smulders, F. J. M., Eikelenboom, G., Pinheiro, J. C. (1994). Is colour brightness (L-value) a reliable indicator of water-holding capacity in porcine muscle?. *Meat Science*, 38(2), 193-201.
- Van Moeseke, W., De Smet, S. (1999). Effect of time of deboning and sample size on drip loss of pork. *Meat science*, 52(2), 151-156.
- Van Oeckel, M. J., Warnants, V. N., Boucqué, C. V. (1999). Comparison of different methods for measuring water holding capacity and juiciness of pork versus on-line screening methods. *Meat science*, 51(4), 313-320
- Véronique, C. O. M. A. (2008). Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. *Meat science*, 78(1), 90-103.
- Vukić N., Ristić I., Radusin T., Simendić V., Simendić B. (2013). The influence of silica nanoparticles on printability of polylactide films, International Scientific Conference "Contemporary Materials" (6; Banja Luka; 2013 )
- Warner, R. D., Kauffman, R. G., Greaser, M. L. (1997). Muscle protein changes post mortem in relation to pork quality traits. *Meat science*, 45(3), 339-352.
- Wen, X., Lin, Y., Han, C., Zhang, K., Ran, X., Li, Y., Dong, L. (2009). Thermomechanical and optical properties of biodegradable poly (L-lactide)/silica nanocomposites by melt compounding. *Journal of applied polymer science*, 114(6), 3379-3388
- Wen, X., Zhang, K., Wang, Y., Han, L., Han, C., Zhang, H., Dong, L. (2011). Study of the thermal stabilization mechanism of biodegradable poly (L-lactide)/silica nanocomposites. *Polymer international*, 60(2), 202-210.
- Wu, C. S., Liao, H. T. (2007). Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*, 48(15), 4449-4458.

- Yan, S., Yin, J., Yang, J., Chen, X. (2007). Structural characteristics and thermal properties of plasticized poly (L-lactide)-silica nanocomposites synthesized by sol-gel method. *Materials Letters*, 61(13), 2683-2686.
- Young, K. W., Whittle, K. J. (1985). Colour measurement of fish minces using Hunter L, a, b values. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 36(5), 383-392.
- Yourdkhani, M., Mousavand, T., Chapleau, N., Hubert, P. (2013). Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide-organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 82, 47-53.
- Żenkiewicz, M., Richert, J. (2008). Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. *Polymer Testing*, 27(7), 835-840.
- Zhu, A., Diao, H., Rong, Q., Cai, A. (2010). Preparation and properties of polylactide-silica nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 116(5), 2866-2873
- Zhu, A., Diao, H., Rong, Q., Cai, A. (2010). Preparation and properties of polylactide-silica nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 116(5), 2866-2873.

## 8. PRILOG

Tabela I - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na pH vrednost

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
K	5,49 <sup>b</sup> (0.01)	5,51 <sup>a</sup> (0.01)	5,51 <sup>a</sup> (0.01)	5,51 <sup>ab</sup> (0.01)	5,54 <sup>c</sup> (0.01)
PLA	5,49 <sup>c</sup> (0.02)	5,41 <sup>a</sup> (0.02)	5,39 <sup>a</sup> (0.01)	5,41 <sup>a</sup> (0.01)	5,45 <sup>b</sup> (0.01)
PLA-02	5,43 <sup>a</sup> (0.01)	5,44 <sup>a</sup> (0.01)	5,48 <sup>c</sup> (0.01)	5,51 <sup>b</sup> (0.01)	5,52 <sup>b</sup> (0.01)
PLA-1	5,49 <sup>c</sup> (0.01)	5,44 <sup>a</sup> (0.01)	5,45 <sup>a</sup> (0.01)	5,47 <sup>b</sup> (0.01)	5,53 <sup>d</sup> (0.01)
PLA-3	5,55 <sup>b</sup> (0.01)	5,49 <sup>a</sup> (0.01)	5,49 <sup>a</sup> (0.01)	5,49 <sup>a</sup> (0.02)	5,46 <sup>a</sup> (0.06)

Vrednosti u kolonama i redovim obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela II - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednost) na površini

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b><math>L^*</math> površina</b>					
K	51,02 <sup>a</sup> (1,68)	52,29 <sup>ab</sup> (0,98)	47,85 <sup>a</sup> (1,84)	51,50 <sup>a</sup> (1,62)	48,61 <sup>a</sup> (0,70)
PLA	53,59 <sup>b</sup> (2,67)	51,06 <sup>a</sup> (1,43)	55,87 <sup>c</sup> (1,48)	52,27 <sup>a</sup> (2,87)	51,20 <sup>a</sup> (2,67)
PLA-02	52,59 <sup>ab</sup> (1,64)	50,17 <sup>a</sup> (1,52)	52,57 <sup>b</sup> (2,01)	51,43 <sup>a</sup> (3,17)	50,25 <sup>a</sup> (0,45)
PLA-1	53,05 <sup>b</sup> (2,53)	54,18 <sup>b</sup> (2,51)	51,11 <sup>ab</sup> (1,09)	52,89 <sup>a</sup> (0,83)	50,76 <sup>a</sup> (2,69)
PLA-3	51,01 <sup>a</sup> (2,00)	51,94 <sup>ab</sup> (0,42)	50,92 <sup>ab</sup> (3,30)	53,08 <sup>a</sup> (2,82)	50,38 <sup>a</sup> (1,06)
<b><math>a^*</math> površina</b>					
K	8,80 <sup>b</sup> (1,29)	8,09 <sup>b</sup> (0,99)	9,50 <sup>a</sup> (0,47)	9,63 <sup>b</sup> (1,11)	7,77 <sup>ab</sup> (1,22)
PLA	10,44 <sup>c</sup> (1,55)	11,00 <sup>a</sup> (0,77)	9,12 <sup>a</sup> (1,21)	9,17 <sup>ab</sup> (1,04)	7,40 <sup>ab</sup> (1,05)
PLA-02	11,58 <sup>d</sup> (1,24)	10,37 <sup>a</sup> (0,93)	9,16 <sup>a</sup> (0,62)	9,07 <sup>ab</sup> (0,49)	9,95 <sup>c</sup> (1,48)
PLA-1	8,24 <sup>ab</sup> (2,14)	10,86 <sup>a</sup> (0,35)	9,13 <sup>a</sup> (1,36)	9,19 <sup>ab</sup> (1,92)	6,53 <sup>a</sup> (1,42)
PLA-3	7,36 <sup>a</sup> (1,17)	7,64 <sup>b</sup> (0,44)	7,26 <sup>b</sup> (1,10)	7,46 <sup>a</sup> (1,02)	8,88 <sup>bc</sup> (0,47)
<b><math>b^*</math> površina</b>					
<b>K</b>	5,46 <sup>ab</sup> (0,91)	5,61 <sup>a</sup> (0,42)	5,04 <sup>a</sup> (1,00)	7,16 <sup>ab</sup> (0,78)	5,04 <sup>a</sup> (0,39)
<b>P</b>	7,15 <sup>c</sup> (0,89)	6,92 <sup>bc</sup> (0,16)	9,27 <sup>c</sup> (0,60)	7,49 <sup>ab</sup> (1,14)	9,32 <sup>b</sup> (1,13)
<b>P02</b>	7,26 <sup>c</sup> (0,89)	6,17 <sup>ab</sup> (0,96)	8,06 <sup>b</sup> (0,55)	8,99 <sup>b</sup> (2,11)	9,45 <sup>b</sup> (1,64)
<b>P1</b>	5,68 <sup>b</sup> (1,48)	7,62 <sup>c</sup> (0,64)	6,02 <sup>a</sup> (0,96)	6,63 <sup>a</sup> (0,48)	6,15 <sup>a</sup> (0,82)
<b>P3</b>	4,92 <sup>a</sup> (0,49)	6,19 <sup>ab</sup> (0,57)	6,02 <sup>a</sup> (0,59)	7,09 <sup>ab</sup> (1,04)	6,54 <sup>a</sup> (0,30)

Vrednosti u redovima obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela III - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednost) na površini

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b><math>L^*</math> površina</b>					
<b>K</b>	51,02 <sup>A</sup> (1,68)	52,29 <sup>A</sup> (0,98)	47,85 <sup>B</sup> (1,84)	51,50 <sup>A</sup> (1,62)	48,61 <sup>B</sup> (0,70)
<b>PLA</b>	53,59 <sup>AB</sup> (2,67)	51,06 <sup>A</sup> (1,43)	55,87 <sup>B</sup> (1,48)	52,27 <sup>A</sup> (2,87)	51,20 <sup>A</sup> (2,67)
<b>PLA-02</b>	52,59 <sup>A</sup> (1,64)	50,17 <sup>A</sup> (1,52)	52,57 <sup>A</sup> (2,01)	51,43 <sup>A</sup> (3,17)	50,25 <sup>A</sup> (0,45)
<b>PLA-1</b>	53,05 <sup>AB</sup> (2,53)	54,18 <sup>B</sup> (2,51)	51,11 <sup>AB</sup> (1,09)	52,89 <sup>AB</sup> (0,83)	50,76 <sup>A</sup> (2,69)
<b>PLA-3</b>	51,01 <sup>AB</sup> (2,00)	51,94 <sup>AB</sup> (0,42)	50,92 <sup>AB</sup> (3,30)	53,08 <sup>B</sup> (2,82)	50,38 <sup>A</sup> (1,06)
<b><math>a^*</math> površina</b>					
<b>K</b>	8,80 <sup>AB</sup> (1,29)	8,09 <sup>AB</sup> (0,99)	9,50 <sup>A</sup> (0,47)	9,63 <sup>A</sup> (1,11)	7,77 <sup>B</sup> (1,22)
<b>PLA</b>	10,44 <sup>AB</sup> (1,55)	11,00 <sup>B</sup> (0,77)	9,12 <sup>A</sup> (1,21)	9,17 <sup>A</sup> (1,04)	7,40 <sup>C</sup> (1,05)
<b>PLA-02</b>	11,58 <sup>B</sup> (1,24)	10,37 <sup>AB</sup> (0,93)	9,16 <sup>A</sup> (0,62)	9,07 <sup>A</sup> (0,49)	9,95 <sup>A</sup> (1,48)
<b>PLA-1</b>	8,24 <sup>AB</sup> (2,14)	10,86 <sup>B</sup> (0,35)	9,13 <sup>AB</sup> (1,36)	9,19 <sup>AB</sup> (1,92)	6,53 <sup>A</sup> (1,42)
<b>PLA-3</b>	7,36 <sup>A</sup> (1,17)	7,64 <sup>AB</sup> (0,44)	7,26 <sup>AB</sup> (1,10)	7,46 <sup>A</sup> (1,02)	8,88 <sup>B</sup> (0,47)
<b><math>b^*</math> površina</b>					
<b>K</b>	5,46 <sup>A</sup> (0,91)	5,61 <sup>A</sup> (0,42)	5,04 <sup>A</sup> (1,00)	7,16 <sup>B</sup> (0,78)	5,04 <sup>A</sup> (0,39)
<b>PLA</b>	7,15 <sup>A</sup> (0,89)	6,92 <sup>A</sup> (0,16)	9,27 <sup>B</sup> (0,60)	7,49 <sup>A</sup> (1,14)	9,32 <sup>B</sup> (1,13)
<b>PLA-02</b>	7,26 <sup>BC</sup> (0,89)	6,17 <sup>B</sup> (0,96)	8,06 <sup>AC</sup> (0,55)	8,99 <sup>A</sup> (2,11)	9,45 <sup>A</sup> (1,64)
<b>PLA-1</b>	5,68 <sup>A</sup> (1,48)	7,62 <sup>B</sup> (0,64)	6,02 <sup>AB</sup> (0,96)	6,63 <sup>AB</sup> (0,48)	6,15 <sup>AB</sup> (0,82)
<b>PLA-3</b>	4,92 <sup>C</sup> (0,49)	6,19 <sup>A</sup> (0,57)	6,02 <sup>A</sup> (0,59)	7,09 <sup>B</sup> (1,04)	6,54 <sup>AB</sup> (0,30)

Vrednosti u redovima obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )



Tabela IV - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednost) na preseku

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b><math>L^*</math> svež presek</b>					
<b>K</b>	51,02 <sup>a</sup> (1,68)	52,65 <sup>a</sup> (1,95)	51,05 <sup>a</sup> (0,69)	52,68 <sup>a</sup> (2,81)	52,42 <sup>a</sup> (1,19)
<b>PLA</b>	53,59 <sup>b</sup> (2,67)	53,01 <sup>a</sup> (1,10)	55,01 <sup>b</sup> (3,14)	52,10 <sup>a</sup> (2,56)	53,22 <sup>a</sup> (1,16)
<b>PLA-02</b>	52,59 <sup>ab</sup> (1,64)	51,42 <sup>a</sup> (2,59)	52,79 <sup>ab</sup> (1,17)	50,92 <sup>a</sup> (2,12)	51,19 <sup>a</sup> (2,34)
<b>PLA-1</b>	53,05 <sup>b</sup> (2,53)	53,67 <sup>a</sup> (2,74)	54,57 <sup>ab</sup> (2,34)	52,99 <sup>a</sup> (1,11)	53,52 <sup>a</sup> (2,17)
<b>PLA-3</b>	51,01 <sup>a</sup> (2,00)	52,22 <sup>a</sup> (2,45)	52,63 <sup>ab</sup> (2,49)	52,97 <sup>a</sup> (2,01)	52,03 <sup>a</sup> (2,32)
<b><math>a^*</math> svež presek</b>					
<b>K</b>	8,80 <sup>b</sup> (1,29)	8,55 <sup>c</sup> (0,21)	9,98 <sup>a</sup> (0,25)	9,70 <sup>c</sup> (1,38)	9,90 <sup>a</sup> (1,07)
<b>PLA</b>	10,44 <sup>c</sup> (1,15)	10,85 <sup>a</sup> (0,26)	10,52 <sup>a</sup> (1,17)	9,09 <sup>a</sup> (1,94)	9,87 <sup>ab</sup> (2,40)
<b>PLA-02</b>	11,58 <sup>d</sup> (1,24)	11,69 <sup>a</sup> (1,10)	12,98 <sup>c</sup> (1,11)	12,11 <sup>b</sup> (0,46)	10,96 <sup>b</sup> (2,25)
<b>PLA-1</b>	8,24 <sup>ab</sup> (2,14)	11,45 <sup>a</sup> (0,88)	8,85 <sup>a</sup> (1,35)	8,36 <sup>a</sup> (1,24)	7,31 <sup>a</sup> (1,88)
<b>PLA-3</b>	7,36 <sup>a</sup> (1,17)	6,71 <sup>b</sup> (0,56)	7,08 <sup>b</sup> (1,07)	8,35 <sup>a</sup> (0,69)	9,72 <sup>ab</sup> (1,58)
<b><math>b^*</math> svež presek</b>					
<b>K</b>	5,46 <sup>ab</sup> (0,91)	6,14 <sup>ab</sup> (1,04)	6,30 <sup>b</sup> (0,39)	7,59 <sup>ab</sup> (1,48)	7,30 <sup>a</sup> (0,33)
<b>PLA</b>	7,15 <sup>c</sup> (0,89)	6,86 <sup>bc</sup> (0,29)	8,16 <sup>a</sup> (1,09)	7,83 <sup>ab</sup> (1,09)	8,99 <sup>b</sup> (0,83)
<b>PLA-02</b>	7,26 <sup>c</sup> (0,89)	6,67 <sup>abc</sup> (0,79)	8,91 <sup>a</sup> (0,76)	8,60 <sup>b</sup> (0,43)	8,99 <sup>a</sup> (0,59)
<b>PLA-1</b>	5,68 <sup>b</sup> (1,48)	7,70 <sup>c</sup> (0,73)	7,70 <sup>ac</sup> (1,35)	6,89 <sup>a</sup> (0,42)	7,00 <sup>a</sup> (0,39)
<b>PLA-3</b>	4,92 <sup>a</sup> (0,49)	5,51 <sup>a</sup> (0,63)	6,55 <sup>bc</sup> (0,28)	7,24 <sup>ab</sup> (0,41)	7,35 <sup>a</sup> (0,41)

Vrednosti u redovima obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela V - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ( $L^*$ ,  $a^*$  i  $b^*$  vrednost) na preseku

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b>L* svež presek</b>					
<b>K</b>	51,02 <sup>A</sup> (1,68)	52,65 <sup>A</sup> (1,95)	51,05 <sup>A</sup> (0,69)	52,68 <sup>A</sup> (2,81)	52,42 <sup>A</sup> (1,19)
<b>PLA</b>	53,59 <sup>A</sup> (2,67)	53,01 <sup>A</sup> (1,10)	55,01 <sup>A</sup> (3,14)	52,10 <sup>A</sup> (2,56)	53,22 <sup>A</sup> (1,16)
<b>PLA-02</b>	52,59 <sup>A</sup> (1,64)	51,42 <sup>A</sup> (2,59)	52,79 <sup>A</sup> (1,17)	50,92 <sup>A</sup> (2,12)	51,19 <sup>A</sup> (2,34)
<b>PLA-1</b>	53,05 <sup>A</sup> (2,53)	53,67 <sup>A</sup> (2,74)	54,57 <sup>A</sup> (2,34)	52,99 <sup>A</sup> (1,11)	53,52 <sup>A</sup> (2,17)
<b>PLA-3</b>	51,01 <sup>A</sup> (2,00)	52,22 <sup>A</sup> (2,45)	52,63 <sup>A</sup> (2,49)	52,97 <sup>A</sup> (2,01)	52,03 <sup>A</sup> (2,32)
<b>a* svež presek</b>					
<b>K</b>	8,80 <sup>A</sup> (1,29)	8,55 <sup>A</sup> (0,21)	9,98 <sup>A</sup> (0,25)	9,70 <sup>A</sup> (1,38)	9,90 <sup>A</sup> (1,07)
<b>PLA</b>	10,44 <sup>A</sup> (1,15)	10,85 <sup>A</sup> (0,26)	10,52 <sup>A</sup> (1,17)	9,09 <sup>A</sup> (1,94)	9,87 <sup>A</sup> (2,40)
<b>PLA-02</b>	11,58 <sup>AB</sup> (0,89)	11,69 <sup>AB</sup> (1,10)	12,98 <sup>B</sup> (1,11)	12,11 <sup>AB</sup> (0,46)	10,96 <sup>B</sup> (2,25)
<b>PLA-1</b>	8,24 <sup>A</sup> (2,14)	11,45 <sup>B</sup> (0,88)	8,85 <sup>A</sup> (1,35)	8,36 <sup>A</sup> (1,24)	7,31 <sup>A</sup> (1,88)
<b>PLA-3</b>	7,36 <sup>AB</sup> (1,17)	6,71 <sup>A</sup> (0,56)	7,08 <sup>AB</sup> (1,07)	8,35 <sup>BC</sup> (0,69)	9,72 <sup>C</sup> (1,58)
<b>b* svež presek</b>					
<b>K</b>	5,46 <sup>AB</sup> (0,91)	6,14 <sup>AB</sup> (1,04)	6,30 <sup>ABC</sup> (0,39)	7,59 <sup>C</sup> (1,48)	7,30 <sup>BC</sup> (0,33)
<b>PLA</b>	7,15 <sup>AB</sup> (0,89)	6,86 <sup>A</sup> (0,29)	8,16 <sup>BC</sup> (1,09)	7,83 <sup>ABC</sup> (1,09)	8,99 <sup>C</sup> (0,83)
<b>PLA-02</b>	7,26 <sup>B</sup> (0,89)	6,67 <sup>B</sup> (0,79)	8,91 <sup>A</sup> (0,76)	8,60 <sup>A</sup> (0,43)	8,99 <sup>A</sup> (0,59)
<b>PLA-1</b>	5,68 <sup>B</sup> (1,48)	7,70 <sup>A</sup> (0,73)	7,70 <sup>A</sup> (1,35)	6,89 <sup>AB</sup> (0,42)	7,00 <sup>AB</sup> (0,39)
<b>PLA-3</b>	4,92 <sup>A</sup> (0,49)	5,51 <sup>A</sup> (0,63)	6,55 <sup>C</sup> (0,28)	7,24 <sup>B</sup> (0,41)	7,35 <sup>B</sup> (0,41)

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela VI - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na sposobnost vezivanja vode (M/T)

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)	
	0	11
<b>K</b>	0,47 <sup>ab</sup> (0,09)	0,54 <sup>ab</sup> (0,13)
<b>PLA</b>	0,45 <sup>ab</sup> (0,08)	0,49 <sup>ab</sup> (0,03)
<b>PLA-02</b>	0,43 <sup>ab</sup> (0,06)	0,48 <sup>ab</sup> (0,03)
<b>PLA-1</b>	0,44 <sup>ab</sup> (0,11)	0,51 <sup>ab</sup> (0,02)
<b>PLA-3</b>	0,47 <sup>ab</sup> (0,09)	0,52 <sup>ab</sup> (0,03)

Vrednosti u redovima obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela VII - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na sposobnost vezivanja vode (M/T)

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)	
	0	11
<b>K</b>	0,47 <sup>A</sup> (0,09)	0,54 <sup>A</sup> (0,13)
<b>PLA</b>	0,45 <sup>A</sup> (0,08)	0,49 <sup>A</sup> (0,03)
<b>PLA-02</b>	0,43 <sup>A</sup> (0,06)	0,48 <sup>A</sup> (0,03)
<b>PLA-1</b>	0,44 <sup>A</sup> (0,11)	0,51 <sup>A</sup> (0,02)
<b>PLA-3</b>	0,47 <sup>A</sup> (0,09)	0,52 <sup>A</sup> (0,03)

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela VIII - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ocenjenu senzorski

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b>K</b>	3,2 <sup>b</sup> (0,26)	3,2 <sup>a</sup> (0,26)	3,3 <sup>b</sup> (0,25)	3,3 <sup>a</sup> (0,26)	3,3 <sup>b</sup> (0,26)
<b>PLA</b>	2,7 <sup>a</sup> (0,26)	3,0 <sup>a</sup> (0,27)	2,7 <sup>a</sup> (0,26)	2,7 <sup>a</sup> (0,26)	2,7 <sup>a</sup> (0,26)
<b>PLA-02</b>	3,3 <sup>b</sup> (0,26)	3,5 <sup>c</sup> (0,27)	3,5 <sup>b</sup> (0,25)	3,5 <sup>b</sup> (0,27)	3,7 <sup>c</sup> (0,26)
<b>PLA-1</b>	2,6 <sup>a</sup> (0,35)	3,0 <sup>a</sup> (0,27)	2,5 <sup>a</sup> (0,25)	2,7 <sup>a</sup> (0,37)	2,5 <sup>a</sup> (0,27)
<b>PLA-3</b>	2,7 <sup>a</sup> (0,26)	2,7 <sup>b</sup> (0,26)	2,7 <sup>a</sup> (0,26)	2,8 <sup>a</sup> (0,27)	3,3 <sup>b</sup> (0,53)

Vrednosti u redovima obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

Tabela IX - Uticaj pakovanja svinjskog mesa (*M. longissimus thoracis et lumborum*) u različite ambalažne materijale i vremena skladištenja na boju ocenjenu senzorski

Pakovanje/ ambalažni materijal	VREME SKLADIŠTENJA (dan)				
	0	4	7	9	11
<b>K</b>	3,2 <sup>A</sup> (0,26)	3,2 <sup>A</sup> (0,26)	3,3 <sup>A</sup> (0,25)	3,3 <sup>A</sup> (0,26)	3,3 <sup>A</sup> (0,26)
<b>PLA</b>	2,7 <sup>A</sup> (0,26)	3,0 <sup>B</sup> (0,27)	2,7 <sup>A</sup> (0,26)	2,7 <sup>A</sup> (0,26)	2,7 <sup>A</sup> (0,26)
<b>PLA-02</b>	3,3 <sup>A</sup> (0,26)	3,5 <sup>AB</sup> (0,27)	3,5 <sup>AB</sup> (0,25)	3,5 <sup>AB</sup> (0,27)	3,7 <sup>B</sup> (0,26)
<b>PLA-1</b>	2,6 <sup>A</sup> (0,35)	3,0 <sup>B</sup> (0,27)	2,5 <sup>A</sup> (0,25)	2,7 <sup>A</sup> (0,37)	2,5 <sup>A</sup> (0,27)
<b>PLA-3</b>	2,7 <sup>A</sup> (0,26)	2,7 <sup>A</sup> (0,26)	2,7 <sup>A</sup> (0,26)	2,8 <sup>A</sup> (0,27)	3,3 <sup>B</sup> (0,53)

Vrednosti u kolonama obeležene istim slovom se između sebe statistički ne razlikuju ( $p < 0,05$ )

## **BIOGRAFIJA**

Tanja Radusin je rođena 10.09.1976. godine u Novom Sadu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Tehnološki fakultet, smer: Sintetski polimeri, upisala je 1995. godine. Osnovne studije završila je 2003. godine na predmetu tehnologija gume, sa temom „Termička stabilnost i elastična svojstva poliuretana dobijenih ciklotrimerizacijom teleheličnih diizocijanata“.

Posle završenih studija, od 2004. do 2009. godine, radi na mestu tehnologa u proizvodnji tekstilnih podnih obloga d.o.o „Sintelon R&C“.

Doktorske studije na Tehnološkom fakultetu, smer Prehrambeno inženjerstvo upisala je školske 2008/2009 godine, a 2009. godine je izabrana u zvanje istraživača saradnika. Od januara 2009. do danas zaposlena je na Naučnom institutu za prehrambene tehnologije. U periodu od 2009-2012. godine radi na mestu rukovodioca službe logistike i nabavke, a od 2012. godine kao odgovorno lice za nabavku hemikalija i potrošnog materijala laboratorije za bezbednosti i kvalitet hrane i hrane za životinje FINSLab.

Od 2011. godine angažovana je na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj pod nazivom „Razvoj i primena novih i tradicionalnih tehnologija u proizvodnji konkurentnih prehrambenih proizvoda sa dodatom vrednošću za domaće i svetsko tržište-STVORIMO BOGATSTVO IZ BOGATSTVA SRBIJE-III46001“. U periodu od 2011-2014 angažovana je na međunarodnom FP7 projektu (FP7-KBBE-2010-4 Proposal No 266331) „Low cost technologies and traditional ingredients for the production of affordable, nutritionally correct, convenient foods enhancing health in population groups at risk of poverty CHANCE“, kao i na COST projektu FA0904 „Eco-sustainable Food Packaging Based on Polymer Nanomaterials“, a aktivno učestvuje u COST projektu MP1206, Electrospinning Nanofibres.

Primarna oblast istraživanja kojom se bavi je razvoj nanokompozitnih materijala na osnovu biopolimera za pakovanje prehrambenih proizvoda.

Udata je i majka dvoje dece.