



استخراج اسانس رزماری و استفاده از آن در تهیه بیوکامپوزیت بر پایه فیلم موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان حاوی نانوذرات مس

فاطمه خاکپور<sup>۱\*</sup>، سجاد پیرسا<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲- استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

| اطلاعات مقاله   | چکیده  |
|---|--|
| <p>تاریخ های مقاله :</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۷</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۴</p>  | <p>افزودن نانوذرات مس و اسانس رزماری می تواند سبب بهبود خواص ساختاری و مکانیکی فیلم های بر پایه موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان شود. هدف در این مطالعه تهیه فیلم های خوراکی بر پایه موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان حاوی نانوذرات مس (۰، ۲، ۴، ۸٪) وزنی/وزنی و اسانس رزماری (۰، ۴، ۸٪) وزنی/حجمی بود. فیلم های خوراکی بر پایه موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان تهیه شده و نانوذرات مس (۰، ۲، ۴، ۸٪) و اسانس رزماری (۰، ۴، ۸٪) به آن افزوده شد. خواص ساختاری و مکانیکی فیلم ها تهیه شده بررسی شد. مطابق نتایج به دست آمده با افزایش مقدار نانوذرات مس و اسانس رزماری در فیلم باعث کاهش خواص مکانیکی فیلم ها شد. مطابق نتایج به دست آمده با افزایش مقدار نانوذرات مس و اسانس رزماری در فیلم باعث کاهش بافت مکانیکی فیلم ها شد. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که نانوذرات مس به طور فیزیکی با پلیمر موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان ترکیب شده اند باعث تضعیف ساختار کریستالی شده اند. نتایج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) حضور فیزیکی نانوذرات مس را در ماتریس پلیمری تایید کرد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که مورفولوژی سطح نانوکامپوزیت فیلم نسبت به موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان ناهمگن است. قرار گرفتن فیلم شناساگر تهیه شده در معرض pH های مختلف، منجر به تغییر رنگ فیلم ها از رنگ قرمز به رنگ زرد گردید. این تغییرات رنگی فیلم ها با تغییرات رنگی محلول آنتوسیانین همخوانی داشت. افزودن نانوذرات مس و اسانس رزماری به فیلم های خوراکی بر پایه موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان سبب بهبود فوریه مادون قرمز (FTIR) فیلم ها، همچنین موجب تضعیف خواص مکانیکی گردید.</p> |
| <p>کلمات کلیدی:</p> <p>فیلم خوراکی، موسیلاژ شنبلیله، نانوذرات مس، اسانس رزماری</p> <p>DOI: 10.22034/FSCT.21.148.176.</p> <p>مسئول مکاتبات: *<br/>sevdakhakpour1@gmail.com</p> |  |

## ۱- مقدمه

امروزه افزایش ضایعات تجزیه‌ناپذیر و مشکلات در بازیافت مواد بسته‌بندی مصنوعی، محققان را بر آن داشته است تا تلاش‌های بیشتری را برای دستیابی به مواد زیست تخریب پذیر مناسب برای بسته‌بندی انجام دهند [۱-۲-۳]. استفاده از فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر می‌تواند مشکلات دفع زباله را کاهش دهد. تکرارپذیری و خوراکی بودن این فیلم‌ها آن‌ها را برای بسته‌بندی‌های غذایی و غیر خوراکی مناسب می‌کند. فیلم‌ها و روکش‌های خوراکی می‌توانند از فساد مواد غذایی و آلودگی میکروبی جلوگیری کنند. بعلاوه، نانومواد و افزودنی‌های غذایی مانند مواد، ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها و رنگ‌ها را می‌توان برای گسترش کاربرد آن‌ها به مواد غذایی اضافه کرد [۴-۵-۶]. پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر نوع خاصی از پلیمرها هستند که با تجزیه باکتریایی تجزیه می‌شوند و محصولات جانبی مانند دی‌اکسید کربن، آب، زیست توده و نمک‌های معدنی را تشکیل می‌دهند. این پلیمرها به صورت طبیعی و مصنوعی ساخته می‌شوند و عمدتاً از گروه‌های عاملی استر، آمید و اتر تشکیل شده‌اند. خواص و مکانیسم تجزیه آن‌ها با ساختار دقیق آن‌ها تعیین می‌شود. این پلیمرها اغلب توسط واکنش‌های تراکمی، حلقه باز سنتز می‌شوند پلیمریزاسیون و کاتالیزورهای فلزی مواد بسته‌بندی ساخته شده از مواد سازگار با محیط زیست به عنوان یک جایگزین سبز در دهه‌های اخیر معرفی شده‌اند که در آن فیلم‌های خوراکی به دلیل خواص دوستدار محیط زیست، تنوع و در دسترس بودن زیاد، غیرسمی بودن و هزینه کم توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند [۷-۸-۹]. موسیلاژ ماده‌ای آبدوست است، یعنی یا محلول یا متورم در آب است. موسیلاژها در قسمت‌های مختلف گیاهان مانند سلول‌های برگ، پوشش بذر، ریشه، پوست و اجزای لاملا میانی گیاهان به وفور یافت می‌شوند. بنابراین موسیلاژ طبیعی به دلیل در دسترس بودن آسان، زیست سازگاری، هزینه کم، غیرسمی بودن و کمترین تحریک‌پذیری طیف وسیعی از پذیرش دارد و بنابراین بیشتر از مواد مصنوعی ترجیح داده می‌شود [۱۰]. دانه شنبلیله به عنوان مهم‌ترین بخش دارویی گیاه، کاربردهای

فراوانی دارد. ساپونین‌ها، ترکیبات موسیلاژ (۲۸٪)، آلکالوئیدها و روغن‌های ثابت حاوی اسیدهای غیراشباع (۱۰-۶٪) مواد دارویی موثر دانه شنبلیله را تشکیل می‌دهند. مهم‌ترین ساپونین‌های استروئیدی به دست آمده از ساپونین‌های شنبلیله شامل دیوسژنین و یاموژنین است. این یک منبع اقتصادی مهم برای تولید موسیلاژ (گالاکتومانان)، تریگونلین و دیوسژنین در صنعت داروسازی است [۱۱-۱۲]. دانه شنبلیله دارای خواص ضد دیابت، تسکین درد و اثراتی مانند ضد سرطان، کاهش کلسترول و قند خون در طب سنتی است. در ایران از دانه شنبلیله به عنوان مقوی و کاهش دهنده قند خون استفاده می‌شود [۱۳]. بادمجان نام رایج گیاهی از خانواده *Solanaceae* متعلق به جنوب شرقی آسیا است. نام علمی این گیاه *Solanum* است و میوه آن به همین نام معروف است. بسته به فنوتیپ گیاه، میوه بادمجان دارای رنگ‌های بنفش، سبز یا سفید است که رایج‌ترین آن‌ها بنفش تیره است و در بین سبزیجات در سراسر جهان مصرف زیادی دارد. یکی از ویژگی‌های ترکیب شیمیایی میوه این گیاه، آب زیاد موجود در آن است که در کنار کالری کم، مورد توجه کارشناسان تغذیه قرار گرفته است. مطالعات نشان داده است که آنتوسیانین موجود در میوه گیاه دارای اثر آنتی‌اکسیدانی است. از ویتامین‌های موجود در بادمجان می‌توان به ویتامین‌های گروه B به ویژه B<sub>1</sub> و B<sub>6</sub>، ویتامین‌های A و C و مواد معدنی مختلف مانند کلسیم، فسفر، گوگرد، منیزیم، پتاسیم، مس و آهن اشاره کرد. علاوه بر ویتامین‌ها و مواد معدنی ذکر شده، بادمجان دارای مواد مغذی گیاهی است که خواص آنتی‌اکسیدانی زیادی دارد. فیتونوترینت‌های موجود در بادمجان شامل ترکیبات فنلی مانند اسید کافئیک و کلروژنیک و فلاونوئیدهایی مانند ناسونین است. ترکیبات فنلی دارای خواص ضدسرطانی، ضدکلسترول بد و ضدویروسی هستند [۱۴]. فناوری نانو یکی از مهم‌ترین و سریع‌ترین بخش‌های فناوری در حال رشد است. محصولات حاوی نانو ذرات را می‌توان در کاربردهای مختلف صنعتی، پزشکی، شخصی و نظامی استفاده کرد. نانوکامپوزیت ماده کامپوزیتی است که حداقل یکی از فازهای آن دارای ابعاد نانومقیاس (بین ۱ تا

و جلوگیری از طاسی می‌شود. گزارش‌های تاریخی از استفاده درمانی رزماری به عنوان یک گیاه دارویی وجود دارد. رزماری یکی از قدیمی‌ترین گیاهان دارویی شناخته شده است که قرن‌ها برای تقویت حافظه و فعالیت مغز مورد استفاده قرار می‌گرفته است [۱۹]. ترکیبات عبارتند از: لوتولین، جنکوانین، تانن، رزین، پاسونین، چربی، کربوهیدرات، فیبر، مواد معدنی و ویتامین‌ها. اسانس رزماری باعث گشاد شدن عروق پوست و افزایش خون‌رسانی می‌شود. اسانس رزماری یک روغن محرک است که اثر آن بر سیستم عصبی مرکزی بسیار برجسته است. همچنین از اسانس گل رز کوهی در تولید داروهای تنظیم‌کننده گردش خون، ضد تورم، درد و روماتیسم استفاده می‌شود. بنابراین از اسانس این گیاه در ماساژ درمانی نیز استفاده می‌شود [۲۰]. بر اساس مطالعات انجام شده، هیچ تحقیقی در مورد تأثیر نانوذرات مس و اسانس رزماری بر روی لایه‌های خوراکی تهیه شده از موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان انجام نشده است. هدف از این تحقیق، بررسی اثر نانوذرات مس و اسانس رزماری در غلظت‌های مختلف بر خواص ساختاری و مکانیکی فیلم‌های خوراکی تهیه‌شده بر اساس موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

موسیلاژ با استفاده از دانه شنبلیله و اسانس با استفاده از گیاه رزماری از عطاری (عجشیر) تهیه و استخراج شده، نانوذرات مس صفر ظرفیتی با درصد خلوص ۹۹ درصد از شرکت (ایران) و پوست ضایعات بادمجان از بازار (تبریز) خریداری شد. مورد استفاده قرار گرفت. متانول ۹۹ درصد، گلیسرول، سیلیکاژل و سایر ترکیبات و محلول‌های شیمیایی از شرکت مرک (آلمان) و سیگما-آلدریج (آمریکا) تهیه شده و بدون خلص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۲-۲- روش آماده‌سازی موسیلاژ از بذر شنبلیله

۱۰۰ نانومتر) است [۱۵-۱۶]. نانوکامپوزیت‌ها جایگزین‌های جدیدی برای روش‌های سنتی بهبود خواص پلیمرها هستند. نانوکامپوزیت‌ها به دلیل بهبود خواص حرارتی، مقاومت و رسانایی در حال حاضر برای بسته‌بندی نوشیدنی‌های غیرالکلی و مواد غذایی استفاده می‌شوند. رزماری یکی از قدیمی‌ترین گیاهان دارویی شناخته شده است که برای قرن‌ها برای تقویت حافظه و فعالیت مغز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷]. نانوذرات مس در زمینه‌های مختلفی مانند زیست پزشکی، داروسازی، زیست پالایی، زیست‌شناسی مولکولی، مهندسی زیستی، مهندسی ژنتیک، تجزیه رنگ، کاتالیزورها، لوازم آرایشی و منسوجات استفاده می‌شود. خواص ساختاری و اثرات بیولوژیکی نانوذرات مس در زمینه علوم زیستی اثربخشی امیدوارکننده‌ای دارد. اثرات ضد میکروبی نانوذرات مس در مطالعات مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۱۸]. رزماری، برگ‌ها و شاخه‌های خشک شده گیاه گلدار از خانواده نعناع که حداقل ۱٪ (حجم/وزن) روغن فرار دارد. رزماری گیاهی است علفی، پایدار، با ساقه‌ای چوبی به ارتفاع نیم تا یک متر، با برگ‌های سبز، دائمی و بسیار معطر، متقابل، باریک و دراز و نوک تیز و بلند. سطح برگ است رنگ آن سبز و زیر آن به دلیل وجود کرک سبز سفید است. گل‌های این گیاه کوچک و آبی روشن است که در کنار برگ‌ها رشد می‌کنند. قسمت مورد استفاده برگ‌ها و شاخه‌های گلدار آن است. اسانس آن از قسمت هوایی تهیه می‌شود. رزماری گیاهی بادوام و همیشه سبز است که در مناطقی که دمای هوا در زمستان بالای ۱۵ درجه سانتیگراد است می‌روید. با این حال، این گیاه چند ساله باید در فصل زمستان در مناطق شمالی به داخل خانه آورده شود و به عنوان گیاه گلدانی نگهداری می‌کنید. برگ‌های باریک این گیاه مانند چرم و دارای عطری تند و صمغی است [۱۹]. رزماری در طب سنتی به عنوان قابض خون، مقوی، ضدنفخ، ضداسپاسم و ادرارآور استفاده می‌شود. از عصاره و روغن فرار آن برای سقط جنین و افزایش خونریزی قاعدگی استفاده می‌شود. استفاده از عصاره رزماری در لوازم آرایشی بسیار رایج است و شواهد نشان می‌دهد که لوسیون آن باعث تحریک رشد مو

اضافه شد. با بستن اتصالات بالن ژوژه و مبرد و نشان دادن جریان آب سرد مربوط به مبرد و حرارت دادن بالن، اسانس استخراج و آب با سولفات سدیم بی آب استخراج شد. [۲۲].

## ۲-۴- تهیه فیلم‌ها

ابتدا ۱ گرم موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان را در ۷۰ میلی‌لیتر آب مقطر به نسبت ۱ به ۱ ریخته و با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد و سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه مخلوط گردید. و درصدهای مختلف نانوذرات مس (۰، ۲، ۴ درصد) وزنی/وزنی و اسانس رزماری (۰، ۴، ۸ درصد) حجمی/حجمی در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و به محلول اضافه شد. پس از افزودن ۲۵ درصد گلیسرول به محلول، pH با استفاده از محلول NaOH روی ۷ تنظیم شد. محلول داخل فالكون ریخته شد و سانتیفریوژر شد. محلول رویی حاصل در پلیت ریخته شد و پس از ۴۸ ساعت، فیلم‌ها در دمای اتاق خشک شدند، سپس فیلم‌های خشک شده در کیسه‌های زیپ‌دار نگهداری شدند [۲۳]

بذر شنبلیله با آب مقطر به نسبت ۱:۲۰ مخلوط شده و ابتدا در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد در معرض امواج مافوق صوت قرار گرفت و سپس به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. سپس کل محتویات از فیلتر پارچه‌ای عبور داده شد. بذره‌های باقیمانده روی صافی پارچه دوباره با نسبت کمتری آب مقطر مخلوط شده و پس از هم زدن به مدت ۱ ساعت از صافی پارچه عبور داده شد. سپس مخلوط به دست آمده از مرحله قبل به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتیفریوژر شد. موسیلاژ به دست آمده از مرحله قبل با استفاده از فر با دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شده و در کیسه زیپ‌لاک نگهداری گردید. [۲۱]

## ۲-۳- تهیه اسانس از گیاه رزماری

اسانس گیاه رزماری از تقطیر با آب با استفاده از دستگاه کلونجر بدست آمد. به این ترتیب گیاه رزماری آسیاب شده را داخل بالن ژوژه ریخته و حدود سه برابر آب مقطر به آن

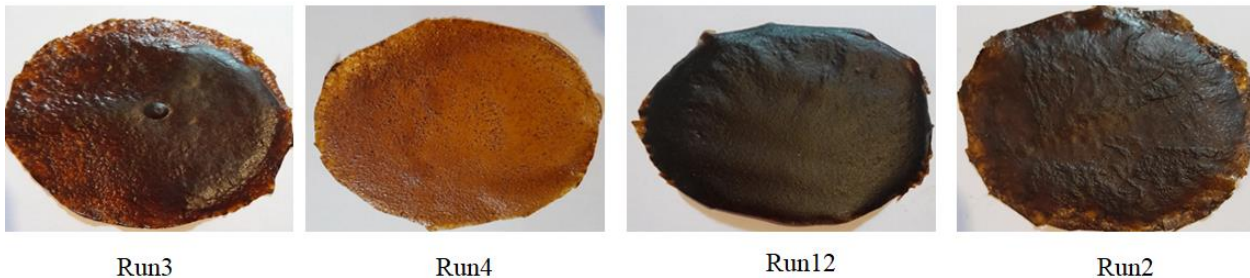


Fig 1: The images of edible film samples have been prepared

بود. سپس خواص کششی فیلم‌ها شامل استحکام کششی (TS)<sup>1</sup> و درصد کشیدگی در نقطه گسیختگی (%E) بر اساس روش استاندارد ASTM D882-12 مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۳].

## ۲-۵-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس برای فیلم‌ها توسط دستگاه (X'Pert Pro Panalytical

## ۲-۵-۲- خصوصیات فیلم‌ها

### ۲-۵-۲-۱- اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم

تست کشش با دستگاه آنالیز بافت (TA. XT Plus Texture Tester, Micro Stable Systems) (انگلیس) انجام شد. نیروی ۲۰۰ نیوتن، فاصله بین دو فک دستگاه ۴۰ میلی‌متر و سرعت حرکت ۵۰ میلی‌متر در دقیقه

1-Tensile strength

مختلف قرار گرفتند. سپس از نمونه‌ها در همان شرایط عکسبرداری شد [۲۴].

## ۶-۲- تجزیه تحلیل آماری

در این مطالعه از روش آماری سطح پاسخ و طرح آماری مرکب مرکزی برای بررسی تاثیر دو فاکتور متغیر درصدهای نانوذره مس و اسانس رزماری بر روی خواص ساختاری و مکانیکی فیلم‌های تهیه شده استفاده گردید. آنالیز آماری داده‌ها در سطح احتمال ۹۵ درصد و با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت-۱۰ انجام پذیرفت.

**Table 1:** Experimental design of response surface in the form of central composite design

| Run | A:<br>nanoparticles<br>(%) | B: Essential<br>oil<br>(%) |
|-----|----------------------------|----------------------------|
| 1   | 2                          | 4                          |
| 2   | 4                          | 8                          |
| 3   | 0                          | 0                          |
| 4   | 0                          | 8                          |
| 5   | 2                          | 4                          |
| 6   | 4                          | 4                          |
| 7   | 2                          | 0                          |
| 8   | 2                          | 4                          |
| 9   | 2                          | 4                          |
| 10  | 0                          | 4                          |
| 11  | 2                          | 1                          |
| 12  | 4                          | 0                          |
| 13  | 2                          | 4                          |

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تولیدی

(مقاومت به کشش، درصد افزایش طول)

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های یک فیلم سنتزی، خواص مکانیکی آن است. این ویژگی متاثر از طول زنجیره و وزن مولکولی ماکرومولکول‌ها و همچنین طول و موقعیت زنجیره‌های جانبی در آن است. این خواص بر توانایی

(Netherlands) ساخت (انگلیس) انجام شد. برای آزمایش تنظیمات ژنراتور، تولید اشعه ایکس ۴۰ کیلوولت، ۴۰ میلی-آمپر و فاصله گام ۰/۰۲ با محدوده زاویه ای  $2\theta=5-70$  بود [۲۳].

### ۲-۵-۳- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

آنالیز FTIR توسط اسپکتروفتومتر (Spectrum Two (PerkinElmer USA) برای مشاهده ساختار فیلم‌ها انجام شد. برای این منظور حدود دو میلی‌گرم از نمونه‌های فیلم به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شده و با KBr به نسبت ۱:۱ مخلوط شده و با فشار دادن به قرصی به ضخامت حدود یک میلی‌متر تبدیل شد. سپس، آزمایش طیف‌سنجی FTIR بر روی نمونه‌ها در محدوده  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  انجام شد [۲۳].

### ۲-۵-۴- آنالیز ریزساختار به کمک میکروسکوپ

#### الکترونی روبشی (SEM)

مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Leo 1430 VP) ساخت (آلمان) بررسی شد. فیلم به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی نگهدارنده چسبانده شد. برای رسانایی بهتر طی عکس‌برداری نمونه‌ها به مدت پنج دقیقه با لایه نازکی از طلا (ضخامت حدود ۵ تا ۶ نانومتر) پوشش داده شد. تصویربرداری از نمونه‌ها با ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰ کیلوولت و بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر انجام شد. سپس میانگین قطر از میانگین حداقل ۱۰۰ لیف با نرم‌افزار محاسبه شد [۲۳].

### ۲-۵-۵- بررسی تغییرات رنگی فیلم

به منظور ارزیابی تغییر رنگ فیلم‌های آشکارساز تهیه شده در pHهای مختلف، محلول‌هایی با pHهای متفاوت با استفاده از HCl و NaOH تهیه شد. سپس فیلم‌های آشکارساز به ابعاد ۲×۲ برش داده شدند و به مدت ۲ دقیقه در معرض ۱۰ میکرولیتر محلول تهیه شده در pHهای

فیلم‌های نشاسته آلزینات باعث کاهش مقاومت کششی می‌گردد که با نتایج حاضر مطابقت دارد [۲۶]. افزایش بیشتر نانوذرات به دلیل تجمع نانوذرات منجر به تضعیف خواص مکانیکی می‌شود زیرا نانوپرکننده‌ها دارای سطح انرژی بالایی هستند و تمایل به ایجاد مناطق غنی از نانوپرکننده و ضعف در محتوای ساختاری پلیمر دارند. آگلومره شدن نانوپرکننده‌ها، تأثیر مثبت پرکننده‌ها را در ماتریس پلیمری کاهش می‌دهند و به نوعی رفتار می‌کنند که باعث ایجاد نقص در افزایش تنش و پارگی نهایی فیلم‌ها می‌شود. به دلیل سطح ویژه بسیار بالایی که توسط نانوذرات فراهم می‌شود، برهمکنش‌های سطحی پرکننده ماتریس نقش اساسی در خصوصیات مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی دارد [۲۷].

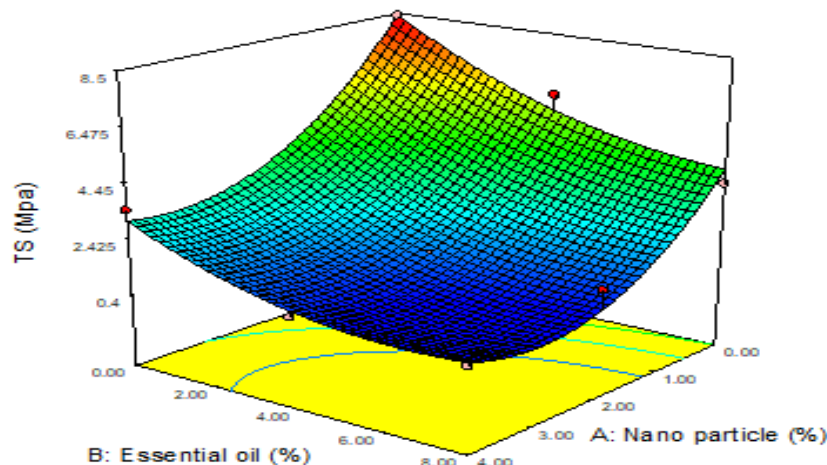
$$\text{Tensile strength (Mpa)} = 1.636 - 2.199 * A - 1.545 * B + 0.439 * A * B + 1.804 * A^2 + 0.818 * B^2$$

$$(R^2 = 0.975; \text{Adj}R^2 = 0.958)$$

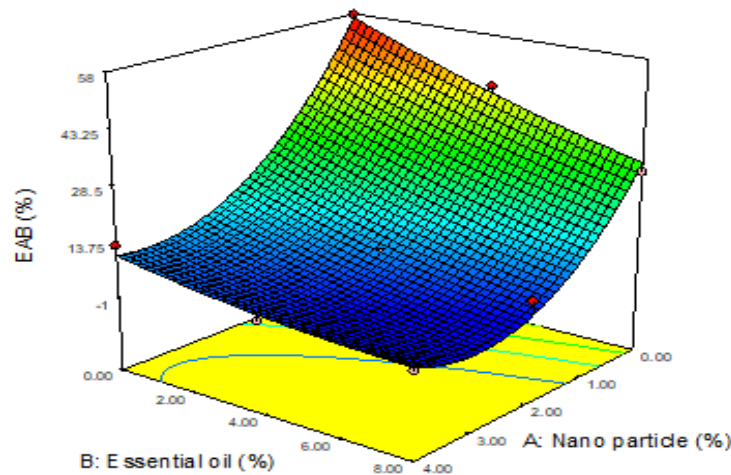
$$\text{Elongation at Break (\%)} = 9.229 - 18.587 * A - 8.387 * B + 4.528 * A * B + 14.560 * A^2 + 1.654 * B^2$$

$$(R^2 = 0.986; \text{Adj}R^2 = 0.977)$$

بیوپلیمر برای تشکیل پیوندهای بین مولکولی تأثیر می‌گذارد. هرچه این پیوندها بیشتر و قوی‌تر باشند، یکپارچگی سازه بیشتر و در نتیجه مقاومت مکانیکی بالاتر می‌رود. بهینه‌سازی خواص مکانیکی فیلم‌های خوراکی از جنبه‌های مختلف از جمله استحکام بالای فیلم حائز اهمیت است که از آسیب‌های مکانیکی مانند سوراخ شدن در اثر تنش وارده به مواد بسته‌بندی جلوگیری می‌کند و در نتیجه خاصیت بازدارندگی آن کاهش می‌یابد. انعطاف‌پذیری بالای فیلم به آن اجازه می‌دهد تا بدون شکستن با شکل ماده غذایی مطابقت داشته باشد و به راحتی می‌توان از آن به عنوان روکش استفاده کرد. مشخصات مکانیکی از جمله عوامل مهم در انتخاب نوع بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد. بسته‌بندی باید بتواند در برابر استرس فیزیکی و تغییر شرایط محیطی در طول نگهداری تا زمان مصرف محافظت کند [۲۵]. در شکل ۲- نتایج افزایش مقاومت کششی و درصد طول در نقطه شکست فیلم‌های تولید شده قابل مشاهده است. استحکام کششی و درصد کشیدگی فیلم موسیلاژ دانه شنبلله و پودر پوست بادمجان با افزودن نانوذرات مس و اسانس رزماری ( $p < 0/05$ ) به طور معنی‌دار کاهش یافت. افزودن اسانس رزماری می‌تواند به علت ایجاد برهمکنش ضعیف میان پلیمر قطبی و اسانس غیر قطبی رزماری است که منجر به کاهش تعداد برهمکنش‌های قوی‌تر در شبکه پلیمری و در نتیجه کاهش مقاومت به کشش و درصد کشیدگی می‌شود. مایزورا و همکاران (۲۰۰۷) گزارش کردند که افزودن اسانس سنبل هندی به





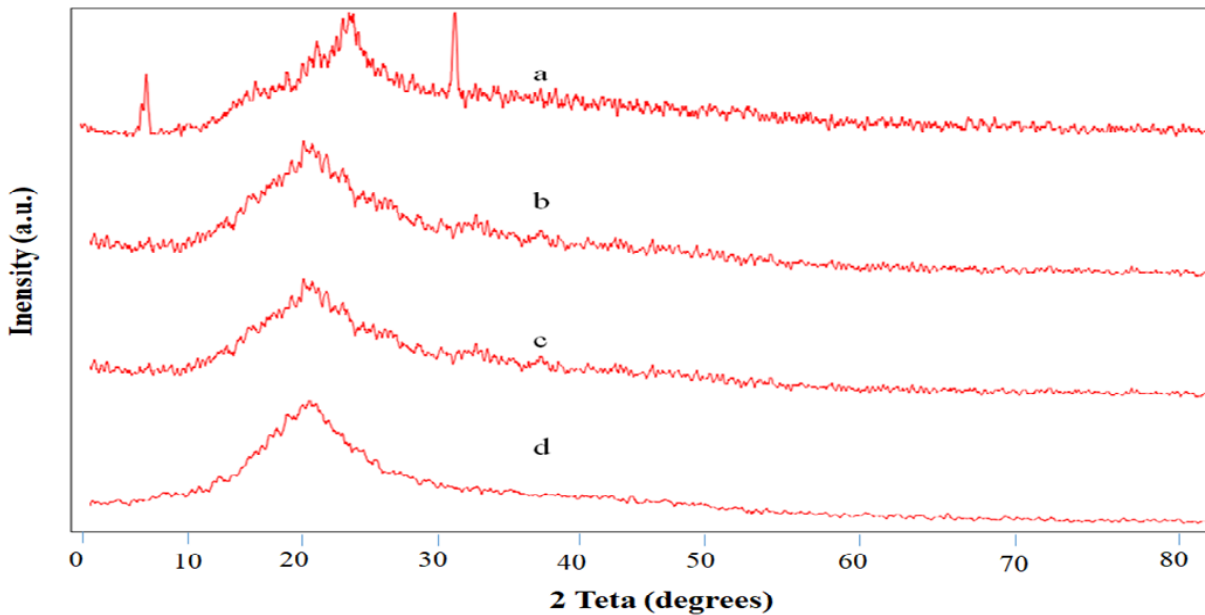


**Figure 2:** Counterplot of Tensile strength and percentage elongation of edible film based on fenugreek mucilage and eggplant skin powder containing copper nanoparticles and rosemary essential oils.

شنبلیله و پودر پوست بادمجان و نانوذرات مس دارای پیک در محدوده  $\theta$  برابر ۱۷ و ۲۵ درجه هستند. موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان با نانوذرات مس و اسانس رزماری دارای پیک در  $\theta$  برابر با ۱۸ و ۲۰ درجه است که نشان‌دهنده آمورف بودن لایه نانوکامپوزیت است [۲۹]. همچنین پیک وسیعی در محدوده  $\theta$  بین ۱۷ تا ۲۰ درجه مشاهده می‌شود که وجود موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان را تایید می‌کند. **Khakpour** و همکاران (۲۰۲۳) در آزمون XRD نشان دادند که در فیلم‌های نشاسته اصلاح شده و صمغ عربی اصلاح شده حاوی نانوذرات اکسیدکروم، پیک وسیعی در حدود  $\theta = ۴۶$  درجه تشکیل می‌شود که نشان‌دهنده ساختار آمورف نسبی آنها است. که نتایج تحقیق آنها نتایج تحقیق حاضر را تایید می‌کند.

### ۳-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس فیلم بر پایه موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان را حاوی نانوذرات مس و اسانس رزماری نشان می‌دهد. موسیلاژ بذر شنبلیله/ پودر پوست بادمجان/ نانوذره مس و اسانس رزماری ماده دارای درجات مختلف بلورینگی هستند. موسیلاژ دانه شنبلیله و پوست بادمجان پلیمری کریستالی است و سه پیک پراش در محدوده  $\theta$  بین ۹، ۲۳ و ۲۹ درجه را نشان می‌دهد که نشان دهنده کریستالی بودن این ترکیب است [۲۸]. موسیلاژ دانه شنبلیله، پودر پوست بادمجان و اسانس رزماری دارای پیک در  $\theta$  برابر با ۱۹ و ۲۰ درجه هستند، این الگو ساختار نیمه کریستالی اسانس رزماری را نشان می‌دهد. موسیلاژ دانه



a: Mucilage    b: Mucilage/ Nano    c: Mucilage/ Essential oil    d: Mucilage/ Nano/ Essential oil

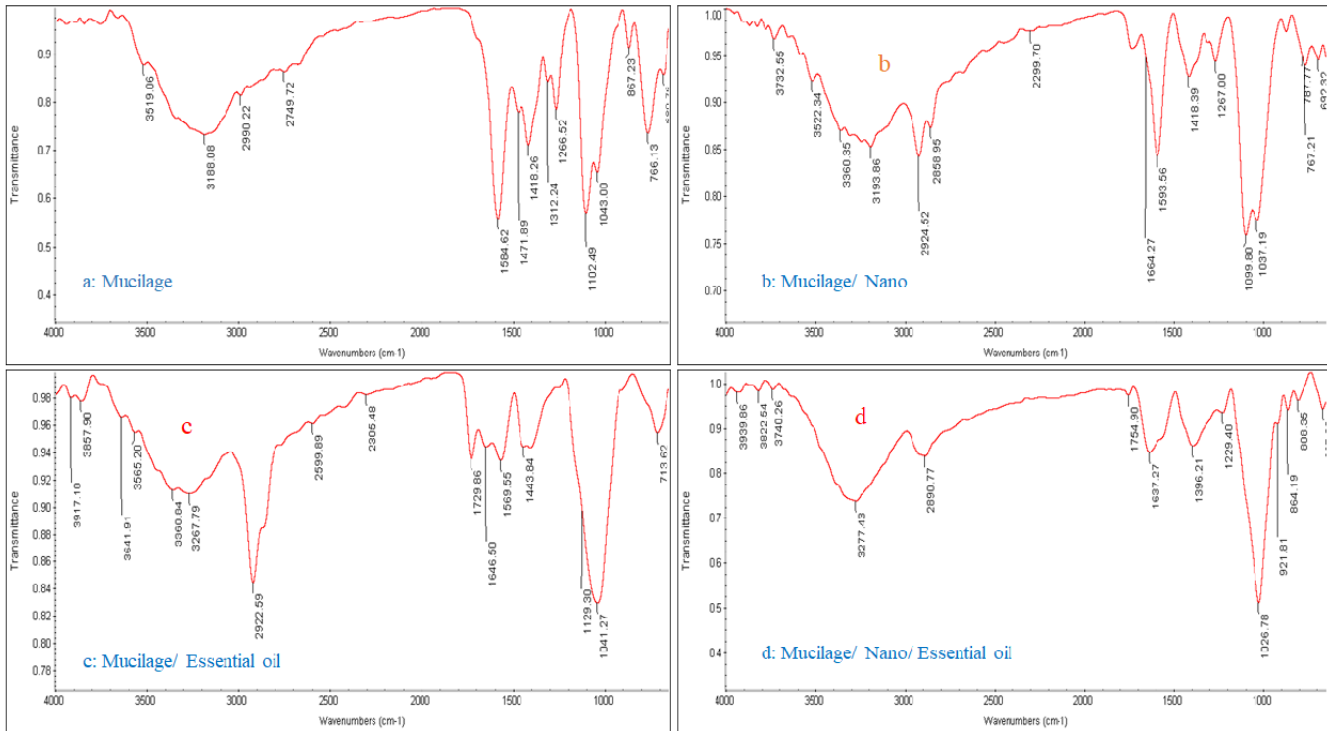
**Figure 3:** X-ray diffraction spectrum (XRD) of edible films based on films of fenugreek seeds and eggplant skin powder with copper nanoparticles and rosemary essential oil.

کیتوزان و آهن می‌باشد با نتایج حاضر مطابقت دارد. [۳۱]. همانطور که مشخص است، طیف‌های فیلم خالص تفاوت چندانی با کامپوزیت‌های آن ندارد، زیرا گروه‌های عاملی در نانوذرات مس شبیه به موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان می‌باشد و بنابراین پیک‌های آن‌ها با پیک‌های موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان همپوشانی کرده‌اند و با توجه به اینکه درصد نانوذرات مس استفاده شده در ساختار فیلم موسیلاژ بذر شنبلیله زیاد نبوده است تغییرات محسوسی قابل مشاهده است. نکته‌ای که باید به آن توجه شود این است که با افزودن اسانس رزماری به ساختار فیلم موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان پیک‌های جدید ظاهر شده و شدت و ارتفاع پیک‌ها نسبت به نمونه خالص تغییر پیدا کرده است که این جابه‌جایی پیک‌ها بیانگر ایجاد برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین زنجیره‌های پلیمری موسیلاژ بذر شنبلیله با اسانس رزماری می‌باشد.

### ۳-۳- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌سنجی FTIR اغلب به عنوان یک ابزار مناسب برای تعیین گروه‌های عاملی خاص و یا پیوندهای شیمیایی موجود در یک ماده استفاده می‌شود [۲۳]. نتایج حاصل از مختصات و تعریف تناوب عنصری فیلم بر پایه موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان حاصل از آزمایش FTIR در شکل ۴- قابل مشاهده است. در فرکانس  $3100 - 3900 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی C-H و C-O، در فرکانس  $2000 - \text{cm}^{-1}$  ارتعاش کششی C=O، و در فرکانس  $1500 - 1700$  ارتعاش کششی C=C مشاهده شد. ارتعاش خمشی  $\text{CH}_3\text{C-H}$  در فرکانس  $1300 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-O و CF در فرکانس  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی C-F و C-O و ارتعاش خمشی C-O-C در فرکانس  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد [۳۰]. داس و همکاران (۲۰۱۳) در طیف مربوط به فیلم نانوکامپوزیت آهن حذف شانه موجود در  $1568 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند خمشی NH نشان دهنده برهمکنش ایجادشده بین



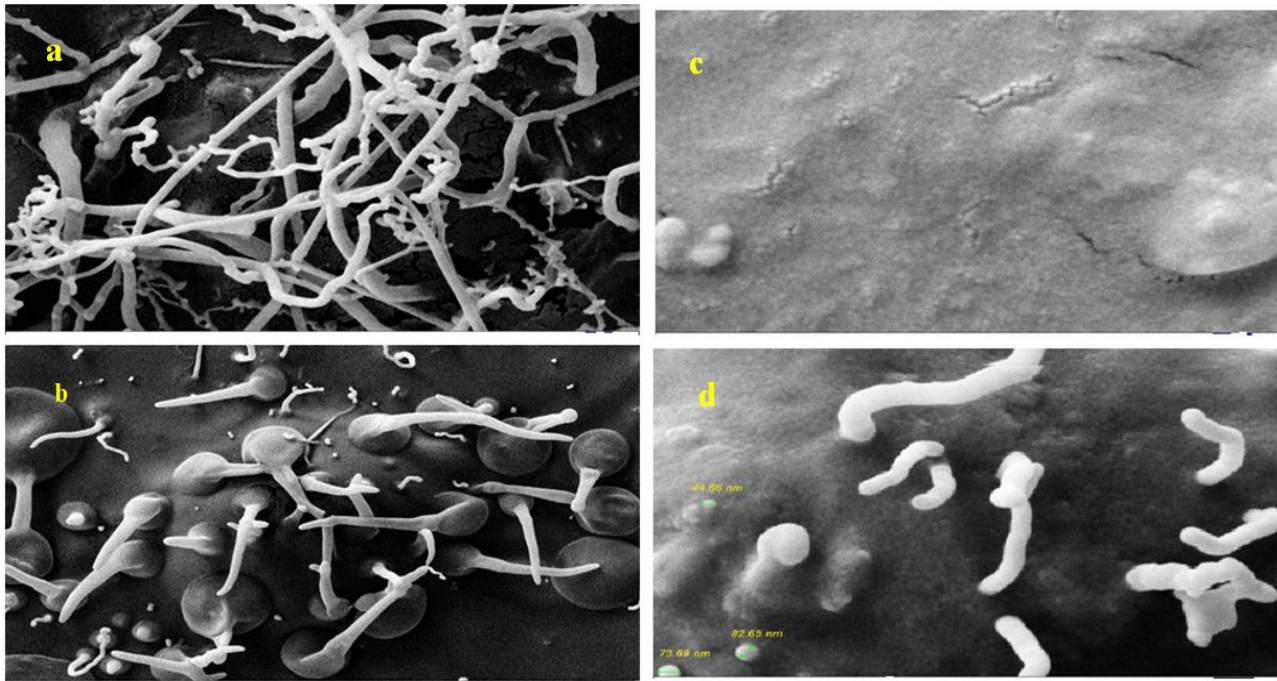


**Figure 4:** FTIR image of mucilage film of fenugreek seeds and eggplant skin powder with copper nanoparticles and rosemary essential oil

پودر پوست بادمجان ، ایجاد برهمکنش‌های بین مولکولی بیشتر و در نتیجه کاهش احتمال توده شدن می‌شود؛ به نحوی که در داخل بستر فیلم، نمی‌توان دو فاز مجزا مربوط به بیوپلیمر و اسانس را تشخیص داد. سطح مورفولوژی فیلم-های موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان و نانوذرات مس نسبت به موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان حالت توده زیادی دیده می‌شود که این به علت اثر توده‌ای شدن، تجمع و توزیع غیریکنواخت نانوذرات مس بکار برده شده در تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی است [۳۲]. پودر نانوذرات آهن بصورت کروی در داخل فیلم پراکنده شدند. فیلم‌های نانوکامپوزیتی با نانوذرات مس و اسانس رزماری باعث کاهش توده روی سطح پلیمر شدند. که با نتایج خاکپور و همکاران (۲۰۲۳) فیلم نانوکامپوزیت نشاسته اصلاح شده/ صمغ عربی اصلاح شده با نانوذرات اکسید کروم و رنگدانه لیکوپن تهیه، بررسی خواص فیزیکی شیمیایی مطابقت دارد.

### ۳-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلم‌های موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان با نانوذرات مس و اسانس رزماری در شکل ۵- نشان داده شده است. مطابق با مشاهدات بدست آمده از تصاویر مورفولوژی فیلم‌های تولیدی، سطح فیلم‌های موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان ناهموار می‌باشد که نشان از ساختار نامنظم ماتریس بیوپلیمری آن‌ها است سطح مورفولوژی فیلم‌های موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان با اسانس رزماری نسبت به فیلم‌های موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان ناهمگن کم‌تری دارند سازگاری نسبتاً خوب اسانس رزماری با موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان ، موجب پخش یکنواخت آن در شبکه فیلم موسیلاژ بذر شنبلیله و



a: Mucilage

b: Mucilage/ Nano

c: Mucilage/ Essential oil

d: Mucilage/ Nano/ Essential oil

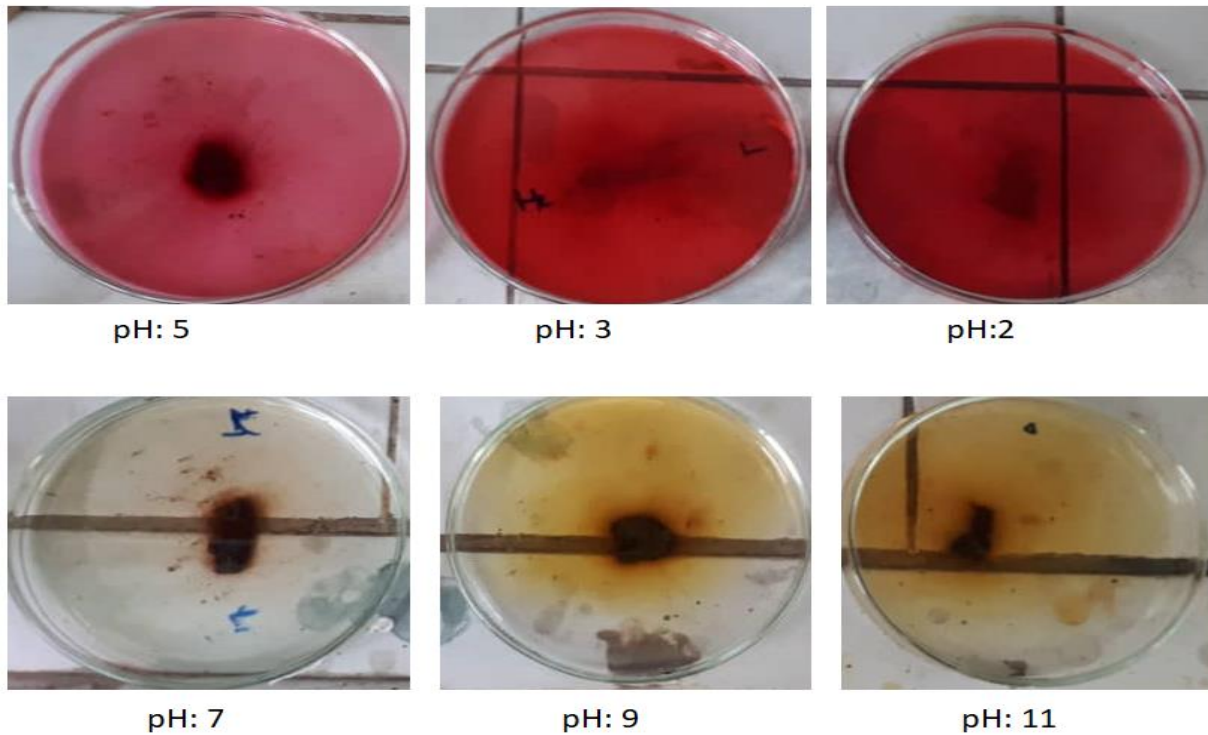
**Figure 5:** Scanning electron microscope images of films based on with copper nanoparticles and rosemary essential oil.

مختلف است که در محیط‌های اسیدی رنگ‌های قرمز تا بنفش و در محیط‌های قلیایی رنگ سبز تا زرد را تشکیل می‌دهند. پودر پوست بادمجان در آن‌ها القا شد و با قرار گرفتن در معرض pHهای مختلف رنگ شناسه‌ها تغییر کرد. مشاهدات انجام شده توسط سایر محققین نیز ثابت کرده است که افزودن آنتوسیانین به بستر لایه‌های پلیمری آن‌ها را نسبت به pH حساس می‌کند [۳۴]. دانه‌های شنبلیله و پودر پوست بادمجان حاوی آنتوسیانین بنفش بادمجان می‌توانند در pHهای مختلف تغییر رنگ دهند. این مطالعات با نتایج یونگ و همکاران مطابقت دارد [۳۵].

### ۳-۵- پاسخ رنگی فیلم‌های شنا ساگر تهیه شده

#### در pHهای مختلف

آزمون تغییر رنگ شاخص‌ها در نمونه‌های حاوی فیلم موسیلاژ بذر شنبلیله و پودر پوست بادمجان در pHهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۶- مشاهده می‌شود، در اسیدیته بالا، نمونه‌ها به رنگ قرمز تا بنفش بودند، اما با افزایش pH تا خنثی، نمونه‌ها بی‌رنگ شدند. همچنین با افزایش مجدد pH به حداکثر pH قلیایی، رنگ سطح نمونه‌های آشکارساز فیلم به زرد تغییر یافت [۳۳]. همانطور که گفته شد علت این تغییرات رنگی مربوط به تغییر ساختار آنتوسیانین‌های استخراج شده در pHهای



**Figure 6:** Color response of indicators prepared from eggplant skin powder to different pH

شنبلیله و پودر پوست بادمجان با نانوذرات مس و اسانس رزماری از نظر خواص فیزیکوشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. علیرغم تمام مزایای بیوپلیمر موسیلاژ شنبلیله و پودر پوست بادمجان در تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر، خواص مکانیکی ضعیف و حساسیت آن به آب از موانع اصلی استفاده گسترده از این پلیمر زیستی در صنعت بسته‌بندی است. برای این منظور از فیلم موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان با نانوذرات مس و اسانس رزماری استفاده شد.

#### ۵- منابع

[1] P. Abdolsattari, S.H. Peighamardoust, S. Pirsaa, S.J. Peighamardoust and S.H. (2020).Fasihnia, Investigating microbial properties of traditional Iranian white cheese packed in active LDPE films incorporating metallic and organoclay nanoparticles, Chem Rev Lett 3, 168–174.

[2] S. Pirsaa, F. Mohtarami and S. (2020). Kalantari, Preparation of biodegradable composite starch/tragacanth gum/Nanoclay film and study of its physicochemical and mechanical properties, Chem Rev Lett 3, 98–103.

#### ۴- نتیجه گیری

زیست کامپوزیت بر پایه موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان، حاوی نانوذرات مس و اسانس رزماری به عنوان یک فیلم زیست تخریب‌پذیر با خواص فیزیکی دارای پتانسیل بالایی به عنوان پوشش است. اسانس رزماری همچنین سرشار از ترکیبات آنتی‌اکسیدانی است. از نانوذرات مس و اسانس رزماری در ترکیب با موسیلاژ دانه شنبلیله و پودر پوست بادمجان می‌توان به عنوان پوششی مناسب برای غذا استفاده کرد. اثر پوشش بیوکمپوزیت خوراکی موسیلاژ دانه

[3] Pirsaa, S., Sani, I.K., & Mirtalebi, S.S. (2022). Nano-biocomposite based color sensors: Investigation of structure, function, and applications in intelligent food packaging. Food. Packaging and Shelf Life, 31, 100789.

[4] I. KarimiSani, S. Pirsaa and S. Tagi, (2019). Preparation of chitosan/zinc oxide/Melissa officinalis essential oil nano-composite film and evaluation of physical, mechanical and antimicrobial properties by response surface method, Polym Test 79, 106004.

- [5] M. Pirouzifard, R.A. Yorghanlu and S. Pirs, (2020). Production of active film based on potato starch containing Zedo gum and essential oil of *Salvia officinalis* and study of physical, mechanical, and antioxidant properties, *J Thermoplast Compos* 33, 915–937.
- [6] Sani, I. K., & Alizadeh, M. (2022). Isolated mung bean protein-pectin nanocomposite film containing true cardamom extract microencapsulation/ CeO<sub>2</sub> nanoparticles/ graphite carbon quantum dot: Investigating fluorescence, photocatalytic and antimicrobial properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100912.
- [7] S. Pirs, I. KarimiSani, M.K. Pirouzifard and A.(2020). Erfani, Smart film based on chitosan/*Melissa officinalis* essences/pomegranate peel extract to detect cream cheeses spoilage, *Food Add Contam A* 37 , 634–648.
- [8] Saju F, Sivaraman CM (2021) Scope of herbal mucilage in pharmaceutical formulations: a review. *Herba Polonica* 67(1):46–57.
- [9] Rasul, N. H., Asdagh, A., Pirs, S., Ghazanfarirad, N., & Sani, I.K. (2022). Development of antimicrobial / antioxidant nanocomposite film based on fish skin gelatin and chickpea protein isolated containing Microencapsulated *Nigella sativa* essential oil and copper sulfide nanoparticles for extending minced meat shelf life materials *Research Express*, 9(2), 025306.
- [10] Mehrafarin A, Qaderi A, Rezazadeh Sh, Naghdi Badi H,(2010). Noormohammadi Gh and Zand E. Bioengineering of important secondary metabolites and metabolic pathways in fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L.). *J. Medicinal Plants*; 9 (35): 1 - 18.
- [11] Budavari S.(2001).The merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals, 12th ed. Whitehouse Station, N.J. Merk & Co, Inc., p: 854.
- [12] Hajimehdipoor H, Sadat-Ebrahimi S E, Amanzadeh Y, Izaddoost M and Givi E.(2010). Identification and Quantitative Determination of 4-Hydroxyisoleucine in *Trigonella foenum-graecum* L. from Iran. *J. Medicinal Plants*; 9 (6): 29 - 34.
- [13] Niño-Medina G, Urías-Orona V, Muy-Rangel M and Heredia J, 2017. Structure and content of phenolics in eggplant (*Solanum melongena*)-a review. *South African Journal of Botany* 111: 161-169
- [14] Q.S. Wang and Q.Z. Zhai,(2019). Preparation, characterization and luminescence of (SBA-15)-Ag 2 S nanocomposite material, *Main Group Chemistry* 18(4), 325–336.
- [15] Hassani, D., Sani, I. K., & Pirs, S. (2023). Nanocomposite Film of Potato Starch and Gum Arabic Containing Boron Oxide Nanoparticles and Anise Hyssop (*Agastache foeniculum*) Essential Oil: Investigation of physicochemical and Antimicrobial Properties . *Journal of Polymers and the Environment*, 1-12. Onment.
- [16] M.M.S. Wahsh, A.G.M. Othman, K.R. Awad, E. Girgis, M.R. Mabrouk and F.A.(2019). Morsy, Synthesis and magneto-optical properties of cobalt ferrite/silica nanoparticles doped with Cd 2+ions, *Main Group Chemistry* 18(4) , 397–410.
- [17] Etemidi, H. Rezaei, M. Abdian, A. 2017. Antibacterial and antioxidant potential of rosemary extract in increasing shelf life of rainbow trout, *Quarterly Journal of Food Science and Industry*, Volume 4, 68.
- [18] Braydich-Stolle L, HussainSSchlager JJ, Hofmann M.(2005). In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles in Mammalian Germline Stem Cells. *Toxicological Sciences*. 88(2): 412–419.
- [19] Etemadi, H. Rezaei, M. Abdian, 2007 Antibacterial and antioxidant potential of the extract Rosemary in increasing shelf life of Ghazal fishAlai Ranginkaman, *Quarterly Journal of Food Science and Industry*, Period, 5, 4 68.
- [20] Aqakhani Ghazi, A. Seif Kurdi, S. 2010. Comparison of different extraction methods from rosemary plant, *New Research Conference in Chemical Engineering*, Mahshahr, Islamic Azad University, Mahshahr branch.
- [21] Jiang, C. Li, X. Jiao, Y. Jiang, D. Zhang, L. Fan, B. and Zhang, Q. (2014). Optimization for ultrasound-assisted extraction of polysaccharides with antioxidant activity in vitro from the aerial root of *Ficus microcarpa*. *Carbohydrate Polymers*, 110, 10-17.
- [22] Taherkhani P, Noori N, Akhondzadeh Basti A, Gandomi H, Alimohammadi M. (2014). Antimicrobial Effects of Kermanian Black Cumin (*Bunium persicum* Boiss.) Essential Oil in Gouda Cheese Matrix. *J. Med. Plants* 54 (2): 76 - 86.
- [23] Khakpour, F.; Pirs, S.; Amiri, S. (2023). Modified Starch/CrO/Lycopene/Gum Arabic Nanocomposite Film: Preparation, Investigation of Physicochemical Properties and Ability to Use

as Nitrite Kit. *Journal of Polymers and the Environment*.

[24] Jiang, G., Hou, X., Zeng, X., Zhang, C., Wu, H., Shen, G., Zhang, Z. (2020). Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness. *International journal of biological macromolecules*, 143, 359-372.

[25] Srinivasan, M; Devipriya, N; Kalpana, K.B; and Menon, V.P.(2009). Lycopene: An antioxidant and radioprotector against radiation-induced cellular damages in cultured human lymphocytes. *Toxicol*, 262: 43-49.

[26] Maizura F, Fazilah S, Norziah S and Karim B, (2007). Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch-alginate edible film containing lemongrass oil. *Journal of Food Science* 72: 324-330.

[27] Wetzel, B., Hauptert, F. & Zhang, M.Q. (2003). Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Science and Technology*, 63(14), 2055-2067.

[28] Kanmani P, Rhim J-W (2014) Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging. *Int J Biol Macromol* 68:258–266 53.

[29] Tan Y, Lim S, Tay B, Lee M, Thian E (2015) Functional chitosan-based grapefruit seed extract composite films for applications in food packaging technology. *Mater Res Bull* 69:142–146

[30] Phisalaphong, M., & Jatupaiboon, N., (2008). Biosynthesis and characterization of bacteria cellulose–chitosan film. *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 482-488.

[31] Das, S., Das, M. P., & Das, J., 2013. Fabrication of porous chitosan/silver nanocomposite film and its bactericidal efficacy against multi-drug resistant (MDR) clinical isolates. *Journal of Pharmacy Research*, 6(1), 11-15.

[32] Bikiaris, D.N.; Triantafyllidis, K.S. HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced antibacterial and oxygen barrier properties appropriate for food packaging applications. *Mater*

[33] Remon, S., Ferrer, A., Marquina, P., Burgos, J., Oriá, R., (2000). Use of modified atmospheres to

prolong the postharvest life of Burlat cherries at two different degrees of ripeness. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80(10,) 1545 – 1552.

[34] Ezati, P., & Rhim, J. W. (2020). pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 102, 105629.

[35] Yong, H., Wang, X., Bai, R., Miao, Z., Zhang, X., & Liu, J. (2019). Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix. *Food hydrocolloids*, 90, 216-224.



## Scientific Research

**Extraction of rosemary essential oil and its use in the preparation of biocomposite based on mucilage film of fenugreek seeds and eggplant skin powder containing copper nanoparticles.**

Fatemeh Khakpour <sup>1\*</sup>, Sajad Pirsā <sup>2</sup>

1- Master's student, Department of Food Science and Industry, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

2-Department of Food Science and Industry, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

## ARTICLE INFO

## ABSTRACT

**Article History:**

Received: 2023/12/28

Accepted: 2024/2/3

**Keywords:**

edible film,  
fenugreek mucilage,  
copper nanoparticles  
and rosemary essential oil

**DOI:** 10.22034/FSCT.21.148.176.

\*Corresponding Author E-Mail:  
[sevdakhakpour1@gmail.com](mailto:sevdakhakpour1@gmail.com)

Adding copper nanoparticles and rosemary essential oil can improve the structural and mechanical properties of films based on fenugreek seed mucilage and eggplant skin powder. The aim of this study was to prepare edible films based on mucilage of fenugreek seeds and eggplant skin powder containing copper nanoparticles (0, 2, 4% w/w) and rosemary essential oil (0, 4, 8% w/v). Edible films were prepared based on mucilage of fenugreek seeds and eggplant peel powder, and copper nanoparticles (0, 2, 4%) and rosemary essential oil (0, 4, 8%) were added to it. The structural and mechanical properties of the prepared films were investigated. According to the obtained results, increasing the amount of copper nanoparticles and rosemary essential oil in the film decreased the mechanical properties of the films. According to the obtained results, increasing the amount of copper nanoparticles and rosemary essential oil in the film decreased the mechanical texture of the films. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that copper nanoparticles physically combined with mucilage polymer of fenugreek seeds and eggplant skin powder caused the strengthening of the crystal structure. Fourier transform infrared (FTIR) results confirmed the physical presence of copper nanoparticles in the polymer matrix. The results of the scanning electron microscope (SEM) showed that the surface morphology of the nanocomposite film is heterogeneous compared to fenugreek seed mucilage and eggplant skin powder. Exposing the prepared detector film to different pH levels led to a change in the color of the films from red to yellow. These color changes of the films were consistent with the color changes of the anthocyanin solution. The addition of copper nanoparticles and rosemary essential oil to edible films based on fenugreek seed mucilage and eggplant peel powder improved the Fourier transform infrared (FTIR) of the films, and also weakened the mechanical properties.