



مطالعه تأثیر نانوذرات اکسید روی و نانوالیاف سلولز بر روی خصوصیات مورفولوژیکی، ساختاری،

حرارتی، مکانیکی و بازدارندگی فیلم نانوکامپوزیت برپایه موسیلاژ دانه بارهنگ

(*Plantago major L.*)

لیلا شیرازی^۱، هادی الماسی^{۲*}

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، موسسه آموزش عالی آفاق، ارومیه، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران.

اطلاعات مقاله

چکیده

تاریخ های مقاله :

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۵

کلمات کلیدی:

موسیلاژ دانه بارهنگ،

فیلم نانوکامپوزیت،

نانوتقویت کننده،

بازدارندگی به بخار آب،

استحکام مکانیکی،

مورفولوژی.

هدف این پژوهش، تولید فیلم نانوکامپوزیت برپایه موسیلاژ دانه بارهنگ بود. از نانوذرات اکسید روی (ZnO) و نانوالیاف سلولز (CNF) هرکدام در دو غلظت ۴ و ۸ درصد وزنی، به منظور تقویت خصوصیات مورفولوژیکی و ساختاری، حرارتی، بازدارندگی به بخار آب و خواص مکانیکی فیلم‌ها استفاده شد. براساس نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، برقراری پیوندهای شیمیایی جدید بین نانوذرات و پلی ساکارید موسیلاژ تأیید شد. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داد که ZnO بیشتر از CNF ساختار نیمه بلورین فیلم موسیلاژ بارهنگ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بررسی مورفولوژی فیلم‌ها با آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سطح صاف فیلم شاهد را نشان داد اما با افزودن نانوذرات زبری و ناهمگونی سطحی بیشتر شد. آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) نیز تقویت مقاومت حرارتی در اثر افزودن نانوذرات را اثبات نمود اما تأثیر CNF در تقویت خصوصیات حرارتی بیشتر از ZnO بود. افزودن نانوذرات در غلظت ۴ درصد تأثیری بر روی ضخامت فیلم‌ها نداشت اما با افزایش غلظت، ضخامت بیشتر شد. محتوای رطوبت و میزان جذب رطوبت فیلم‌ها با افزودن نانوتقویت کننده‌ها به طور معنی‌داری کاهش یافت. نفوذپذیری به بخار آب فیلم موسیلاژ دانه بارهنگ به غلظت نانومواد وابسته بود و در غلظت ۴ درصد کاهش معنی‌دار داشت اما در غلظت ۸ درصد به دلیل توده شدن و ماهیت آبدوست نانومواد مجدداً نفوذپذیری بیشتر شد. زاویه تماس سطح فیلم‌ها با آب در اثر افزودن ZnO بیشتر شد اما CNF باعث کاهش این زاویه شد. CNF در مقایسه با ZnO عملکرد بهتری در بهبود خصوصیات مکانیکی داشت و بیشترین تأثیر را در افزایش استحکام کششی، مدول الاستیک و درصد ازدیاد طول نشان داد. در مجموع تأثیر CNF در بهبود خصوصیات بازدارندگی و مکانیکی به دلیل سازگاری بیشتر با موسیلاژ بارهنگ، بیشتر از تأثیر ZnO بود. بطور کلی نتایج این پژوهش نشان داد که فیلم نانوکامپوزیت موسیلاژ دانه بارهنگ حاوی نانوتقویت کننده‌های آلی و معدنی خواص فیزیکوشیمیایی مطلوبی برخوردار بوده و می‌تواند به عنوان یک گزینه مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی معرفی شود.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.31
DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.3.7

* مسئول مکاتبات:

h.almasi@urmia.ac.ir

۱- مقدمه

تأثیرات مخرب زیست محیطی ناشی از تجمع مواد پلاستیکی و غیر تخریب پذیر، یکی از مهمترین نگرانی‌ها در جهان امروز است. با توجه به این که حجم قابل توجهی از این زباله‌ها مربوط به بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشند، متخصصان صنعت غذا به دنبال یافتن جایگزین‌هایی برای پلیمرهای سنتزی بوده‌اند. یکی از جایگزین‌های مناسب برای این پلیمرها، فیلم‌های زیست تخریب پذیر بر پایه پلیمرهای زیستی می‌باشد. برای تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر از پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیپیدها یا ترکیب آنها استفاده می‌شود. در بین بیوپلیمرها، پلی‌ساکاریدها به دلیل فراوانی، قابلیت فیلم سازی خوب و خصوصیات مکانیکی و بازدارندگی نسبت به گاز مطلوب، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱].

در طول یک دهه اخیر، تلاش برای تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر از موسیلاژ و صمغ حاصل از دانه‌های گیاهی مختلف افزایش یافته است. موسیلاژ یک بیوپلیمر کربوهیدراتی آبدوست است که از بخش‌های مختلف گیاهان و همچنین برخی میکروارگانیسم‌ها استخراج می‌شود و در حضور آب باعث ایجاد قوام و تولید ژل می‌شود. پلی‌ساکارید با خلوص بالا که از موسیلاژ استخراج می‌شود نیز صمغ نام دارد [۲]. در طی سال‌های اخیر، مطالعات مختلفی بر روی تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر از موسیلاژ و صمغ استخراج شده از دانه‌های مختلف مانند دانه به [۳]، دانه چیا [۴]، دانه بالنگو [۵] و دانه ریحان [۶] صورت گرفته است.

یک منبع صمغ گیاهی با خواص مطلوب، بارهنگ (*Plantago major L.*) است. بارهنگ گیاهی متعلق به خانواده *Plantaginaceae* بوده و در نواحی معتدل رشد می‌کند. این گیاه، دانه‌های ریز و تک لپه‌ای تولید می‌کند که پوششی از پلی‌ساکاریدهای مختلف اطراف دانه را احاطه کرده است و با جذب آب، تولید موسیلاژ می‌کند. ترکیب پلی‌ساکاریدی صمغ استخراج شده از دانه بارهنگ شامل گزیلوز، رامنوز، آرابینوز، گالاکتورونیک اسید، گلوکورونیک اسید، گالاکتوز و گلوکز است [۷]. این پلی‌ساکارید خطی قابلیت فیلم سازی خوبی از خود نشان می‌دهد [۸].

علی‌رغم خصوصیات زیست تخریب پذیری و دسترسی فراوان و ارزان به منابع پلی‌ساکاریدی گیاهی، فیلم‌های حاصل از موسیلاژهای گیاهی دارای یک سری معایب می‌باشند که

قابلیت استفاده از آنها در بسته‌بندی مواد غذایی را محدود می‌کند. ماهیت آبدوست، ویژگی‌های ضعیف بازدارندگی نسبت به بخار آب و رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف از جمله معایب فیلم‌های زیست تخریب پذیر حاصل از موسیلاژها و صمغ‌های گیاهی است. یکی از روش‌های موثر جهت تقویت این خصوصیات در فیلم‌های بیوپلیمری، استفاده از نانوتقویت کننده‌ها و تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت است. نانوتقویت کننده‌ها مواد آلی یا معدنی در مقیاس نانو (زیر ۱۰۰ نانومتر) هستند که به دلیل کاهش اندازه ذرات، دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی هستند و افزودن آنها به ترکیب فیلم‌های بسته‌بندی، می‌تواند خصوصیات بازدارندگی، مکانیکی و حرارتی آنها را بهبود بخشد [۹].

یکی از نانوپرکننده‌های مهم و متداول در تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر، نانوذرات اکسید روی (ZnO) است. نانوذره ZnO به دلیل دارا بودن خاصیت ضد میکروبی، اثر فتوکاتالستی و همچنین ارزش تغذیه‌ای عنصر روی، کاربردهای مختلفی در صنایع غذایی دارد. استفاده از این نانوذره به عنوان تقویت کننده ساختار و همچنین ترکیب ضد میکروبی در فرمولاسیون انواع مختلف فیلم‌های پلیمری و بیوپلیمری مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج خوبی ارائه داده است [۱۰-۱۲]. یک نانوماده آلی دیگر که استفاده از آن در تولید بسته‌بندی‌های نانوکامپوزیت افزایش یافته است، نانوالیاف سلولز (CNF) می‌باشد. CNF که از منابع گیاهی و میکروبی قابل تولید است، الیافی با قطر ۱۰ تا ۳۰ نانومتر و به طول چند میکرون است. درجه بلورینگی بالا، استحکام مکانیکی مطلوب، زیست سازگاری، سهولت تولید و در دسترس بودن و سازگاری و اختلاط مطلوب با فیلم‌های بیوپلیمری از جمله خصوصیات مطلوب CNF است که استفاده از آن را در تولید بسته‌بندی‌های نانوکامپوزیت افزایش داده است. نانوالیاف سلولز نیز در تولید انواع مختلف فیلم‌های بیوپلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۳].

در زمینه تولید فیلم زیست تخریب پذیر از موسیلاژ دانه بارهنگ چند پژوهش معدود وجود دارد. Niknam و همکاران [۸] تأثیر روغن‌های گیاهی مختلف را بر روی خصوصیات آبریزی فیلم این موسیلاژ بررسی کردند. ArdebilchiMarand و همکاران [۱۴] از نانورس و اسانس رازیانه در ترکیب فیلم موسیلاژ دانه بارهنگ استفاده

موسیلاژ تولید شده، با استفاده از پارچه کتان از دانه‌ها جدا شد و با اتانول ۹۶ درصد به نسبت ۱ به ۳ مخلوط گردید. BSM در اثر افزودن اتانول رسوب کرد و پس از جداسازی، در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت خشک شد تا برای تولید فیلم مورد استفاده قرار گیرد. درصد استخراج موسیلاژ برابر ۲/۷ درصد وزن دانه خشک بود.

۲-۳- تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت موسیلاژ دانه

بارهنگ

برای تولید فیلم‌ها نیز از روش Niknam و همکاران [۸] با کمی اصلاحات استفاده شد. میزان ۱/۲ گرم موسیلاژ استخراج شده به تدریج به داخل ۸۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در ۸۰ درجه سانتی گراد هم زده شد تا انحلال موسیلاژ کامل شود. برای تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت، ZnO و CNF هرکدام در مقادیر ۴ و ۸ درصد وزن موسیلاژ به داخل ۲۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت تیمار فراصوت قرار گرفتند. در ادامه، دیسپرسیون نانوذرات به محلول موسیلاژ دانه بارهنگ اضافه شدند و هم زدن به مدت یک ساعت دیگر ادامه یافت. سپس دمای محلول‌ها تا ۳۰ درجه سانتی گراد کاهش یافت و گلیسرول به عنوان نرم کننده به میزان ۶۰ درصد وزن بیوپلیمر به مخلوط فیلم‌ها اضافه و هم زده شد. مقدار ۵۰ میلی لیتر از محلول‌های تشکیل دهنده فیلم بر روی پلیت‌های پلی استایرنی ریخته شد و پلیت‌ها در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۸ ساعت خشک شدند تا فیلم‌های نهایی به دست آید. نمونه فیلم BSM بدون نانوذره نیز به عنوان فیلم شاهد تهیه شد. فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی ۴ و ۸ درصد ZnO به ترتیب با کدهای BSM-ZnO4 و BSM-ZnO8 و فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی ۴ و ۸ درصد CNF به ترتیب با کدهای BSM-CNF4 و BSM-CNF8 نشان داده شدند. با احتساب نمونه فیلم شاهد در مجموع ۵ نمونه فیلم تهیه شد.

۲-۴- مشخصه‌یابی فیلم‌های نانوکامپوزیت

۲-۴-۱- آزمون طیف سنجی FT-IR²

از آنالیز FT-IR برای بررسی ساختار و برهمکنش‌های بین موسیلاژ دانه بارهنگ و نانوذرات استفاده شد. برای این کار از طیف سنج (SHIMADZU) FT-IR

کردند و اثر فیلم را در افزایش ماندگاری کره محلی بررسی کردند. AlizadehBehbahani و همکاران [۱۵] پوشش خوراکی برپایه موسیلاژ دانه بارهنگ و اسانس شوید تهیه کردند و اثر آن را در افزایش ماندگاری گوشت گاو بررسی کردند. تاکنون مطالعه‌ای در زمینه تولید فیلم موسیلاژ دانه بارهنگ حاوی نانوذرات انجام نشده است و اثر هیچ نانوتقویت کننده‌ای بر روی خصوصیات این فیلم بررسی نشده است. هدف این پژوهش تولید فیلم نانوکامپوزیت موسیلاژ دانه بارهنگ^۱ (BSM) بود. از نانوذرات ZnO و CNF به منظور تقویت خواص فیلم موسیلاژ دانه بارهنگ استفاده شد و اثر این دو نانوذره بر روی خصوصیات مورفولوژیکی، بلورینگی، حرارتی، مکانیکی و ویژگی‌های بازدارندگی نسبت به بخار آب فیلم موسیلاژ دانه بارهنگ مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

دانه‌های تازه بارهنگ از یک فروشگاه عطاری محلی در شهر ارومیه تهیه شدند. نانوذرات ZnO با میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر از شرکت پیشگامان نانومواد ایرانیان (مشهد) تهیه شد. نانوالیافسلولز حاصل از چوب درختان سوزنی برگ با قطر متوسط ۳۵ نانومتر، طول متوسط ۵ میکرومتر و خلوص ۹۹ درصد از شرکت نانونوینپلیمر (ساری) خریداری شد. اتانول از شرکت کیمیا الکل (زنجان) خریداری شد. کلیه مواد شیمیایی از جمله سولفات پتاسیم، سولفات کلسیم و سایر نمک‌ها با درجه آزمایشگاهی از نماینده شرکت سیگما (آلمان) تهیه شدند.

۲-۲- استخراج موسیلاژ دانه بارهنگ

برای استخراج موسیلاژ از روش Niknam و همکاران [۸] استفاده شد. دانه‌های بارهنگ به دقت تمیز شده و در آب مقطر به نسبت ۱ به ۱۵ غوطه‌ور شدند. سپس تیمار فراصوت با توان ۴۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد توسط یک حمام اولتراسونیک (OPTIMA, XL100K, آلمان) روی دیسپرسیون دانه‌ها انجام شد. سپس مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و تحت هم زدن ملایم قرار گرفت تا جذب آب و تولید موسیلاژ اتفاق بیافتد.

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از یک میکرومتر دیجیتال (Fowler, آمریکا) با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری در پنج نقطه مختلف در سطح فیلم انجام شد و از آنها میانگین گرفته شد.

۲-۴-۶- اندازه‌گیری محتوای رطوبت

برای تعیین میزان رطوبت فیلم‌ها از روش تعیین اختلاف وزن قبل و بعد از آون گذاری استفاده شد. قطعاتی از فیلم به ابعاد ۲×۲ سانتی متر بریده شد و پس از توزین در داخل آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و تا رسیدن به وزن ثابت خشک گردید. سپس وزن نهایی فیلم‌ها نیز تعیین شده و از روی اختلاف آن دو، محتوای رطوبت فیلم برحسب درصد محاسبه شد.

۲-۴-۷- تعیین میزان جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش GhadiriAlamdari و همکاران [۱۶] استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد ۲×۲ سانتی متر تهیه شد و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (RH=۰٪) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات کلسیم در (RH=۴۷٪) منتقل شده و در دمای ۲۰ الی ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. سپس وزن نمونه‌ها پس از گذشت ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

(رابطه ۱)

$$(\%) \text{ جذب رطوبت} = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100$$

W_t : وزن نمونه پس از ۷۲ ساعت در RH=۵۵٪

W_o : وزن اولیه نمونه

۲-۴-۸- تعیین نفوذپذیری نسبت به بخار آب^۶

(WVP)

برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از روش ArdebilchiMarand و همکاران [۱۷] استفاده شد. برای این کار از ویال‌های مخصوصی با قطر ۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۴/۵ سانتی‌متر استفاده شد. درپوش این ویال‌ها دارای منفذی به قطر ۸ میلی‌متر بودند که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون برش داده شده و در این قسمت قرار می‌گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم در

(IRPrestige/FTIR-8000) استفاده شد. حدود ۲ میلی‌گرم از فیلم به صورت دستی آسیاب و با نسبت ۱:۱۰۰ با KBr مخلوط شد و توسط پرس به قرصی با ضخامت حدود ۱ میلی‌متر تبدیل شد. در ادامه آزمون اسپکتروسکوپی FT-IR نمونه‌ها در محدوده‌ی عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} انجام شد.

۲-۴-۲- آزمون پراش اشعه X^۳(XRD)

به منظور مطالعه ریز ساختار فیلم‌های تولید شده و جهت تعیین نحوه پخش نانوذرات در ماتریکس فیلم، از آزمون پراش اشعه X استفاده شد. برای انجام آزمون پراش اشعه X از دستگاه Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Karlsruhe, آلمان) استفاده شد. برای انجام آزمون، ژنراتور تولید اشعه X در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج 0.154 nm قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه $2=80^\circ$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها، رسم گردید. سرعت انجام آنالیز، $1^\circ/\text{min}$ و اندازه گام‌ها 0.02° بود.

۲-۴-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴(SEM)

مورفولوژی سطح و سطح شکست فیلم‌های نانوکامپوزیت توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi (SEM) 4300S, Japan) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. ولتاژ شتاب دهنده به کار برده شده 5 kV بود. سطوح شکسته توسط پوشش نازکی از طلا با ضخامت حدود چند نانومتر پوشیده شدند. در مطالعه سطح مقطع نمونه‌ها به صورت عمود بر سطوح شکسته شده مشاهده شدند.

۲-۴-۴- آنالیز وزن سنجی حرارتی^۵(TGA)

آنالیز TGA روی نمونه‌های فیلم نانوکامپوزیت توسط دستگاه PerkinElmer TGA-7 (PerkinElmer Cetus, Instruments, Norwalk, CT, US) در محدوده دمایی $25-600^\circ\text{C}$ انجام شد. نرخ گرمایش برابر $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ بود و از اتمسفر گاز نیتروژن استفاده شد. منحنی‌های DTG نیز رسم گردید و حداکثر دمای تخریب حرارتی (T_{dmax}) و همچنین میزان وزن باقیمانده از روی نمودارها محاسبه شدند.

۲-۴-۵- تعیین ضخامت فیلم‌ها

3. X-ray diffraction

4. Scanning electron microscopy

5. Thermogravimetric analysis

6. Water vapor permeability

گرفت و از شکل قطره با استفاده از دوربین دیجیتال (Microsoft, 185 LifeCam, zoom 24×) عکس تهیه شد. زاویه تماس قطره با سطح فیلم با استفاده از نرم افزار Image.J1.48 محاسبه گردید [۱۸].

۲-۴-۱۰- اندازه گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا نقطه شکست فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی Zwick/Roell مدل FR010 (آلمان) و طبق روش de Paiva و همکاران [۱۸] اندازه گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵ درصد (نیترات کلسیم) واجد شرایط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد ۵×۸/۵ سانتی متر بریده شده و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۵۰ میلی‌متر و ۵ میلی‌متر بر دقیقه تعیین و داده‌ها توسط یک کامپیوتر ثبت گردید.

۲-۵- تجزیه و تحلیل آماری

بجز آزمون‌های دستگاهی پیشرفته، همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 11.5 در سطح احتمال ۵٪ ($p < 0.05$) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون FT-IR

به منظور بررسی تغییرات شیمیایی در ساختار فیلم BSM قبل و بعد از افزودن نانوذرات، از آزمون FT-IR استفاده شد. شکل ۱ طیف‌های FT-IR فیلم‌های خالص و نانوکامپوزیت BSM را نشان می‌دهد. مطابق گزارش Niknam و همکاران [۸] پلی‌ساکاریدهای همی سلولزی به ویژه آرابینوگزیلان ترکیب عمده BSM است و آرابینوز و گزیلوز مونوساکاریدهای شاخص آن هستند. همان طور که در شکل ۱ در مورد BSM

داخل ویال‌ها قرار داده شد. ویال‌ها با تمام محتویاتش توزین شده و درون دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم ($RH=97\%$) قرار گرفتند. سپس به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار، وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال به کل سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب ($WVTR^7$) به دست آمد. از تقسیم $WVTR$ به اختلاف فشار بخار در دو طرف فیلم، شار نفوذ بخار آب ($WVPN^8$) بدست آمد. به دلیل وجود سولفات کلسیم در داخل ویال، فشار بخار داخل ویال صفر در نظر گرفته می‌شود. فشار بخار خارج فیلم نیز از حاصل ضرب رطوبت نسبی (RH) داخل دسیکاتور (97%) و فشار بخار آب خالص در دمای ۲۵ درجه بدست آمد. از حاصل ضرب $WVPN$ و ضخامت فیلم نیز نفوذپذیری به بخار آب (WVP) بدست آمد.

$$J = WVTR = \frac{\Delta w}{tA} \quad (\text{رابطه ۲})$$

در این رابطه، J شار بخار آب در عرض فیلم است و آهنگ انتقال بخار آب ($WVTR$) نیز نامیده می‌شود. Δw میزان بخار آب عبور کرده از فیلم، t مدت زمان انتقال بخار آب و A مساحت سطح فیلم است.

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad (\text{رابطه ۳})$$

در رابطه ۳، X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در ۲۵ درجه سانتیگراد (3169 Pa)، R_1 رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷ درصد) و R_2 رطوبت نسبی در داخل ویال (۰ درصد) می‌باشد.

۲-۴-۹- اندازه گیری زاویه تماس با آب

آزمون زاویه تماس برای تعیین میزان آبدوستی سطح فیلم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تعیین زاویه تماس با آب، یک قطره آب مقطر به اندازه ۵ میکرولیتر روی سطح فیلم‌ها قرار

7. Water vapor transmittance rate

8. Water vapor permeant

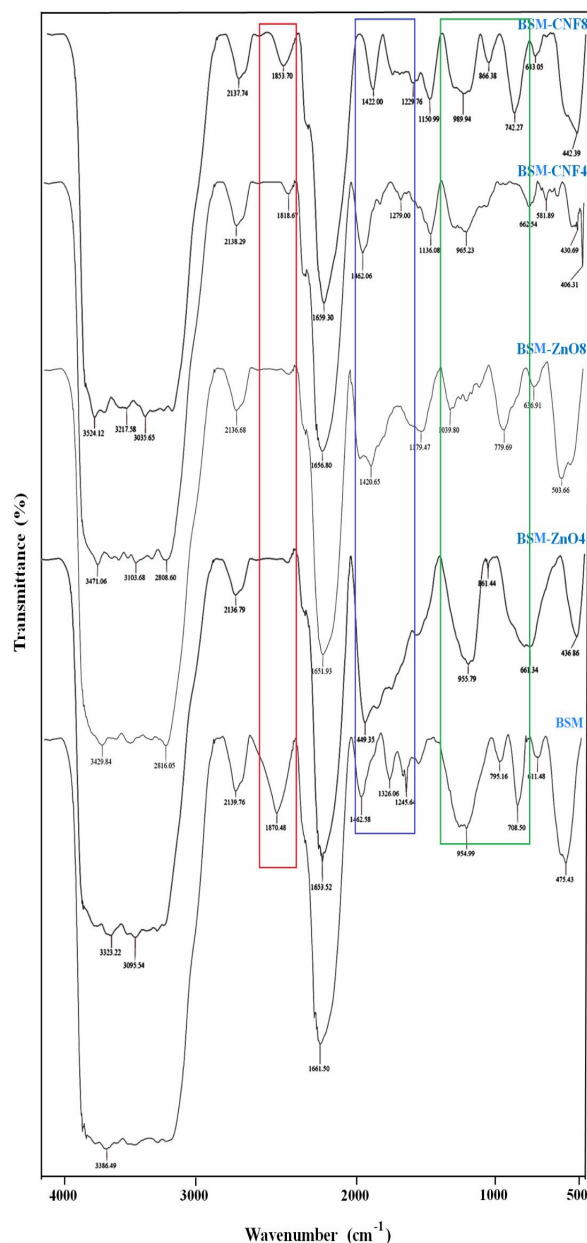


Fig 1 FT-IR spectra of neat BSM film and nanocomposite films containing ZnO and CNF.

۳-۲. آزمون XRD

به منظور مطالعه ماهیت بلورین فیلم BSM و تأثیر احتمالی نانوذرات بر روی ساختار آن از آزمون XRD استفاده شد. شکل ۲ پراش نگاره‌های فیلم خالص BSM و فیلم‌های نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. فیلم خالص BSM یک پیک کوچک در $2\theta = 17.8^\circ$ ، یک پیک تیز در $2\theta = 22.4^\circ$ و یک پیک دیگر در $2\theta = 30.1^\circ$ نشان داد. این طیف XRD، نشان دهنده ماهیت نیمه بلورین فیلم BSM می‌باشد. ساختار

خالص نشان داده شده است، یک پیک پهن در حوالی 3400 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به گروه های OH- قندهای موجود در ساختمان پلی ساکارید است [۸]. باند جذبی در 2139 cm^{-1} مربوط به نیروهای کششی گروه C-H پلی ساکارید می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در 1870 cm^{-1} و 1616 cm^{-1} به ترتیب مربوط به نیروهای خمشی گروه‌های C-H و CH_2 هستند [۲۰]. پیک ظاهر شده در 1462 cm^{-1} نیز احتمالاً مربوط به گلیسرول می‌باشد [۱۴]. دو پیک دیگر در 1336 cm^{-1} و 1245 cm^{-1} ظاهر شده است که می‌توان آنها را به پیوندهای C-O واحدهای ساکارید یا ترکیبات فنولی موجود در موسیلاژ BSM نسبت داد [۱۵]. پیک‌های کوچک ظاهر شده در حوالی $1000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به اتصالات گلیکوزیدی پلی ساکاریدهای همی سلولزی می‌باشند. همچنین فیلم BSM یک پیک تیز در 708 cm^{-1} نشان داد که مربوط به نیروهای ارتعاشی پیوند C-O-C در ساختار پلی ساکارید می‌باشد. پیک ظاهر شده در 475 cm^{-1} نیز مربوط به نیروهای ارتعاشی پیوند C=O در ترکیبات فنولی موجود در موسیلاژ است [۲۲].

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، پس از افزودن نانوذرات ZnO و CNF تغییرات ساختاری قابل توجهی در فیلم BSM اتفاق افتاد. یکی از تغییرات، کاهش شدت یا جابجایی پیک‌ها در محدوده 1462 cm^{-1} تا 1245 cm^{-1} بود. این پیک‌ها که مربوط به گروه‌های گلیسرول، ترکیبات فنولی و گروه‌های C-O در پلی ساکارید بودند، در فیلم‌های دارای CNF دچار تغییر شدت و جابجایی شدند. دسته سوم تغییرات، در پیک‌های بین 700 cm^{-1} تا 950 cm^{-1} بود. مخصوصاً در فیلم‌های حاوی ۴ درصد ZnO و ۸ درصد CNF تغییر در محل ظهور طیف این ناحیه بیشتر بود. بطور کلی نتایج آزمون FT-IR با ایجاد تغییرات اساسی در طیف فیلم‌های نانوکامپوزیت نشان داد که هر دو نانوذره قادرند با پلی ساکارید BSM وارد اتصالات شیمیایی شوند و پیوندهای جدید برقرار کنند. در مورد افزودن CNF به فیلم موسیلاژ دانه چیا [۲۳] و صمغ دانه کتان [۲۴] نیز نتایج مشابه پژوهش حاضر گزارش شده است.

۳-۳- بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ SEM

ساختار میکروسکوپی و مورفولوژی فیلم‌های BSM توسط میکروسکوپ SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی از سطح و سطح مقطع فیلم‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فیلم خالص BSM دارای سطحی صاف با میزان ترک‌ها و حفرات کم می‌باشد. همچنین سطح مقطع این فیلم دارای تراکم ساختاری بالا و بافتی متراکم و به هم فشرده بود. این خصوصیت، نشان دهنده قابلیت خوب موسیلاژ استخراج شده جهت تولید فیلمی با ویژگی‌های مطلوب و مورفولوژی مناسب می‌باشد. پس از افزودن نانوذرات، مورفولوژی فیلم BSM نیز دچار تغییر شد. در فیلم حاوی ۸ درصد ZnO، میزان زبری سطح فیلم بیشتر شد و توده‌های نانوذرات ZnO به صورت برجستگی‌هایی در سطح فیلم مشهود بود. همچنین تعداد و عمق ترک‌ها در این فیلم بیشتر شد. در سطح مقطع این فیلم نیز توده‌های نانوذرات ZnO که در لایه‌های سطحی و عمقی این فیلم پخش شده بودند قابل تشخیص هستند. اما زمانی که ۸ درصد CNF در ترکیب فیلم استفاده شد، میزان ناهمگونی و زبری سطحی کمتر از فیلم حاوی ZnO بود. در غلظت مساوی، CNF پخش نسبتاً مطلوبی داشت و توده این نانوذره در سطح فیلم مشاهده نشد. همچنین میزان ترک‌ها و حفرات در این فیلم کمتر بود. در تصاویر مقطع عرضی نیز مشاهده شد که نمونه BSM-CNf8 مقطع عرضی تقریباً مشابه فیلم خالص BSM داشت و ترک یا توده نانوذره‌ای در سطح مقطع فیلم مشاهده نشد. تراکم بافتی در مقطع عرضی فیلم حاوی CNF بسیار بیشتر از فیلم حاوی ZnO بود. همان‌طور که در نتایج آزمون XRD اشاره شد، سازگاری نانوذرات آلی مانند CNF با ماتریکس فیلم پلی‌ساکاریدی بیشتر از نانوذرات معدنی مانند ZnO است. وجود گروه‌های عاملی مشابه با پلی‌ساکارید تشکیل دهنده فیلم و همچنین قابلیت پخش بهتر در محلول تشکیل دهنده فیلم و در محیط آبی دلیل ایجاد ریزساختار یکنواخت در فیلم حاوی CNF می‌باشد. در مورد توده شدن ZnO در غلظت‌های بالا در ماتریکس فیلم‌های مانند سلولز باکتریایی [۱۰]، کیتوزان [۲۶] و نشاسته/کفیران [۲۷] نتایج مشابهی گزارش شده است. همچنین در زمینه پخش مطلوب CNF در

پلی‌ساکاریدی این صمغ قادر است شبکه متراکم و بلورین تشکیل دهد اما حضور گلیسرول، ترکیبات فنولی، و ناخالصی‌ها مانع از افزایش قابل توجه میزان بلورینگی در این فیلم می‌شود. نتایج Niknam و همکاران [۸] در مورد طیف XRD فیلم BSM نیز مشابه تحقیق ما بود. با افزودن ZnO شدت پیک‌های بلورین کاهش قابل توجهی یافت. پیک ناحیه $17/8^\circ$ محو شد و شدت دو پیک دیگر نیز کاهش یافت. اما در مورد CNF این تأثیر کمتر بود و شدت پیک‌ها کاهش نیافت. تأثیر متفاوت نانوذرات بر روی بلورینگی فیلم BSM مربوط به تفاوت در ماهیت شیمیایی و میزان سازگاری آنها با ماتریکس فیلم می‌باشد. CNF ترکیبی پلی‌ساکاریدی با حالیت مناسب در آب است و به دلیل شباهت ساختاری، قادر است اتصالات بیشتری با رشته‌های BSM برقرار کند و بنابراین به حفظ ماهیت بلورین کمک می‌کند. اما ZnO حالیت و امتزاج پذیری کمی دارد و پخش نامطلوب آن در بستر فیلم، باعث تخریب ساختار بلورین و کاهش شدت پیک‌ها می‌شود. در مورد نحوه پخش نانوذرات در ماتریکس BSM در نتایج میکروسکوپ SEM بحث خواهد شد. Azizi و همکاران [۲۵] در مورد تأثیر نانوذرات ZnO و میکروکریستال سلولز بر روی ویژگی‌های بلورینگی فیلم مرکب کیتوزان/پلی وینیل الکل به نتایج مشابهی دست یافتند.

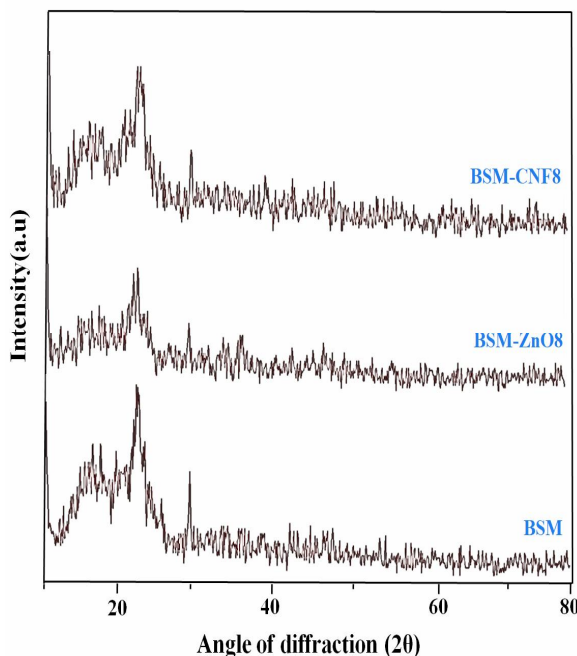


Fig 2 XRD diffractograms of neat BSM film and nanocomposite films containing 8% ZnO and CNF.

ترکیبات فنولی فرار موجود در ترکیب موسیلاژ و همچنین تبخیر آب موجود در فیلم می‌باشد. فیلم خالص BSM دو مرحله دیگر تخریب حرارتی نشان داد که بزرگترین کاهش در دمای ۲۲۱ درجه سانتی‌گراد بود و پیک دوم در دمای ۲۸۷ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد. همان طور که در نتایج آزمون XRD اشاره شد، فیلم BSM دارای ماهیت نیمه بلورین بود و نواحی کریستالی نیز در ساختار آن مشاهده شد. بنابراین این تخریب حرارتی دو مرحله‌ای را می‌توان به تخریب نواحی آمورف و کریستالی نسبت داد. تجزیه نواحی آمورف که پایداری حرارتی کمتری دارند در ۲۲۱ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. اما از آنجایی که نظم بین زنجیرهای پلی ساکاریدی و تراکم ساختاری در نواحی کریستالی بیشتر است، تخریب حرارتی این نواحی در دماهای بالاتری رخ می‌دهد. چنین تخریب حرارتی سه مرحله‌ای در مورد فیلم‌های حاصل از صمغ دانه چیا [۴] و صمغ دانه ساگه [۲۹] نیز مشاهده شده است. با افزودن ۸ درصد ZnO دمای حداکثر تخریب حرارتی (T_{dmax}) ۶ درجه کاهش یافت و به ۲۱۵ درجه سانتی‌گراد رسید. اما دمای تخریب ناحیه کریستالی ۸ درجه بیشتر شد و به ۲۹۵ درجه سانتی‌گراد رسید. این نتیجه نشان می‌دهد که ZnO قادر است تراکم نواحی کریستالی (و نه میزان نواحی کریستالی) را بیشتر کند اما در نواحی آمورف، احتمالاً به دلیل توده شدن و کاهش یکنواختی فیلم، مقاومت حرارتی این نواحی را کمتر می‌کند. فیلم حاوی ۸ درصد CNF بیشترین مقاومت حرارتی را نشان داد. میزان T_{dmax} در فیلم BSM-CNf8 به ۲۲۹ درجه سانتی‌گراد رسید و همچنین دمای تخریب نواحی کریستالی نیز به ۲۹۵ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. این تغییرات نشان دهنده خصوصیات حرارتی خوب فیلم در اثر افزودن CNF می‌باشد. سازگاری و ایجاد اتصالات بین رشته‌ای زیاد و کمک به افزایش تراکم بافتی که در نتایج XRD و SEM نیز مشهود بود، دلیل تقویت خصوصیات حرارتی در اثر افزودن این نانوذره می‌باشد. تأثیر افزودن CNF بر روی خصوصیات حرارتی فیلم موسیلاژ دانه چیا [۲۳]، فیلم کیتوزان [۳۰] و فیلم صمغ بابول (*Acacia nilotica*) [۳۱] مشابه نتایج تحقیق حاضر بود.

نکته قابل تأمل دیگر در شکل ۴، تغییر در میزان وزن باقیمانده فیلم‌ها بعد از تخریب حرارتی بود. میزان خاکستر فیلم خالص BSM برابر ۴ درصد بود. این وزن باقیمانده، احتمالاً به دلیل

بستر سایر فیلم‌های پلی ساکاریدی مانند موسیلاژ دانه چیا [۲۳] و نشاسته و کیتوزان [۲۸] نیز یافته‌های مشابهی وجود دارد.

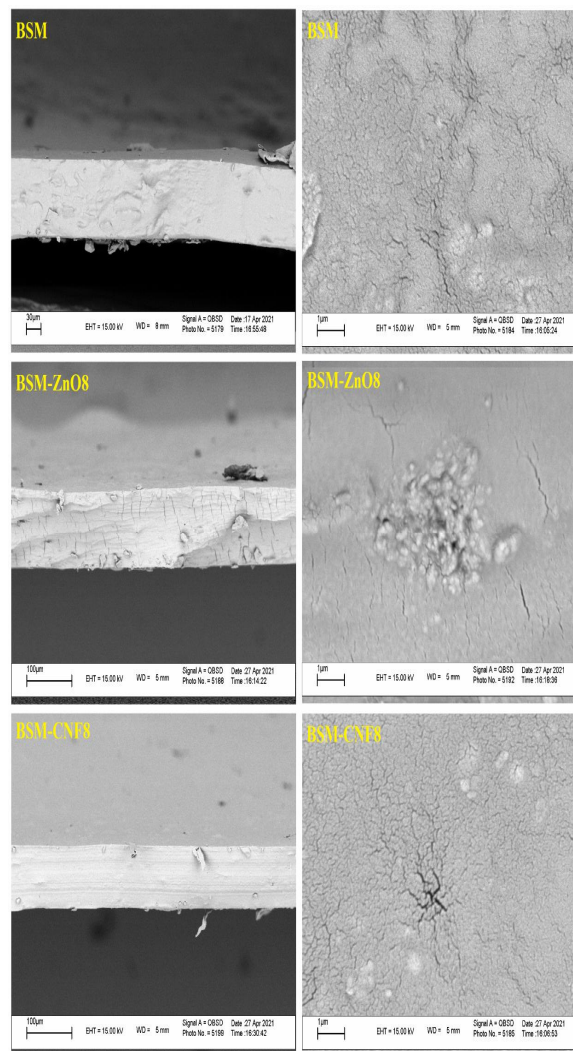


Fig 3 SEM images of surface (right) and cross-section (left) of neat BSM film and nanocomposite films containing 8% ZnO and CNF.

۳-۴- تعیین خواص حرارتی با آزمون TGA

خصوصیات حرارتی فیلم‌های زیست تخریب پذیر از جمله ویژگی‌های مهمی است که قابلیت استفاده از آنها در کاربردهای مختلف را تعیین می‌کند. ویژگی‌های حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیت BSM توسط آزمون وزن سنجی حرارتی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ منحنی‌های GTA و DTG نمونه‌های فیلم خالص BSM و فیلم‌های حاوی ۸ درصد ZnO و CNF را نشان می‌دهد. فیلم‌ها سه محدوده تخریب مشخص نشان دادند. مرحله اول، کاهش وزن در حوالی ۹۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بود که مربوط به خروج

زمانیکه میزان نانوذرات به ۸ درصد افزایش یافت، ضخامت فیلم به طور معنی‌داری بیشتر شد ($p < 0.05$). این نتایج نشان می‌دهد که در غلظت ۴ درصد، هر دو نانوپرکننده قادرند در فضاهای خالی بین رشته‌های صمغ قرار بگیرند و باعث متراکم‌تر شدن شبکه فیلم شوند و بنابراین تأثیر آنها بر روی ضخامت غیرمعنی‌دار خواهد بود. اما زمانیکه میزان نانوذره به ۸ درصد افزایش می‌یابد، مقدار مازاد آن پس از پرکردن حفرات فیلم، باعث افزایش ضخامت شده و به تولید فیلم ضخیم‌تر منجر می‌شود. Memiş و همکاران [۲۲] در مورد تأثیر نانوتقویت‌کننده‌ها بر روی ضخامت فیلم‌های برپایه صمغ‌های گیاهی به نتایج مشابهی دست یافتند.

میزان رطوبت فیلم‌های زیست تخریب پذیر پارامتر مهمی است که سایر خصوصیات کاربردی فیلم برای بسته‌بندی مواد غذایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۵B محتوای رطوبت فیلم‌های نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. میزان رطوبت فیلم شاهد برابر ۳۹/۲۸ درصد بود. این میزان، رطوبت بالایی برای فیلم BSM در مقایسه با سایر فیلم‌های بیوپلیمری نظیر نشاسته و فیلم‌های پروتئینی محسوب می‌شود. افزودن نانوذرات به طور معنی‌داری محتوای رطوبت فیلم‌ها را کاهش داد ($p < 0.05$). کمترین میزان رطوبت در فیلم حاوی ۴ درصد ZnO مشاهده شد (۲۱ درصد). با افزودن میزان ZnO به ۸ درصد محتوای رطوبت فیلم بیشتر شد که احتمالاً به دلیل ماهیت هیپروسگوپیک نانوذره ZnO و قابلیت نگهداری رطوبت توسط نانوذرات باند نشده به صمغ می‌باشد. افزودن CNF نیز باعث کاهش رطوبت فیلم BSM شد. اختلاف معنی‌دار بین میزان رطوبت فیلم حاوی ۴ و ۸ درصد CNF وجود نداشت ($p > 0.05$). اما محتوای رطوبت این فیلم‌ها بیشتر از فیلم حاوی ZnO بود. دلیل این امر می‌تواند ماهیت آبدوست‌تر CNF در مقایسه با ZnO به دلیل دارا بودن تعداد گروه‌های هیدروکسیل در ساختار این نانوذره باشد. Ranjbarian و همکاران [۳۲] در مورد تأثیر CNF روی محتوای رطوبت فیلم کازئین به نتایج مشابهی دست یافتند.

حضور ترکیبات و ناخالصی‌های باقیمانده از مرحله استخراج می‌باشد. در فیلم حاوی CNF این میزان به ۵ درصد افزایش یافت اما زمانیکه از ZnO در ترکیب فیلم BSM استفاده شد، میزان خاکستر باقیمانده به ۱۱/۵ درصد افزایش یافت. تفاوت در ماهیت نانوذرات دلیل تفاوت در این خاکستر نهایی است. CNF نیز مانند رشته‌های پلی ساکاریدی ماتریکس فیلم تخریب می‌شود اما ZnO به عنوان یک ماده معدنی، بعد از تخریب حرارتی وارد خاکستر شده و وزن باقیمانده را افزایش می‌دهد.

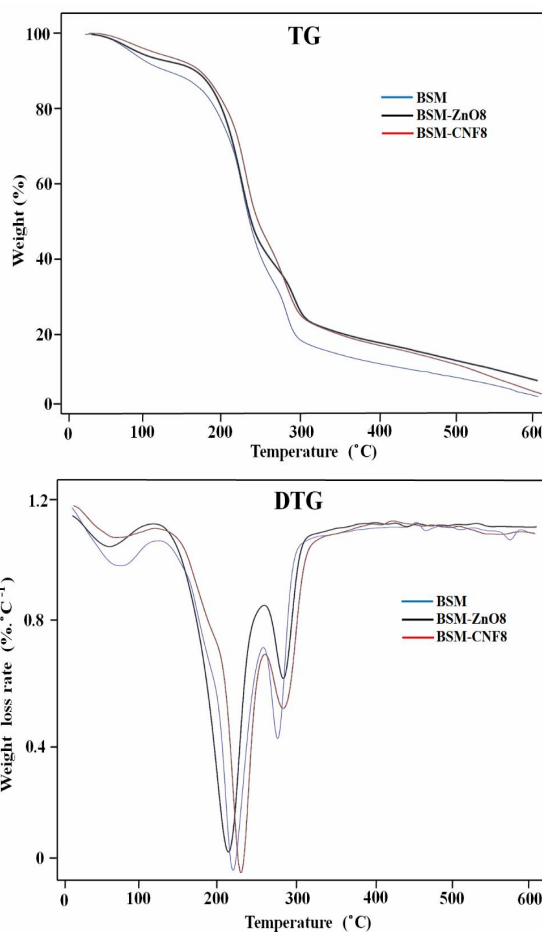


Fig 4 TGA and DTG curves of neat BSM film and nanocomposite films containing 8% ZnO and CNF.

۳-۵- ضخامت و محتوای رطوبت

شکل ۵ تأثیر نانوتقویت‌کننده‌ها بر روی ضخامت (A) و محتوای رطوبت (B) فیلم BSM را نشان می‌دهد. ضخامت فیلم شاهد برابر ۰/۱۳ میلی متر بود. افزودن CNF و ZnO در غلظت ۴ درصد تأثیری بر روی ضخامت فیلم نداشت اما

کاملاً کاهشی بود و با افزایش غلظت آن، میزان جذب رطوبت کمتر شد. این نتایج نشان می‌دهد که سازگاری و قابلیت اختلاط CNF با فیلم BSM بیشتر از نانوذره ZnO می‌باشد. چراکه CNF در هر دو غلظت توانسته است اتصالات بیشتری با رشته‌های موسیلاژ برقرار کند و گروه‌های فعال آن را که قادرند رطوبت جذب کنند کاهش دهد. اما در مورد ZnO زمانی که غلظت بیشتر می‌شود، تغییر محسوسی در افزایش تعداد پیوندها مشاهده نمی‌شود و نانوذره اضافی نه تنها به بهبود ساختار کمک نمی‌کند بلکه با ایجاد اختلال در شبکه فیلم پلی‌ساکاریدی، قابلیت جذب رطوبت توسط ماتریکس فیلم را نیز افزایش می‌دهد. [Almasi و Shahmohammadi ۱۰]

در مورد تأثیر ZnO بر روی جذب رطوبت فیلم سلولز باکتریایی به نتایج مشابهی دست یافتند. از طرف دیگر Mujtaba و همکاران [۲۳] نیز CNF را برای تقویت فیلم صمغ چیا استفاده کردند و در مورد تأثیر آن بر روی جذب رطوبت فیلم به نتایج مشابهی دست یافتند.

شاخص WVP قابلیت عبوردهی رطوبت از دو سمت فیلم‌های بسته بندی را نشان می‌دهد. این پارامتر نقش بسزایی در تعیین کارایی فیلم بسته بندی در نگهداری مواد غذایی در شرایط رطوبتی مختلف دارد. شکل ۶B میزان WVP فیلم‌های نانوکامپوزیت BSM را نشان می‌دهد. میزان WVP فیلم شاهد برابر $3.38 \times 10^{-4} \text{ g/m.h.Pa}$ بود که تقریباً نزدیک مقادیر گزارش شده برای فیلم‌های صمغ به [۳]، صمغ دانه شاهی [۳۳] و صمغ دانه مریم گلی [۲۹] می‌باشد که نشان از توانایی خوب BSM در مقایسه با سایر صمغ‌های تولید کننده فیلم دارد. با افزودن نانوتقویت کننده‌ها، WVP فیلم بطور معنی‌داری کاهش یافت ($p < 0.05$). تأثیر هر دو افزودنی بر روی WVP فیلم‌ها یکسان بود. در غلظت ۴ درصد کاهش قابل توجهی در WVP مشاهده شد و بین نمونه‌های BSM-ZnO4 و BSM-CNF4 اختلاف معنی‌داری وجود نداشت. در نمونه‌های دارای ۸ درصد نانوذره میزان WVP افزایش یافت و مجدداً اختلافی بین دو نانوذره مشاهده نشد. کاهش WVP با افزودن نانوتقویت کننده‌ها به دو دلیل است. اولاً اتصال نانوذرات به گروه‌های هیدروکسیل آزاد رشته‌های صمغ باعث کاهش قدرت جذب و عبور دهی مولکول‌های بخار آب توسط ماتریس فیلم می‌شود. ثانیاً حضور نانوذرات در بین بستر بیوپلیمری باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پرپیچ و خم شده

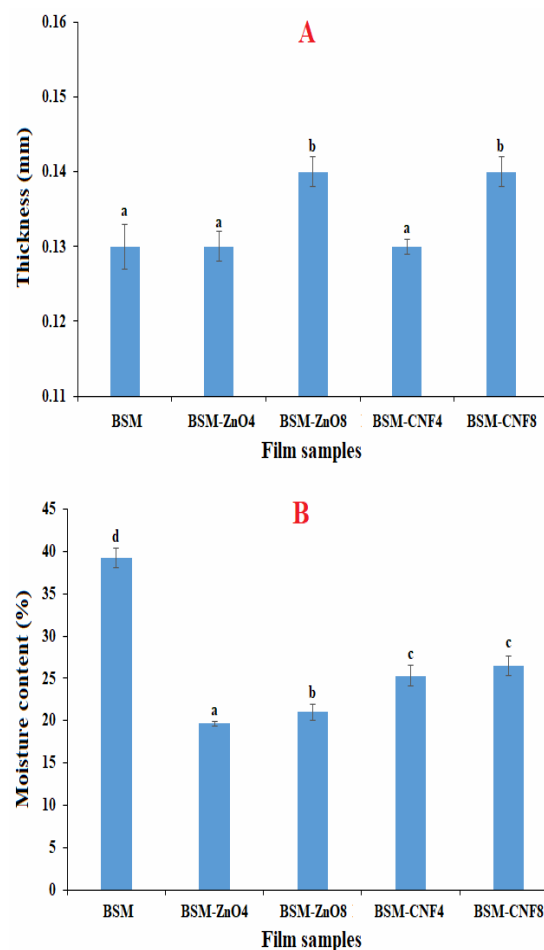


Fig 5 Effect of ZnO and CNF on the thickness (A) and moisture content (B) of nanocomposite films based of Barhang seed mucilage. Different letters show the significant difference in the level of 5%.

۳-۶- جذب رطوبت و نفوذپذیری به بخار آب

مقاومت فیلم‌های زیست تخریب پذیر در برابر جذب رطوبت، قابلیت استفاده از آنها برای کاربردهای غذایی مختلف و در شرایط مختلف آب و هوایی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۶A میزان جذب رطوبت فیلم‌های BSM پس از ۲۴ ساعت قرارگیری در رطوبت نسبی ۵۵ درصد را نشان می‌دهد. فیلم شاهد BSM ۳۷/۷۵ درصد وزن خود رطوبت جذب کرد که بیشترین میزان در بین همه نمونه‌ها بود. با افزودن نانوذرات، میزان جذب رطوبت به طور معنی‌داری کاهش یافت ($p < 0.05$). تأثیر غلظت نانوذرات بر روی محتوای جذب رطوبت فیلم‌ها متفاوت بود. ZnO در غلظت ۴ درصد باعث کاهش جذب رطوبت شد. اما زمانیکه میزان این نانوذره به ۸ درصد افزایش یافت، جذب رطوبت دوباره بیشتر شد. اما تأثیر CNF

آزمون زاویه تماس نشان دهنده میزان آبدوستی سطحی و نهمپذیری فیلم‌های بسته‌بندی است. شکل ۷ زاویه تماس سطح فیلم‌های BSM را با آب نشان می‌دهد. زاویه تماس فیلم شاهد برابر ۱۰۷/۲۱ درجه بود که نشان از آبرگریزی نسبی سطح فیلم برپایه صمغ بارهنگ دارد. با افزودن ۴ درصد ZnO آبرگریزی سطحی بیشتر شد. اما در غلظت ۸ درصد این پارامتر دوباره روبه کاهش گذاشت. ایجاد اتصالات بین رشته‌ای در شبکه فیلم در غلظت ۴ درصد و کاهش گروه‌های هیدروکسیل آزاد دلیل افزایش زاویه تماس است و توده شدن نانوذره در غلظت بالاتر و خاصیت جذب آب آن مجدداً باعث کاهش زاویه تماس در غلظت ۸ درصد می‌شود. در مورد CNF نیز در هر دو غلظت مورد استفاده، زاویه تماس کاهش یافت. این امر نشان می‌دهد که ماهیت آبدوست خود نانوذرات بیشتر از قدرت آنها در تشکیل پیوند، بر روی آبدوستی موثر است. چراکه CNF قادر است اتصالات بیشتری برقرار کند اما آبدوستی ذاتی آن باعث کاهش زاویه تماس سطح فیلم می‌شود. Rose Joseph و همکاران [۳۱] در مورد تأثیر CNF بر آبدوستی سطح فیلم صمغ درخت بابل نتایج متضادی را گزارش نمودند. اما Mujtaba و همکاران [۳۶] فیلم موسیلاژ چیا حاوی نانوکریستال نشاسته تولید کردند و مشاهده نمودند که با افزایش میزان نانوذره زاویه تماس کمتر شده و سطح فیلم آبدوست‌تر می‌شود. آنها نیز آبدوستی ذاتی نانوکریستال نشاسته را دلیل این امر دانستند.

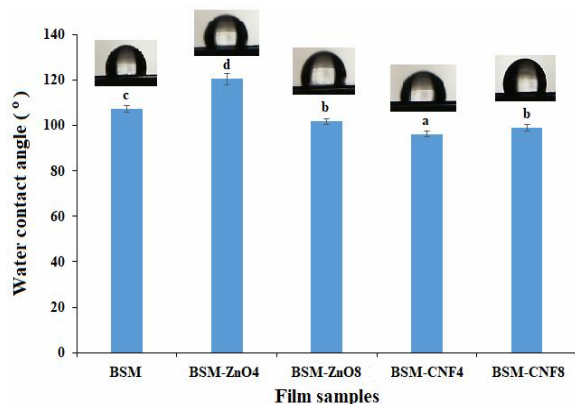


Fig 7 Effect of ZnO and CNF on water contact angle of nanocomposite films based of Barhang seed mucilage. Different letters show the significant difference in the level of 5%.

۳-۸- خواص مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی یکی از مهمترین خصوصیات کیفی مواد بسته بندی است که مقاومت فیلم را در برابر وارد شدن نیرو و

و حرکت مولکول‌های آب در فضای بین رشته‌های بیوپلیمری را کندتر می‌کند. این پدیده در مورد تأثیر این دو نانوذره بر روی WVP فیلم‌های زیست تخریب پذیر دیگر نیز گزارش شده است [۳۴،۳۵]. اما در غلظت‌های بالای نانوذرات، احتمالاً توده شدن آنها و ایجاد اخلاص در نظم بین رشته‌ای در ساختار فیلم باعث این اتفاق شده است. این امر در مورد ZnO سازگاری کمتری با BSM داشته و احتمال توده شدن آن بالاست احتمال بیشتری دارد. در مورد CNF نیز ماهیت آبدوست و قدرت جذب رطوبت بالای آن در غلظت ۸ درصد احتمالاً میزان رطوبت تأمین شده برای عبور از مقطع عرضی فیلم را بیشتر کرده و از این طریق WVP را افزایش می‌دهد.

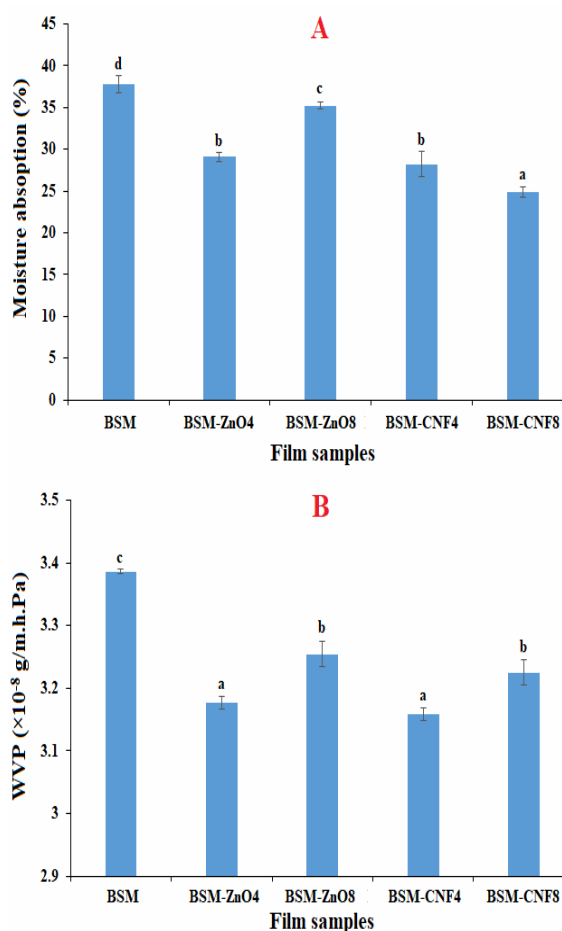


Fig 6 Effect of ZnO and CNF on the moisture absorption (A) and water vapor permeability (B) of nanocomposite films based of Barhang seed mucilage. Different letters show the significant difference in the level of 5%.

۳-۷- زاویه تماس با آب

بر روی خواص فیلم مشاهده نمی‌شود بلکه به دلیل ممانعت از تشکیل یک شبکه به هم پیوسته و قوی، خصوصیات مکانیکی تضعیف نیز می‌گردد. این درحالی است که CNF در هر دو غلظت مورد استفاده، اثر تقویتی بر روی خواص مکانیکی داشت. در غلظت ۸ درصد CNF نه تنها استحکام کششی و مدول الاستیک، بلکه ازدیاد طول تا نقطه شکست نیز افزایش یافت. این بهترین اثری است که یک افزودنی می‌تواند بر روی خواص مکانیکی فیلم داشته باشد. تقویت خواص مکانیکی در اثر افزودن CNF مربوط به سازگاری بالای این نانوذره با ماتریس فیلم BSM و توانایی برقراری اتصالات بین رشته‌ای زیاد است. در مورد تأثیر CNF بر روی خواص مکانیکی فیلم صمغ‌ها و موسیلاژهای مختلف مانند موسیلاژ دانه چیا [۲۳] و صمغ درخت بابل [۳۱] و حتی سایر فیلم‌های پلی ساکاریدی مانند مانان‌های کنژوگه [۳۷] و نشاسته [۳۸] نیز نتایج مشابهی گزارش شده است. در مورد توده شدن ZnO در غلظت‌های بالا در ماتریس فیلم کفیران [۳۹] و ژلاتین [۳۴] نیز یافته‌های مشابهی وجود دارد.

آسیب‌های فیزیکی به ماده غذایی بسته‌بندی شده نشان می‌دهد. هرچه استحکام کششی ماده بسته‌بندی بالاتر باشد، مقاومت آن در برابر سوراخ شدن و پارگی بیشتر خواهد بود. جدول ۱ خصوصیات مکانیکی فیلم‌های BSM شامل استحکام کششی، مدول الاستیک و ازدیاد طول تا نقطه شکست را نشان می‌دهد. فیلم خالص BSM فیلمی کشسان با خواص مکانیکی ضعیف بود. به طوری که کمترین استحکام کششی و مدول الاستیک و بیشترین کشش پذیری را نشان داد. وجود ترکیبات فنولی و ناخالصی‌های دیگر که مانع تشکیل اتصالات شیمیایی قوی و به تعداد زیاد می‌شود، دلیل ضعیف بودن خصوصیات مکانیکی فیلم‌های بر پایه صمغ و موسیلاژ است. با افزودن نانوذرات، خصوصیات مکانیکی به طور قابل توجهی ارتقا یافت. ZnO در غلظت ۴ درصد اثر مطلوبی داشت و به افزایش استحکام مکانیکی و کاهش ازدیاد طول کمک کرد. اما زمانیکه میزان ZnO به ۸ درصد افزایش یافت، دوباره خصوصیات مکانیکی تضعیف شد. احتمالاً توده شدن نانوذره در غلظت بالاتر عامل این اتفاق است. در اثر توده شدن نانوذرات، نه تنها اثر تقویتی

Table 1 Effect of ZnO and CNF on the mechanical properties of Barhang seed mucilage based nanocomposite films.

Film sample	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (MPa)	Elongation to break (%)
BSM	3.77±0.56 ^a	13.68±1.26 ^a	102.58±1.11 ^c
BSM-ZnO4	7.23±1.11 ^b	18.28±2.32 ^b	39.58±1.00 ^a
BSM-ZnO8	4.40±0.98 ^a	10.50±1.91 ^a	67.71±0.98 ^d
BSM-CNF4	13.07±1.03 ^c	29.34±0.89 ^c	44.56±1.12 ^b
BSM-CNF8	19.67±1.26 ^d	32.30±1.45 ^d	60.91±0.92 ^c

Different letters in each column show the significant difference at level of 5%.

کمتر از ZnO بود. براساس نتایج آزمون TGA، افزودن نانوذرات بر روی مقاومت حرارتی نیز موثر بود و فیلم حاوی ۸ درصد CNF بیشترین دمای تخریب حرارتی را نشان داد. بررسی ویژگی‌های بازدارندگی و خواص مکانیکی نشان داد که افزودن هر دو نانوپرکننده قادرند خصوصیات فیلم را ارتقا دهند. نوع اثرگذاری ترکیبات به سازگاری آنها با ماتریس فیلم بستگی داشت. ZnO در غلظت پایین اثر مطلوبی داشت اما با افزایش غلظت، به دلیل توده شدن نانوذرات اثرگذاری آن روی خواص فیلم کمتر شد. CNF بهتر توانست خصوصیات مکانیکی را ارتقا دهد اما به دلیل ماهیت آبدوست، زاویه تماس فیلم با آب را بیشتر کرد. این پژوهش نشان داد که تولید فیلمی با خصوصیات مکانیکی و بازدارندگی مطلوب از صمغ دانه بارهنگ امکان پذیر است و با انتخاب نوع نانوتقویت کننده

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش فیلم نانوکامپوزیت برپایه صمغ دانه بارهنگ با موفقیت تولید شد و از نانوذرات اکسید روی و نانوالیاف سلولز به عنوان تقویت کننده خصوصیات فیلم استفاده شد. آزمون FTIR نشان داد که هر دو نانوذره قادرند پیوندهای جدید با پلی ساکاریدهای موسیلاژ بارهنگ برقرار کنند. نتایج آزمون XRD نشان دهنده تأثیر متفاوت نانوذرات بر روی بلورینگی فیلم موسیلاژ دانه بارهنگ بود. با افزودن ZnO شدت پیک‌های بلورین کاهش قابل توجهی یافت. اما در مورد CNF این تأثیر کمتر بود و شدت پیک‌ها کاهش نیافت. آزمون SEM موید سطح صاف فیلم شاهد بود اما با افزودن نانوذرات، زبری بیشتر شد. تأثیر CNF در افزایش زبری فیلم

physicochemical properties of emulsified films. *Polymer Testing*, 77, 105868.

- [9] Gahruie, H. H., Eskandari, M. H., Van der Meeren, P., Hosseini, S. M. H. (2019). Study on hydrophobic modification of basil seed gum-based (BSG) films by octenyl succinate anhydride (OSA). *Carbohydrate Polymers*, 219, 155–161.
- [10] Shahmohammadi Jebel, F., Almasi, H., (2016). Morphological, physical, antimicrobial and release properties of ZnO nanoparticles-loaded bacterial cellulose films. *Carbohydrate Polymers*, 149, 8–19.
- [11] Li, L. H., Deng, J. C., Deng, H. R., Liu, Z. L., Li, X. L. (2010). Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical Engineering Journal*, 160, 378–382.
- [12] Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., & Soleimani-Zad, S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 742–748.
- [13] Ghanbarzadeh, B., Oleyaei, A., Almasi, H. (2015). Nano-structured materials utilized in natural biopolymer films for food packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(12), 1699–1723.
- [14] ArdebilchiMarand, S., AlizadehKhaledabad, M., Almasi, H. (2021). Optimization and characterization of *Plantago major* seed gum/nanoclay/*foeniculumvulgare* essential oil active nanocomposite films and their application in preservation of local butter. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 2302–2322.
- [15] Alizadeh Behbahani, B., Shahidi, F., Tabatabaei Yazdi, F., Mortazavi, S.A., Mohebbi, M. (2021). Use of *Plantago major* seed mucilage as a novel edible coating incorporated with *Anethum graveolens* essential oil on shelf life extension of beef in refrigerated storage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 94, 515–526.
- [16] GhadiriAlamdari, N., Salmasi, S., Almasi, H. (2021). Tomato seed mucilage as a new source of biodegradable film-forming material: effect of glycerol and cellulose nanofibers on the characteristics of resultant films. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 2380–2400 (2021).

مناسب می‌توان به بهترین شرایط تولید فیلم دست یافت. استفاده از فیلم‌های تولید شده برای بسته بندی محصولات غذایی واقعی می‌تواند کارایی آنها را در نگهداری مواد غذایی بیش از پیش نشان دهد.

۵- منابع

- [1] Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J.A., Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: a review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136–48.
- [2] Beikzadeh, S., Khezerlou, A., Jafari, S.M., Pilevar, Z., Mortazavian, A.M. (2020). Seed mucilages as the functional ingredients for biodegradable films and edible coatings in the food industry. *Advances in Colloid and Interface Science*, 280, 102164.
- [3] Jouki, M., Tabatabaei Yazdi, F., Mortazavi, S.A., Koocheki, A., (2013). Physical, barrier and antioxidant properties of a novel plasticized edible film from quince seed mucilage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 500–507.
- [4] Dick, M., Haas Costa, T.M., Gomaa, A., Subirade, M., de Oliveira Rios, A., & Flôres, S.H., (2015). Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 130, 198–205.
- [5] Sadeghi-Varkani, A., Emam-Djomeh, Z., Askari, G., (2018). Physicochemical and microstructural properties of a novel edible film synthesized from Balangu seed mucilage. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 1110–1119.
- [6] Thessrimuang, N., Prachayawarakorn, J., (2019). Development, modification and characterization of new biodegradable film from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) mucilage. *Journal of Food Science and Agriculture*, 99, 5508–5515.
- [7] Behbahani, B. A., Yazdi, F. T., Shahidi, F., Hesarinejad, M. A., Mortazavi, S. A., Mohebbi, M. (2017). *Plantago major* seed mucilage: Optimization of extraction and some physicochemical and rheological aspects. *Carbohydrate Polymers*, 155, 68–77.
- [8] Niknam, R., Ghanbarzadeh, B., Hamishehkar, H. (2019). *Plantago major* seed gum based biodegradable films: Effects of various plant oils on microstructure and

- International Journal of Nanomedicine, 9, 1909-1917.
- [26] Souza, V.G.L., Rodrigues, C., Valente, S., Pimenta, C., Pires, J.R.A., Alves, M.M., Santos, C.F., Coelho, I.M., Fernando, A.L., (2020). Eco-friendly ZnO/chitosan bionanocomposites films for packaging of fresh poultry meat. *Coatings*, 10, 110-121.
- [27] Babaei-Ghazvini, A., Shahabi-Ghahfarokhi, I., Goudarzi, V. (2018). Preparation of UV-protective starch/kefir/ZnO nanocomposite as a packaging film: Characterization. *Food Packaging and Shelf Life*, 16, 103-111.
- [28] Gopi, S., Amalraj, A., Jude, S., Thomas, S., Guo, Q. (2019). Bionanocomposite films based on potato, tapioca starch and chitosan reinforced with cellulose nanofiber isolated from turmeric spent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 96, 664-671.
- [29] Razavi, S.M.A., Mohammad Amini, A., Zahedi, Y., (2015). Characterization of a new biodegradable edible film based on sage seed gum: Influence of plasticizer type and concentration. *Food Hydrocolloids*, 43, 290-298.
- [30] Jahed, E., Alizadeh Khaledabad, M., Rezazad Bari, M., Almasi, H. (2017). Effect of cellulose and lignocellulose nanofibers on the properties of *Origanum vulgare* ssp. gracile essential oil-loaded chitosan films. *Reactive and Functional Polymers*, 117, 70-80.
- [31] Rose Joseph, M., Gopakumar, P.A., Maria, H.J., Vishnu, R., Kalarikkal, N., Thomas, S., Vidyasagaran, K., Anoop, E.V., (2012). Development and characterization of cellulose nanofiber reinforced *Acacia nilotica* gum nanocomposite. *Industrial Crops & Products*, 161, 113180.
- [32] Ranjbaryan, S., Pourfathi, B., Almasi, H., (2019). Reinforcing and release controlling effect of cellulose nanofiber in sodium caseinate films activated by nanoemulsified cinnamon essential oil. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100341.
- [33] Jouki, M., Khazaei, N., Ghasemlou, M., Hadinezhad, M., (2013b). Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. *Carbohydrate Polymers*, 96, 39- 46.
- [34] Shankar, S., Teng, X., Li, G., & Rhim, J. W., (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO [17] ArdebilchiMarand, S., Almasi, H., Amjadi, S., GhadiriAlamdari, N., Salmasi, S. (2023). *Ixiolirion tataricum* mucilage/chitosan based antioxidant films activated by free and nanoliposomal fennel essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 230, 123119.
- [18] de Paiva, P.H.E.N., Correa, L.G., Paulo, A.F.S., Balan, G.C., Ida, E.I., Shirai, M.A. (2021). Film production with flaxseed mucilage and polyvinyl alcohol mixtures and evaluation of their properties. *Journal of Food Science and Technology*, 58, 3030-3038.
- [19] Fathi, N., Almasi, H., Pirouzifard, M. K. (2019). Sesame protein isolate based bionanocomposite films incorporated with TiO₂ nanoparticles: Study on morphological, physical and photocatalytic properties. *Polymer Testing*, 77, 105919.
- [20] ASTM. (1996). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-91. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [21] Qi, G., Li, N., Sun, X. S., Shi, Y., Wang, D. (2016). Effects of glycerol and nanoclay on physiochemical properties of camelina gum-based films. *Carbohydrate Polymers*, 152, 747-754.
- [22] Memiş, S., Tornuk, F., Bozkurt, F., Durak, M. Z. (2017). Production and characterization of a new biodegradable fenugreek seed gum based active nanocomposite film reinforced with nanoclays. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 669-675.
- [23] Mujtaba, M., Akyuz, L., Koc, B., Kaya, M., Ilk, S., Cansaran-Duman, D., Martinez, A.S., Cakmak, Y.S., Labidi, J., Boufi, S., (2019). Novel, multifunctional mucilage composite films incorporated with cellulose nanofibers, *Food Hydrocolloids*, 89, 20-28.
- [24] Prado, N.S., da Silva, I.S.V., Silva, T.A.L., de Oliveira, W.J., Motta, L.A.C., Pasquini, D., Otaguro, H. (2018). Nanocomposite films based on flaxseed gum and cellulose nanocrystals. *Materials Research*, 21(6), 20180134.
- [25] Azizi, S., Bin Ahmad, M., Zobir Hussein, M., Azowa Ibrahim, N., Namvar, F. (2014). Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/chitosan blend bionanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals/ZnO-Ag multifunctional nanosized filler.

- International Journal of Biological Macromolecules, 145, 634-645.
- [38] Tibolla, H., Czaikoski, A., Pelissari, F.M., Menegalli, F.C., Cunha, R.L., (2020). Starch-based nanocomposites with cellulose nanofibers obtained from chemical and mechanical treatments. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 132-146.
- [39] Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Yousefi, H. (2015b). Preparation of UV-protective kefir/nano-ZnO nanocomposites: Physical and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 41-46.
- nanocomposite films. *Food Hydrocolloids*, 117, 341-349.
- [35] Vicentini, D. S., Smania, A., Laranjeira, M. C. M. (2010). Chitosan/poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Materials Science and Engineering C*, 30, 503-508.
- [36] Mujtaba, M., Koc, B., Salaberria, A.M., Ilk, S., Cansaran-Duman, D., Akyuz, L., Cakmak, Y.S., Kaya, M., Khawar, H.M., Labidi, J., Boufi, S., (2019). Production of novel chia-mucilage nanocomposite films with starch nanocrystals; An inclusive biological and physicochemical perspective. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 663-673.
- [37] Liu, Z., Lin, D., Lopez-Sanchez, P., Yang, X., (2020). Characterization of bacteria cellulose nanofibers reinforced edible films based on konjac glucomannan.



Studying the effect of zinc oxide nanoparticles and cellulose nanofiber on the morphological, structural, thermal, mechanical and barrier properties of nanocomposite film based on Barhang (*Plantago major* L) mucilage

Shirazi, L. ¹, Almasi, H. ^{2*}

1. MSc graduate of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Afagh High Educational Institute, Urmia, Iran.
2. Associate professor of Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.

ABSTRACT

The aim of this research was to prepare a nanocomposite film based on Barhang (*Plantago major* L) seed mucilage. Zinc oxide (ZnO) and cellulose nanofiber (CNF) nanoparticles at the concentrations of 4 and 8% w/w were incorporated for improving the morphological, structural, thermal, water vapor permeability and mechanical properties of films. The FT-IR results confirmed the occurring of new interactions between nanoparticles and mucilage polysaccharides. XRD results indicated that the effect of ZnO on semi-crystalline structure of Barhang film is higher than the effect of CNF. The neat film has a smooth surface, but the roughness increased by addition of nanoparticles. According to TGA results, the thermal stability of films was affected by incorporation of nanoparticles, but the effect of CNF on improving the thermal stability of film was more than ZnO. The addition of nanoparticles at the concentration of 4% had no effect on the thickness of films but by increasing to 8%, the thickness increased. Moisture content and moisture absorption of films was also decreased significantly by incorporation of nanoparticles. The water vapor permeability of films was dependent on the concentration of nanoparticles and at 4%, it decreased significantly but at 8% concentration, the permeability increased again due to the aggregation of nanoparticles and their hydrophilic nature. The water contact angle of films' surface increased by addition of ZnO but the CNF caused to decrease this value due to its hydrophilicity. The effect of CNF on improving the mechanical properties of films was better than ZnO. The CNF had the most effect on increasing tensile strength, elastic modulus and elongation to break. The effect of CNF on the improving of the barrier and mechanical properties of Barhang seed mucilage based films was more than ZnO due to its better compatibility. In general, this research indicated that the Barhang seed mucilage based film incorporated with organic and inorganic nanoreinforcements, has desired physicochemical properties and can be introduced as a suitable candidate for food packaging applications.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 2022/ 09/ 11
Accepted 2023/ 02/ 24

Keywords:

Barhang seed mucilage,
Nanocomposite film,
Nanoreinforcement,
Water vapor permeability,
Mechanical strength,
Morphology.

DOI: 10.22034/FSCT.20.134.31
DOR: 20.1001.1.20088787.1402.20.134.3.7

*Corresponding Author E-Mail:
h.almsi@urmia.ac.ir