



## فیلم زیست تخریب پذیر کامپوزیت نشاسته اصلاح شده/آلبومین حاوی نانوذرات اکسید منیزیم: بررسی ویژگی های رنگی، شفافیت، خواص مکانیکی و گرماسنجی

سیده نگار حسینی<sup>۱</sup>، سجاد پیرسا<sup>۲\*</sup>، جعفر فرضی<sup>۱</sup>

۱- گروه علوم و صنایع غذایی موسسه آموزش عالی آفاق، ارومیه، ایران  
۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

### اطلاعات مقاله

### چکیده

تاریخ های مقاله:

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۰۲

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۰۴

### کلمات کلیدی:

نشاسته اصلاح شده،  
آلبومین، نانو کامپوزیت،  
زیست تخریب پذیر،  
خواص فیزیکی مکانیکی،  
پایداری حرارتی.

DOI: 10.52547/fsct.18.02.15

\*مسئول مکاتبات:

S.pirsa@urmia.ac.ir

در این پژوهش ۱۹ نمونه فیلم خوراکی با استفاده از نشاسته اصلاح شده (۲ - ۰ گرم)، آلبومین (۲ - ۰ گرم)، نانو ذره اکسید منیزیم (۵ - ۰ درصد)، تهیه و ویژگی های فیزیکوشیمیایی شامل آزمون های رنگ سنجی، شفافیت، خواص مکانیکی، گرماسنجی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. افزودن نانوذرات اکسید منیزیم به فیلم های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته اصلاح شده و آلبومین باعث کاهش میزان شفافیت و افزایش ماتی فیلم ها و افزایش شاخص  $a^*$ ،  $b^*$  و اندیس زردی (YI)، بیانگر افزایش رنگ زرد در فیلم های حاوی غلظت های بالای نانوذرات اکسید منیزیم است و افزایش تغییرات رنگی کل ( $\Delta E$ ) بیانگر کاهش شفافیت فیلم ها است. همچنین افزودن نانوذرات MgO به آنها، استحکام و خصوصیات مکانیکی فیلم ها (استحکام کششی و کرنش تا نقطه شکست) بهبود یافت. فیلم های حاوی نانوذرات اکسید منیزیم، افزایش دما انتقال شیشه ای، دما ذوب و کاهش دما کریستالیزاسیون را نشان داد؛ که تأیید کننده تأثیر مثبت وجود نانوذرات MgO بر افزایش پایداری حرارتی فیلم های نانویوکامپوزیتی است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلم های تولیدی، سطح ناهمگن در فیلم های حاوی نانوذرات اکسید منیزیم را نسبت به فیلم های بدون نانوذرات نشان داد.

## ۱- مقدمه

های شیمیایی، فیزیکی، آنزیمی و... امکان پذیر می باشد. جداسازی مولکول‌های نشاسته از همدیگر به وسیله حرارت، اعمال نیرو و یا اختلاط آن با معرف‌های شیمیایی در حضور آب و عموماً حرارت صورت می‌گیرد. زمانیکه سوسپانسیون نشاسته حرارت داده می‌شود، گرانول به سرعت متورم می‌گردد. به تورم گرانول، ژلاتیناسیون گفته می‌شود. جدول ۱ دماهای ژلاتیناسیون انواع نشاسته‌های اصلاح شده را نشان می‌دهد. [۱۱].

**Table 1** Gelatinization temperature of modified starches

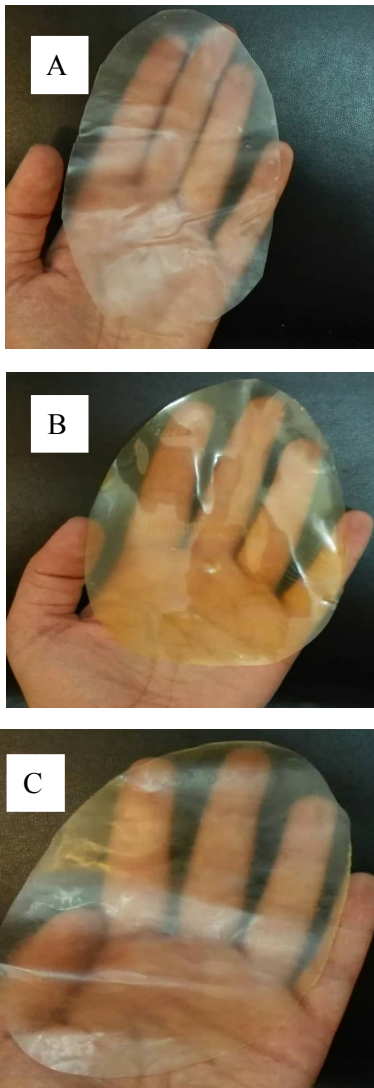
Starch	Gelatinisation Temp (°C)
Waxy Corn	62 – 72
Waxy maize	63 – 72
Wheat	52 – 63
Tapioca	59 – 70
Potato	56 – 66
High amylose maize	110 - 120

برای بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های نشاسته و در عین حال افزایش مقاومت آن در برابر رطوبت از راهکارهای مختلفی می‌توان استفاده نمود. که از جمله می‌توان ترکیب نشاسته با سایر پلیمرهای طبیعی و تولید بیوکامپوزیت‌ها را نام برد [۱۱]. با این وجود بسیاری از پلیمرهای سنتزی ماهیت آبگریز داشته و در نتیجه از نظر ترمودینامیکی غیرقابل اختلاط با نشاسته آبدوست می‌باشند. در نتیجه فیلم‌های حاصل، به علت عدم اختلاط مناسب بین دو فاز، خواص مکانیکی ضعیفی خواهند داشت [۱۲]. به همین دلیل، در سال‌های اخیر استفاده از سایر بیوپلیمرها و پروتئین‌ها در ترکیب با نشاسته، مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. سفیده تخم مرغ عمدتاً از آب و پروتئین تشکیل شده است [۱۳]. هر پروتئین دارای خواص عملکردی زیادی است و پروتئین‌ها با استفاده از روش‌های مختلف از سفیده تخم مرغ جدا شده‌اند. آلبومین پروتئین اصلی تخم مرغ است و ۵۴٪ از کل پروتئین‌های سفیده تخم مرغ را تشکیل می‌دهند [۱۴]. وزن مولکولی آلبومین ۴۵ کیلوالتون با ۳۸۶ اسید آمینه است، آلبومین به دلیل حلالیت کم در آب در بین زنجیره‌های نشاسته و ایجاد برهمکنش آن‌ها باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۵]. کاربرد تکنولوژی نانو در این پلیمرها با توجه به نسبت سطح به حجم بالای ترکیبات نانو و برهمکنش سطحی بین ماده زمینه و مواد پرکننده، هنگامی که درون یک ماده زمینه به طور همگن توزیع شوند، نیروهای اعمال شده به کامپوزیت به طور یکنواختی منتقل شده و در نتیجه باعث بهبود استحکام و خواص ممانعتی ماده زمینه

یکی از پیشرفت‌های اخیر در زمینه بسته‌بندی مواد غذایی، تولید بسته‌بندی‌های زیست تخریب پذیر و فعال می‌باشد. امروزه آلودگی ناشی از پلیمرهای سنتزی، توجه همگان را به استفاده از مواد زیست تخریب پذیر معطوف کرده است و در طی دو دهه اخیر مطالعه بر روی مواد زیست تخریب پذیر حاصل از پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها گسترش یافته است [۱]. بازدارندگی از انتقال و تبادل ترکیبات بودار و طعم‌دار و همچنین حفاظت محصول در مقابل صدمات مکانیکی از جمله مهمترین مزایای فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی می‌باشند [۲]. نانو تکنولوژی در بسیاری از صنایع از جمله بسته‌بندی و عمل‌آوری غذا شناخته شده است [۳]. استفاده از آن به صورت موادی در مقیاس نانو جهت بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد [۴]. به دلیل اندازه نانومتری ذراتی که در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند. خواص حرارتی و فیزیکوشیمیایی بهتری را نشان می‌دهند [۵]. گرایش به استفاده از پلیمرهای طبیعی و تجدیدپذیر در زمینه‌های مختلف رو به افزایش است که بتوانند جایگزین فیلم‌های بسته‌بندی سنتتیک شوند [۶]. نشاسته از جمله پلی ساکاریدی است که به فراوانی و با هزینه کم قابل تولید است. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری قابلیت فیلم‌سازی خوبی دارد ولی به دلیل دارا بودن برخی معایب نمی‌تواند به تنهایی فیلم مطلوبی تولید کند. خاصیت آبدوستی شدید نشاسته و مقاومت ضعیف فیلم در برابر رطوبت و همچنین خواص مکانیکی ضعیف آن در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، مهمترین معایب فیلم نشاسته می‌باشند که باعث محدود شدن استفاده از این بیوپلیمر در زمینه‌های مختلف می‌شود [۶]. فیلم‌های بر پایه نشاسته خصوصیات فیزیکی مناسبی از خود نشان می‌دهند به طوری که این فیلم بدون بو، بدون مزه، فاقد رنگ و نفوذپذیر به اکسیژن می‌باشند [۷]. یکی از اهداف تولید فیلم‌های خوراکی، کنترل انتقال رطوبت بین غذا و اتمسفر احاطه کننده آن است. بنابراین نفوذپذیری بخار آب بهتر است تا حد ممکن پایین باشد [۸]. خواص مکانیکی فیلم به شدت به محتوای آبی با توجه به طبیعت هیدروفیلک فیلم‌های نشاسته بستگی دارد [۹]. میزان پارامترهای رنگی به ضخامت فیلم‌ها مربوط است. هرچه ضخامت فیلم بیشتر باشد، پوشش‌های کدر ظاهر می‌شوند که ممکن است شفافیت یا کدر بودن فیلم نشاسته را توصیف کند [۱۰]. ایجاد تغییر در ساختار نشاسته یا به عبارتی تولید نشاسته اصلاح شده با کمک روش

## ۲-۱- تهیه فیلم

۴ گرم نشاسته در ۸۰ میلی‌متر آب مقطر حل گردید و این محلول در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه همراه با همزدن حرارت داده شد و در ادامه ۲۰ میلی‌متر آب مقطر اضافه گردید. جهت خروج حباب‌های هوا و تولید فیلم یکنواخت، ژل نشاسته ژلاتینه شده توسط پمپ خلا هواگیری شد. سپس نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با آلومین و نانوذره، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند تیمار شد. ۲ میلی‌متر گلیسرول به عنوان پلاستی‌سایزر به آن اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه ژل در ظروف پلی‌اتیلنی ریخته شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط قرار گرفت و سپس فیلم خشک شده به آرامی از سطح ظرف جدا گردید (شکل ۱).



**Fig 1** Images of different films; A (modified starch), B (modified starch/albumin), C (modified starch/albumin/magnesium oxide nanoparticles)

می‌شوند [۱۶]. همچنین هزینه‌ها را نیز کاهش می‌دهد [۱۷]. نانوتکنولوژی در صنایع از جمله بسته‌بندی و عمل‌آوری غذا شناخته شده است [۱۸]. به دلیل اندازه نانو متری ذراتی که در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند باعث افزایش استحکام و مقاومت حرارتی می‌شود [۱۹]. نانوذره‌ها اکسید فلزی دارای ویژگی بی‌نظیر شیمیایی، فیزیکی، نسبت سطح به حجم بالا هستند که منجر به کاربردهای بسیاری در ساخت پوشش‌های ضد خوردگی می‌شوند [۲۰]. اکسید منیزیم دارای پایداری خوب شیمیایی و گرمایی می‌باشد [۲۱]. نانو ذره اکسید منیزیم به دلیل فعالیت ضد باکتریال قوی و در عین حال پایداری دمای بالا و قیمت پایین جهت استفاده به عنوان یک عامل ضد میکروبی در صنایع غذایی مورد استفاده قرار گرفت [۲۲].

در این پژوهش ۱۹ نمونه فیلم خوراکی با استفاده از نشاسته اصلاح شده (۲-۰ گرم)، آلومین (۲-۰ گرم)، نانو ذره اکسید منیزیم (۵-۰ درصد)، وزنی/وزنی تهیه شد و به بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فیلم زیست تخریب پذیر که شامل: رنگ‌سنجی، شفافیت، خواص مکانیکی و گرماسنجی با استفاده از طرح آماری D-optimal در سطح ۹۵ درصد و نرم افزار آماری design expert، بوسیله آزمون‌های ذکر شده در فوق مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

برای تهیه فیلم، نشاسته اصلاح شده ساخت کشور هند (شرکت CDH)، آلومین از شرکت سیگما (آمریکا)، نانوذرات اکسید منیزیم (US-NANO)، آب مقطر و گلیسرول و سایر ترکیبات شیمیایی استفاده شده از شرکت اروم آیدان صنعت (ارومیه، ایران) خریداری شدند. دستگاه اسپکتروفتومتر UV2100 یونیکو- آمریکا) برای آزمون عبور نورو شفافیت فیلم‌ها استفاده گردید. نرم افزار Color Grab برای آزمون رنگ‌سنجی استفاده گردید. دستگاه بافت‌سنج (TA.XT Plus, Stable Micro Systems UK) برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها استفاده گردید. دستگاه DSC (مدل Netzsch 200 F3 ساخت آلمان) برای اندازه‌گیری خصوصیات حرارتی استفاده گردید. دستگاه SEM (مدل Tescan Vegan-3) برای آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید.

## ۲-۲-۲- روش های آزمون های مختلف

## ۲-۲-۲-۱- اندازه گیری خواص رنگی

خصوصیات رنگ فیلم براساس پارامتر Hunter Lab شامل (\*L روشنایی- تاریکی)، \*a (قرمز- سبز) و \*b (زرد-آبی) با دوربین دیجیتال سامسونگ با استفاده از نرم افزار Color Grab به روش پیرسا (۲۰۲۰) اندازه گیری شد [۲۳].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$$YI = \frac{145/146b}{L}$$

$$WI = -100[(-100L)^2 + a^2 + b^2]$$

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

## ۲-۲-۲-۲- عبور نور و شفافیت فیلم ها

ویژگی ممانعت کنندگی در برابر عبور نور مرئی در فیلم ها با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفتومتر مدل (UNICO2100) در طول موج های تعیین شده nm ۴۴۰ (شفافیت) و ۶۴۰ nm (عبور نور) انجام گرفت. بدین منظور قطعات ۴×۱ سانتی متر از فیلم ها بریده شد و ضخامت آن ها در ۵ نقطه در امتداد فیلم اندازه گیری شد. سپس قطعه های بریده شده فیلم در دیواره شفاف داخل سل کوارتزی قرار داده شد و میزان جذب و شفافیت هریک از نمونه ها قرائت گردید. میزان عبور نور از رابطه زیر محاسبه شد:

$$Opacity = A600/X$$

در این مطالعه A600 میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و X متوسط ضخامت فیلم بر حسب میلی متر است [۲۴].

## ۲-۲-۳- اندازه گیری خواص مکانیکی فیلم ها

آزمون تنش کرنش یکی از پرکاربردترین آزمون های تعیین رفتار مکانیکی فیلم ها می باشد. آزمون های کشش با استفاده از دستگاه بافت سنج مدل TA.XT Plus, Stable Micro Systems UK و طبق استاندارد (۱۹-۲۲) اندازه گیری شد. برای اندازه گیری ویژگی های مکانیکی فیلم های تهیه شده ۶ فیلم از فیلم های تهیه شده براساس جدول (۲) انتخاب شدند. فیلم ها در ابعاد ۱۵۰\*۲۵ میلی متر توسط برشگر مخصوص فیلم ها برش داده شد. فاصله بین دو فک دستگاه ۵ سانتی متر و سرعت حرکت فک ها ۰.۸۳ میلی متر بر ثانیه تنظیم شد. فاکتورهای بیشینه نیروی شکست (بر حسب نیوتن)، نسبت نیرو به زمان (Gragient) بر حسب نیوتن بر ثانیه و فاصله تا نقطه شکست (میلی متر) بوسیله دستگاه محاسبه شد و فاکتورهای کرنش تا نقطه شکست (STB) و استحکام کششی (TS) توسط روابط

زیر محاسبه شد.

$$\text{Strain To Break (Stb\%)} = \frac{\text{Distance to break}}{\text{Film length}}$$

$$\text{Tensile strength (TS)} = \frac{F}{W \times d}$$

در این رابطه مقاومت کششی بر حسب مگاپاسکال، نیرو بر حسب نیوتن، ضخامت (D) و عرض فیلم (W) بر حسب متر می باشند [۲۵].

## ۲-۲-۴- اندازه گیری خواص حرارتی

برای اندازه گیری خواص حرارتی فیلم ها از دستگاه DSC مدل Netzsch 200 F3 ساخت آلمان استفاده شد. دقت دستگاه ۰.۱ درجه سانتی گراد است و گرمای منتقل شده را با دقت W/mg ۰/۱ اندازه گیری کرد. کالیبراسیون دستگاه توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و ازت به عنوان اتمسفر مورد استفاده قرار گرفت. نمونه هایی با وزن ۰/۳ گرم با سرعت با سرعت ۱۰ °C/min در گستره دمایی ۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شدند. از روی الگوی گرمایی بدست آمده، دمای ذوب (T<sub>m</sub>), دمای انتقال شیشه ای (T<sub>g</sub>) تعیین شد [۲۶].

## ۲-۲-۵- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

(SEM)<sup>1</sup>

بررسی ریز ساختار فیلم های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Vegan-3 انجام پذیرفت. به منظور بررسی تاثیر نانو ذرات اکسید منیزیم بر روی ریزساختارهای فیلم تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم ها تهیه گردید. ابتدا فیلم ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه ها در یک دستگاه پوشش دهنده/پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند (برای رسانایی کامل نمونه ها). تصویربرداری از نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری 20 کیلووات و در بزرگ نمایی ۶ μm انجام پذیرفت.

## ۲-۳- طرح آماری

در این مطالعه با بررسی متغیرهای نشاسته اصلاح شده (۰ تا ۲) و آلومین (۰ تا ۲) و نانوذره اکسید منیزیم (۰ تا ۵٪) تعداد ۱۹ نمونه فیلم، از طرح آماری D-optimal در سطح ۹۵ درصد و با استفاده از نرم افزار آماری design expert انجام گرفت.

1. Scanning electron microscopy

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- طراحی آزمایش

بر اساس مدل آماری ارائه شده در این تحقیق فهرست آزمایش های انجام شده بر اساس مدل مرکب بهینه به صورت مقادیر واقعی در جدول ۲ ارائه شده است. این مقادیر با استفاده از نرم افزار Design Expert-7 بدست آمده اند. در این جدول طرح آماری ارائه شده با سه فاکتور متغیر (غلظت نشاسته اصلاح شده، آلبومین و درصد نانوذره اکسید منیزیم) گزارش شده است. پاسخ های بدست آمده شامل ۱- خواص رنگی ۲- شفافیت ۳- خواص مکانیکی ۴- خاصیت حرارتی می باشد. برای آنالیز پاسخ های بدست آمده بر اساس طراحی صورت گرفته پاسخ های بدست آمده به عنوان تابعی از سه فاکتور متغیر (غلظت نشاسته اصلاح شده، آلبومین و درصد نانوذره اکسید منیزیم) مورد آنالیز قرار گرفت و از روش رویه سطح پاسخ منحنی های سه بعدی رسم گردیده و ارتباط بین متغیرهای مستقل و ویژگی های فیلم ها مورد بررسی قرار گرفت.

Table 2 List of experiments based on D-Optimal design

	F1	F2	F3
Run	A: Modified Starch (g)	B: Albumin (g)	C: MgO (%)
1	1	1	0
2	0	2	2.5
3	1	1	5
4	0	2	0
5	0	2	5
6	2	0	5
7	1.5	0.5	1.25
8	0	2	0
9	2	0	5
10	2	0	0
11	0.5	1.5	3.75
12	2	0	0
13	1	1	2.5
14	0	2	5
15	1	1	5
16	2	0	2.5
17	1.5	0.5	3.75
18	0.5	1.5	1.25
19	2	0	1.25

## ۳-۲- رنگ سنجی فیلم ها

نتایج مرتبط با بررسی شاخص های رنگ سطحی فیلم های مختلف از جمله شاخص های رنگ هانت (L\*, a\*, b\*)، اختلاف رنگ فیلم ها ( $\Delta E$ )، شاخص سفیدی (WI)، شاخص زردی (YI) و همچنین کروما ( $C^*$ ) در جدول ۳ و همچنین شدت تأثیر متغیرهای مستقل (نشاسته، آلبومین و نانوذرات MgO در شکل ۲ گزارش شده است. مشاهده می شود که افزودن نانوذرات اکسید منیزیم موجب تغییر در پارامترها و شاخص های رنگی فیلم نانوکامپوزیت شده است؛ با توجه به جدول، میزان روشنایی و سفیدی فیلم های حاوی نانوذرات ( $L^*$ ) کاهش یافته و میزان سبزی و زردی ( $a^*$  و  $b^*$ ) آن افزایش یافته است؛ البته لازم به ذکر است که میزان کاهش و افزایش پارامترها با افزایش غلظت نانوذره اکسید منیزیم دارای روند مشخصی نبود.

برای توصیف بهتر تغییرات رنگی در اثر افزودن نانوذرات اکسید منیزیم از شاخص های دیگر استفاده گردید. مهم ترین این شاخص ها، اختلاف رنگ کلی ( $\Delta E$ ) است.  $\Delta E$  میزان تفاوت رنگی بین نمونه و صفحه استاندارد را نشان می دهد و معیاری برای ارزیابی شفافیت فیلم ها می باشد. هرچه  $\Delta E$  محاسبه شده برای یک نمونه کمتر باشد، نشان دهنده شفافیت زیاد آن فیلم است. در این حالت پارامترهای رنگی ثبت شده فیلم به پارامترهای رنگی صفحه استاندارد نزدیک تر هستند. با توجه به جدول ۴، افزودن اکسید منیزیم به فرمولاسیون تولید فیلم، موجب تغییر  $\Delta E$  فیلم های نانوکامپوزیتی در مقایسه با فیلم شاهد حاوی نشاسته اصلاح شده گردید. افزایش غلظت اکسید منیزیم از صفر به ۵ درصد، سبب افزایش  $\Delta E$  از ۱/۰۴ در فیلم نشاسته به ۳۸/۱۲ در فیلم S-A-Mgo 5% شده است؛ که نمایانگر تأثیر شدید اکسید منیزیم بر کاهش شفافیت فیلم ها بود.

از جمله فاکتورهای توصیفی دیگر، می توان به شاخص سفیدی، زردی و کروما اشاره نمود. شاخص زردی نیز دارای روند تغییر مشابه  $\Delta E$  در اثر افزودن نانوذرات اکسید منیزیم به ماتریس فیلم نشاسته و آلبومین بود. بطوری که با افزایش غلظت اکسید منیزیم از صفر به ۵ درصد، سبب افزایش شاخص زردی از ۴/۴۵ در فیلم نشاسته به ۶۹/۸۷ در فیلم S-A-Mgo 5% شده است. شاخص سفیدی فیلم ها نیز با افزودن اکسید منیزیم نسبت به نمونه شاهد تفاوت چشمگیری وجود نداشت؛ به بیان دیگر

کلی براساس نتایج حاصله، افزایش *a*، *b* و شاخص *YI*، بیانگر افزایش رنگ زرد در نانوکامپوزیت های حاوی غلظت های بالای نانوذرات اکسید منیزیم است؛ افزایش  $\Delta E$  در فیلم های نانوکامپوزیت با افزایش غلظت اکسید منیزیم بیانگر کاهش شفافیت فیلم ها است که با نتایج بدست آمده از آزمون عبور نور و شفافیت مطابقت دارد.

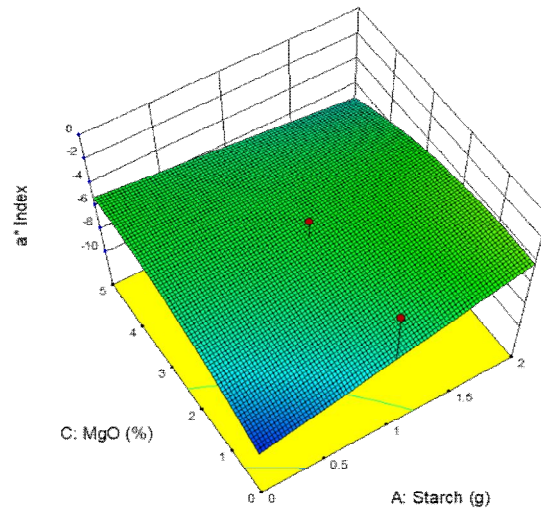
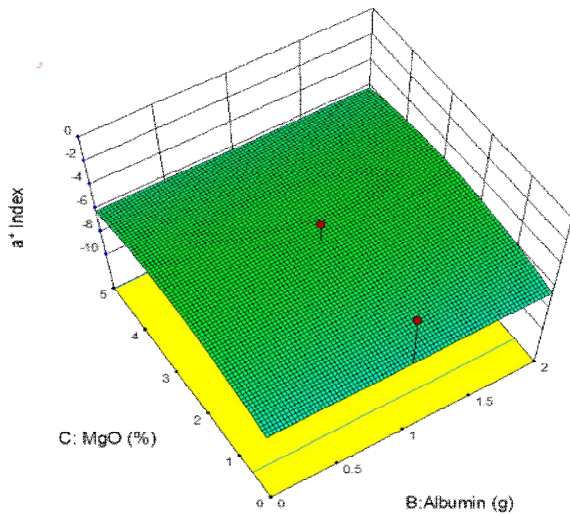
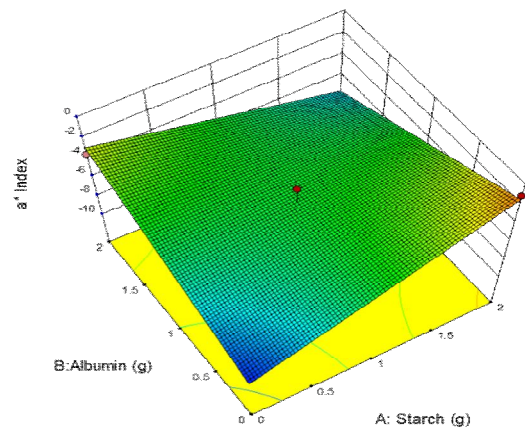
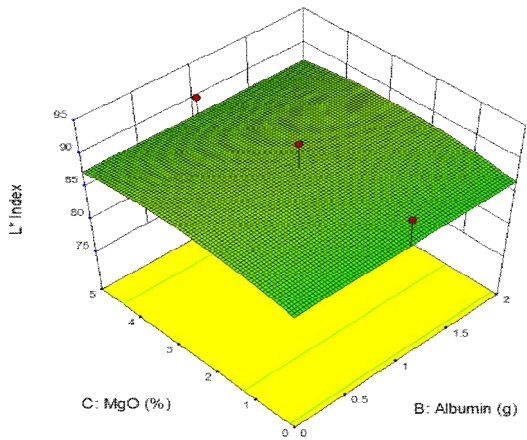
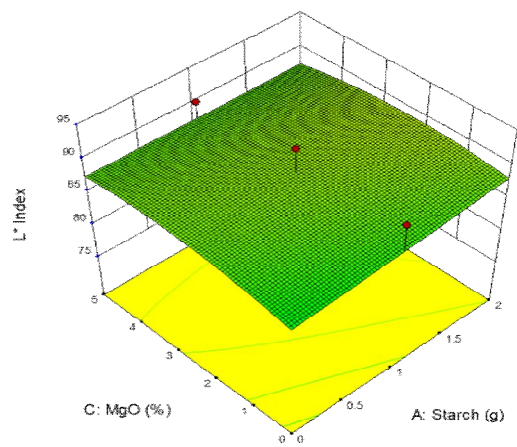
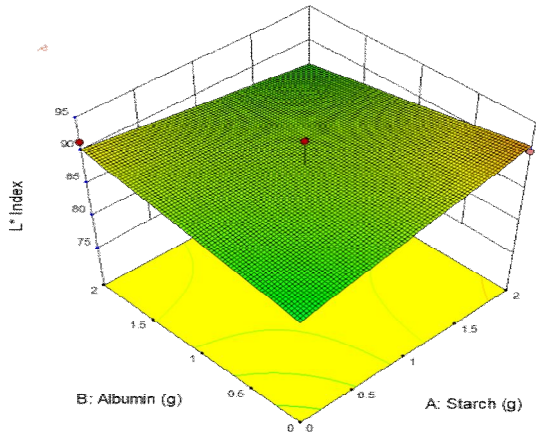
میزان کاهش و افزایش آن با افزایش غلظت نانوذرات اکسید منیزیم روند مشخصی نداشت. کروما بیانگر میزان تفاوت از رنگ خاکستری می باشد و بصورت معیار خلوص بیان می گردد. افزایش غلظت نانوذرات اکسید منیزیم از صفر به ۵ درصد، سبب افزایش میزان کروما از ۳/۱۳ در فیلم شاهد به ۳۹/۲۹ در فیلم ۵% S-A-Mgo شده است؛ علت افزایش کروما را می توان افزایش ناخالصی ها در فیلم های تولیدی بیان کرد. بطور

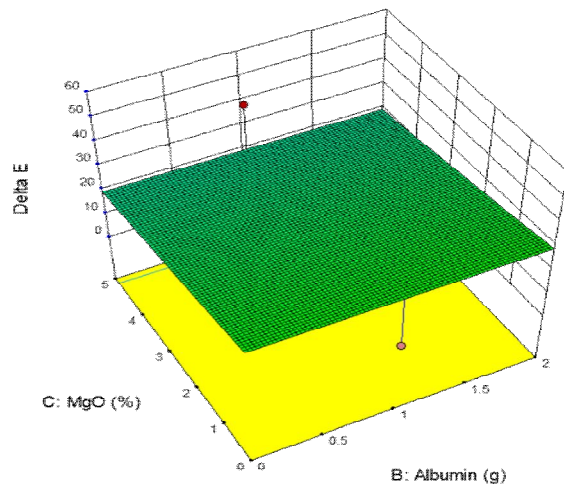
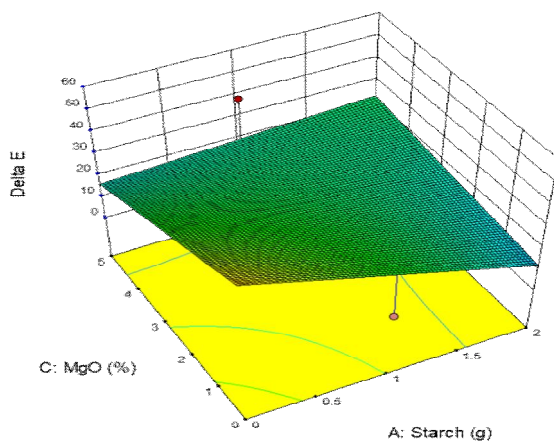
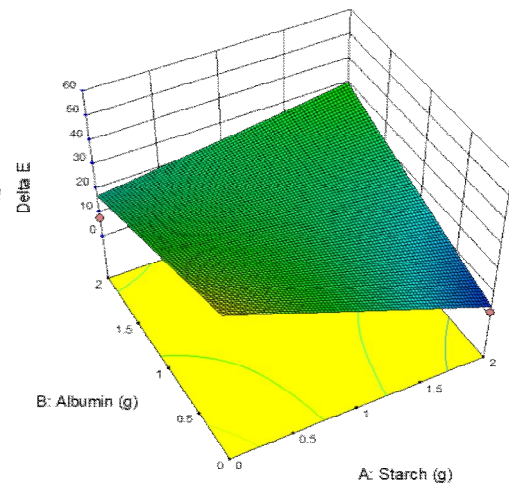
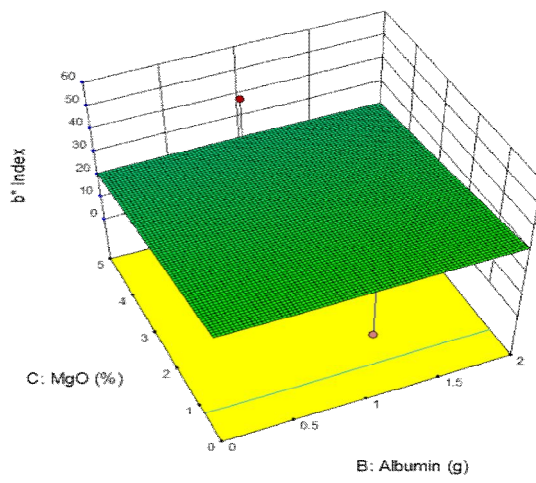
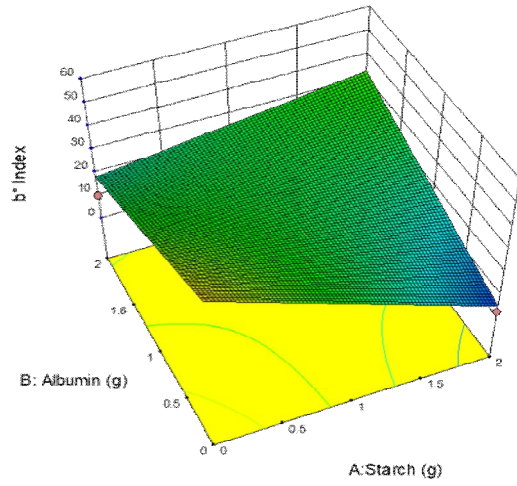
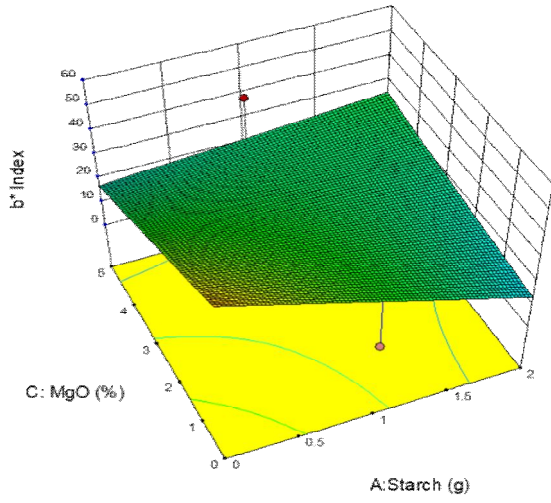
**Table 3.** Color characteristics of modified starch/albumin-based nanocomposite films containing different amounts of magnesium oxide nanoparticles

Run	L*	a*	b*	Color difference( $E\Delta$ )	White indicator (WI)	Jaundice index (YI)	(C*)
S-A	90.7	-2.5	11.6	8.90	84.92	18.27	11.86
A-Mgo 2.5%	91.4	-3.6	10.2	7.86	86.18	15.94	10.81
S-A-Mgo 5%	78.1	-9.2	38.2	38.12	55.01	69.87	39.29
A	81.9	-6.3	60	57.96	37.01	104.65	60.32
A-Mgo 5%	90.2	-2.4	5.6	2.98	88.46	8.86	6.09
S-Mgo 5%	92.2	-3.5	12.6	10.28	84.77	19.52	13.07
S-A-Mgo 1.25%	94	-7.2	23.6	21.97	74.60	35.86	24.67
A	94	-6.8	11.6	11.10	85.27	17.62	13.44
S-Mgo 5%	91.2	-2.8	5.1	2.98	89.45	7.98	5.81
S	89.9	-1.4	2.8	1.04	89.42	4.44	3.13
S-A-Mgo 3.75%	90.8	-2.8	15.3	12.61	81.92	24.07	15.55
S	90.6	-1.9	2.2	1.04	90.16	3.46	2.90
S-A-Mgo 2.5%	91.9	-3.9	11.3	9.08	85.56	17.56	11.95
A-Mgo 5%	91.9	-0.5	0.4	3.25	91.87	0.62	0.64
S-A-Mgo 5%	89.9	-6.8	12.6	11.18	82.47	20.02	14.31
S-Mgo 2.5%	90.7	-1.2	1.9	1.22	90.43	2.99	2.24
S-A-Mgo 3.75%	89.3	-4.6	28.3	25.70	69.39	45.27	28.67
S-A-Mgo 1.25%	80.9	-6	60	58.08	36.74	105.95	60.29
S-Mgo 1.25%	86.9	-0.7	0.9	3.61	86.85	1.47	1.14

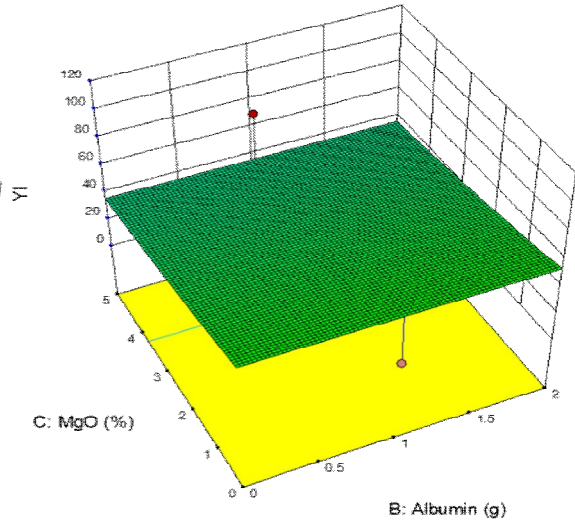
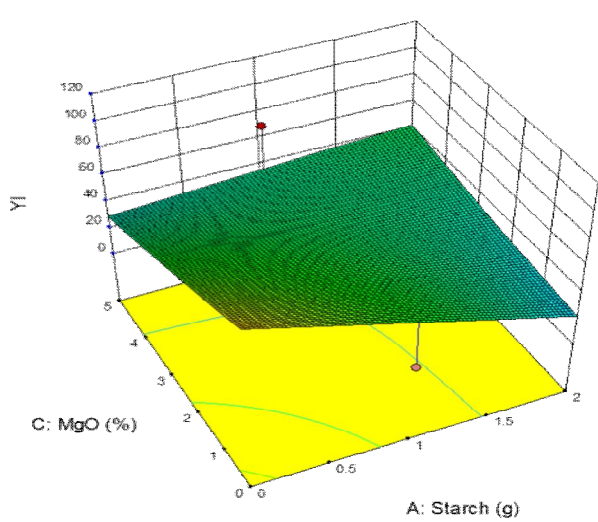
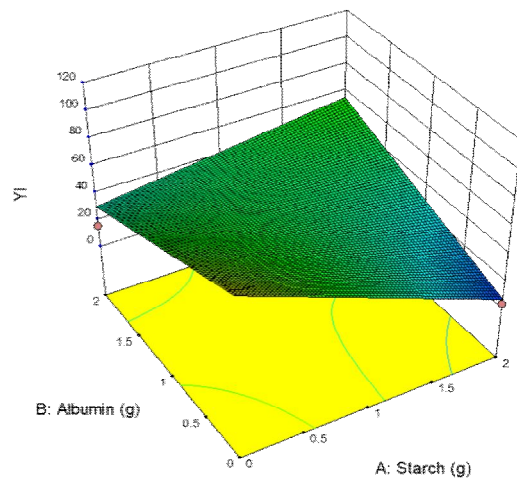
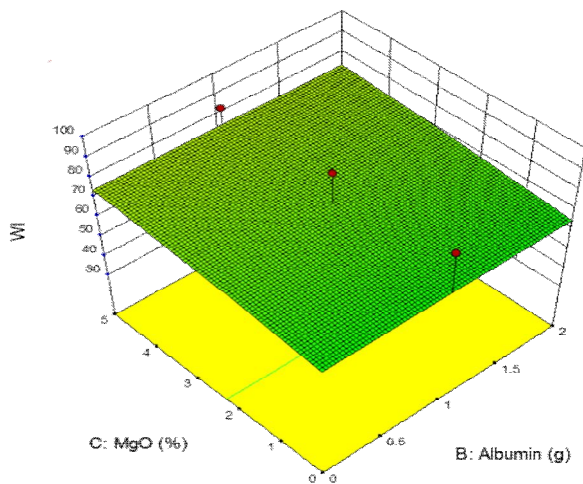
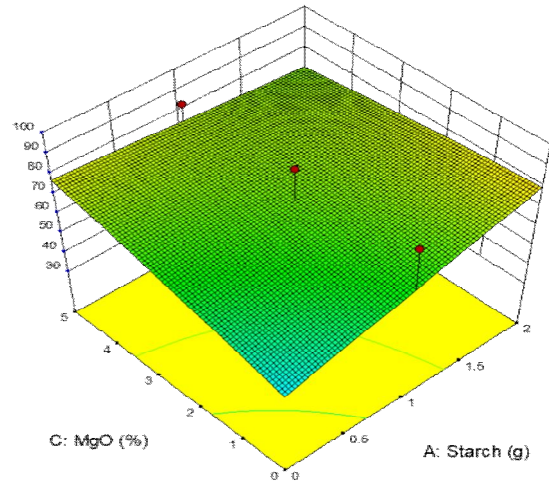
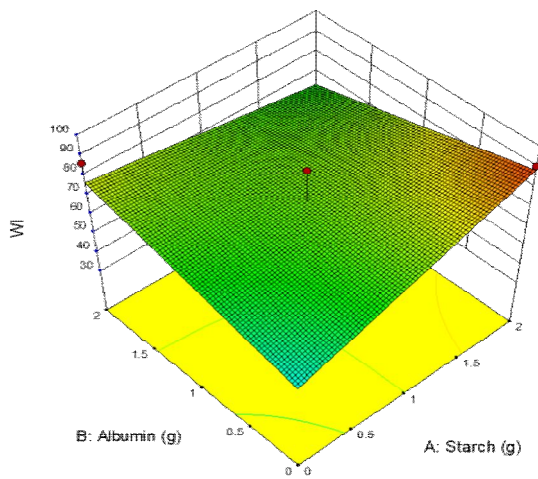
افزایش شاخص  $L^*$ ، کاهش قرمزی، زردی را در فیلم های کیتوزانی حاوی نانوذرات سلولز را گزارش کرده اند [۲۸] که با نتایج این مطالعه همخوانی نداشت؛ اما از طرفی نتایج مطالعه حاضر با یافته های حاصل از رنگ سنجی فیلم های مرکب از کیتوزان-نانوذرات سلولز که توسط Pereda و همکاران (۲۰۱۴) گزارش شده [۲۹]، همخوانی دارد؛ این محققان کاهش شاخص سفیدی و  $L^*$  با توجه به فیلم شاهد را نشان دهنده کاهش شفافیت یا افزایش رنگ فیلم ها بیان کردند.

براساس مطالعات متعدد صورت گرفته در ارتباط با تأثیر نانوذرات مختلف بر شاخص های رنگی فیلم های نانوکامپوزیت نتایج مختلفی وجود دارد که این امر می تواند به دلیلی خاصیت و ویژگی های متفاوت نانوذرات باشد. Zolfi و همکاران (۲۰۱۴) نیز افزایش پارامتر  $L^*$  و شاخص سفیدی و کاهش قرمزی، زردی و اختلاف رنگ کلی را در فیلم های مرکب کفیران-پروتئین آب پنیر حاوی ۱/۵ درصد نانوذره دی اکسید تیتانیوم را گزارش کرده اند [۲۷] که با نتایج این مطالعه مطابقت ندارد. همچنین در این راستا، Dehnad و همکاران (۲۰۱۴)









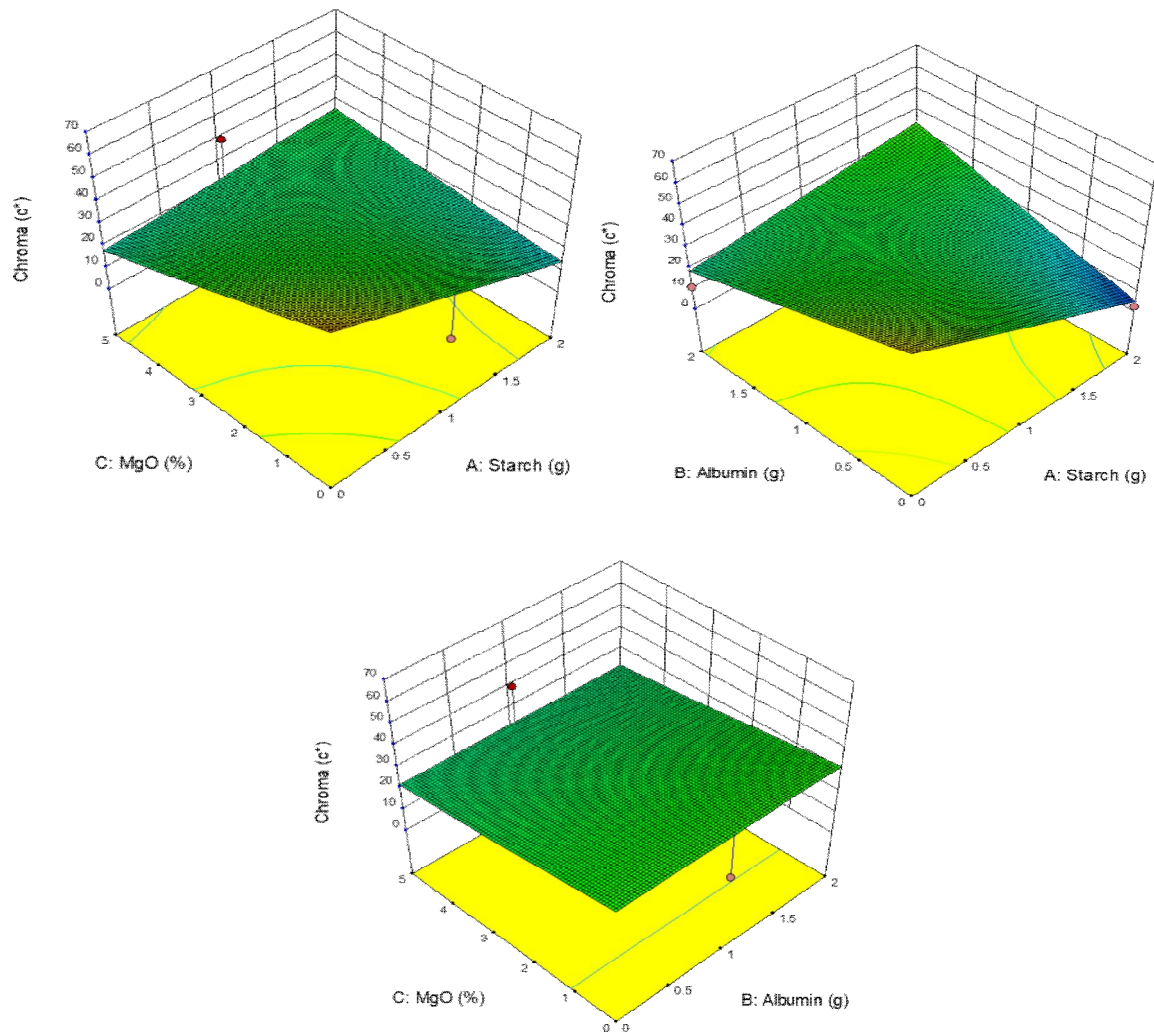


Fig 2 Interaction effects of starch (A), albumin (B) and MgO (C) concentration on color properties of films

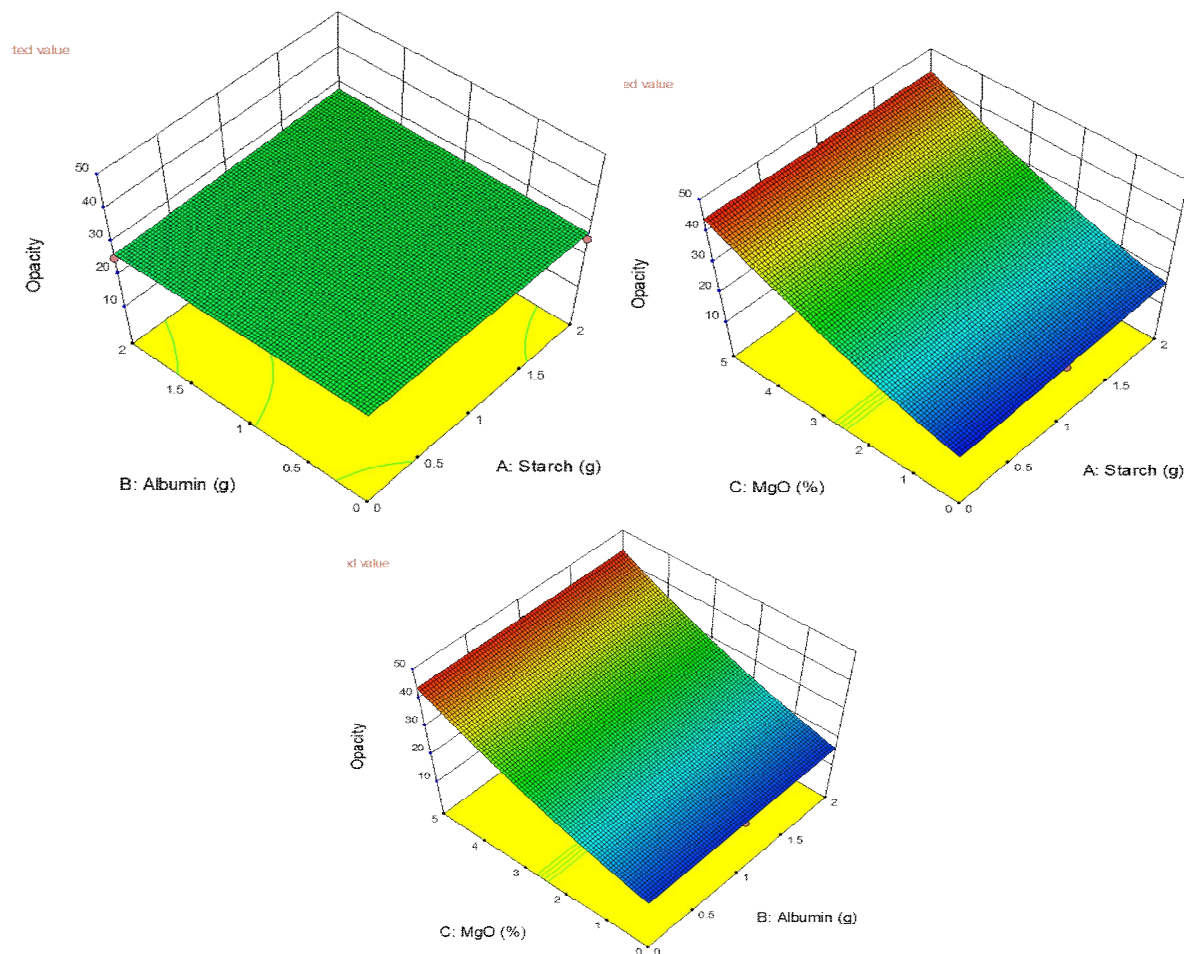
می باشد. شفافیت یک شاخص مؤثر و کارآمد در تعیین اطلاعات مربوط به اندازه ذرات پراکنده شده در ماتریکس پلیمر است، بطوری که ذرات و گرانول های بزرگ تر از طول موج مرئی، مسیر عبور نور را مسدود نموده و باعث افزایش کدورت فیلم می شوند [۳۰]. تابش نور یکی از مهم ترین عوامل فساد مواد غذایی می باشد. برخی از محصولات به حدی نسبت به نور حساسند که رنگ، بو و طعم آنها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تأثیرات نور، دچار تغییرات شدیدی می شود. چالش عمده برای چنین محصولاتی، محافظت از محتویات بسته در برابر ورود نور از منابع مختلف می باشد. براساس نتایج حاصل مطالعه حاضر، آمیختن نانوذرات اکسید منیزیم با ماتریس پلیمری، سبب برور اثر حفاظتی قوی نانوکامپوزیت حاصل در برابر پرتوهای مضر UV گردید. عدم عبور پرتوهای UV از فیلم های نانوکامپوزیتی، به دلیل جذب شدید یا تفرق این پرتوها توسط نانوذرات اکسید منیزیم است. کاهش شدت عبور

### ۳-۳- میزان عبور نور و شفافیت فیلم ها

شفافیت از ویژگی های مهم فیلم های زیست تخریب پذیر می باشد زیرا بطور مستقیم بر ظاهر محصول پوشش دهی شده تأثیر می گذارد. نتایج مربوط به شدت تأثیر متغیرهای مستقل بر میزان عبور نور و شفافیت فیلم های تولیدی بر پایه نشاسته اصلاح شده و آلومین حاوی نانوذرات اکسید منیزیم در شکل ۳ آورده شده است. افزودن نانو اکسید منیزیم باعث افزایش معنی دار ( $p < 0.05$ ) کدورت در نانوکامپوزیت ها شد؛ بطوری که میزان کدورت از ۱۴/۶۷ در فیلم حاوی نشاسته اصلاح شده به ۴۴/۶۴ در نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد نانوذرات اکسید منیزیم رسید. اثرات متقابل غلظت های مختلف نشاسته، آلومین و نانوذرات MgO بر میزان شفافیت فیلم های نانوکامپوزیتی در شکل ۳ ارائه شده است. کدورت فیلم ها جهت بیان میزان شفافیت فیلم ها ارزیابی می شود، هرچه میزان کدورت فیلم ها بیشتر باشد، نشان از کاهش شفافیت فیلم های تولید شده

بستر پلیمری نسبت دادند [۳۴] که مشاهدات حاصل با نتایج بدست آمده توسط Pereda و همکاران (۲۰۱۱) پیرامون افزودن نانوسلولز به فیلم سدیم کازئینات همخوانی داشت [۳۵]. براساس نتایج این تحقیق می‌توان بیان کرد که افزودن نانوذرات اکسید منیزیم به فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته اصلاح شده و آلبومین باعث کم شدن میزان شفافیت و افزایش میزان ماتی فیلم‌ها می‌شود.

نور به احتمال زیاد به دلیل عدم حلالیت نانوذرات معدنی در ماتریس آلی فیلم و مقادیر بالای ضریب شکست نور نانوذرات بوده است [۳۱]. Kanmani and Rhim (۲۰۱۴) و Swaroop and Shukla (۲۰۱۹)، به ترتیب، اثرات مشابهی در اثر افزودن نانوذرات اکسید روی و اکسید منیزیم به فیلم‌های نانوکامپوزیتی گزارش کردند [۳۲، ۳۳] که با مطالعه حاضر همخوانی دارد. Abdollahi و همکاران (۲۰۱۳) علت افزایش کدورت در اثر افزودن نانوذرات را به تجمع نانوذرات درون



**Fig 3** Interaction effects of modified starch (A), albumin (B) and MgO (C) nanoparticles on film transparency

و ۶ ارائه شده است؛ با افزودن نانوذرات اکسید منیزیم، مقادیر TS و EB بطور معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است ( $p < 0.05$ ).

بررسی خواص مختلف مکانیکی فیلم‌ها از جنبه نیاز پلیمرهای خوراکی به داشتن استحکام و کشسانی مطلوب و همچنین عاری بودن از نقص‌هایی نظیر حفره و شکستگی‌های ریز مهم است [۳۵]. بسته‌بندی مواد غذایی به طور کلی نیاز به تنش زیاد با تغییر شکل براساس کاربرد مورد نظر دارد. TS حداکثر تنش

### ۳-۴- خواص مکانیکی فیلم‌ها

منحنی‌های تنش-کرنش فیلم‌های تولید شده در شکل ۴ نشان داده شده است؛ همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات اکسید منیزیم مقاومت مکانیکی فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته و در نتیجه، منحنی تنش-کرنش به تنش-های بالاتر منتقل می‌شود. اثرات متقابل غلظت‌های مختلف نشاسته، آلبومین و نانوذرات MgO بر استحکام کششی (TS) و کرنش تا نقطه شکست (EB) فیلم‌ها، به ترتیب، در شکل ۵

شده است [۳۹، ۴۰]. همچنین، Swaroop and Shukla (۲۰۱۹) گزارش کردند که ترکیب نانوذرات MgO بطور قابل توجهی سختی فیلم‌های نانوکامپوزیتی را افزایش می‌دهد بطوری که افزایش EB تا ۱۴۸ درصد برای فیلم‌های غنی شده با ۲ درصد نانوذرات MgO در فیلم‌های نانوکامپوزیتی مشاهده کردند. در مطالعه‌ای دیگر، توسط Jayaramudu و همکاران (۲۰۱۴) برهمکنش بین ترکیبات داخلی مشابه و بهبود ۱۸۱ درصد در EB برای فیلم‌های نانوکامپوزیتی غنی شده توسط ۲ درصد نانوذرات ZnO در مقایسه با فیلم‌های شاهد گزارش شده است. Swaroop and Shukla (۲۰۱۹) گزارش کردند افزایش بیشتر نانوذرات MgO 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 [۴۱]. در درصد‌های بالا، نانوذرات در حجم بیشتری از ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند و تمرکز تنش را به فضای بیشتری انتقال می‌دهند و در نتیجه نواحی بیشتری در فرآیند تغییر شکل شرکت می‌کنند [۴۲]. ذرات به خوبی توزیع شده با اتصال مناسب بین پرکننده و ماتریس امکان انتقال مؤثر تنش از طریق مکانیسم برشی از ماتریس به ذرات را فراهم می‌کنند. این امر می‌تواند بازدهی خواص مکانیکی را بطور مؤثر افزایش دهد و استحکام فیلم‌های نانوکامپوزیتی را بالا ببرد [۴۱، ۴۳]. بطور کلی آنالیز مکانیکی حاکی از آن است که فیلم‌های نانویوکامپوزیتی حاوی نانوذرات نسبت به فیلم نشاسته خالص خواص مکانیکی بهتری را در کاربردهای بسته‌بندی از خود نشان می‌دهند [۴۴].

کششی است که توسط نمونه در طول تست تنش متحمل می‌شود. افزودن نانوذرات اکسید منیزیم به فیلم نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته و آلبومین تغییرات معنی‌داری را در شاخص‌های مکانیکی آن به دنبال داشت بطوری که استحکام کششی فیلم‌ها (TS) با افزودن ۵ درصد نانوذرات اکسید منیزیم بطور معنی‌داری افزایش یافت و از ۲۶/۹ MPa در فیلم شاهد به بالاترین میزان خود یعنی ۴۷/۳۹ MPa در تیمار S-A-MgO 5% رسید.

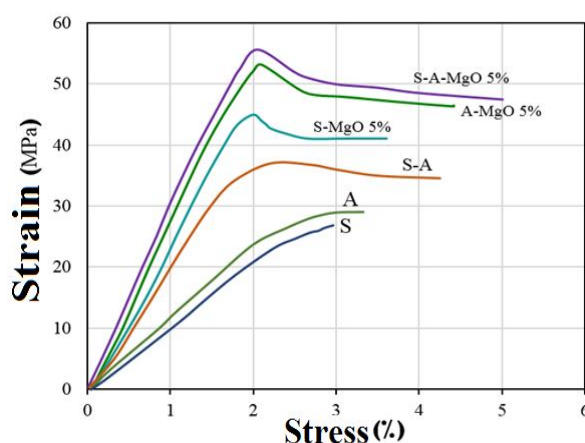
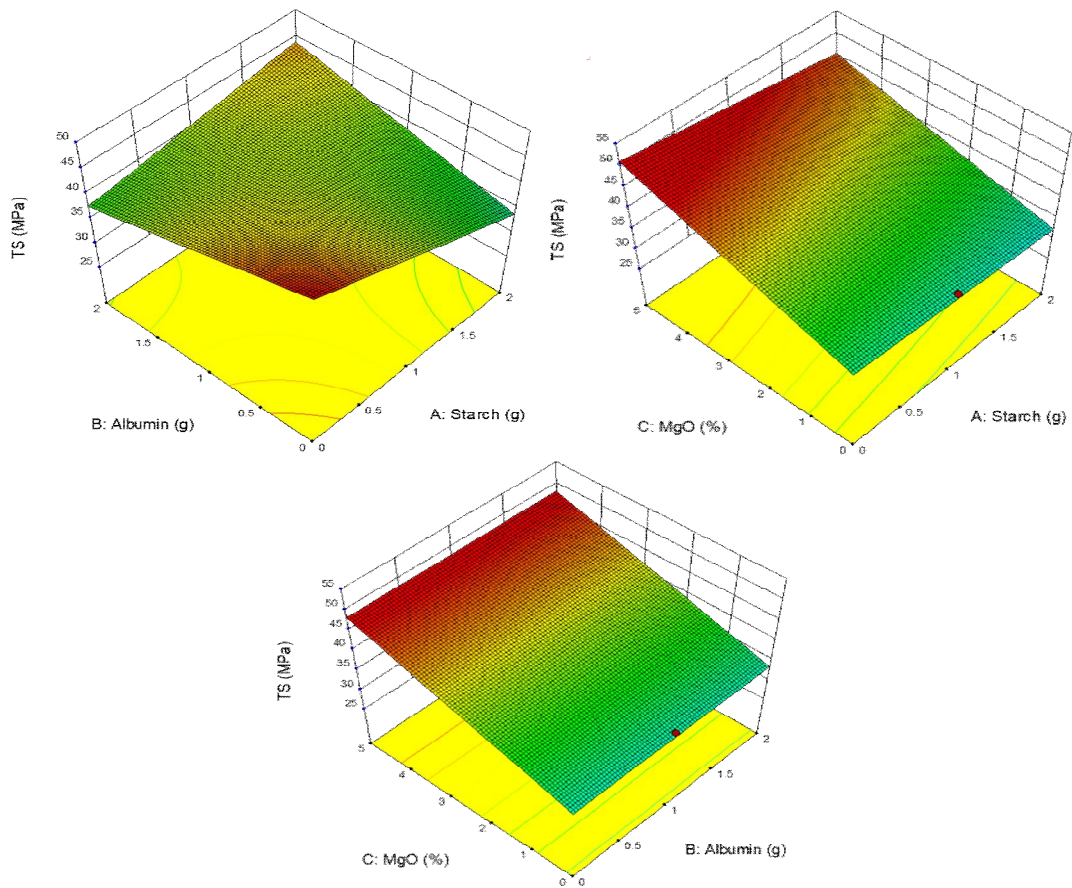
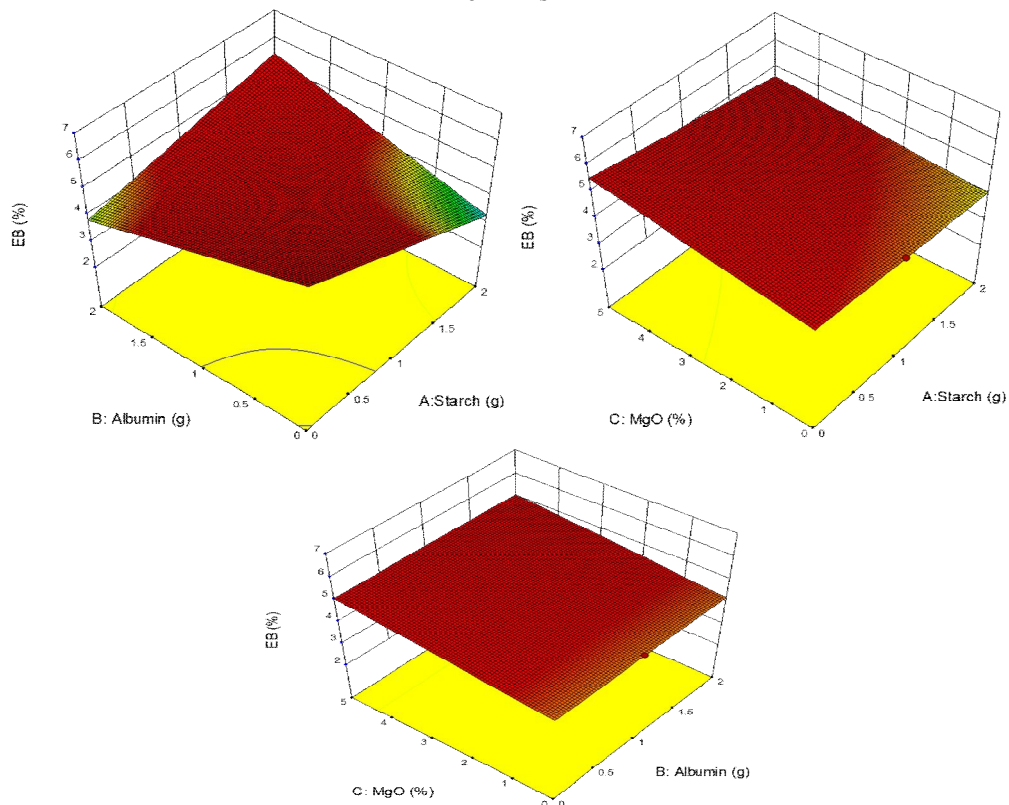


Fig 4 Strain-stress curves of modified starch/albumin/MgO films

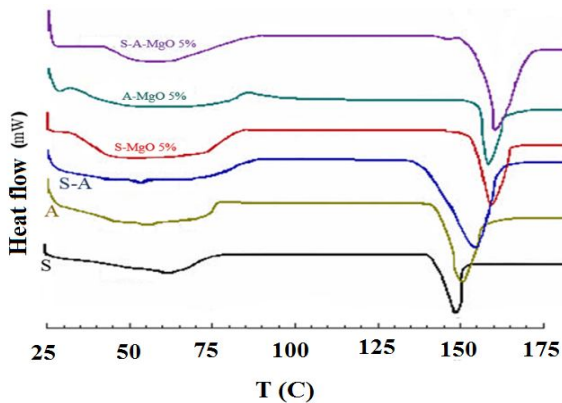
فیلم‌های نانوکامپوزیت غنی شده با نانوذرات MgO مانع حرکت زنجیره‌های پلیمری می‌شود که به نوبه خود باعث افزایش استحکام می‌گردد و بهبود استحکام کششی فیلم‌ها (TS) به انتقال تنش مؤثر بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری نسبت داده می‌شود [۳۶، ۳۷]. این امر همچنین پراکندگی خوب نانوپرکننده‌ها و سازگاری خوب بین نانوذرات MgO و ماتریس پلیمری را نشان می‌دهد. افزایش مقاومت کششی را می‌توان به مقاومت اعمال شده توسط نانوذرات، جهت‌گیری، نسبت ابعادی بالا و گستردگی سطح نانورس و همچنین پراکنش یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری نسبت داد [۳۸]. به همین ترتیب، برای فیلم‌های نانوکامپوزیتی غنی شده توسط ZnO حدود ۲۳ درصد بهبود در TS و ۱۱ درصد بهبود در EB، در مقایسه با فیلم‌های شاهد، به ترتیب، توسط Marra و همکاران (۲۰۱۶) و Pantani و همکاران (۲۰۱۳) گزارش



**Fig 5** Interaction effects of starch (A), albumin (B) and MgO (C) nanoparticles concentration on tensile strength of films



**Fig 6** Interaction effects of starch (A), albumin (B) and MgO (C) on elongation at break point of films



**Fig 7** DSC curves for different composite films: (S) modified starch film; (A) Album film; (S-A) Starch film with albumin; (S-MgO 5%) modified starch+5% magnesium oxide; (A-MgO 5%) albumin+5% magnesium oxide; And (S-A-MgO 5%) modified starch+albumin+5% magnesium oxide.

در دمای ذوب، فیلم پلیمری بصورت کاملاً مایع و روان در می آید. در مطالعه حاضر خواص حرارتی فیلم‌های تولیدی از لحاظ پارامترهایی چون دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) و دمای ذوب ( $T_m$ ) مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

**Table 4** Glass transition temperature and melting temperature of modified starch-based nanocomposite films/albumin containing magnesium oxide nanoparticles

Film	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
S	59.7	122.3	27.01	148.2	20.5
A	60	121	24.35	149.3	24.4
S-A	61.4	119.2	26.4	151.5	31.5
S-MgO 5%	62.6	116	32.3	152.3	35
A-MgO 5%	62.4	115.6	34.1	153	35.3
S-A-MgO 5%	62.9	113.3	34.3	154.8	36.1

Tg: glass transition temperature; Tc: crystallization temperature;  $\Delta H_c$ : enthalpy of crystallization; Tm: melting temperature;  $\Delta H_m$ : enthalpy of melting

نواحی آمورف بستگی دارد و لزوماً این دو دما با هم افزایش یا کاهش نمی‌یابند. طبق نتایج مشاهده شد که با افزودن ۵ درصد محتوای نانوذرات MgO،  $T_m$  و  $T_g$  در فیلم‌های نانوکامپوزیت افزایش یافت. این امر را می‌توان به برقراری برهم‌کنش‌های قوی بین گروه‌های هیدروکسیل ماتریکس و نانوپرکننده نسبت داد که در نتیجه آن، تحرک و انعطاف‌پذیری زنجیره‌های نشاسته و آلبومین در مناطق کریستالی و آمورف کاهش یافته و به ترتیب  $T_m$  و  $T_g$  افزایش می‌یابد [۴۷]. همچنین، حضور نانوذرات MgO سبب کاهش دمای کریستالیزاسیون ( $T_c$ ) فیلم‌های نانوکامپوزیتی گردید. این تغییرات می‌تواند ناشی از میزان کریستالیزاسیون بالای نانوذرات و انتقال این ویژگی به فیلم‌های نانوکامپوزیت باشد. از تغییرات بوجود آمده در آنالیز حرارتی فیلم‌های تولیدی می‌توان بیان کرد که وجود نانوذرات MgO تأثیر مثبتی بر افزایش پایداری حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی

### ۳-۵- اندازه‌گیری خصوصیات حرارتی (DSC)

در شکل ۷ منحنی بدست آمده از آنالیز حرارتی فیلم نانویوکامپوزیتی برپایه نشاسته اصلاح شده/آلبومین حاوی ۵ درصد نانوذرات اکسید منیزیم نشان داده شده و همچنین خصوصیات کالریمتری تعیین شده در جدول ۴ خلاصه شده است.

بررسی خصوصیات حرارتی فیلم‌ها نظیر دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) و دمای ذوب ( $T_m$ ) فیلم حائز اهمیت است، زیرا فیلم‌ها در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای بصورت نرم و لاستیکی می‌باشند و در دماهای بالاتر از  $T_g$  به دلیل افزایش فضا بین پلیمرها، تحرک‌پذیری پلیمرها بیشتر شده و در نتیجه نفوذپذیری فیلم افزایش می‌یابد، بنابراین هر چقدر  $T_g$  یک فیلم بالاتر باشد فیلم بسته‌بندی در محدوده دمایی گسترده‌تری به عنوان محافظت کننده می‌تواند عمل کند.

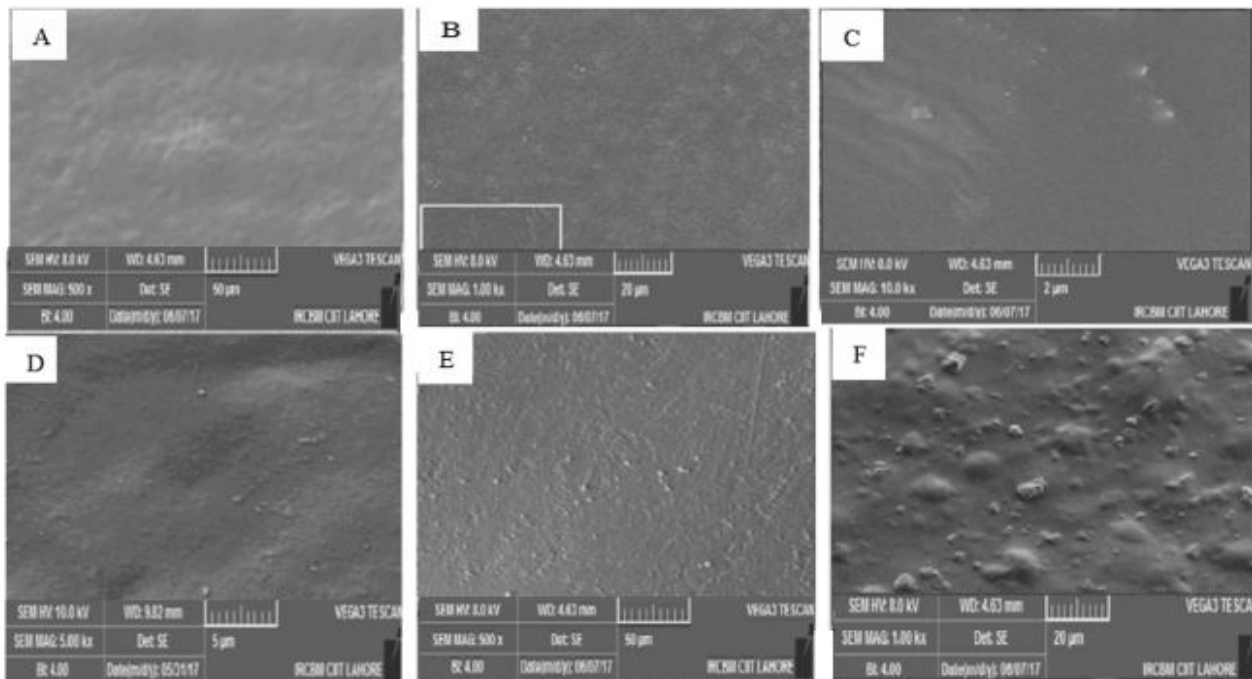
نتایج نشان می‌دهد که  $T_g$  با افزودن نانوذرات اکسید منیزیم افزایش می‌یابد که تأیید کننده نقش تقویت کنندگی نانوذرات MgO در ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیتی در محدوده دمایی گسترده‌ای است. البته باید در نظر داشت که هر نوع افزایش بالاتر نانوذرات MgO منجر به افزایش مقدار  $T_g$  نمی‌شود که می‌تواند ناشی از تجمع نانوذرات MgO در غلظت بالاتر باشد. کاهش مقدار  $T_c$  با افزایش آنتالپی کریستالیزاسیون در مقایسه با فیلم‌های نشاسته و آلبومین همراه است؛ نشان می‌دهد که نانوذرات MgO مانند نقاط هسته‌ای عمل می‌کنند و سازگاری خوبی با ماتریس پلیمری دارند [۴۵]. مشاهده می‌شود که وجود نانوذرات MgO در ترکیب نشاسته و آلبومین  $T_c$  کاهش می‌یابد و  $\Delta H_c$  افزایش می‌یابد که حد بالایی از کارایی نانوذرات را نشان می‌دهد [۴۶]. دمای نقطه ذوب ( $T_m$ ) ویژگی‌های نواحی کریستالی و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) به ویژگی‌های

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده و تصاویر ریزساختار نمونه‌های نانوبیوکامپوزیتی تحت آنالیز در شکل ۸ نشان داده شده است. این تصاویر مربوط به سطح فیلم‌های نانوکامپوزیتی نشاسته اصلاح شده (A)، آلبومین (B)، ترکیب نشاسته با آلبومین (C) و فیلم‌های حاوی ۵ درصد اکسید منیزیم با سه فرمول مختلف (۲g نشاسته اصلاح شده + ۰.۵% اکسید منیزیم (D)؛ ۲g آلبومین + ۰.۵% اکسید منیزیم (E)؛ و ۱g نشاسته اصلاح شده + ۱g آلبومین + ۰.۵% اکسید منیزیم (F)) می‌باشد.

بر پایه نشاسته اصلاح شده و آلبومین دارد. مطالعات Swaroop and Shukla (۲۰۱۹)، Pantani و همکاران (۲۰۱۳) و Girdthep و همکاران (۲۰۱۵)، به ترتیب، در تأثیر افزودن نانوذرات اکسید منیزیم، اکسید روی و گرافن به افزایش پایداری حرارتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی، با مطالعه حاضر مطابقت دارد.

### ۳-۶- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

همانطور که در بخش آزمایشات نیز ذکر گردید، جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های فیلم نانوکامپوزیتی تهیه شده از



**Fig 8** SEM images: (A) modified starch film; (B) Album film; (C) starch film with albumin; (D) modified starch+5% magnesium oxide; (E) albumin+5% magnesium oxide; And (F) modified starch+ albumin+5% magnesium oxide

(۲۰۱۲) در زمینه تولید و شناخت ویژگی‌های فیلم نانوکامپوزیت آگار حاوی اکسید روی از لحاظ سطح مورفولوژی و اثرگذاری نانوذرات اکسید روی [۴۸] با مطالعه حاضر همخوانی دارد. در همین راستا، Santos و همکاران (۲۰۱۴) در رابطه با تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت گزارش کردند که نانوپرکننده‌ها معمولاً در غلظت‌های پایین اثر مثبت دارند [۴۹]، زیرا پراکندگی و توزیع همگن آنها در ماتریکس اصلی در سطوح پایین صورت می‌گیرد و افزایش میزان غلظت آنها از سطحی خاص در اثر کلوخه شدن و تجمع نانوذرات در مرحله خشک شدن فیلم، باعث افت برخی از خواص کیفی

مطابق با مشاهدات بدست آمده از تصاویر مورفولوژی فیلم‌های تولیدی، سطح فیلم‌های نشاسته اصلاح شده (A)، آلبومین (B) و ترکیب نشاسته با آلبومین (C) کاملاً صاف و همگن و عاری از هرگونه ذره می‌باشد که نشان از ساختار منظم ماتریس بیوپلیمری آنها است. در حالی که سطح مورفولوژی فیلم‌های نانوکامپوزیتی نسبت به نشاسته، آلبومین ناهمگن‌تر هستند، و این امر می‌تواند در اثر توده‌ای شدن، تجمع و توزیع غیریکنواخت نانوذرات اکسید منیزیم بکار برده شده در اثر غلظت‌های بالای آنها در تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی نسبت داده شود. مطالعه صورت گرفته توسط Jegan و همکاران

MgO به آنها، استحکام و خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها (استحکام کششی و کرنش تا نقطه شکست) بهبود یافت.

## ۵- تشکر و قدردانی

این تحقیق با مساعدت و همکاری دانشگاه غیرانتفاعی افق ارومیه و دانشگاه ارومیه انجام پذیرفته است که بدین وسیله از ایشان تشکر و قدردانی می شود.

## ۶- منابع

- [1] Pirsa, S., T. Shamus, & Moghaddaskia, E. (2018). Smart films based on bacterial cellulose nanofibers modified by conductive polypyrrole and zinc oxide nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(34), 46617.
- [2] Farshchi, E., Pirsa, S., Roufegarinejad, L., Alizadeh, M. & Rezazad, M. (2019). Photocatalytic/biodegradable film based on carboxymethyl cellulose, modified by gelatin and TiO<sub>2</sub>-Ag nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 216, 189-196.
- [3] Abdolsattari, P., Peighambardoust, S.J., Pirsa, S., Fasihnia, S.H. & Peighambardoust, S.H. (2020). Investigating microbial properties of traditional Iranian white cheese packed in active LDPE films incorporating metallic and organoclay nanoparticles. *Chemical Review and Letters*, 3(4), 168-174.
- [4] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Dehghannia, J., Pirsa, S. & Zandi, M. (2015). Heterogeneous modification of softwoods cellulose nanofibers with oleic acid: Effect of reaction time and oleic acid concentration. *Fibers and Polymers*, 16(8), 1715-1722.
- [5] Pirsa, S., Zandi, M., Almasi, H. & Hasanlu, S. (2015). Selective hydrogen peroxide gas sensor based on nanosized polypyrrole modified by CuO nanoparticles. *Sensor Letters*, 13(7) 578-583.
- [6] Pirsa, S., Mohtarami, F. & Kalantari, S. (2020). Preparation of biodegradable composite starch/tragacanth gum/nanoclay film and study of its physicochemical and mechanical properties. *Chemical Review and Letters*, 3(3), 98-103.
- [7] Pirouzifard, M., Yorghanlu, R.A. & Pirsa, S. (2020). Production of active film based on potato starch containing Zedo gum and essential oil of *Salvia officinalis* and study of

فیلم‌ها می‌گردد. Swaroop and Shukla (۲۰۱۹) در راستای تولید فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی اکسید منیزیم با غلظت‌های ۱، ۲ و ۳ درصد جهت بسته‌بندی مواد غذایی گزارش کردند که فیلم‌های حاوی اکسید منیزیم سطح زیر را نشان دادند که آن را به وجود نانوپرکننده‌ها در سطوح فیلم نانوکامپوزیتی نسبت دادند. همچنین در فیلم‌های تولیدی آن‌ها پراکندگی خوبی در غلظت‌های ۱ و ۲ درصد نانوذرات اکسید منیزیم مشاهده گردید که آنها دلیل این پراکندگی خوب اکسید منیزیم را به شکستن نانوذرات آگلومره شده تحت تنش‌های برشی ناشی از مخلوط کردن مذاب در طی تهیه فیلم‌ها بیان کردند.

## ۴- نتیجه گیری

بیوپلیمرها می‌توانند جایگزین مناسبی برای پلیمرهای تجزیه‌ناپذیر باشند، اما بیوپلیمرها نقاط ضعف و معایب خاص خود را دارند. در این مطالعه سعی گردید تا حدود زیادی به خصوصیات فیزیکی، حرارتی، مکانیکی دو بیوپلیمر نشاسته اصلاح شده و آلومین با و بدون نانوذره اکسید منیزیم ارزیابی و با هم مقایسه شود. نتایج کلی بررسی‌های صورت گرفته در مطالعه حاضر بصورت خلاصه بشرح ذیل بیان شده است. افزودن نانوذرات اکسید منیزیم به فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه نشاسته اصلاح شده و آلومین باعث کم شدن میزان شفافیت و افزایش ماتی فیلم‌ها گردید. همچنین نتایج حاصله از رنگ‌سنجی فیلم‌ها، افزایش شاخص  $a$ ،  $b$  و  $YI$ ، بیانگر افزایش رنگ زرد در نانوبیوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های بالای نانوذرات اکسید منیزیم است و بعلاوه افزایش  $E\Delta$  با افزایش غلظت اکسید منیزیم بیانگر کاهش شفافیت فیلم‌ها است که با نتایج آزمون عبور نور و شفافیت مطابقت داشت. آنالیز حرارتی (DSC) فیلم‌های حاوی نانوذرات اکسید منیزیم، افزایش  $T_g$ ،  $T_m$  و کاهش  $T_c$  را نشان داد؛ که تأیید کننده تأثیر مثبت وجود نانوذرات MgO بر افزایش پایداری حرارتی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی است. یکی از مشکلات بیوپلیمرها خصوصیات مکانیکی ضعیف آنها است که با افزودن نانوذرات



- Preparation of chitosan/zinc oxide/Melissa officinalis essential oil nano-composite film and evaluation of physical, mechanical and antimicrobial properties by response surface method. *Polymer Testing*, 79, 106004.
- [18] Rezaei, M., Pirs, S. & Chavoshzadeh, S. (2019). Photocatalytic/antimicrobial active film based on wheat gluten/ZNO nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-12.
- [19] Chavoshzadeh, S., Pirs, S. & Mohtarami, F. (2020). Conducting/smart color film based on wheat gluten/chlorophyll/polypyrrole nanocomposite. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100501.
- [20] Mohammadi, B., Pirs, S. & Alizadeh, M. (2019). Preparing chitosan–polyaniline nanocomposite film and examining its mechanical, electrical, and antimicrobial properties. *Polymers and Polymer Composites*, 27(8), 507-517.
- [21] Pirs, S., Asadzadeh, F. & Sani, I.K. (2020). Synthesis of Magnetic Gluten/Pectin/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-hydrogel and Its Use to Reduce Environmental Pollutants from Lake Urmia Sediments. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-11.
- [22] Sweedman, M.C., Tizzotti, M.J., Schäfer, C. & Gilbert, R.G. (2013). Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydrate polymers*, 92(1), 905-920.
- [23] Pirs, S. (2020). Biodegradable film based on pectin/Nano-clay/methylene blue: Structural and physical properties and sensing ability for measurement of vitamin C. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 666-675.
- [24] Colussi, R., Pinto, V.Z., El Halal, S.L.M., Zavareze, E.D.R. & Dias, A.R.G. (2014). Physical, mechanical, and thermal properties of biodegradable films of rice starch. *Current Agricultural Science and Technology*, 20(1), 1-9.
- [25] ASDAGH, A. & PIRSA, S. (2019). Investigation the Physical, Antioxidant and Mechanical Properties of Active Pectin Film Containing Peppermint and Fennel Essential Oil. *Iraninan Journal of Biosystem Engineering*, 50, 129-143.
- [26] Pirs, S., Shamus, T. & Moghaddaskia, physical, mechanical, and antioxidant properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(7), 915-937.
- [8] Pirs, S., Karimi Sani, I. & Khodayvandi, S. (2018). Design and fabrication of starch-nano clay composite films loaded with methyl orange and bromocresol green for determination of spoilage in milk package. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(11), 2750-2758.
- [9] Pirs, S., Heidari, H. & Lotfi, J. (2016). Design selective gas sensors based on nano-sized polypyrrole/polytetrafluoroethylene and polypropylene membranes. *IEEE Sensors Journal*, 16(9), 2922-2928.
- [10] Pourjavaher, S., Almasi, H., Meshkini, S., Pirs, S. & Parandi, E. (2017). Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. *Carbohydrate Polymers*, 156, 193-201.
- [11] Zadeh, M.N., Pirs, S., Amiri, S. & Bari, L.R. (2020). Application of the Edible Coating of Carboxy Methyl Cellulose/Pectin Composite Containing Humulus lupulus Extract on the Shelf Life of Fresh Cute Oranges at Cold Conditions. *Iraninan Journal of Biosystem engineering*, 51, 471-484.
- [12] Quinlan, G.J., Martin, G.S. & Evans, T.W.J.H. (2005). Albumin: biochemical properties and therapeutic potential. *Hepatology*, 41(6), 1211-1219.
- [13] Chick, H. & Martin, C.J. (1913). The precipitation of egg-albumin by ammonium sulphate. A contribution to the theory of the "salting-out" of proteins. *Biochemical Journal*, 7(4), 380-398.
- [14] Abeyrathne, E.D.N.S., Lee, H.Y. & Ahn, D.U. (2013). Egg white proteins and their potential use in food processing or as nutraceutical and pharmaceutical agents—A review. *Poultry science*, 92(12), 3292-3299.
- [15] ZHANG, Y.L., ZHOU, W.Q. & ZHANG, L.Y. (2013). Study on the preservation of cherry tomatoes and cucumber by edible film of bovine serum albumin. *Journal of Zhengzhou University of Light Industry (Natural Science Edition)*, 3.
- [16] Ghasemi, S., Bari, M.R., Pirs, S. & Amiri, S. (2020). Use of bacterial cellulose film modified by polypyrrole/TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite for detecting and measuring the growth of pathogenic bacteria. *Carbohydrate Polymers*, 232, 115801.
- [17] Sani, I.K., Pirs, S. & Tağı, Ş. (2019).

- sodium caseinate and nanocellulose fibers. *Journal of Food Engineering*, 103(1), 76-83.
- [36] Ahmed, J., Arfat, Y.A., Castro-Aguirre, E. & Auras, R. (2016). Mechanical, structural and thermal properties of Ag-Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules*, 86, 885-892.
- [37] Jayaramudu, J., Das, K., Sonakshi, M., Reddy, G.S.M., Aderibigbe, B., Sadiku, R. & Ray, S.S. (2014). Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films. *International journal of biological macromolecules*, 64, 428-434.
- [38] Sothornvit, R., Rhim, J.W. & Hong, S.I. (2009). Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. *Journal of Food Engineering*, 91(3), 468-473.
- [39] Marra, A., Silvestre, C., Duraccio, D. & Cimmino, S. (2016). Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. *International journal of biological macromolecules*, 88, 254-262.
- [40] Pantani, R., Gorrasi, G., Vigliotta, G., Murariu, M. & Dubois, P. (2013). PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *European Polymer Journal*, 49(11), 3471-3482.
- [41] Wetzel, B., Hauptert, F. & Zhang, M.Q. (2003). Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Science and Technology*, 63(14), 2055-2067.
- [42] Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Stumborg, M. & Huneault, M.A. (2008). Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(6), 3804-3810.
- [43] Brown, G.M. & Ellyin, F. (2005). Assessing the predictive capability of two phase models for the mechanical behavior of alumina/epoxy nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 98(2), 869-879.
- [44] Gholami, R., Ghanbarzadeh, B. & Dehghannia, J. (2013). Potato Starch/Montmorillonite-Based Nanocomposites: Water Sensitivity, Mechanical and Thermal Properties and XRD Profile Study. *Science and Technology*, 26(2), 91-100.
- [45] Pei, A., Zhou, Q. & Berglund, L.A. K.E. (2019). Preparing of Bacterial Cellulose/Polypyrrole-Zinc Oxide Nanocomposite Film and Studying its Physicomechanical, Antimicrobial and Antioxidant Properties. *Research and Innovation in Food Science and Industry*, 8 (1), 79-90.
- [27] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Hashemi, M. (2014). The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran-whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate polymers*, 109, 118-125.
- [28] Dehnad, D., Emam-Djomeh, Z., Mirzaei, H., Jafari, S.M. & Dadashi, S. (2014). Optimization of physical and mechanical properties for chitosan-nanocellulose biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 105, 222-228.
- [29] Pereda, M., Dufresne, A., Aranguren, M.I. & Marcovich, N.E. (2014). Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 101, 1018-1026.
- [30] Kampeerappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D. & Srikulkit, K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 155-163.
- [31] Taskaya, L., Chen, Y.C. & Jaczynski, J. (2010). Color improvement by titanium dioxide and its effect on gelation and texture of proteins recovered from whole fish using isoelectric solubilization/precipitation. *LWT-Food Science and Technology*, 43(3), 401-408.
- [32] Kanmani, P. & Rhim, J.W. (2014). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, 106, 190-199.
- [33] Swaroop, C. & Shukla, M. (2019). Development of blown polylactic acid-MgO nanocomposite films for food packaging. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 124, 105482.
- [34] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M. & Miraki, R. (2013). Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 54, 166-173.
- [35] Pereda, M., Amica, G., Rácz, I. & Marcovich, N.E. (2011). Structure and properties of nanocomposite films based on

- [47] Cao, X., Chen, Y., Chang, P.R., Muir, A.D. & Falk, G. (2008). Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *Express Polymer Letters*, 2(7), 502-510.
- [48] Jegan, A., Ramasubbu, A., Karunakaran, K. & Vasanthkumar, S. (2012). Synthesis and characterization of zinc oxide–agar nanocomposite. 171-176.
- [49] Santos, T.M., Men de Sá Filho, M.S., Caceres, C.A., Rosa, M.F., Morais, J.P.S., Pinto, A.M. & Azeredo, H.M. (2014). Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. *Food Hydrocolloids*, 41, 113-118.
- (2010). Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (l-lactide)(PLLA)–Crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology*, 70(5), 815-821.
- [46] Girdthep, S., Komrapit, N., Molloy, R., Lumyong, S., Punyodom, W. & Worajittiphon, P. (2015). Effect of plate-like particles on properties of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend: A comparative study between modified montmorillonite and graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 119, 115-123.



## Biodegradable film of modified starch/albumin containing magnesium oxide nanoparticles; Investigation of color, transparency, mechanical, and calorimetry properties

Hosseini, S. N.<sup>1</sup>, Pirsai, S.<sup>2\*</sup>, Farzi, J.<sup>1</sup>

1. Department of Food Science and Technology, Afagh Institute of Higher Education, Urmia, Iran.

2. Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran.

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><b>Article History:</b></p> <p>Received 23 September 2018 Accepted 24 November 2020</p> <p><b>Keywords:</b></p> <p>Modified starch, Albumin, Nanocomposite, Biodegradable, Physic-mechanical properties, Thermal stability.</p> <p><b>DOI:</b> 10.52547/fsct.18.02.15</p> <p>*Corresponding Author E-Mail: pirsa@urmia.ac.ir</p>	<p>In this study, 19 samples of biodegradable films using modified starch (0-2 g), albumin (2-0 g), nanoparticles of magnesium oxide (0-5%), were prepared and physicochemical properties including colorimetric, transparency, mechanical, calorimetry and morphological properties were investigated. Addition of magnesium nanoparticles to modified starch-based nanocomposite films and albumin decreased the transparency and increased the opacity of the films and increased the a, b and YI index, indicating an increase in yellow color in films containing high concentrations of MgO nanoparticles and an increase in <math>\Delta E</math> film. The addition of MgO nanoparticles to them also improved the strength and mechanical properties of the films (tensile strength and strain to breaking point). Films containing magnesium oxide nanoparticles showed an increase in glass transition temperature, a melting temperature and a decrease in crystallization temperature; which confirms the positive effect of MgO nanoparticles on increasing the thermal stability of nanobiocomposite films. SEM images of the produced films showed a heterogeneous level in films containing magnesium oxide nanoparticles compared to films without nanoparticles.</p>