



Characteristics of eco-friendly nanocomposite films based on basil seed mucilage reinforced with carboxymethyl cellulose and nanoclay

Marzieh Qomi-Marzdashti¹ and Younes Zahedi²✉

¹ MSc graduated in Food Technology, Department of Food Science & Technology, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

² Associate professor, Department of Food Science & Technology, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

✉Corresponding author: younes.zahedi@gmail.com

ARTICLE INFO

Article type:

Research Article

Article history:

Received: June 23, 2023

Accepted: Sep 9, 2023

Published: March 3, 2024

Keywords:

Blended film,
Biodegradable,
Hydrophilicity,
Nanoclay, Packaging

ABSTRACT

Background: One of the methods to improve the properties of biodegradable packaging films is to combine one biopolymer with other biopolymers and produce blended films, as well as adding nano-materials as filler and reinforcement.

Aims: The aim of this study was to improve properties of basil seed mucilage (BSM) biopolymer with the help of carboxymethyl cellulose (CMC) and nanoclay (MMT).

Methods: BSM film, blend films of BSM and CMC (100, 162.5 and 225% w/w of mucilage), and nanocomposite films by adding MMT (0 and 8% w/w the mucilage) to the blend films were fabricated by casting method. Water vapor permeability (WVP), water solubility, moisture absorption, color, light transmission, opacity and X-ray diffraction (XRD) tests were performed on the films.

Results: Values of WVP, water solubility and moisture absorption of BSM film decreased due to the addition of CMC and MMT ($p < 0.05$). Different ratios of CMC and MMT in the BSM film had no significant effect on L^* and a^* , while b^* showed a decreasing trend with increasing CMC concentration in nanocomposites. Opacity of control sample was higher than other nanocomposites, and it was reduced at presence of MMT and CMC so that the T7 films were five-fold more transparent than BSM film. XRD spectra indicated a semi-amorphous structure for BSM film, and crystallinity of nanocomposites was slightly increased as a result of MMT incorporation.

Conclusion: The use of CMC and MMT improved various characteristics of BSM film, and T7 can be recommended as the best film sample for application.



Extended Abstract

Introduction: The seeds of *Ocimum basilicum* L., also known as basil, include a remarkable content of mucilage with great functional properties. According to literature, two major fractions of glucomannan (43 %) and xylan (24.3 %) are the main polysaccharidic components of basil seed mucilage (BSM). Some outstanding advantages of BSM such as biocompatibility, low production cost, hydrophilicity, biodegradability and worthy rheological properties are qualified it for making edible films and coatings. One of the most important ether derivatives of cellulose is carboxymethyl cellulose (CMC) accompanied by many applications in the pharmaceutical, cosmetics and food industries. Also, CMC is a good material for synthesis edible film or coating because of efficient barriers to oils, gases and aromatic compounds. In order to reform the defects of biopolymeric packaging films, researchers have loaded different nano-scale materials into the films matrix. As a result, mechanical, thermal and barrier traits of the produced nanocomposites considerably improved in comparison with conventional composites and unmodified biopolymers. Layered silicate clays have been received much attention for use as nanomaterial due to their more availability, low cost and biocompatibility. In the recent two decades, montmorillonite was incorporated into the films from various sources such as hydrophilic biopolymers (starch, chitosan and CMC) for improvement of the mechanical and barrier properties against water vapour, oil, aroma, etc.

Materials and methods: Firstly, mucilage extraction from basil seeds ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, soaking time = 20 min, water to seed ration = 50 : 1) was carried out, mucilage purified and dried at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h. BSM net film (T1) was fabricated from mixing of 0.4 g BSM powder with glycerol as plasticizer (100% w/w BSM powder) by casting method. Blended films were made from combination of BSM powder and CMC (100, 162.5 and 225% w/w of mucilage powder) as T2, T3 and T4 treatments. For preparation of nanocomposites, a nanoclay suspension was

prepared, gradually added at constant concentration of 8% w/w to T2, T3 and T4 film solutions. After drying of casted film solution on polypropylene moulds, the casted films were conditioned and used for next examinations. Water vapour permeability (WVP) of the films was measured by ASTM E 96 - 00 method. Solubility in water was determined by Zahedi *et al* (2018) and water uptake was evaluated by method of Fathi-Achachlouei and Zahedi (1397). A colorimeter was used to determination of $L^*a^*b^*$. Opacity and light absorbance of the films were assayed by a UV-Visible spectrophotometer at 200 to 800 nm wavelengths. Crystallinity of the nanocomposites was investigated by X-ray diffraction at $2\Theta = 10\text{-}80^{\circ}$. The experiments were performed at a completely randomized design, and results were analyzed using one-way ANOVA.

Results and discussion: Results showed that WVP of BSM film was the maximum and it was reduced significantly due to CMC addition, and by incorporation of MMT more than two times decrease for WVP was recorded ($p < 0.05$). The BSM film showed the maximum solubility in water due to hydrophilic nature, that was gradually decreased by reinforcement of film matrix via loading of CMC and MMT materials ($p < 0.05$). An increased water solubility is a favourite trait when a film is discarded in the nature because of an accelerated biodegradability. The moisture uptake of control film reduced from 95 to 63% by adding 225% CMC, and continuously reduction up to 58% took placed at simultaneous presence both of CMC and MMT ($p < 0.05$). A decreased water uptake is of importance when application of films on hygroscopic foods. Employment of different ratios of CMC and MMT did not significantly change L^* and a^* color values, while b^* values of nanocomposite films indicated a decreasing trend with increasing CMC ($p < 0.05$). BSM film had a opaque appearance, and opacity was positively influenced by both of CMC and MMT so that T7 nanocomposites were 5 orders transparent than that of the control films. The efficiency of all films for UV

absorption was very higher than visible region, and the maximum light absorption obtained at 230 - 240 nm. BSM films superimposedly absorbed more light at both UV and visible regions, and light absorption remarkably reduced by CMC addition because neat CMC films are basically transparent. XRD spectra of MMT and CMC powders showed a crystalline and semicrystalline structure, respectively. For the films, XRD spectra revealed a semicrystalline structure for BSM films, and crystallinity was increased to some extent by loading nanomaterials.

Conclusion: Simultaneous employment of CMC and nanoclay improved all physicochemical properties of basil seed mucilage-based biodegradable films, with the minimum negative effects because of hydrophilicity of CMC and heterogeneity of nanoclay. Take together, the treatment with the most content of CMC and montmorillonite (T7) showed the best results among the treatments and we can advise for application in primary packaging of different foods and decrease the layers of packaging.

ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های سازگار با محیط زیست تهیه شده از موسیلاژ دانه ریحان و تقویت شده با کربوکسی‌متیل سلولز و نانورس

مرضیه قمی مرزدشتی^۱ و یونس زاهدی^۲✉

^۱ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد تکنولوژی مواد غذایی، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی

^۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی

✉مسئول مکاتبه: younes.zahedi@gmail.com

چکیده

مشخصات مقاله

زمینه مطالعاتی: یکی از روش‌های بهبود ویژگی‌های فیلم‌های بسته‌بندی زیست تخریب‌پذیر ترکیب آنها با سایر بیوپلیمرها و تولید فیلم آمیخته و همچنین افزودن ترکیبات نانو به عنوان پرکننده و تقویت کننده می‌باشد. **هدف:** هدف از این مطالعه بهبود خواص بیوپلیمر موسیلاژ دانه ریحان (BSM) با کمک کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) و نانورس (MMT) بود.

روش کار: فیلم BSM و فیلم‌های آمیخته BSM و CMC (۱۰۰، ۱۶۲/۵ و ۲۲۵ درصد وزنی موسیلاژ) و نانوکامپوزیت‌ها از طریق افزودن MMT (۰ و ۸ درصد وزنی موسیلاژ) به فیلم‌های آمیخته با روش قالب‌گیری تهیه شد و آزمون‌های نفوذپذیری به بخار آب (WVP)، حلالیت در آب، جذب رطوبت، رنگ، عبور نور، کدورت و پراش پرتو X (XRD) روی فیلم‌ها انجام گرفت.

نتایج: مقادیر WVP، حلالیت در آب و جذب رطوبت فیلم BSM در اثر افزودن CMC و MMT بطور معنی‌داری کاهش یافتند ($p < 0/05$). نسبت‌های مختلف از CMC و MMT در فیلم BSM، تاثیر معنی‌داری بر پارامترهای L^* و a^* نداشت در حالیکه b^* با افزایش غلظت CMC در نانوکامپوزیت‌ها روند کاهشی نشان داد ($P < 0/05$). کدورت نمونه شاهد بالاتر از سایر نانوکامپوزیت‌ها بوده و تحت تاثیر حضور MMT و CMC تقلیل یافت به طوری که تیمار T7 به میزان ۵ برابر شفافتر از فیلم BSM بود. طیف‌های XRD حاکی از ساختاری نیمه‌آمورف برای فیلم BSM بود که در نتیجه افزودن MMT اندکی بر بلورینگی فیلم اضافه شد.

نتیجه‌گیری نهایی: کاربرد CMC و MMT سبب بهبود ویژگی‌های مختلف فیلم گردید و T7 را می‌توان به عنوان بهترین نمونه توصیه نمود.

نوع مقاله:

علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۲/۴/۲

پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۱۳

انتشار: ۱۴۰۳/۱۲/۱۳

کلید واژه:

آب‌دوستی، بسته‌بندی، زیست تخریب‌پذیر، فیلم آمیخته، نانورس

مقدمه

عدم تجزیه پذیری مواد بسته بندی مرسوم بر پایه پلی اتیلن منجر به خطرات زیست محیطی بسیاری شده است. مواد بسته بندی مرسوم می توانند با فیلم های پلیمری زیستی جایگزین شوند تا خطرات زیست محیطی کاهش یابد. خواص مکانیکی خوب یکی از الزامات اساسی برای استفاده از فیلم های خوراکی برای بسته بندی مواد غذایی است، زیرا انعطاف پذیری یا استحکام ضعیف ممکن است منجر به پارگی زودرس یا ترک خوردن در طول تولید، جابجایی، نگهداری یا استفاده شود. محققان اغلب به دنبال مواد زیست تخریب پذیر جدید برای حل مشکل دفع زباله های پلاستیکی بوده اند (ترابی و همکاران ۲۰۲۰؛ زاهدی ۲۰۱۹). بنابراین، پلیمرهای مانند پروتئین ها و پلی ساکاریدهای مشتق شده از گیاه یا حیوان (نشاسته، موسیلاژها، سلولز، آلبومین و ژلاتین)، پلی استرهای زیستی مشتق شده از میکروارگانیسم ها (پلی هیدروکسی آلکانوات ها)، و پلی استرهای زیستی مشتق شده از بیوتکنولوژی (پلی لاکتیک اسید) به عنوان جایگزین های بالقوه برای پلاستیک های مرسوم مورد بررسی قرار گرفته اند (قنبرزاده و همکاران ۱۳۸۸). فیلم های خوراکی می توانند به عنوان حامل مواد و اجزایی مانند ویتامین ها، مواد معدنی، آنتی اکسیدان ها، ضد میکروبی ها و مواد مغذی استفاده شوند در حالیکه به عنوان مانعی در مقابل صدمات خارجی عمل می کنند. دستیابی به تمام ویژگی های فوق با مواد بسته بندی پلیمری منفرد غیر ممکن است. بنابراین، خواص فیلم های خوراکی را می توان بر اساس خواص آبریز-آبدوست پلیمر زیستی اصلاح کرد. موسیلاژ دانه ریحان (*Ocimum basilicum L*). (BSM^1) یک پلی ساکارید با وزن مولکولی بالا (۶۰۰۰-۲۳۰۰ کیلو دالتون) است (ناجی طبسی و رضوی ۲۰۱۷). از کاربردهای BSM می توان به استفاده از آن به عنوان عامل امولسیون کننده، کف کننده، قوام دهنده، ژل کننده و تثبیت کننده در صنایع غذایی و دارویی اشاره کرد (تانتیواچاروتای و همکاران ۲۰۱۹). بررسی خواص

رئولوژیکی نشان داده است که BSM دارای رفتار شبه پلاستیک غیرنیوتنی است. همچنین ویسکوزیته برشی صفر و تنش تسلیم بسیار بالایی از خود نشان داده است (رضوی و همکاران ۲۰۰۹). مطالعات مختلف نشان داده است که BSM می تواند فیلم هایی با ظاهر خوب و خواص مکانیکی رضایت بخش تولید کند. هزینه تولید پایین، ویژگی های آبدوستی، زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری و همچنین خواص رئولوژیکی خوب از دیگر ویژگی های آن است (خزائی و همکاران ۲۰۱۴). بیشتر تحقیقات در مورد خواص مکانیکی BSM نشان داده اند که فیلم های آن علی رغم اینکه استحکام کششی تا حدی پایین تر نسبت به سایر فیلم های پلی ساکاریدی دارند با اینحال انعطاف پذیری بسیار بیشتری نسبت به سایر فیلم های پلی ساکاریدی داشته اند و افزایش طول تا نقطه شکست آن ها بسیار بالا بوده است (روهینی و همکاران ۲۰۲۰؛ کنگ و همکاران ۲۰۲۲؛ هاشمی گهروئی و همکاران ۲۰۱۷ و ۲۰۱۹). در تحقیقی تاثیر وجود نرم کننده و اسید چرب بر کیفیت فیلم خوراکی BSM بررسی شد. نتایج نشان داد که وجود اسید چرب سبب افزایش مقاومت به کشش و کاهش ازدیاد طول و آبدوستی فیلم ها شد در حالیکه حضور نرم کننده های گلیسرول و سوربیتول تاثیری متضاد با اسید چرب ایجاد نمود (محمدامینی و همکاران ۲۰۱۵). در تحقیقی به منظور بهبود کیفیت میگوی سفید، پوشش های فعال از موسیلاژ دانه ریحان و اسانس تیمول تهیه شد و سطح خارجی میگو توسط این مواد پوشش داده شد؛ این پوشش ها بدون تاثیر منفی بر خواص ارگانولپتیک، رشد میکروبی میگو ها را در طول نگهداری سرد به طور قابل توجهی کاهش دادند. همچنین، کیفیت و ماندگاری گوشت میگو را در طول نگهداری افزایش داده و در کل این پوشش پتانسیل خوبی برای استفاده بعنوان بسته بندی فعال برای نگهداری مواد غذایی داشت (خزائی و همکاران ۲۰۱۷). کربوکسی متیل سلولز (CMC^2) یکی از مشتقات مهم سلولز به شمار می رود. ویژگی های زیست تخریب پذیری و طبیعی

² Carboxymethyl cellulose

¹ Basil seed mucilage

همکاران (۲۰۲۰). در پژوهشی تاثیر دو نوع نانورس (مونت موریلونیت و کلویزیت 30B) اصلاح شده با مس و نقره بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت بر پایه CMC بررسی شد. در مجموع فیلم‌های تقویت شده با کلویزیت 30B اصلاح شده عملکرد بهتری از نظر مکانیکی، نفوذپذیری به بخار آب و جذب UV داشتند (پیغمبردوست و همکاران ۲۰۲۰). هی و همکاران (۲۰۱۹) نانوکامپوزیت ضد میکروبی بر پایه CMC با افزودن MMT و ϵ -پلی-L-لیزین تهیه نمودند. نتایج نشان داد اضافه شدن MMT و ϵ -پلی-L-لیزین سبب بهبود بازدارندگی در برابر پرتو UV و بخار آب، مقاومت به کشش و آبگریزی در فیلم‌های حاصله می‌شود.

بررسی منابع نشان داد که در هیچ پژوهشی از ترکیب هم‌زمان موسیلاژ دانه ریحان به همراه CMC و نانورس برای تهیه فیلم زیست‌تخریب‌پذیر استفاده نشده بود. لذا هدف از این پژوهش تهیه فیلم آمیخته بر پایه موسیلاژ دانه ریحان و با غلظت‌های مختلف CMC بود تا تاثیر افزودن CMC روی ویژگی‌های فیلم خالص BSM اندازه‌گیری شود. در ادامه نانورس در غلظت پایین و بهینه مستخرج از مقالات به فرمولاسیون فیلم اضافه شد و مجدداً خواص فیلم‌های حاصل تعیین گردید.

مواد و روش‌ها

دانه ریحان از عطاری در شهر اردبیل، کلرید کلسیم بدون آب، سولفات پتاسیم، گلیسرول و نیترات کلسیم ۴ آبه از شرکت مرک آلمان، نمک سدیم CMC (CMC, 400–800 cP, CMC (25 °C) in H₂O 2% از شرکت سیگما الدریج آلمان و نانورس (سدیم مونت‌موریلونیت (Cloisite® Na⁺)) از شرکت نانوکور آلمان تهیه شدند.

استخراج موسیلاژ از دانه ریحان

برای استخراج موسیلاژ دانه ریحان از روش رضوی و همکاران (۲۰۰۹) (دمای آب مقطر ۵۰ °C، pH=۷، زمان خیساندن ۲۰ دقیقه و نسبت آب به دانه ۵۰ به ۱ وزنی-وزنی) استفاده شد. موسیلاژ استخراج شده درون قالب‌های

بودن آن موجب می‌گردد که بتوان از آن در تهیه فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی بهره برد (زاهدی و همکاران ۲۰۱۸). قابل دسترس بودن، ارزان قیمت بودن، فراوری آسان، ویسکوزیته بالای محلول آن، غیرسمی و غیرحساسیت‌زا بودن، ویژگی‌های بازدارندگی خوب نسبت به گازها از دیگر خصوصیات قابل ذکر آن می‌باشد (گوتیرز و همکاران ۲۰۱۲). با این وجود، فیلم‌های ساخته شده از CMC از انعطاف‌پذیری و در صد افزایش طول کمی در برابر تنش کششی برخوردار هستند که کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند (ترابی و همکاران ۱۳۹۶؛ قنبرزاده و همکاران ۱۳۸۸).

ظهور فناوری نانو در زمینه بسته‌بندی مواد غذایی، نشانه امیدوارکننده‌ای برای رفع نگرانی‌های مربوط به خواص مکانیکی و بازدارندگی ضعیف پلیمرهای طبیعی است. بیونانوکامپوزیت‌ها سازگار با محیط‌زیست و زیست‌تخریب‌پذیر بوده که آنها را برای جایگزینی با مواد بسته‌بندی مرسوم مبتنی بر نفت مناسب می‌سازد. مونت‌موریلونیت (MMT) یکی از پرکننده‌های غیرآلی رسی می‌باشد که ساختار بلوری و لایه‌ای شامل ورقه‌های سیلیکات انباشته شده روی هم با نسبت منظر بالا دارد. بالا بودن نسبت منظر نقش مهمی در افزایش خواص مکانیکی و فیزیکی مواد کامپوزیتی دارد. MMT بخاطر زیست‌سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین استفاده گسترده‌ای برای تهیه بیونانوکامپوزیت‌ها داشته است (فتحی‌آچاچلوئی و زاهدی ۲۰۱۸؛ زاهدی و همکاران ۲۰۱۸). MMT در بهبود خواص بازدارنده بسیاری از بیوپلیمرها مانند آگار، کیتوزان، نشاسته، پروتئین آب‌پنیر، پروتئین سویا، ژلاتین، ژلاتین پوست تیلایپا، ژلاتین ماهی و هیدروکسی‌پروپیل‌متیل‌سلولز موثر است (البوفتیله و همکاران ۲۰۱۳؛ روهینی و همکاران ۲۰۲۰؛ فراهانکی و همکاران ۲۰۱۴). در تحقیقی فیلم نانوبیوکامپوزیت از ترکیب نشاسته، CMC و MMT تهیه شد. نتایج آنالیز فیلم‌های حاصله حاکی از افزایش مقاومت به کشش و دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش حلالیت و نفوذپذیری به بخار آب بود که به دلیل برهمکنش‌های قوی بین مولکول‌های نشاسته و CMC و نیز ساختار بین‌لایه‌ای گسترده نانورس بود (جا و

دور rpm ۱۲۰۰ صورت گرفت. در ادامه، دهانه ظرف حاوی موسیلاژ توسط فویل مسدود شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه برای هیدراتاسیون کامل قرار گرفت. تیمار شاهد در روز دوم قالب‌گیری شده و باقی تیمارها ابتدا روی هیترا با دور rpm ۹۰۰ تا دمای °C ۸۰ گرم شده و CMC به مقدار لازم و به صورت تدریجی افزوده و ۴۰ دقیقه با دور rpm ۱۲۰۰ هم زده شد. در نهایت، بعد از سپری شدن زمان لازم، هم زدن نیز متوقف شده و محلول در دمای محیط به حال خود قرار داده شد تا ضمن خنک شدن حباب‌های هوا نیز از آن خارج گردد و سپس، قالب‌گیری شد. برای تیمارهای حاوی نانورس، سوسپانسیون نانورس بلافاصله پس از اتمام التراسوند بصورت قطره‌قطره اضافه شد و هم زدن روی هیترا خاموش به مدت ۱۵ دقیقه با دور rpm ۱۲۰۰ ادامه یافت. پس از رسیدن به دمای محیط قالب‌گیری شده و به همراه سایر تیمارها در آون °C ۵۰ به مدت ۳۶ ساعت تا خشک شدن قرار گرفتند (زاهدی و همکاران ۲۰۱۸). مواد مورد استفاده در این پژوهش برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها شامل موسیلاژ دانه ریحان، کربوکسی‌متیل سلولز و نانوذرات رس بودند. نسبت ترکیب این مواد و تیمارهای مورد بررسی در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده‌اند:

پلی‌پروپیلنی منتقل و در آون با دمای °C ۵۰ به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت تا خشک شود. موسیلاژ خشک شده از ظرف جدا و توسط آسیاب پودر شده و تا لحظه مصرف درون کیسه‌های زیپ‌پک نگهداری شد.

تهیه فیلم نانوکامپوزیت

تهیه سوسپانسیون نانورس

برای تهیه سوسپانسیون نانورس ابتدا ۰/۰۳۲ گرم نانورس (۸٪ w/w موسیلاژ) به ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شده و هم‌زدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق توسط هم‌زن مغناطیسی با دور rpm ۱۲۰۰ انجام شد. سپس، به مدت ۳۰ دقیقه در التراسوند آبی (Backer vCLEAN, 6 L) با فرکانس ۳۵ kHz تحت سونیکاسیون قرار گرفت و بلافاصله بعد از اتمام برای جلوگیری از رسوب ذرات، بصورت تدریجی به فرمولاسیون فیلم درون بشر اضافه شد.

تهیه فیلم خالص BSM و نانوکامپوزیت‌ها

برای تهیه فیلم خالص BSM در ابتدا ۰/۴ گرم (۱۰۰٪ w/w موسیلاژ ریحان) گلیسرول به عنوان پلاستی‌سایزر درون بشر توزین و سپس آب مقطر اضافه شد. حرارت دادن تا رسیدن محلول به دمای °C ۸۰ انجام شد؛ سپس پودر موسیلاژ ریحان بصورت تدریجی اضافه شده و هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه با جدول ۱- نسبت مواد استفاده شده در تهیه نانوکامپوزیت‌ها*

Table 1- Formulations of basil seed-based films

Film composition (treatment) *	BSM (g/100 water)	ml CMC (g/100 water)	ml MMT (g/100 water)
T1 = BSM	0.40	0	0
T2 = CMC100%+BSM	0.40	0.40	0
T3 = CMC162.5%+BSM	0.40	0.65	0
T4 = CMC225%+BSM	0.40	0.90	0
T5 = MMT%8+CMC100%+BSM	0.40	0.40	0.032
T6 = MMT%8+CMC162.5%+BSM	0.40	0.65	0.032
T7 = MMT%8+CMC225%+BSM	0.40	0.90	0.032

* BSM = basil seed mucilage, CMC= carboxymethyl cellulose, MMT= montmorillonite.

مشروط کردن

پس از خشک شدن فیلم‌ها به آرامی از سطح قالب‌ها جدا شده و درون کیسه‌های زیپ‌پک نگهداری شد. قبل از انجام آزمون‌ها فیلم‌ها داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات کلسیم ۴ آبه (رطوبت نسبی $50 \pm 2\%$) در دمای $23 \pm 2^\circ\text{C}$ و به مدت ۴۸ ساعت مشروط شدند. ضخامت فیلم‌ها توسط میکرومتر دیجیتالی (QLR digit-IP54, China) و قبل از انجام آزمون‌ها در چند نقطه از فیلم تعیین و میانگین آن برای محاسبات استفاده شد.

اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب (WVP)^۳

اندازه‌گیری WVP فیلم‌ها طبق استاندارد ASTM E 96-00 انجام گرفت؛ مقدار ۴ گرم کلرید کلسیم بدون آب داخل ویال‌های شیشه‌ای ریخته شد و فیلم در دهانه ویال کاملاً تثبیت گردید. سپس، ویال‌ها توسط ترازویی با دقت 0.001 گرم توزین و داخل دسیکاتوری قرار گرفتند که رطوبت نسبی داخل آن توسط محلول اشباع سولفات پتاسیم به $97 \pm 1\%$ رسیده بود. توزین ظرف‌ها بصورت مرتب و به فواصل زمانی ۲ ساعت تا ۱۲ ساعت پشت سر هم انجام گرفت. بعد از این، توزین به فواصل زمانی ۲۴ ساعت انجام گرفت. کل مدت زمان توزین از لحظه شروع ۷۲ ساعت بود. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شده و شیب خط در قسمت خطی منحنی (مدت زمانی که افزایش وزن ویال‌ها ثابت است) 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) به دست آمد. نفوذپذیری به بخار آب (WVP) طبق رابطه (۱) بدست آمد:

$$WVP = \frac{WVTR \cdot x}{S(R_1 - R_2)} \quad (1)$$

در این رابطه X: ضخامت فیلم (m)، S: فشار بخار اشباع آب خالص در دمای آزمایش (Pa)، R_1 : رطوبت نسبی داخل

دسیکاتور (۹۷٪) و R_2 : رطوبت نسبی در داخل ویال (۰٪) است. این آزمون در ۳ تکرار انجام شد.

حلالیت در آب

حلالیت در آب فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر توسط روش زاهدی و همکاران (۲۰۱۸) تعیین گردید. فیلم‌ها به ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ بریده و داخل دسیکاتور حاوی کلرید کلسیم بدون آب نگهداری شدند تا به وزن ثابت برسند. سپس توزین شده و داخل ظرف حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای 23°C به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. بعد از این مدت قسمت‌های باقیمانده فیلم خارج شده و داخل آون 105°C خشک شد تا به وزن ثابت برسد درصد حلالیت (TSM^۴) با رابطه (۲) تعیین گردید:

$$\text{TSM}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

که W_1 ، وزن خشک اولیه فیلم و W_2 ، وزن خشک فیلم بعد از حل کردن و آون گذاری است. این آزمون با ۳ تکرار انجام شد.

جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری جذب رطوبت از روش فتحی‌آچاچلونی و همکاران (۱۳۹۷) استفاده شد. فیلم‌ها با ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ بریده شده و سپس به مدت ۳ روز داخل دسیکاتور حاوی کلرید کلسیم بدون آب (RH=۰٪) و در دمای محیط ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) قرار گرفتند. سپس توزین شده و داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم (RH=۹۷٪) و دمای محیط قرار گرفت. در فواصل زمانی مشخص (۲۴ ساعت) فیلم‌ها از دسیکاتور خارج شده و توزین شدند. توزین تا زمانی که دیگر افزایش وزنی وجود نداشته باشد انجام و درصد جذب رطوبت با رابطه (۳) محاسبه شد:

$$\text{رطوبت جذب}(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

⁴ Total solid matter

³ Water vapor permeability

آزمایش‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام پذیرفت. نتایج به دست آمده به کمک نرم افزار Minitab نسخه ۱۶ تجزیه و تحلیل شدند. مقایسه میانگین‌ها با روش توکی و در سطح احتمال کمتر از ۵٪ انجام شد.

نتایج و بحث

نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

انتقال بخار آب از فیلم‌ها به ۲ فاکتور حلالیت و نفوذپذیری مولکول‌های آب در بستر فیلم بستگی دارد. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود افزودن هر دوی CMC و MMT به ساختار کامپوزیت باعث کاهش نفوذپذیری به بخار آب شد به طوری که در حضور غلظت‌های مختلف CMC کاهش ۱۶٪-۱۹٪ WVP اتفاق افتاد. تاثیر MMT برجسته‌تر از تاثیر CMC بود و افزودن سطح ثابتی از MMT به فیلم در حضور سطوح افزایش یابنده CMC منجر به کاهش ۶۲-۵۱٪ از WVP نانو کامپوزیت‌ها گردید. کاهش در نفوذپذیری به بخار آب به حضور ذرات نانورس با نسبت منظر^۶ بالا و ایجاد مسیر زیگزاگی و طولی برای نفوذ مولکول‌های بخار آب و در نتیجه کاهش ضریب انتشار مولکول‌های آب در بستر نسبت داده شده است. هر چه لایه‌های نانورس در ماتریکس بیوپلیمر بیشتر و بهتر پخش شوند، این مسیرهای زیگزاگی بیشتر شده و بازدارندگی فیلم در برابر بخار آب و گازها بیشتر می‌شود (قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۳). از طرف دیگر، می‌توان کاهش نفوذپذیری به بخار آب را به ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین نانورس و پلیمرهای تشکیل دهنده ماتریکس فیلم نسبت داد. گروه‌های هیدروکسیل MMT می‌توانند پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در CMC ایجاد کنند. در واقع این برهم‌کنش‌ها پارامتر انتشارپذیری را که در تعیین میزان نفوذپذیری بسیار مؤثر است، تحت تأثیر قرار می‌دهند (الماسی و همکاران ۲۰۱۰؛ ریم ۲۰۱۱). همچنین در تحقیقات گذشته بیان شده است که کاربرد همزمان CMC در کنار موسیلاژهای گیاهی برای تهیه فیلم خوراکی باعث

که W_0 وزن اولیه فیلم و W_1 وزن فیلم در روز پانی می‌باشد. این آزمون در ۳ تکرار انجام شد.

رنگ سنجی

پارامترهای $L^*a^*b^*$ فیلم‌ها با دستگاه رنگ‌سنج TES (مدل TES 135 A، تایوان) و در ۵ تکرار تعیین شد.

میزان عبور نور از فیلم‌ها و کدورت

برای تعیین میزان عبور نور یا در صد شفافیت، فیلم‌ها به ابعاد سل اسپکتروفتومتر بریده شده و داخل سل اسپکتروفتومتر UV-Vis (Shimadzu UV-1650 PC, Japan) قرار گرفتند. در سل دیگر هوا بعنوان مرجع در نظر گرفته شد. مقدار جذب نور فیلم در دامنه طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و طیف جذبی آن رسم شد. میزان عبور نور از فیلم در نواحی مختلف UV (طول موج‌های ۲۴۰، ۳۰۰ و ۳۶۰ نانومتر بعنوان شاخص نواحی مختلف) و ناحیه مرئی (۶۰۰ نانومتر) محاسبه گردید. برای محاسبه میزان کدورت فیلم‌ها از رابطه (۴) استفاده شد که Abs_{600} جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر و ضخامت بر حسب میلی‌متر می‌باشد (زاهدی و همکاران ۲۰۱۸). این آزمون در ۳ تکرار انجام شد:

$$k = \frac{Abs_{600} (AU \cdot nm)}{ضخامت (mm)} \quad (4)$$

آزمون پراش پرتو X (XRD)

به منظور مطالعه ریزساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت و جهت تعیین نحوه پخش لایه‌های نانورس در ماتریکس بیوپلیمر، از دستگاه پراش پرتو X (X'PertPRO, PANalytical, The Netherlands) استفاده شد. برای انجام آزمون، ژنراتور تولید پرتو X در ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج ۰/۱۵۴۰۶ nm قرار گرفتند. اندازه گام‌ها ۰/۰۲ درجه و سرعت انجام آنالیز ۱ °/min بود. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده $2\theta = 10-80$ جمع‌آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آن‌ها، رسم گردید.

آنالیز آماری

⁶ Aspect ratio

⁵ X-ray diffraction

پلی ساکاریدها (مو سیلاژ دانه ریحان) تیمار شاهد که فقط بر پایه BSM ساخته شده‌است، بیشترین حلالیت در آب را نشان داد. افزودن CMC به صورت تنها سبب کاهش ۲۵-۱۱٪ از مقدار حلالیت در آب فیلم‌های آمیخته گردید که در تیمارهای T3 و T4 مقدار کاهش معنی‌دار بود ($p < 0.05$). در حضور نانورس و غلظت‌های افزایش یابنده CMC نیز روند کاهش انحلال پذیری ادامه یافت به طوری که مقدار کاهش حلالیت در مقایسه با فیلم آمیخته در همان سطح غلظت از CMC ۲۹-۳۷٪ و معنی‌دار بود. هر دوی BSM و CMC دارای حلالیت بالایی هستند اما با توجه اینکه حلالیت BSM بیشتر است افزایش نسبت CMC به BSM تا حدی انحلال‌پذیری ساختار نهایی را کاهش داد؛ همچنین، ترکیب این دو پلیمر باعث ایجاد برهمکنش‌های بین مولکولی قوی بین گروه -OH- موسیلاژ و گروه‌های -OH و -COOH- در CMC شده در نتیجه قابلیت انحلال فیلم آمیخته کاهش پیدا می‌کند (تنگ‌دیسون‌تورن و همکاران، ۲۰۰۹). بنابراین، یکی از اهداف این تحقیق که تضعیف خصوصیت منفی (کاهش حلالیت BSM) فیلم تولیدی بود با افزودن در صد مناسبی از CMC محقق شد. افزودن نانوذرات به بستر فیلم احتمالاً موجب تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین نانورس و بستر شده و در نهایت باعث افزایش برهم‌کنش بین زنجیره‌های مولکولی گردید. این امر می‌تواند با تقویت ساختار شبکه فیلم‌ها باعث محدودیت تحرک بیوپلیمرهای با وزن مولکولی کم، پلاستی‌سایزر و نانوذرات شده و در نهایت منجر به کاهش افت وزن پلیمر در آب شود (رن و همکاران ۲۰۱۵؛ ریم ۲۰۱۱). در پژوهشی مقدار حلالیت در آب فیلم CMC - پلی‌وینیل‌الکل ۳۸٪ بدست آمد که با اضافه شدن اسانس روغنی زنجبیل به دلیل کاهش گروه‌های -OH- در دسترس و نیز ماهیت آبریز اسانس کاسته شد. در حضور توام CMC با بالاترین غلظت و MMT مقدار حلالیت در آب فیلم شاهد به بیش از نصف (۵۳٪) کاهش یافت که موجب افزایش دامنه کاربرد فیلم در بسته‌بندی اولیه مواد غذایی با رطوبت نسبتاً بالا می‌شود.

به وجود آمدن ساختارهایی لایه‌ای می‌شود که چنین ساختاری مانعی برای نفوذ بخار آب به درون ماتریکس نهایی می‌شود (لی و همکاران ۲۰۲۱). هنگامی که BSM در ترکیب با CMC قرار می‌گیرد بین آن‌ها اتصالات عرضی ایجاد شده و نفوذ بخار آب کاهش پیدا می‌کند؛ به عبارت دیگر، به علت برهمکنش ایجاد شده بین CMC و BSM ساختار فیلم متراکم‌تر می‌شود. در مجموع، همان‌طور که از شکل ۱ پیداست تیمار هفتم از نظر عملکرد بازدارندگی در برابر بخار آب بهترین بود به طوری که WVP در مقایسه با فیلم شاهد به میزان ۷۱٪ از WVP کاسته شد.

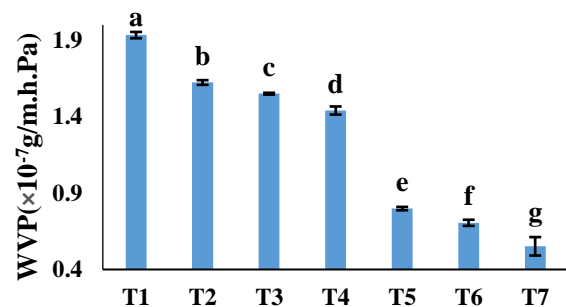


Figure 1- Effect of CMC and MMT addition on water vapour permeability (WVP) of BSM-based composite films (T1: BSM, T2: BSM + 100% CMC, T3: BSM + 162.5% CMC, T4: BSM + 225% CMC, T5: BSM + 100% CMC + 8% MMT, T6: BSM + 162.5% CMC + 8% MMT, T7: BSM + 225% CMC + 8% MMT).

Different lowercases on the top of bars indicate significant differences ($p < 0.05$) among treatments.

حلالیت در آب

حلالیت در آب یکی از فاکتورهای مهم برای فیلم‌های خوراکی می‌باشد. حلالیت فیلم‌ها، مقاومت در برابر آب آن‌ها را هنگامی که بر روی سطح مواد غذایی قرار می‌گیرند، نشان می‌دهد. فیلم‌های خوراکی مورد استفاده برای بسته‌بندی مواد غذایی باید دارای انحلال‌پذیری پایینی باشند و پوشش‌های خوراکی مواد غذایی خشک باید انحلال‌پذیری بالایی داشته باشند (لی و همکاران ۲۰۲۱). در شکل ۲ میزان حلالیت در آب نانوکامپوزیت‌ها ارائه شده‌است. با توجه به حلالیت بالای

انتشار مولکول‌های آب را در ماده کاهش دهد (قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۰). همچنین، در شکل تاثیر برجسته نانورس بر کاهش جذب رطوبت مشخص است، به گونه‌ای که در ساختاری حاوی نانورس جذب رطوبت به شدت کاهش یافته است. برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین CMC و نانورس، ساختاری بسیار فشرده و مستحکم ایجاد می‌کند که جذب و نفوذ مولکول‌های آب را به درون این ساختار محدود می‌سازد. حضور نانورس و برقراری پیوند هیدروژنی با رشته‌های بیوپلیمری، به کاهش گروه‌های OH آزاد منجر می‌شود، همچنین قرارگیری لایه‌های نانورس در بین زنجیرهای بیوپلیمر به کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها کمک می‌کند که در این حالت، دیگر فضایی برای جذب و نفوذ آب باقی نمی‌ماند (مولر و همکاران ۲۰۱۴).

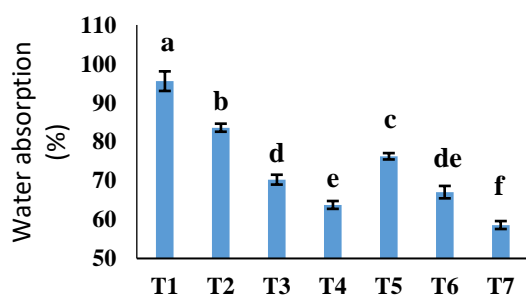


Figure 3- Effect of CMC and MMT addition on water absorption of BSM-based composite films (T1: BSM, T2: BSM + 100% CMC, T3: BSM + 162.5% CMC, T4 : BSM + 225% CMC, T5: BSM +100% CMC + 8% MMT, T6: BSM +162.5% CMC + 8% MMT, T7: BSM +225% CMC + 8% MMT)

Different lowercases on the top of bars indicate significant differences ($P < 0.05$) among treatments.

خواص رنگی

نتایج مقایسه میانگین اثر غلظت BSM، CMC و MMT بر ویژگی‌های رنگی فیلم‌های نانوکامپوزیت در جدول ۲ ارائه شده است. هم‌چنان‌که مشخص است تغییر نسبت‌های BSM، CMC و MMT تاثیر معنی‌داری بر دو ویژگی رنگی L^*

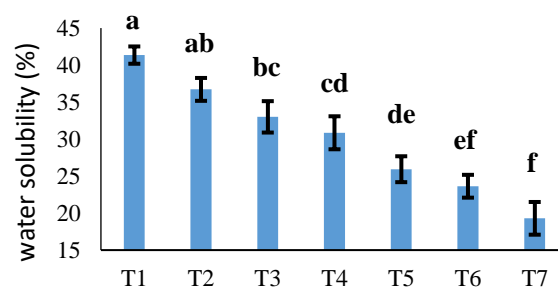


Figure 2- Effect of CMC and MMT addition on water solubility of BSM-based composite films (T1: BSM, T2: BSM + 100% CMC, T3: BSM + 162.5% CMC, T4 : BSM + 225% CMC, T5: BSM +100% CMC + 8% MMT, T6: BSM +162.5% CC + 8% MMT, T7: BSM +225% CMC + 8% MMT)
Different lowercases on the top of bars indicate significant differences ($p < 0.05$) among treatments.

جذب رطوبت

یکی از پارامترهای مورد توجه در تعیین نوع ماده بسته‌بندی مورد استفاده برای یک محصول غذایی، رطوبت نسبی محل نگهداری و توزیع آن ماده غذایی است. زیرا در صورت حساسیت بالای ماده بسته‌بندی نسبت به رطوبت، با قرارگیری در محیطی با رطوبت نسبی بالا، به علت جذب رطوبت نه تنها ممکن است خواص کاربردی ماده بسته‌بندی دچار تغییر شود، بلکه، می‌تواند به ایجاد تغییرات کیفی و کاهش ماندگاری محصول بسته‌بندی شده نیز منجر شود (عمراف و ورنه ۲۰۱۷). در شکل ۳ میزان جذب رطوبت ساختارهای متفاوت نانوکامپوزیت ارائه شده است که نشان می‌دهد افزایش CMC و نانورس باعث کاهش جذب رطوبت شده است. در تحقیقات گذشته مشخص شده است که به دلیل ویژگی‌های آب‌دوستی CMC، فیلم خالص CMC قابلیت جذب رطوبت بالایی را از خود نشان می‌دهد (ما و همکاران ۲۰۰۸)، اما به نظر می‌رسد ترکیب CMC با BSM باعث شده است که مقاومت در برابر جذب رطوبت را بهبود ببخشد. در توجیه این پدیده می‌توان بیان نمود که BSM قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل ماکرومولکول‌های CMC است و این ساختار قوی می‌تواند

خرید محصول می‌باشد که مخصوصاً در مواد غذایی تازه و نیمه‌فرآوری شده مانند میوه‌ها و سبزی‌ها و محصولات گوشتی حائز اهمیت است. از طرف دیگر، همین شفافیت و بیرنگی اجازه ورود پرتوهای خورشیدی به‌ویژه فرابنفش به درون بسته‌بندی را می‌دهد که سبب انجام دامنه گسترده‌ای از واکنش‌های فتوشیمیایی در مواد غذایی شامل آسیب زدن به ویتامین‌ها و پروتئین‌ها، نابودی آنتی‌اکسیدان‌ها، زوال رنگدانه‌ها، اکسایش لیپیدها و تشکیل ترکیبات بدطعم می‌باشد (اولیائی و همکاران ۲۰۱۶)؛ پرتوهای UV، دسته‌ای از تشعشعات الکترومغناطیسی هستند، که دامنه طول موج آنها بین ۱۰-۴۰۰ nm بوده و به سه ناحیه اصلی UV-C (دارای طول موج‌های ۲۰۰-۲۸۰ nm بوده، توسط لایه ازون فیلتر شده و اغلب به سطح زمین نمی‌رسند)، ناحیه UV-B (دارای طول موج‌های ۲۸۰-۳۲۰ nm بوده و ۱٪ از کل پرتوهای UV که به سطح زمین می‌رسند، را تشکیل می‌دهند و باعث انجام تعداد زیادی از واکنش‌های فتوشیمیایی زیان‌آور می‌گردند) و ناحیه UV-A (دارای طول موج‌های ۳۲۰-۴۰۰ nm بوده و ۹۹٪ از کل پرتوهای UV که به سطح زمین می‌رسند، را تشکیل می‌دهند و باعث واکنش‌های حساس به نور و افزایش اثرات زیان‌آور امواج ناحیه UV-B می‌گردند) تقسیم می‌شوند (آسماچولو و همکاران ۲۰۱۱)؛ اولیائی و همکاران (۲۰۱۶). به همین خاطر، رفتار ماده بسته‌بندی در مقابل پرتوهای مرئی و فرابنفش به‌ویژه در غذاهای حساس به نور دارای اهمیت بیشتری از بازدارندگی در برابر اکسیژن است (دیاز و همکاران ۲۰۱۰)؛ اصلاحاتی که روی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر عمدتاً با هدف بهبود بازدارندگی در برابر گازها و بخار آب و خواص مکانیکی انجام می‌شود می‌تواند روی سایر ویژگی‌ها از جمله خواص نوری نیز موثر واقع شود.

(شدت روشنایی) و a^* (شدت سبزی-قرمزی) نداشته و اختلاف معنی‌داری بین تیمارهای مختلف ایجاد نشده است. همچنین دو ویژگی مذکور در محدوده خنثی خود قرار داشته‌اند. با توجه به اینکه هر دو ماده BSM و CMC بی‌رنگ و یا دارای رنگ خنثی هستند و ماده MMT نیز به نسبت بسیار ناچیزی در تولید فیلم‌ها استفاده شده است بنابراین تغییرات نسبت این مواد تاثیر خاصی بر ویژگی‌های رنگی فیلم‌ها نداشته است. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲ تغییرات معنی‌داری در ویژگی رنگی b^* (زردی-آبی) مشاهده می‌شود؛ با اضافه شدن نانورس به فرمولاسیون فیلم‌ها b^* دچار افزایش معنی‌داری در دو نانوکامپوزیت شد که شاید به دلیل رنگ سفید متمایل به کرم این ماده باشد. محدوده رنگی b^* متمایل به زردی می‌باشد که با توجه به رنگ ذاتی مواد تشکیل دهنده فیلم، چنین رنگی بدیهی می‌باشد. افزودن نانورس نیز به این دلیل که نانوپرکننده‌های دارای ساختار کاملاً ورقه‌ای، بسیار کوچک‌تر از ساختار بین لایه‌ای می‌باشند، باعث ایجاد تغییر در ویژگی‌های رنگی، افزایش کدورت و کاهش شفافیت فیلم‌ها نمی‌شوند (اولیائی و همکاران ۲۰۱۶). در سایر تحقیقات نیز گزارش شده است که تغییرات نسبت BSM و CMC تاثیر معنی‌داری بر ویژگی‌های رنگی فیلم‌های بر پایه CMC (ابراهیمی و همکاران ۲۰۱۸)، CMC-نشاسته (قنبرزاده و همکاران ۲۰۱۰)، BSM و کیتوزان (نائیجی و همکاران ۲۰۲۰) و BSM (هاشمی گهروئی و همکاران ۲۰۱۹) ندارد.

کدورت

رنگ و شفافیت فیلم‌های بیوپلیمری از جمله مهم‌ترین عوامل اثرگذار روی ظاهر و مقبولیت آنها توسط مصرف‌کنندگان مواد غذایی و همچنین حفظ کیفیت آن‌ها می‌باشد. هر چقدر شفافیت بیوپلیمرها بیشتر شده و به شفافیت پلاستیک‌ها نزدیک‌تر شود قاعدتاً از سطح پذیرش بیشتری نزد عموم برخوردار شده و کاربردشان در صنایع بسته‌بندی افزایش خواهد یافت. مزیت مهم شفافیت و بیرنگی ماده بسته‌بندی امکان رویت محتویات درون بسته و تصمیم‌گیری در مورد

Table 2- Effect of CMC and MMT addition on color and opacity of BSM-based composite films.

Properties Treatment	L^*	a^*	b^*	Opacity (AU.nm/mm)
T1	52.80 ± 0.64 ^a	-11.05 ± 0.50 ^a	52.07 ± 0.76 ^b	16.52 ± 2.72 ^a
T2	52.25 ± 1.24 ^{ab}	-11.38 ± 0.45 ^a	51.97 ± 1.59 ^b	7.71 ± 0.98 ^b
T3	51.85 ± 1.60 ^{ab}	-11.30 ± 0.69 ^a	52.03 ± 0.95 ^b	4.70 ± 0.96 ^c
T4	51.86 ± 1.12 ^{ab}	-11.38 ± 0.74 ^a	52.99 ± 0.83 ^{ab}	4.64 ± 0.47 ^c
T5	52.09 ± 0.99 ^{ab}	-11.50 ± 0.61 ^a	53.84 ± 1.09 ^a	8.47 ± 1.63 ^b
T6	51.75 ± 1.77 ^{ab}	-11.30 ± 0.55 ^a	53.40 ± 0.89 ^a	6.09 ± 0.97 ^{bc}
T7	51.33 ± 0.87 ^b	-11.73 ± 0.48 ^a	52.30 ± 0.58 ^b	3.74 ± 0.17 ^c

*:T1: BSM, T2: BSM + 100% CMC, T3: BSM + 162.5% CMC, T4 :BSM + 225% CMC, T5: BSM +100% CMC + 8% MMT, T6: BSM +162.5% CMC + 8% MMT, T7: BSM +225% CMC + 8% MMT. Different lowercases within a column indicate significant differences (p<0.05) among treatments.

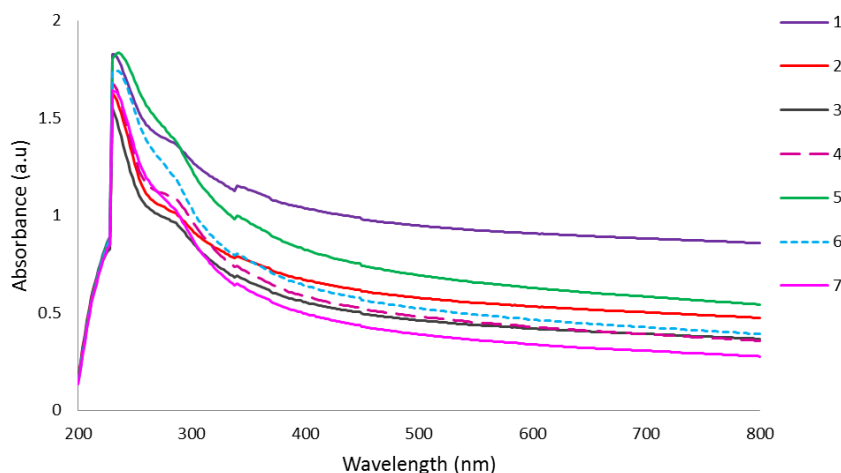


Figure 4- Effect of CMC and MMT addition on UV-Vis absorption of BSM-based composite films (T1: BSM, T2: BSM + 100% CMC, T3: BSM + 162.5% CMC, T4 :BSM + 225% CMC, T5: BSM +100% CMC + 8% MMT, T6: BSM +162.5% CMC + 8% MMT, T7: BSM +225% CMC + 8% MMT).

تشکیل می‌دهد، مقدار جذب نور کاهش می‌یابد. کاهش مقدار جذب نور در ناحیه مرئی در فیلم‌های کامپوزیت (BSM + CMC) حاوی ۱۰۰ و ۱۶۲/۵٪ CMC چشمگیر بوده ولی در ادامه با رسیدن غلظت CMC به بیش از دو برابر مقدار جذب نور تغییر چندانی نکرد. افزودن MMT به میزان ثابت ۸٪ به فیلم‌های مرکب حاوی ۱۰۰ و ۱۶۲/۵٪ CMC سبب افزایش کدورت فیلم‌ها و تقویت جذب نور در هر دو ناحیه مرئی و UV شد ولی بر خلاف دو نانوکامپوزیت دیگر، در فیلم حاوی ۲۵۵٪ CMC، حضور نانورس سبب کاهش جذب در طول موج‌های ۸۰۰-۳۱۲ شده ولی در طول موج‌های

طیف‌های جذبی در دامنه طول موج‌های ۲۰۰ الی ۸۰۰ نانومتر برای فیلم BSM و سایر فیلم‌های بر پایه آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود همه فیلم‌ها در ناحیه UV از عملکرد بهتری برخوردارند و بیشترین جذب در طول موج‌های ۲۳۰ الی ۲۴۰ نانومتر صورت می‌گیرد و با افزایش طول موج مقدار جذب کاهش یافته به طوری که در ناحیه مرئی کاهش مقدار جذب برای هر فیلم با شیب خیلی کمتری اتفاق می‌افتد. فیلم BSM در مقایسه با فیلم‌های حاوی CMC بیشترین جذب نور به‌ویژه در ناحیه مرئی را داراست و با اضافه شدن CMC که اساساً فیلم‌های شفاف

می‌تواند دلیل اختلاف مشاهده شده در کدورت باشد. افزودن CMC سبب کاهش قابل ملاحظه کدورت گردید ($p < 0.05$) و با افزایش نسبت CMC تا ۱۶۲/۵٪ شفافیت بطور معنی‌داری افزایش یافت ولی بیشتر شدن این ماده دیگر تاثیر مثبتی بر شفافیت ایجاد نکرد و فیلم‌های تولیدی نیمه مات بودند. با ورود نانورس به پیکره فیلم‌های حاوی ۱۰۰ و ۱۶۲/۵ CMC، هر چند مقدار کدورت اندکی افزایش یافت ولی از نظر آماری معنی‌دار نبود ($p > 0.05$). برخلاف این دو فیلم، اضافه شدن MMT به فیلم حاوی ۲۲۵٪ CMC سبب تقلیل کدورت شده و این نانوکامپوزیت شفافترین نمونه بود (تقریباً ۵ برابر شفاف‌تر از فیلم شاهد) (جدول ۲). مشابه نتایج این پژوهش، زاهدی و همکاران (۲۰۱۸) و فتحی‌آچاچلوئی و زاهدی (۲۰۱۸) گزارش کردند فیلم‌های CMC نسبتاً شفاف با کدورتی کمتر از یک AU.nm/mm بوده و افزودن نانورس در غلظتهای ۱ الی ۵٪ به فیلم CMC سبب کدرتر شدن فیلم‌ها گردید. همچنین، در تحقیقی دیگر از طریق افزودن ۳-۷٪ MMT به فیلم نشاسته از مقدار شفافیت کاسته شد ولی فیلم آنچنان مات نبود که آن طرف قابل رویت نباشد (یوسفی و همکاران ۲۰۱۹). هر چند نانورس سبب کاهش شفافیت فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر می‌شود ولی در مقایسه با ترکیباتی مانند ZnO و TiO_2 روی کدورت چندان تاثیرگذار نیست.

آزمون پراش پرتو X

الگوهای XRD برای پودرهای MMT و CMC خالص در شکل ۵ و فیلم‌های نانوکامپوزیت مبتنی بر BSM در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. الگوی XRD پودر MMT پیک‌های قوی را در زوایای ۲۰، ۲۲، ۲۹، ۳۶ و ۶۲ درجه نشان داد که تایید می‌کند پودر نانورس دارای ساختار کریستالی است (زاهدی و همکاران ۲۰۱۸). پودر CMC خالص دارای دو پیک نسبتاً وسیع در زوایای ۲۰ و ۴۲ درجه بود که نشان‌دهنده ساختار نیمه‌بلوری آن است.

پایین‌تر عملکرد بهتری در جذب UV در مقایسه با فیلم‌های کامپوزیت داشتند. توانایی جذب پرتو UV توسط نانورس از حضور هماتیت (Fe_2O_3) در ساختمان آن نشأت می‌گیرد؛ Fe^{3+} موجود در لایه هشت وجهی MMT انرژی UV (عمدتاً UV-C) را جذب و برای انتقال الکترون از یک اوربیتال به اوربیتال دیگر استفاده می‌کند (هوآنگ مین و همکاران ۲۰۱۰). همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است در ابتدای ناحیه UV-C (طول موج ۲۲۸-۲۰۰ نانومتر) مقدار جذب همه فیلم‌ها یکسان می‌باشد و اضافه شدن CMC موجب تضعیف جذب پرتوهای UV شده است که با اضافه شدن نانورس، کارایی نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با کامپوزیت‌ها در فیلتر کردن UV بهبود یافته و حتی در نانوکامپوزیت حاوی ۱۰۰٪ CMC در برخی نواحی بهتر از فیلم شاهد بودند. روی هم رفته فیلم BSM دارای قدرت بیشتری در جذب نورهای نواحی UV-A و UV-B بوده و سپس نانوکامپوزیت‌ها قرار گرفتند. در پژوهش‌هایی مشابه، زاهدی و همکاران (۲۰۱۸) و فتحی‌آچاچلوئی و زاهدی (۲۰۱۸) مشاهده نمودند فیلم CMC فقط در نواحی ابتدایی UV-C دارای جذب بالایی بوده و با حرکت به سمت طول موج‌های بالاتر از قدرت جذب آن به شدت کاسته شد؛ در این تحقیقات مشابه پژوهش جاری، افزودن نانورس به فیلم CMC نیز سبب بهبود نسبی بلوکه‌کنندگی نور در ناحیه فرابنفش گردید. مشابه همین رفتار در فیلم نشاسته خالص و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانورس نیز در تحقیق دیگری گزارش شد (یوسفی و همکاران ۲۰۱۹).

نتایج کدورت سنجی نشان داد فیلم BSM با کدورت بیش از دو برابر در مقایسه با سایر فیلم‌ها مات‌ترین نمونه بود ولی مقدار کدورت این فیلم و نیز سایر فیلم‌ها به قدری زیاد نبود که رنگ و حالت مواد غذایی و سایر اجسام از پشت فیلم نامشخص باشد (جدول ۲). خزایی و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند فیلم‌های تهیه شده از BSM شفاف بودند؛ اختلاف در روش استخراج موسیلاژ و فرمولاسیون فیلم

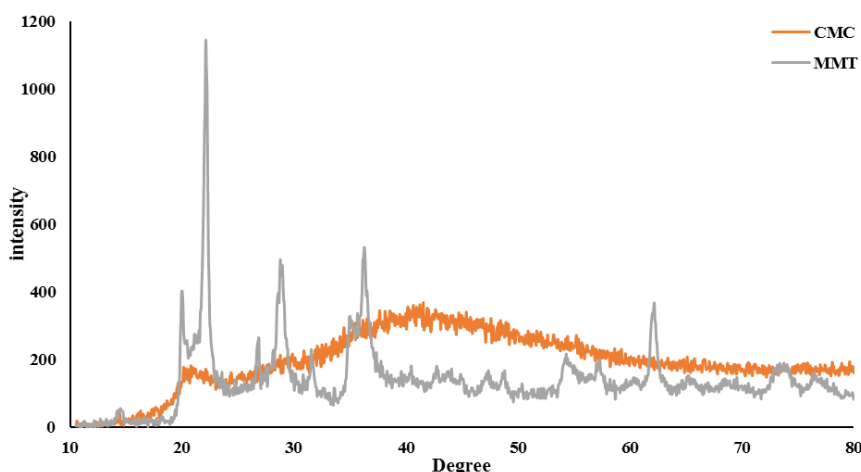


Figure 5- XRD patterns of MMT and CMC powders

ساختار آن‌ها ایجاد نکرده است. بعلاوه، تغییرات ناچیز ناشی از افزودن مقدار ثابت نانورس می‌تواند نشانگر آماده‌سازی مناسب محلول نانورس و آگلومریزاسیون حداقلی و در نتیجه توزیع مناسب ذرات نانو در بستر فیلم باشد. بررسی دیفراکتوگرام فیلم نانوکامپوزیت تهیه شده از BSM و نانورس توسط روهینی و همکاران (۲۰۲۰) نشان داد که افزایش غلظت نانورس از ۱ الی ۲۰٪ تاثیر بر جابجایی پیک اصلی BSM ندارد ولی پیک مربوط به نانورس در ۱۹/۵ درجه تقویت شده است.

با توجه به شکل ۶ پیک مشخصی در ۲۴ درجه برای پودر BSM خالص و فیلم‌های مبتنی بر BSM نمایان است که در سایر تحقیقات نیز چنین پیکی در فیلم‌های نانوکامپوزیت تهیه شده از BSM و نانورس دیده شده است (روهینی و همکاران ۲۰۲۰). همچنان که شکل نشان می‌دهد در فیلم‌های نانوکامپوزیتی پیک‌های جدیدی مشاهده نشده است ولی پیک موجود در ۲۴ درجه به‌جز نمونه T7، در سایر نانوکامپوزیت‌ها کمی جابجا و تقویت شده و به‌صورت نمایان‌تری به‌تصویر کشیده شده است. با این حال با توجه به اینکه مقدار پودر نانورس بکار رفته در ساختار فیلم‌ها ناچیز بوده است اضافه شدن آن به ترکیب فیلم‌های نانوکامپوزیتی تغییر چندانی در

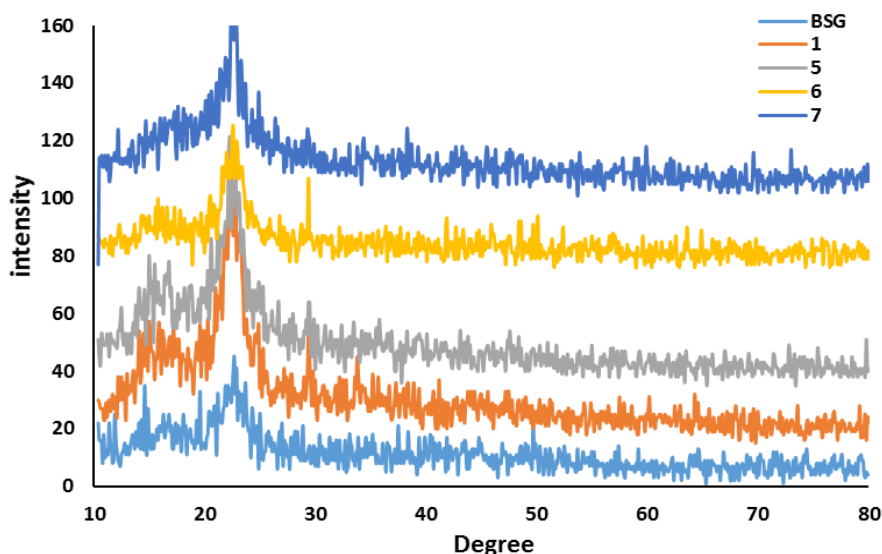


Figure 6- XRD patterns of BSM (BSG) powder and different BSM-based composite films (1: BSM film, 5: BSM +100% CMC + 8% MMT, 6: BSM +162.5% CMC + 8% MMT, 7: BSM +225% CMC + 8% MMT).

نتیجه‌گیری

CMC و MMT سبب کاهش پارامترهای نفوذپذیری به بخار آب، حلالیت در آب و جذب رطوبت، کدورت و قدرت جذب پرتوهای فرابنفش گردید. روی هم رفته تیمار هفتم (T7) با بیشترین مقدار CMC و حضور MMT بهترین نتیجه را نشان داد.

بنابر نتایج این تحقیق، افزودن کربوکسی‌متیل سلولز و مونت‌موریلونیت تاثیر مثبتی بر روی فیلم حاصل از موسیلاژ دانه ریحان داشت؛ نتایج کلی آزمون‌ها نشان داد افزودن

References

- ترابی، ا، محبی م، طباطبائی یزدی ف، شهیدی ف و زاهدی ی. ۱۳۹۶. تهیه و مطالعه ویژگی‌های وابسته به آب و نفوذپذیری ورقه‌های خوراکی بر پایه پوره کدومسمایی با استفاده از روش سطح پاسخ. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۷(۴): ۳۹-۲۵.
- فتحی‌آچاچلوئی ب و زاهدی ی. ۱۳۹۷. تولید و ارزیابی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های هیبریدی کربوکسی‌متیل سلولز تقویت شده با نانوذرات مونت‌موریلونیت و TiO_2 ، نشریه علوم و صنایع غذایی ایران، ۱۵(۸۱)، ۴۷-۳۵.
- قنبرزاده ب، الما سی ه و زاهدی ی، ۱۳۸۸، بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی. ۱۳۸۸. انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
- Achachlouei BF and Zahedi Y, 2018. Fabrication and characterization of CMC-based nanocomposites reinforced with sodium montmorillonite and TiO_2 nanomaterials. *Carbohydrate Polymers* 199: 415-425.
- Alboofetileh M, Rezaei M, Hosseini H and Abdollahi M, 2013. Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *Journal of Food Engineering* 117(1): 26-33.
- Almasi H, Ghanbarzadeh B and Entezami AA, 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules* 46(1): 1-5.
- Asmatulu R, Mahmud GA, Hille C and Misak HE, 2011. Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings* 72(3): 553-561.
- ASTM, Designation E96-00. 2000. Standard method for water Vapor transmission of materials. In *Annual Book of ASTM Standards*. American Society for Testing and Materials.
- Diaz• Visurraga J, Melendrez M, Garcia A, Paulraj M and Cardenas G, 2010. Semitransparent chitosan• TiO_2 nanotubes composite film for food package applications. *Journal of Applied Polymer Science* 116(6): 3503-3515.
- Ebrahimi B, Mohammadi R, Rouhi M, Mortazavian AM, Shojaei-Aliabadi S and Koushki MR, 2018. Survival of probiotic bacteria in carboxymethyl cellulose-based edible film and assessment of quality parameters. *LWT* 87: 54-60.
- Farahnaky A, Dadfar SMM and Shahbazi M, 2014. Physical and mechanical properties of gelatin-clay nanocomposite. *Journal of Food Engineering* 122: 78-83.
- Fasihi H, Noshirvani N and Hashemi M, 2023. Novel bioactive films integrated with Pickering emulsion of ginger essential oil for food packaging application. *Food Bioscience* 51: 102269.
- Gahruie HH, Eskandari MH, Van der Meeren P and Hosseini SMH, 2019. Study on hydrophobic modification of basil seed gum-based (BSG) films by octenyl succinate anhydride (OSA). *Carbohydrate Polymers* 219: 155-161.

- Gahruie HH, Ziaee E, Eskandari MH and Hosseini SMH, 2017. Characterization of basil seed gum-based edible films incorporated with *Zataria multiflora* essential oil nanoemulsion. *Carbohydrate Polymers* 166: 93-103.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Entezami AA, 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11(4): 697-702.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Oleyaei SA, 2013. A novel modified starch/carboxymethyl cellulose/montmorillonite bionanocomposite film: structural and physical properties. *International Journal of Food Engineering* 10(1): 121-130.
- Gutierrez MQ, Echeverria I, Ihl M, Bifani V and Mauri AN, 2012. Carboxymethylcellulose-montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugni molinae Turcz*) leaves extract. *Carbohydrate Polymers* 87(2): 1495-1502.
- He Y, Fei X and Li H, 2020. Carboxymethyl cellulose-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and ϵ -poly-L-lysine lysine for antimicrobial active food packaging. *Journal of Applied Polymer Science* 137(23):48782.
- Hoang-Minh T, Le T, Kasbohm J and Gieré R, 2010. UV-protection characteristics of some clays. *Applied Clay Science* 48(3): 349-357.
- Jha P, Dharmalingam K, Nishizu T, Katsuno N and Anandalakshmi R, 2020. Effect of amylose-amylopectin ratios on physical, mechanical, and thermal properties of starch-based bionanocomposite films incorporated with CMC and nanoclay. *Starch/Starke* 72(1-2): 1900121.
- Khazaei N, Esmaili M, Djomeh ZE, Ghasemlou M and Jouki M, 2014. Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum L.*) gum. *Carbohydrate Polymers* 102: 199-206.
- Khazaei N, Esmaili M and Emam-Djomeh Z, 2017. Application of active edible coatings made from basil seed gum and thymol for quality maintenance of shrimp during cold storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 97(6): 1837-1845.
- Kong I, Degraeve P and Pui LP, 2022. Polysaccharide-based edible films incorporated with essential oil nanoemulsions: Physico-chemical, mechanical properties and its application in food preservation: A review. *Foods* 11(4): 555.
- Li X, Ren Z, Wang R, Liu L, Zhang J, Ma F, Khan MZH, Zhao D and Liu X, 2021. Characterization and antibacterial activity of edible films based on carboxymethyl cellulose, *Dioscorea opposita* mucilage, glycerol and ZnO nanoparticles. *Food Chemistry* 349: 129208.
- Ma X, Chang PR and Yu J, 2008. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Carbohydrate polymers* 72(3): 369-375.
- Mohammad Amini A, Razavi SMA and Zahedi Y, 2015. The influence of different plasticisers and fatty acids on functional properties of basil seed gum edible film. *International Journal of Food Science & Technology* 50(5): 1137-1143.
- Muller P, Kapin A and Fekete E, 2014. Effects of preparation methods on the structure and mechanical properties of wet conditioned starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 113: 569-576.
- Naeji N, Shahbazi Y and Shavisi N, 2020. Effect of gamma irradiation on physico-mechanical and structural properties of basil seed mucilage• chitosan films containing *Ziziphora clinopodioides* essential oil and MgO nanoparticles for rainbow trout packaging. *Journal of Food Processing and Preservation* 44(10): e14781.

- Naji-Tabasi S and Razavi SMA, 2017. Functional properties and applications of basil seed gum: An overview. *Food Hydrocolloids* 73: 313-325.
- Oleyaei SA, Zahedi Y, Ghanbarzadeh B and Moayedi AA, 2016. Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 89: 256-264.
- Peighambaroust SJ, Zahed-Karkaj S, Peighambaroust SH, Ebrahimi Y and Peressini D, 2020. Characterization of carboxymethyl cellulose-based active films incorporating non-modified and Ag or Cu-modified Cloisite 30B and montmorillonite nanoclays. *Iranian Polymer Journal* 29: 1087-1097.
- Razavi SM, Mortazavi SA, Matia-Merino L, Hosseini and Parvar SH, Motamedzadegan A, Khanipour E, 2009. Optimisation study of gum extraction from Basil seeds (*Ocimum basilicum L.*). *International Journal of Food Science & technology* 44(9): 1755-1762.
- Ren J, Wang S, Gao C, Chen X, Li W and Peng F, 2015. TiO₂-containing PVA/xylan composite films with enhanced mechanical properties, high hydrophobicity and UV shielding performance. *Cellulose* 22: 593-602.
- Rhim J-W, 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 86(2): 691-699.
- Rohini B, Ishwarya SP, Rajasekharan R and VijayaKumar AK, 2020. *Ocimum basilicum* seed mucilage reinforced with montmorillonite for preparation of bionanocomposite film for food packaging applications. *Polymer Testing* 87: 106465.
- Tantiwatcharothai S and Prachayawarakorn J, 2019. Characterization of an antibacterial wound dressing from basil seed (*Ocimum basilicum L.*) mucilage-ZnO nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules* 135: 133-140.
- Tongdeesoontorn W, Mauer L, Wongruong S and Rachtanapun P, 2009. Water vapour permeability and sorption isotherms of cassava starch based films blended with gelatin and carboxymethyl cellulose. *Asian Journal of Food and Agro-Industry* 2(4): 501-514.
- Torabi A, Mohebbi M, Tabatabaei-Yazdi F, Shahidi F, Khalilian-Movahhed M and Zahedi Y, 2020. Application of different carbohydrates to produce squash puree based edible sheet. *Journal of food science and technology* 57:673-682.
- Umaraw P and Verma AK. 2017. Comprehensive review on application of edible film on meat and meat products: An eco-friendly approach. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 57(6): 1270-1279.
- Yousefi A, Savadkoohi B, Zahedi Y, Hatami M and Ako K. 2019, Fabrication and characterization of hybrid sodium montmorillonite/TiO₂ reinforced cross-linked wheat starch-based nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* 131: 253-263.
- Zahedi, Y, 2019. Edible/Biodegradable Films and Coatings from Natural Hydrocolloids. Pp. 571-600. In: Razavi S.M.A (eds). *Emerging Natural Hydrocolloids: Rheology and Functions*. John Wiley and Sons Ltd.
- Zahedi Y, Fathi-Achachlouei B and Yousefi AR, 2018. Physical and mechanical properties of hybrid montmorillonite/zinc oxide reinforced carboxymethyl cellulose nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* 108: 863-873.