

## مطالعه تأثیر نانورس و اسید سیتریک بر روی خواص فیزیکی و آنتی اکسیدانی فیلم فعال نشاسته - CMC حاوی عصاره آویشن

سودا رضایی<sup>۱</sup> و هادی الماسی<sup>۲\*</sup>

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱۲ تاریخ پذیرش: ۹۵/۴/۲۳

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، گروه علوم و صنایع غذایی، تبریز

<sup>۲</sup> استادیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه

\* مسئول مکاتبه: Email: h.almasi@urmia.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش فیلم فعال نشاسته-کربوکسی متیل سلولز (نسبت ۲:۱) حاوی عصاره آویشن (۵٪ وزنی) تولید شد که در آن به منظور تقویت خواص بیوپلیمر مرکب، از نانورس در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵٪ به عنوان نانوتقویت کننده و اسید سیتریک در غلظت‌های صفر، ۵ و ۱۰٪ به عنوان عامل اتصال دهنده عرضی استفاده شده است. بررسی خواص مکانیکی و بازدارندگی در برابر بخار آب نشان داد که افزودن عصاره آویشن، باعث تضعیف مقاومت به کشش شده و همچنین نفوذپذیری به بخار آب و جذب رطوبت بیشتر می‌شود. با افزودن نانورس، ویژگی‌های بازدارندگی و استحکام کششی تقویت شد. اسید سیتریک نیز اثر مطلوبی بر روی خواص مکانیکی و بازدارندگی داشت. در بین افزودنی‌های مختلف، عصاره آویشن و نانورس بیشترین تأثیر را بر روی خواص رنگی داشته و باعث کاهش روشنایی و افزایش اندیس زردی شدند. مطابق نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)، فیلم فعال حاوی ۵٪ نانورس و ۱۰٪ اسید سیتریک بالاترین دمای ذوب را نشان داد (۲۲۹C/۷°). همچنین در حضور اسید سیتریک و نانورس، بدلیل کاهش ضریب انتشار عصاره، قدرت آنتی اکسیدانی فیلم فعال کاهش یافت. بررسی‌ها نشان داد که بین نانورس و اسیدسیتریک، اثر سینرژیستی در بهبود خواص فیلم وجود دارد و حضور آن دو تأثیر منفی عصاره آویشن بر روی خواص کاربردی فیلم فعال نشاسته-CMC را کاهش می‌دهد.

**واژگان کلیدی:** اسید سیتریک، عصاره آویشن، نانورس، فیلم نشاسته، خواص فیزیکی

### مقدمه

گردیده است. راه حل بنیادی برای حل مشکل زباله‌های پلیمری، تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر است (سیراکوزا و همکاران، ۲۰۰۸). از منابع مختلفی برای تولید بیوپلیمرها به عنوان یک فیلم زیست تخریب پذیر می‌توان استفاده نمود که شامل پلی ساکاریدها،

افزایش تولید و حجم مصرف پلاستیک‌ها و پلیمرهای نفتی در زندگی روزمره بشر، منجر به تجمع حجم عظیمی از ضایعات پلاستیکی غیر قابل تجزیه شده است و این امر سبب ایجاد مشکلات زیست محیطی زیادی

و همکاران، ۲۰۱۱؛ ردی و یانگ، ۲۰۱۲؛ منزلی و همکاران، ۲۰۱۳).

استفاده از نانوتقویت کننده‌ها<sup>۲</sup> و تولید فیلم نانوکامپوزیت یکی دیگر از راه‌های بهبود ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و بازدارندگی بیوپلیمرها نسبت به فیلم خالص می‌باشد. نانورس از خانواده سیلیکات‌های لایه‌ای از جمله نانوذراتی هستند که بعنوان نانوپرکننده بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. دلیل این توجه ارزانی، دسترسی آسان و عملکرد و فرآیند پذیری خوب آنها است. هنگامی که صفحات نانورس در ماتریکس پلیمری پراکنده می‌شوند، مسیر زیگزاگی را ایجاد می‌کنند که انتقال گازها را به شدت کاهش می‌دهد و خواص مکانیکی و حرارتی را بهبود می‌بخشد (گوتیرز و همکاران، ۲۰۱۲؛ مولر و همکاران، ۲۰۱۴).

امروزه در راستای حذف و یا کاهش ترکیبات شیمیایی و سنتزی در مواد غذایی، تحقیقات زیادی برای جایگزین کردن مواد شیمیایی با ترکیبات طبیعی انجام شده است. در همین زمینه تلاش‌های زیادی برای یافتن آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی از منابع گیاهی صورت گرفته است. گیاه آویشن شیرازی (*Zataria multiflora*) از خانواده نعناعیان (*Lamiaceae*) است. خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی قوی عصاره و اسانس آویشن در طی تحقیقات مختلف به اثبات رسیده و عصاره این گیاه می‌تواند به عنوان جایگزین آنتی‌اکسیدان‌های سنتزی مورد توجه قرار گیرد. مهمترین ترکیبات زیست فعال موجود در آویشن را تیمول، کارواکرول و پاراسیمول تشکیل می‌دهد. پیکر رویشی همچنین حاوی تانن، فلاونوئید، ساپونین و نیز مواد تلخ می‌باشد (شریفی فر و همکاران، ۲۰۰۷). افزودن ترکیبات آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی طبیعی به فیلم‌های زیست تخریب پذیر، به تولید بسته بندی‌های فعال منجر می‌شود که استفاده از آنها در جهت افزایش ماندگاری مواد غذایی روز به روز در حال

پروتئین‌ها و لیپیدها می‌باشد. از میان انواع پلی ساکاریدها، نشاسته به دلیل دسترسی آسان، سهولت تولید و قیمت پایین و تجزیه کامل در طی فرآیند کمپوست، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (قنبرزاده و الماسی، ۲۰۱۳). فیلم‌های نشاسته دارای مزایایی مانند شفافیت، ضخامت کم، انعطاف پذیری و بازدارندگی در برابر گازها می‌باشند ولی در عین حال معایبی نیز دارند، که از جمله آنها می‌توان به خواص مکانیکی ضعیف و نفوذ پذیری بالا به بخار آب اشاره نمود. برای بهبود خواص مکانیکی فیلم‌های نشاسته و در عین حال افزایش مقاومت آن در مقابل رطوبت از راهکارهای مختلفی می‌توان استفاده نمود، که از جمله می‌توان ترکیب نشاسته با سایر پلیمرهای طبیعی و تولید بیوکامپوزیت‌ها را نام برد (فانگ و فاول، ۲۰۰۳). یکی از مشتقات مهم سلولز، کربوکسی متیل سلولز یا CMC است که یک پلی‌ساکارید خطی آنیونی می‌باشد. CMC محلول در آب بوده و به تنهایی فیلم‌های انعطاف پذیر و مستحکم را تشکیل می‌دهد. افزودن CMC می‌تواند خواص کاربردی فیلم نشاسته را بهبود داده و استفاده از آن را برای کاربردهای مختلف میسر سازد (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۱؛ نینگ و همکاران، ۲۰۰۷).

یکی از روش‌های اصلاح خواص فیلم نشاسته، اصلاح شیمیایی نشاسته و ایجاد اتصالات عرضی است. اسید سیتریک اسیدآلی طبیعی بوده و هر مونومر آن دارای یک گروه هیدروکسیل و سه گروه کربوکسیل می‌باشد. در اثر حرارت دادن، گروه‌های کربوکسیل اسید سیتریک می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل در دو مولکول نشاسته، اتصالات عرضی برقرار کنند. بنابراین برقراری پیوندهای کووالانسی در بین زنجیرهای نشاسته می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و کاهش حساسیت فیلم نشاسته نسبت به آب کمک کند (قنبرزاده

در ۱۰۰ سی سی آب حل شد. محلول‌های نشاسته و CMC با همدیگر مخلوط شده و ۳ میلی لیتر (۰.۴٪) وزنی / حجمی دو بیوپلیمر (گلیسرول به آن اضافه گردید، سپس این محلول تا ۴۰°C خنک شده و به مدت ۵ دقیقه جهت خروج حباب‌های هوا هم زده شد. در ادامه، ۴۰ گرم از محلول، روی سطح پلیت‌های پلاستیکی پخش شده و در دمای ۴۰°C به مدت ۱۸ ساعت خشک شد تا در نهایت فیلم‌های یکنواختی با ضخامت  $110 \pm 12 \mu\text{m}$  بدست آید. روش تولید فیلم‌های فعال نیز بدین صورت بود که ابتدا نشاسته و CMC که جداگانه حاضر شدند، با هم مخلوط شده و سیتریک اسید (CA) در سه سطح صفر، ۵ و ۱۰٪ وزن مجموع بیوپلیمرها به محلول اضافه گردید و سپس نانورس (MMT) در غلظت‌های ۱، ۳ و ۵٪ در ۵۰ سی سی آب پخش شده و پس از ۲۴ ساعت تورم در دمای محیط، به محلول اضافه شد. همچنین ۵٪ وزن مجموع دو بیوپلیمر، عصاره آویشن (Thyme) به ترکیب محلول اضافه شد و در نهایت گلیسرول اضافه گردید و مراحل فوق برای خشک کردن و تولید فیلم نهایی طی شد.

#### اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت

برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها از روش آنجلس و دوفرسن (۲۰۰۰) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد  $20\text{mm} \times 20\text{mm}$  تهیه شد و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (RH=۰٪) به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی محلول اشیاع نیتريت کلسیم در RH=۵۵٪ منتقل شده و در دمای ۲۵-۲۰°C قرار گرفتند. سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از رابطه زیر محاسبه گردید:

$$\text{جذب رطوبت (\%)} = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100 \quad [1]$$

$W_t$ : وزن نمونه پس از زمان  $t$  در RH=۵۵٪ و  $W_o$ : وزن اولیه نمونه می‌باشد.

گسترش است. اخیراً مطالعاتی در زمینه فیلم‌های فعال زیست تخریب پذیر حاوی عصاره و اسانس آویشن صورت گرفته است (پلیساری و همکاران، ۲۰۰۹، داشی پور و همکاران، ۲۰۱۵؛ قاسملو و همکاران، ۲۰۱۳، بونیلا و همکاران، ۲۰۱۳، پنگ و همکاران، ۲۰۱۳، بیگ زاده و همکاران، ۲۰۱۶). افزودن ترکیبات فعال ممکن است به دلیل دارا بودن نقش نرم‌کنندگی، باعث تضعیف خواص کاربردی بیوپلیمرها نیز شوند.

تاکنون پژوهشی در زمینه تولید فیلم فعال نشاسته یا CMC حاوی عصاره آویشن صورت نگرفته است. همچنین مطالعه مشخصی در زمینه بررسی تأثیر افزودن همزمان اتصال دهنده عرضی و نانوتقویت کننده بر روی خواص فیلم مرکب نشاسته - CMC وجود ندارد. هدف پژوهش حاضر، تولید فیلم فعال نشاسته - CMC حاوی عصاره آویشن و امکان سنجی بهبود خواص مکانیکی، بازدارندگی، حرارتی، ظاهری و آنتی اکسیدانی فیلم فعال تولید شده، با استفاده از افزودن اسید سیتریک (به‌عنوان عامل اتصال دهنده عرضی) و نانورس (به‌عنوان نانوتقویت کننده) بوده است.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد

نشاسته ذرت از شرکت گلوکوزان (قزوین)، CMC (وزن مولکولی 41000Da)، نانورس (درجه خلوص ۹۹٪)، گلیسرول، اسید سیتریک و سایر مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Sigma (آلمان) خریداری شد. عصاره‌ی هیدروالکی آویشن شیرازی (*Zataria multiflora*) با غلظت ۷۰٪ از شرکت آدونیس هرب (تهران) تهیه گردید.

#### روش تهیه فیلم‌های نشاسته - CMC

برای تولید فیلم خالص نشاسته - CMC ۵ گرم نشاسته در ۱۰۰ سی سی آب حل شده و در ۷۰°C حرارت داده شد تا ژلاتینه شود. ۲/۵ گرم CMC در یک بشر جداگانه

این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

#### اندازه‌گیری خواص رنگی

رنگ نمونه‌ها توسط دستگاه هانتربل (Minolta, HC) آلمان، مورد ارزیابی قرار گرفت. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتر بر حسب روشنایی ( $L^*$ )، قرمزی- سبزی ( $a^*$ ) و زردی- آبی ( $b^*$ ) بیان گردید. اختلاف رنگ کلی<sup>۵</sup> ( $\Delta E$ ) و اندیس زردی<sup>۶</sup> ( $YI$ ) نیز به صورت زیر محاسبه شدند (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۱):

[۳]

$$\Delta E = [(L_{standard} - L_{sample})^2 + (a_{standard} - a_{sample})^2 + (b_{standard} - b_{sample})^2]^{0.5}$$

$$YI = \frac{142.86b}{L} \quad [4]$$

منظور از sample، خواص رنگی نمونه‌ها و منظور از standard، ویژگی‌های رنگی صفحه سفید استاندارد است که در طی آزمون در زیر نمونه‌ها قرار داده شده بود ( $L_{standard}=97/41$ ،  $a_{standard}=-0/02$ ،  $b_{standard}=1/95$ ). داده‌ها در طی پنج اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و چهار عدد در پیرامون) بدست آمد و از آنها میانگین گرفته شد. برای هر نوع فیلم سه تکرار انجام گردید.

#### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

استحکام کششی نهایی<sup>۷</sup> (UTS) و کرنش تا نقطه شکست<sup>۸</sup> (STB) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی Zwick/Roell مدل FR010 (آلمان) و طبق استاندارد ASTM D882-91 (۱۹۹۱) اندازه‌گیری شد. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ (نیتريت کلیسم اشباع) واجد شرایط شدند و سپس سه نمونه از هر کدام از فیلم‌ها به شکل دمبلی با ابعاد cm  $8 \times 0/5$  بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت.

#### اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

برای اندازه‌گیری آهنگ انتقال بخار آب، از روش E96-ASTM 05 (۲۰۰۵) استفاده شد. برای این کار، ظروف شیشه‌ای مخصوصی با قطر ۲ cm و ارتفاع ۵/۵ cm به کار رفتند. در درپوش این ظرف‌ها منفذی به قطر ۸mm قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم که  $RH=0\%$  ایجاد می‌نماید در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ابتدا فیلم‌ها در رطوبت نسبی ۵۵٪ که توسط نیتريت کلسیم ایجاد شده بود، به مدت ۲۴ ساعت واجد شرایط شدند و سپس قطعه‌ای از فیلم بریده شده و در درپوش ظرف شیشه‌ای قرار گرفته و بر روی آن بسته شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتویاتشان توزین شده و درون دسیکاتوری حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. سولفات پتاسیم اشباع در دمای  $25^\circ C$ ، رطوبت نسبی ۹۷٪ ایجاد می‌کند. دسیکاتور در درون انکوباتور  $25 \pm 1^\circ C$  قرار گرفت و به مدت چهار روز هر چند ساعت یکبار وزن ظروف اندازه‌گیری شد.

مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ظرف‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ظرف‌ها با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ظرف، به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب<sup>۹</sup> (WVTR) به دست آمد. سپس با استفاده از رابطه زیر، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{WVTR}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad [2]$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در  $25^\circ C$  (Pa)

$R_1$ : رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷٪)

$R_2$ : رطوبت نسبی در داخل ظرف شیشه‌ای (۰٪)

5. Total color difference

6. Yellowness index

7. Ultimate tensile strength

8. Strain to break

3. Water vapor permeability

4. Water vapor transmission rate

با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید (بیون و همکاران، ۲۰۱۰):

[۵]

$$DPPH \text{ scavenging activity } (\%) = \frac{Abs_{control} - Abs_{sample}}{Abs_{control}} 100$$

$Abs_{control}$  میزان جذب نمونه‌ی متانولی DPPH و  $Abs_{sample}$  میزان جذب نمونه‌ی متانولی فیلم در طول موج ۵۱۷nm می‌باشد.

این آزمون در مورد هر کدام از فیلم‌ها سه بار تکرار شد.

#### تحلیل آماری

همه‌ی آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 21 در سطح احتمال ۵٪ ( $p < 0.05$ ) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

#### نتایج و بحث

##### میزان جذب رطوبت

شکل ۱، میزان جذب رطوبت فیلم‌های بیونانوکامپوزیت فعال را نشان می‌دهد. به دلیل ویژگی آبدوستی بیوپلیمرها، فیلم مرکب نشاسته - CMC قابلیت جذب رطوبت بالایی از خود نشان داد (۲۰/۱۱٪) در رطوبت نسبی (۵۵٪). با افزودن عصاره آویشن، میزان جذب رطوبت فیلم اندکی افزایش یافت. دلیل این امر، قطبیت و ویژگی آبدوستی برخی ترکیبات عصاره و قابلیت اتصال آنها به آب است که در نتیجه باعث افزایش محتوای رطوبتی فیلم می‌شود. همچنین نفوذ عصاره به فضای بین رشته‌ها، باعث کاهش اتصالات بین مولکولی در بیوپلیمر می‌شود که با آزاد کردن گروه‌های هیدروکسیل بیوپلیمرها باعث افزایش قابلیت جذب و اتصال آب آنها می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن ۳٪ MMT، ۴/۹٪ کاهش در میزان جذب رطوبت فیلم‌ها مشاهده شد و در فیلم حاوی ۵٪ MMT،

فاصله‌ی اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۵۰mm و ۵ mm/min تعیین و داده‌ها توسط یک کامپیوتر ثبت گردید.

##### اندازه‌گیری خواص حرارتی

برای اندازه‌گیری خواص حرارتی از دستگاه کالریمتری اسکنی افتراقی (DSC) (مدل Netzsch DSC 200 F3، آلمان) استفاده شد. کالیبراسیون دستگاه توسط ایندیوم و نقره صورت گرفت. ظرف آلومینیومی خالی به عنوان مرجع و اتمسفر ازت مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با سرعت ۱۰°C/min در گستره‌ی دمایی ۳۰ تا ۲۵۰°C اسکن شدند. از روی ترموگرام بدست آمده، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) تعیین شد.  $T_g$  به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

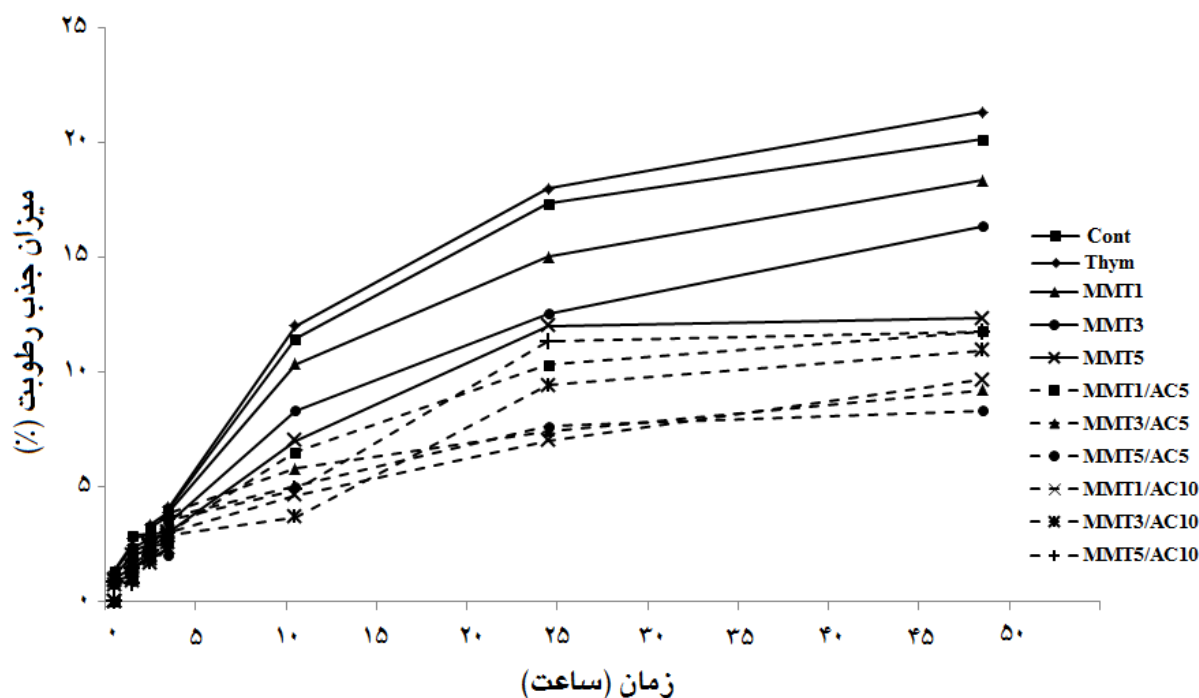
##### تعیین فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها

فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم‌ها، با استفاده از روش تعیین قدرت مهار کنندگی رادیکال آزاد DPPH مورد بررسی قرار گرفت (بیون و همکاران، ۲۰۱۰). قطعاتی از فیلم به ابعاد  $6\text{cm}^2$  در داخل متانول غوطه ور شده و به مدت ۱۰ دقیقه تحت هم زدن شدید و ورتکس قرار گرفت تا فیلم هضم شده و ترکیبات آنتی اکسیدانی آزاد شود. پس از سانتریفیوژ کردن به مدت ۱۰ دقیقه در ۳۰۰۰rpm، محلول رویی متانول، برای تعیین قدرت مهار کنندگی DPPH مورد استفاده قرار گرفت. ۲ml از محلول متانولی DPPH (۰/۰۶mM) با ۱ml از محلول رویی نمونه و ۱ ml متانول مخلوط گردید. نمونه‌ی شاهد نیز با افزودن ۲ml متانول و عدم حضور محلول نمونه‌ی فیلم تهیه شد. مخلوط پس از یک دقیقه هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵°C در محلی تاریک قرار داده شد و سپس میزان جذب آن در ۵۱۷ nm توسط اسپکتروفتومتر (TOG/TPH، Dr-۴۰۰۰) اندازه گیری گردید. قدرت مهار کنندگی فعالیت رادیکال آزاد DPPH

کمترین جذب رطوبت را نشان داد. علاوه بر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی در بین زنجیرهای نشاسته و CMC، برقراری اتصالات عرضی فیزیکی قوی از نوع کووالانسی باعث افزایش پیوستگی ماتریکس بیوپلیمر می‌شود. در نتیجه انسجام و یکپارچگی فیلم افزایش یافته و قابلیت نفوذ رطوبت کاهش می‌یابد. اولسون و همکاران (۲۰۱۳) نیز در مورد تأثیر اسید سیتریک بر روی جذب رطوبت و ویژگی‌های بازدارندگی فیلم نشاسته به نتایج مشابهی دست یافتند. اما افزودن درصدهای بالاتر اسید سیتریک، اثر معکوس بر روی ویژگی جذب رطوبت فیلم داشت. در غلظت ۱۰٪ اسید سیتریک، میزان جذب رطوبت فیلم‌ها افزایش یافت. این پدیده را می‌توان به اثر نرم‌کنندگی اسید سیتریک مازاد نسبت داد. در واقع با افزایش اسید سیتریک، فضای آزاد بین زنجیرها به علت قرارگیری مولکول‌های آزاد اسید سیتریک افزایش یافته و در نتیجه نفوذ مولکول‌های بخار آب به داخل ماتریکس بیوپلیمر به راحتی صورت می‌گیرد (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۱).

این کاهش به ۱۰٪ رسید. این نتایج نشان داد که افزودن MMT، مقاومت فیلم نشاسته را در برابر رطوبت افزایش می‌دهد. برقراری پیوندهای هیدروژنی قوی بین نشاسته، 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 دو بیوپلیمر، 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 مولکول‌های بخار آب باقی نمی‌ماند (مولر و همکاران، ۲۰۱۴).

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، افزودن اسید سیتریک قادر است جذب رطوبت فیلم نشاسته- CMC را کاهش دهد. با افزودن ۵٪ اسید سیتریک، جذب رطوبت فیلم حاوی ۵٪ نانورس به میزان ۴٪ کاهش یافت و فیلم حاوی ۵٪ اسید سیتریک و ۵٪ MMT



شکل ۱- میزان جذب رطوبت فیلم‌های بیونانو کامپوزیت فعال نشاسته- CMC حاوی غلظت ثابت عصاره آویشن (Thym) و درصد‌های مختلف نانورس (MMT) و اسید سیتریک (AC) در رطوبت نسبی ۵۵٪

### نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

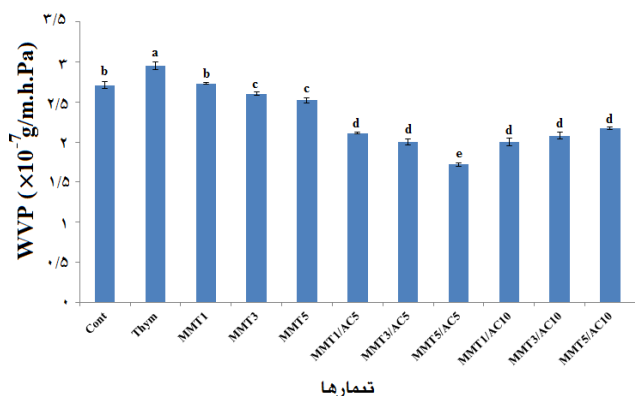
همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، WVP فیلم خالص نشاسته - CMC برابر  $2/71 \times 10^{-7} \text{g/m.h.Pa}$  می‌باشد. با افزودن ۵٪ عصاره آویشن، WVP بطور معنی داری افزایش یافت که دلیل آن، تأثیر منفی عصاره در ایجاد اتصالات بین مولکولی و در نتیجه افزایش فضاهای آزاد بین رشته‌ها می‌باشد. با افزایش میزان MMT، WVP فیلم‌های بیونانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. WVP در فیلم‌های حاوی ۳ و ۵٪ MMT، به ترتیب به  $2/61$  و  $1/52 \times 10^{-7} \text{g/m.h.Pa}$  کاهش یافت. اثر نانورس در کاهش WVP فیلم نشاسته به این دلیل است که حضور لایه‌های نانورس در ماتریکس بیوپلیمری، باعث ایجاد مسیرهای زیگزاگ و پرپیچ و خمی برای نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود. در واقع در حضور نانورس، مولکول‌های بخار آب برای عبور از فیلم، بایستی مسیر طولانی‌تر و پیچیده‌تری را طی کنند و همین مسئله باعث کاهش آهنگ انتقال و نفوذ مولکول‌های بخار آب می‌شود (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۴).

با افزودن ۵٪ اسید سیتریک نیز WVP فیلم نانوکامپوزیت نشاسته - CMC به شکل معنی داری کاهش یافت. فیلم حاوی ۵٪ اسید سیتریک و ۵٪ MMT، کمترین WVP را نشان داد ( $1/72 \times 10^{-7} \text{g/m.h.Pa}$ ). با افزودن اسید سیتریک، گروه‌های آبگریز استری جایگزین گروه‌های آبدوست هیدروکسیل در مولکول‌های نشاسته و CMC می‌شوند و در نتیجه میزان حلالیت مولکول‌های آب کاهش می‌یابد. ایجاد اتصالات عرضی، افزایش پیوستگی ماتریکس پلیمر و کاهش فضاهای آزاد بین زنجیرها نیز به کاهش انتشارپذیری مولکول‌های آب از فیلم نشاسته منجر می‌شود. زمانی که میزان اسید سیتریک به ۱۰٪ وزنی رسید، WVP به طور معنی داری افزایش یافت. احتمالاً حضور مولکول‌های آزاد اسید سیتریک در فضای بین زنجیرهای نشاسته، با افزایش فضای آزاد بین زنجیرها،

انتشارپذیری مولکول‌های آب از این فضاها را تسریع نموده و باعث افزایش WVP می‌شود. ردی و یانگ (۲۰۱۰) نیز در مورد تأثیر اسیدسیتریک بر روی فیلم نشاسته به نتایج مشابهی دست یافتند.

### خواص مکانیکی

جدول ۱ ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های بیونانوکامپوزیت شامل استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش در نقطه شکست (STB) را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود با افزودن عصاره آویشن، مقدار UTS کاهش و مقدار STB افزایش یافت. این امر نشان دهنده خاصیت نرم کنندگی عصاره می‌باشد که پیش از این نیز بدان اشاره گردید. حضور عصاره در فضای بین رشته‌های نشاسته و CMC، با ممانعت از تشکیل پیوندهای بین مولکولی، باعث کاهش مقاومت کششی و افزایش انعطاف پذیری فیلم می‌شود. بونیللا و همکاران (۲۰۱۳) در مورد تأثیر اسانس آویشن و ریحان بر روی خواص مکانیکی فیلم مرکب گلوتن گندم-کیتوزان به نتایج مشابهی دست یافتند.



شکل ۲- نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) فیلم‌های فعال نشاسته - CMC

حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

در فیلم‌های حاوی عصاره، با افزایش غلظت MMT از صفر به ۵٪، UTS به طور معنی‌داری از  $14/31$  به  $21/17 \text{MPa}$  افزایش یافت و STB از  $45/56$ ٪ به  $32/87$ ٪ رسید. نانورس در ماتریکس فیلم نشاسته و CMC به عنوان یک استحکام بخش مکانیکی عمل کرده و باعث

جدول ۱- استحکام کششی نهایی (UTS) و کرنش در نقطه شکست (STB) فیلم‌های بیونانو کامپوزیت نشاسته - CMC

STB (%)	UTS (MPa)	نمونه
۴۵/۰±۵۶/۱۳ <sup>f</sup>	۱۴/۰±۳۱/۲۱ <sup>b</sup>	فیلم شاهد نشاسته CMC -
۴۸/۰±۴۴/۱۱ <sup>g</sup>	۱۲/۰±۹۸/۴۳ <sup>a</sup>	فیلم حاوی عصاره آویشن
۴۰/۰±۱۱/۴۷ <sup>e</sup>	۱۵/۰±۷۱/۰۰ <sup>c</sup>	MMT1
۳۶/۰±۰۰/۰۱ <sup>c</sup>	۱۸/۰±۵۵/۹۸ <sup>e</sup>	MMT3
۳۲/۰±۸۷/۷۸ <sup>b</sup>	۲۱/۰±۱۷/۶۶ <sup>f</sup>	MMT5
۳۷/۰±۰۰/۰۲ <sup>d</sup>	۱۶/۰±۴۹/۶۵ <sup>d</sup>	MMT1/AC5
۳۵/۱±۳۷/۰۰ <sup>c</sup>	۱۹/۰±۰۱/۴۷ <sup>e</sup>	MMT3/AC5
۳۱/۰±۷۵/۴۶ <sup>b</sup>	۲۲/۰±۷۷/۱۱ <sup>f</sup>	MMT5/AC5
۳۴/۰±۱۱/۳۲ <sup>c</sup>	۱۶/۰±۴۲/۰۱ <sup>d</sup>	MMT1/AC10
۲۸/۰±۸۸/۴۴ <sup>a</sup>	۱۸/۰±۲۳/۰۵ <sup>e</sup>	MMT3/AC10
۳۰/۰±۲۱/۶۷ <sup>b</sup>	۱۶/۰±۸۸/۰۷ <sup>d</sup>	MMT5/AC10

حروف غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

اما در حضور غلظت‌های ثابت MMT، افزودن اسید سیتریک تأثیر کمی بر روی روشنایی فیلم فعال داشت. این امر نشان می‌دهد که حضور MMT باعث افزایش کدورت فیلم‌ها می‌گردد. با افزودن عصاره میزان زردی (اندیس  $b^*$ ) بیشتر شد و همچنین MMT باعث افزایش اندیس  $b^*$  شد. ماهیت زرد رنگ نانورس معدنی باعث تغییر رنگ سطح فیلم‌ها می‌شود و میزان زردی افزایش می‌یابد. نکته مهم اینجاست که حضور اسید سیتریک، تأثیر منفی MMT بر روی افزایش زردی فیلم را کاهش می‌دهد. اندیس زردی (YI) نیز روند تغییرات مشابه اندیس  $b$  داشته و با افزایش میزان MMT افزایش و با افزودن اسید سیتریک کاهش یافت.

اختلاف رنگ کلی ( $\Delta E$ ) معیاری برای سنجش میزان شفافیت فیلم‌هاست.  $\Delta E$  نیز با افزودن عصاره آویشن و

کاهش انعطاف پذیری می‌شود. مهمترین دلیل برای تقویت مقاومت مکانیکی در اثر افزودن نانوس، برقراری پیوندهای بین سطحی قوی‌تر و بیشتر بین زنجیرهای نشاسته، CMC و لایه‌های پخش شده نانورس می‌باشد (قنبرزاده و همکاران، ۲۰۱۱). در مورد تأثیر نانورس بر روی خواص مکانیکی سایر بیوپلیمرها نظیر کیتوزان (بیگ زاده و همکاران، ۲۰۱۶)، آلژینات سدیم (عبداللهی و همکاران، ۲۰۱۳) و گلوتن گندم (ماسچرونی و همکاران، ۲۰۱۰) نیز نتایج مشابهی گزارش شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش میزان اسید سیتریک نیز، UTS فیلم افزایش و STB آن کاهش می‌یابد. در سطح ۵٪ اسید سیتریک و ۵٪ MMT، بیشترین UTS مشاهده گردید (۲۲/۷۷Mpa). اما با افزایش غلظت اسید سیتریک به ۱۰٪، مقدار UTS کاهش و STB افزایش یافت. از این نتایج می‌توان دریافت که اسید سیتریک در غلظت‌های کمتر از ۱۰٪ نقش اتصال دهنده عرضی دارد. اما زمانی که اسید سیتریک به بیش از این میزان افزایش می‌یابد، اسید سیتریک مازاد، نقش نرم‌کنندگی از خود نشان می‌دهد.

### خواص رنگی

جدول ۲ ویژگی‌های رنگی فیلم‌های نانوکامپوزیت فعال نشاسته - CMC را نشان می‌دهد. پارامتر  $L^*$  که نشان دهنده میزان روشنایی فیلم‌هاست، در نمونه شاهد یا فیلم خالص بیشتر از سایر فیلم‌ها بوده و با افزودن عصاره و سایر ترکیبات، میزان روشنایی کاهش یافت. عصاره آویشن باعث تغییر رنگ فیلم و افزایش قابل توجه در رنگ زرد سطح فیلم‌ها شده و بنابراین روشنایی فیلم کاهش می‌یابد. بطور کلی افزودن عصاره‌های گیاهی دیگر نیز به تضعیف خواص رنگی بیوپلیمرها منجر شده است (پنگ و همکاران، ۲۰۱۳). در بین اسید سیتریک و MMT نیز نانوذرات MMT بیشترین تأثیر را بر روی پارامتر  $L^*$  داشته و با افزایش میزان آن، روشنایی به‌طور معناداری کاهش می‌یابد.



کاهش قابل توجهی نشان داد و دمای ذوب به ۱۸۳/۰ و دمای انتقال شیشه ای به ۱۳۰/۵ °C کاهش یافت. این پدیده نشان می‌دهد که عصاره افزوده شده، نقش پلاستی سائیزی در ماتریکس فیلم داشته و با افزایش فضاهای آزاد بین زنجیرها، امکان تحرک مولکولی در نواحی آمورف را افزایش می‌دهد (کاهش  $T_g$ ) و همچنین با کاهش تراکم مولکولی، از میزان نواحی بلورین فیلم می‌کاهد (کاهش  $T_m$ ). تضعیف خواص مکانیکی و افزایش WVP در حضور عصاره آویشن نیز این موضوع را تأیید نمود. کانمانی و ریم (۲۰۱۴) نیز گزارش کردند که افزودن عصاره هسته انگور به تضعیف خواص حرارتی فیلم‌های بیوپلیمری مانند نشاسته و آگار منجر می‌شود.

افزایش میزان MMT و اسید سیتریک کمتر شد اما تأثیر MMT در کاهش شفافیت بیشتر از سایر ترکیبات بود. بطور کلی، افزودن ترکیب آنتی‌اکسیدانی و استفاده از نانوپرکننده و اتصال دهندهٔ عرضی، خواص رنگی مطلوب فیلم نشاسته -CMC را تغییر داد و در این میان، عصاره آویشن و نانوذرات MMT بیشترین تأثیر را در این تغییرات رنگ داشتند و اثر منفی اسید سیتریک کمتر از سایر ترکیبات بود.

### خواص حرارتی

ترموگرام‌های DSC فیلم‌های خالص نشاسته - CMC و فیلم‌های فعال و بیونانوکامپوزیت در شکل ۳ نشان داده شده است. فیلم خالص نشاسته - CMC، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) ۱۵۵/۶ °C و دمای ذوب ( $T_m$ ) ۱۹۳/۱ °C را نشان داد. با افزودن عصاره آویشن، هر دو پارامتر

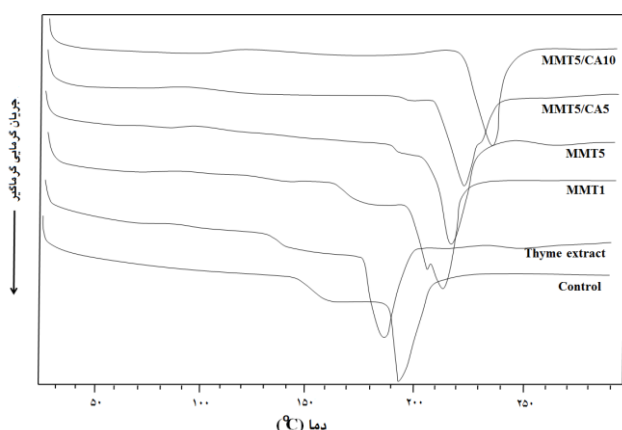
جدول ۲- ویژگی های رنگی فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته - CMC

YI	$\Delta E$	b*	a*	L*	نمونه
$-0.0 \pm 67/0.0^a$	$5/0 \pm 77/0.6^a$	$-0.0 \pm 39/0.0^a$	$0.0 \pm 70/0.2^g$	$82/2 \pm 25/21^d$	فیلم شاهد
$2/0 \pm 0.1/0.4^b$	$8/0 \pm 30/1^b$	$4/0 \pm 19/0.4^d$	$0.0 \pm 34/0.3^e$	$75/1 \pm 92/23^b$	فیلم حاوی عصاره آویشن
$6/0 \pm 79/0.8^d$	$9/0 \pm 4/0.0^c$	$8/0 \pm 14/0.5^f$	$-0.0 \pm 48/0.2^b$	$76/0 \pm 37/45^b$	MMT1
$13/0 \pm 35/11^f$	$10/0 \pm 81/0.5^d$	$8/0 \pm 55/0.2^f$	$0.0 \pm 41/0.0^e$	$76/1 \pm 49/54^b$	MMT3
$22/1 \pm 21/21^g$	$11/0 \pm 34/3^e$	$12/0 \pm 79/0.0^h$	$-0.0 \pm 18/0.0^c$	$71/0 \pm 22/11^a$	MMT5
$5/0 \pm 65/98^d$	$10/0 \pm 25/0.7^d$	$2/0 \pm 0.0/0.4^c$	$0.0 \pm 35/0.4^e$	$81/0 \pm 94/34^d$	MMT1/AC5
$11/1 \pm 85/32^e$	$9/0 \pm 35/0.0^c$	$7/0 \pm 72/0.5^d$	$0.0 \pm 56/0.0^f$	$78/0 \pm 75/16^c$	MMT3/AC5
$14/0 \pm 0.9/91^f$	$11/0 \pm 5/0.8^e$	$11/0 \pm 34/0.0^g$	$0.0 \pm 89/0.3^h$	$76/0 \pm 44/34^b$	MMT5/AC5
$3/0 \pm 0.9/97^c$	$9/0 \pm 55/0.7^c$	$1/0 \pm 87/0.4^b$	$0.0 \pm 15/0.3^d$	$81/0 \pm 27/34^d$	MMT1/AC10
$7/0 \pm 0.6/0.7^d$	$8/0 \pm 81/17^b$	$6/0 \pm 10/14^e$	$-0.0 \pm 46/23^b$	$79/0 \pm 33/64^c$	MMT3/AC10
$10/0 \pm 12/97^e$	$10/0 \pm 5/0.7^d$	$8/0 \pm 52/0.4^f$	$-0.0 \pm 6/0.3^a$	$79/0 \pm 66/34^c$	MMT5/AC10

حروف غیرمشابه در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است

دمای ذوب فیلم‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانورس به تشکیل نواحی کریستالی بیشتر منجر شده و تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین را کاهش می‌دهد. دمای انتقال

با افزودن MMT، دمای ذوب فیلم‌های بیونانوکامپوزیت افزایش یافت. با افزودن میزان نانورس از ۱ به ۵٪، پیک ذوب فیلم‌ها از ۲۱۱/۵ به ۲۲۰/۳ °C منتقل شد. افزایش



شکل ۳- منحنی‌های DSC فیلم‌های بیونانو کامپوزیت فعال نشاسته- CMC حاوی عصاره آویشن

#### فعالیت آنتی‌اکسیدانی

شکل ۴ قدرت مهارکنندگی رادیکال آزاد DPPH را در فیلم نشاسته - CMC و فیلم‌های فعال حاوی عصاره آویشن نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، فیلم شاهد، از خاصیت آنتی‌اکسیدانی بسیار پایینی برخوردار بود. اما با افزودن عصاره آویشن، خاصیت مهارکنندگی رادیکال آزاد به شدت افزایش یافت. ترکیبات فنولی موجود در عصاره آویشن بویژه تیمول از قدرت آنتی‌اکسیدانی بالایی برخوردارند و حضور این ترکیبات در فیلم نشاسته - CMC باعث ایجاد خاصیت آنتی‌اکسیدانی قوی در این فیلم شده است (قدرت مهارکنندگی ۶۴٪). همان‌طور که مشخص است، با افزودن نانورس و اسید سیتریک، خاصیت آنتی‌اکسیدانی فیلم حاوی عصاره، بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد. دلیل این امر، افزایش انسجام ساختاری، کاهش تورم فیلم در محلول متانول و احتمالاً کاهش میزان ترکیبات فنولی آزاد شده از فیلم، در حین اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی بوده است. افزایش اتصالات عرضی و ایجاد مسیرهای حائل در حضور اسیدسیتریک و نانورس، از یک طرف تراکم ساختاری را افزایش داده و تحرک مولکولی ترکیبات فنولی را کم می‌کند و از طرف دیگر، با ایجاد مسیرهای پرپیچ و خم، ضریب انتشار عصاره به داخل محلول در تماس با فیلم

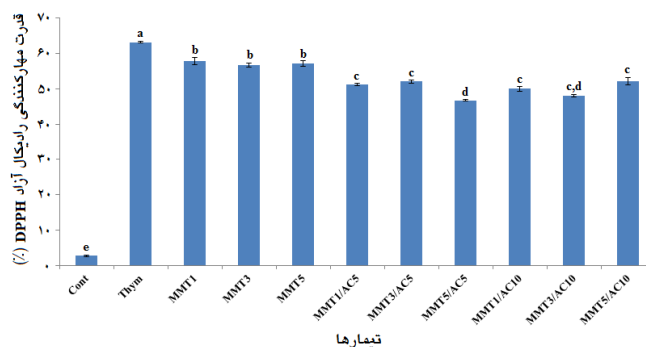
شیشه‌ای ( $T_g$ ) فیلم بیوکامپوزیت نشاسته-CMC، با افزودن ۱٪ و ۵٪ MMT، به  $162/4$  °C و  $178/7$  °C افزایش یافت اما وسعت محدوده انتقال شیشه‌ای کمتر از فیلم فاقد MMT بود. افزایش  $T_g$  نشان می‌دهد که نانورس در نواحی آمورف نیز ساختار فشرده و منسجمی را تشکیل می‌دهد (گاسیتووا و همکاران، ۲۰۰۵).

تأثیر اسید سیتریک بر روی رفتار حرارتی فیلم‌ها نیز قابل توجه بود. دمای ذوب فیلم حاوی ۵٪ MMT و ۵٪ اسیدسیتریک،  $225/1$  °C بود یعنی ۵ درجه بالاتر از دمای ذوب فیلم حاوی ۵٪ MMT. این افزایش دمای ذوب را می‌توان به ویژگی اتصال دهندگی عرضی اسید سیتریک نسبت داد. شی و همکاران (۲۰۰۸) در مورد تأثیر اسید سیتریک بر روی خواص حرارتی فیلم مرکب نشاسته - پلی‌وینیل‌الکل، به نتایج مشابهی دست یافتند. افزایش میزان اسید سیتریک تا ۱۰٪ باعث افزایش دمای ذوب به  $229/7$  °C شد و همچنین پدیده انتقال شیشه‌ای در این نمونه مشاهده نگردید. با وجود تأثیر منفی اسید سیتریک در غلظت‌های بالا (۱۰٪) بر روی خواص مکانیکی و ویژگی‌های بازدارندگی، بهبود خواص حرارتی فیلم در حضور این میزان از اسید سیتریک قابل توجه است. در واقع، اسید سیتریک در تشکیل ساختار فیلم، مشارکت دارد و با قرار گرفتن در بین زنجیرهای نشاسته-CMC و برقراری پیوندهای قوی با آنها، انسجام و به هم فشردگی زنجیرها و در نتیجه نظم یافتگی را بیشتر می‌کند و تشکیل نواحی کریستالی افزایش می‌یابد (Ma و همکاران، ۲۰۰۹).

### نتیجه گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که استفاده از نانورس و اسید سیتریک قادر است خواص مکانیکی، بازدارندگی و حرارتی فیلم مرکب نشاسته - CMC را بهبود بخشد و تأثیر منفی عصاره آویشن بر روی این خواص را کمتر کند. با افزودن عصاره آویشن، فیلم نشاسته - CMC خاصیت آنتی اکسیدانی قابل توجه کسب نمود. بطور کلی از فیلم نشاسته - CMC حاوی عصاره آویشن، در حالتی که از نانورس بعنوان نانوپرکننده و اسید سیتریک بعنوان اتصال دهنده عرضی استفاده شده باشد و خواص کاربردی فیلم فعال در حد مطلوبی حفظ شده باشد، می‌توان بعنوان بسته‌بندی فعال آنتی اکسیدانی در نگهداری مواد غذایی استفاده نمود. در بخش دوم این پژوهش، نرخ رهایش عصاره از فیلم‌های بیونانوکامپوزیت فعال بررسی شده و همچنین تأثیر آنتی اکسیداتیو این فیلم‌ها بر روی افزایش ماندگاری روغن خوراکی مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

را کاهش می‌دهد (الماسی و همکاران، ۲۰۱۴). بیگ زاده و همکاران (۲۰۱۶) نیز در مورد تأثیر نانورس در کنترل رهایش و به تبع آن کاهش فعالیت آنتی اکسیدانی فیلم کیتوزان حاوی عصاره خارمریم به نتایج مشابهی دست یافتند. این امر نشان می‌دهد که اسیدسیتریک و MMT قادرند نرخ رهایش عصاره آویشن از فیلم نشاسته - CMC را کاهش داده و بصورت کنترل شده درآورند. حضور همزمان این دو ترکیب نیز اثر سینرژیستی در کنترل رهایش و کاهش خاصیت آنتی اکسیدانی فیلم نشان داد. بطوریکه فیلم حاوی ۵٪ MMT و ۵٪ اسیدسیتریک، پس از ۱۰ دقیقه تماس با محلول متانولی، کمترین خاصیت مهارکنندگی DPPH را در بین فیلم‌های فعال نشان داد (۶٪/۵).



شکل ۴ - قدرت آنتی اکسیدانی فیلم‌های فعال نشاسته - CMC

حروف غیرمشابه نشان دهنده وجود اختلاف در سطح ۵٪ است.

### منابع مورد استفاده

- Abdollahi M, Alboofetileh M, Rezaei M and Behrooz R, 2013. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids* 32: 416-424.
- Almasi H, Ghanbarzadeh B, Dehghannya, J, Entezami AA and Khosrowshahi Asl A, 2014. Development of novel controlled release nanocomposite based on Poly (lactic acid) for increasing the oxidative stability of soybean oil. *Food additives & Contaminants: Part A* 31(9): 1586-1597.
- Angles MN and Dufrense A, 2000. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* 33: 8344-8353.
- ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-10. Annual book of ASTM, 2010, Philadelphia, PA: American Society for testing and Materials.
- ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-05. Annual book of ASTM, 2005, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Beigzadeh Ghelejlou S, Esmaili M and Almasi H, 2016. Characterization of chitosan-nanoclay bionanocomposite active films containing milk thistle extract. *International Journal of Biological Macromolecules* 86: 613-621.

- Bonilla J, Talon E, Atarés, L, Vargas M and Chiraltm A, 2013. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering* 118: 271–278.
- Byun Y, Kim YT and Whiteside S, 2010. Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with  $\alpha$ -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder. *Journal of Food Engineering* 100: 239-244.
- Dashipour A, Razavilar V, Hosseini H, Aliabadi Sh, German JB, Ghanati K, Khakpour M and Khaksar R, 2015. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules* 72: 606-613.
- Fang J, Fowle, P. 2003. The use of starch and its derivatives as biopolymer sources of packaging materials. *Food, Agriculture & Environment* 1(3): 82-84.
- Gacitua WE, Ballerini AA and Zhang J, 2005. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Ciencia y tecnologia* 7(3): 159-178.
- Ghanbarzadeh B and Almasi H, 2013. Biodegradable polymers. Pp. 141-186. In: Chamy R and Rosenkranz F (Eds). *Biodegradation- life of science*. InTech Publications, Croatia.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Entezami AA, 2011. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products* 33: 229-235.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H and Oleyaei A, 2014. A novel modified Starch / carboxymethyl cellulose / montmorillonite bionanocomposite film: structural and physical properties. *International Journal of Food Engineering* 10(1): 121-130.
- Ghasemlou M, Aliheidari N, Fahmi R, Aliabadi Sh, Keshavarz B, Cran MJ, Khaksar R, 2013. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. *Carbohydrate Polymers* 98: 1117– 1126.
- Gutierrez MG, Echeverria I, Ihl M, Bifani V and Mauri AN, 2012. Carboxy methyl cellulose–montmorillonite nanocomposite films activated with murta (*Ugni molinae* Turcz) leaves extract. *Carbohydrate Polymers* 87: 1495-1502.
- Kanmani P and Rhim J.W, 2014. Antimicrobial and physical-mechanical properties of agar-based films incorporated with grapefruit seed extract. *Carbohydrate Polymers* 102: 708– 716.
- Ma X, Chang PR, Jiugao Yu J and Stumborg M, 2009. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers* 75: 1–8.
- Mascheroni E, Chalier P, Gontard N and Gastaldi B, 2010. Designing of a wheat gluten/montmorillonite based system as carvacrol carrier: Rheological and structural properties. *Food Hydrocolloids* 24: 406 - 413.
- Menzel C, Olsson E, Plivelic T, Andersson R, Johansson C, Kuktaite R, Jarnstrom L and Koch K, 2013. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films. *Carbohydrate Polymers* 96(1): 270-276.
- Muller P, Kapin E, Fekete E 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.
- Neng W, Enyong D and Rongshi C, 2007. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Frontiers of Chemical Engineering in China* 1(3): 228-232.
- Olsson E, Hedenqvist M.S, Johansson C and Jarnstrom L, 2013. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. *Carbohydrate Polymers* 94: 765– 772.
- Pelissari F, Grossmann M, Yamashita F and Pineda E.A, 2009. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57: 7499–7504.
- Peng Y, Wu Y and Li Y, 2013. Development of tea extracts and chitosan composite films for active packaging materials. *International Journal of Biological Macromolecules* 59: 282– 289.

- Reddy N and Yang Y, 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry* 118: 702–711.
- Schwarz K and Ernst H, 1996. Evaluation of Antioxidative Constituents from Thyme. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 70: 217-223.
- Sharififar F, Moshafi MH, Mansouri SH, Khodashenas M and Khoshnoodi M, 2007. In vitro evaluation of antibacterial and antioxidant activities of the essential oil and methanol extract of endemic *Zataria multiflora* Boiss. *Food Control* 18: 800-805.
- Shi R, Bi J, Zhang Z, Zhu A, Chen D, Zhou X, Zhang L and Wei Tian W, 2008. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers* 74: 763–770.
- Siracusa V, Rocculi P, Romani S and Rosa MD, 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology* 19: 634-643.

## Studying of the effect of nanoclay and citric acid on the physical and antioxidant properties of Thyme extract loaded starch-CMC active film

S Rezaei<sup>1</sup>, H Almasi<sup>2\*</sup>

Received: May 01, 2016

Accepted: July 13, 2016

<sup>1</sup>MSc Student, Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

<sup>2</sup>Assistant Professor, Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Urmia University, Urmia, Iran

\*Corresponding author: Email: h.almasi@urmia.ac.ir

### Abstract

In this research, the starch-carboxymethyl cellulose (2:1 ratio) active films containing Thyme extract (5% wt.) were prepared. In order to improve of film properties, nanoclay (montmorillonit = MMT) (1, 3 and 5% wt) and citric acid (0, 5 and 10% wt) were used as nano-reinforcing and crosslinking agents, respectively. Measuring of the mechanical and water vapour barrier properties of the films revealed that the addition of Thyme extract caused to weakening of ultimate tensile strength and increasing of water vapor permeability and moisture uptake. Citric acid also had positive effect on tensile strength and barrier properties. Among the all additives, Thyme extract and MMT had the highest effect on color properties and caused to decrease lightness and increase yellowness index. According to the results of differential scanning calorimetry (DSC), active film containing 5% MMT and 10% acid citric had the highest melting temperature (229.7 °C). Also, by addition of acid citric and MMT, the antioxidant activity of active film was decreased due to the decreasing of diffusion coefficient for extract. Results indicated that there was a synergistic effect between citric acid and MMT in order to improving of physical properties of active films and simultaneous addition of these two additives cause to decrease the adverse effect of Thyme extract on functional properties of starch-CMC active film.

**Key words:** Antioxidant activity, Citric acid, Nanoclay, Starch film, Thyme extract, Physical properties