

بررسی تأثیر استفاده توأم از نانوذرات دی اکسید تیتانیم و نانوکریستال سلولز بر ویژگی‌های گرمایی، آبگریزی و رنگی بیونانوکامپوزیت‌های نشاسته-PVOH

نسرین جمشیدی کلجاهی، بابک قنبرزاده*، جلال دهقان‌نیا، علی اکبر انتظامی و

محمود صوتی خیابانی**

*نگارنده مسئول، نشانی: تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده کشاورزی، کدپستی: ۱۶۴۷۱-۱۶۶۶۵، دورنگار: ۶۶۸۶۴۴۶(۰۴۱۱)،

پایم‌نگار: ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

**به ترتیب: دانشجوی کارشناسی ارشد؛ دانشیاران گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی؛ استاد گروه شیمی پلیمر دانشکده شیمی؛

و استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

تاریخ دریافت: ۹۲/۲/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۹۲/۹/۹

چکیده

در این پژوهش، برای بهبود ویژگی‌های کاربردی فیلم‌های بر پایه نشاسته، ابتدا از میزان ثابت اسیدسیتریک و پلی‌وینیل‌الکل (PVOH) استفاده و پس از آن اثر سطوح مختلف غلظت دو نوع نانوذره نانوکریستال سلولز (CNC) و دی‌اکسید تیتانیم (TiO_2) به صورت توأم و نرم‌کننده گلیسرول (GLY) بررسی شد. آزمون گرماسنجی پویایی افتراقی (DSC) نشان می‌دهد که افزودن CNC و TiO_2 به ترتیب موجب افزایش دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای و کاهش دمای ذوب و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای در زیست نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. سپس اثر غلظت سه افزودنی فوق بر میزان جذب آب، حلالیت در آب و خواص رنگی زیست نانوکامپوزیت بر پایه نشاسته نرم شده (PS) مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر غلظت بهینه آنها با طرح مرکب مرکزی توسط روش سطح پاسخ (RSM) تعیین گردید. نتایج حاصل از بهینه‌سازی فرمولاسیون با روش سطح پاسخ (RSM) نشان می‌دهد که غلظت TiO_2 ، CNC و GLY به ترتیب به صورت درجه دوم، خطی و درجه دوم بر میزان جذب رطوبت معنی‌دار و مقادیر بهینه متغیرهای TiO_2 ، CNC و GLY برای حداقل جذب رطوبت به ترتیب ۰/۱۱۸، ۰/۳۰ گرم و ۱/۳۶ میلی‌لیتر است. استفاده توأم CNC و TiO_2 باعث بهبود کاهش جذب رطوبت و انحلال‌پذیری در آب زیست نانوکامپوزیت می‌شود و تأثیرگذاری CNC بیشتر از TiO_2 است. مقادیر بهینه متغیرهای TiO_2 ، CNC و GLY برای حداقل اندیس زردی به ترتیب ۰/۲۳۵، ۰ گرم و ۱/۰۶ میلی‌لیتر است.

واژه‌های کلیدی

دی‌اکسید تیتانیم، زیست نانوکامپوزیت، نانوکریستال سلولز، نشاسته-PVOH

مقدمه

پلیمرهای زیستی، نشاسته به دلیل زیست‌تخریب‌پذیر بودن، قیمت ارزان، فراوانی و تشکیل فیلم پیوسته مورد توجه زیادی قرار دارد. اما، فیلم‌ها و بسته‌بندی‌های بر پایه نشاسته معایبی نیز دارند مانند ضعیف بودن از لحاظ مکانیکی و داشتن حساسیت بالا نسبت به رطوبت (به دلیل ماهیت آبدوستی) که امکان استفاده

با افزایش قیمت منابع نفتی و آلودگی شدید محیط زیست بر اثر پلیمرهای مشتق شده از ترکیبات نفتی که در بسته‌بندی‌های مواد غذایی به کار می‌روند، محققان در دو دهه اخیر به فکر استفاده از پلیمرهای زیستی، به جای پلیمرهای سنتزی افتاده‌اند. در میان

بنابراین برقراری پیوندهای کووالانسی (علاوه بر پیوندهای هیدروژنی) در بین زنجیرهای درشت مولکول نشاسته می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی و کاهش حساسیت نسبت به آب در فیلم نشاسته کمک کند (Shi et al., 2007).

استفاده از ترکیبات نانوپرکننده در فیلم نشاسته و تولید نانوکامپوزیت یکی دیگر از راه‌های بهبود ویژگی‌های این فیلم است. استفاده از این ترکیبات در غلظت بهینه بالقوه باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی، گرمایی و بازدارندگی نانوکامپوزیت‌های حاصل نسبت به پلیمر اولیه می‌شود. بهبود ویژگی‌های مختلف پلیمر در اثر استفاده از نانوپرکننده‌ها مربوط به اندازه کوچک نانوذرات است که در ناحیه بین سطحی^۱، نسبت بعد و توانایی پخش بالایی دارند و در نتیجه، با ایجاد برهم‌کنش‌های قوی با ماتریکس پلیمری باعث بهبود ویژگی‌های مختلف نانوکامپوزیت‌های حاصل می‌شوند (Paralikar et al., 2008; Chen et al., 2009a)

نانوپرکننده‌های متعددی برای تقویت فیلم‌های نشاسته مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به سیلیکات‌های لایه‌ای، نانولوله‌های کربن و اکسیدهای فلزی اشاره کرد (Mahshid et al., 2006). اخیراً پرکننده‌های حاصل از منابع تجدیدپذیری مانند سلولز، نشاسته و کیتین مورد توجه قرار گرفته‌اند. مزایای این ترکیبات عبارت‌اند از زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن، فراوانی در طبیعت، قیمت پایین، دسترسی آسان، تجدیدپذیری و سهولت اصلاح شیمیایی (Chen et al., 2009a; Chang et al., 2010). نانوکریستال سلولز^۲ (CNC) کوچکترین جز ساختاری گیاهان است و حداقل یک بعد در مقیاس نانومتر (۱۰۰-۱ نانومتر) دارد. این ماده به دلیل چگالی پایین (۱/۳۵)

از آنها را در بسته‌بندی مواد غذایی محدود می‌سازد (Cao et al., 2008a; Ghanbarzadeh et al., 2010). یکی از راه‌های بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته، اختلاط آن با پلیمرهای دیگر مانند پلی‌وینیل الکل^۱ (PVOH) است (Majdzadeh et al., 2010). پلی‌وینیل الکل یکی از رایج‌ترین پلیمرهای سنتزی قطبی تولید شده در دنیا است و زیست‌تخریب‌پذیری آن در محیط زیست مهم‌ترین ویژگی این پلیمر است (Ramaraj, 2007). وجود گروه‌های هیدروکسیل در نشاسته و PVOH و در نتیجه برقراری پیوندهای هیدروژنی بین آنها قابلیت امتزاج‌پذیری و بهبود ویژگی‌های فیزیکی ترکیبات حاصل از آن را بالقوه افزایش می‌دهد (Majdzadeh et al., 2010). پلی‌وینیل الکل نسبت به نفوذ حلال‌ها و روغن مقاوم است و مانند یک بازدارنده قوی در برابر اکسیژن و آروما عمل می‌کند (Paralikar et al., 2008). مطالعات گوناگون نشان داده‌اند که افزودن پلیمرهای سنتزی قطبی مانند PVOH به نشاسته باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم حاصل می‌شود. ماوو و همکاران (Mao et al., 2000) برای غلبه بر شکنندگی نشاسته نرم شده^۲ از PVOH استفاده کردند. سیدرامایا و سوماسهکار (Siddaramaiah & Somashekar, 2004) مشاهده کردند که افزودن PVOH به نشاسته باعث افزایش استحکام کششی مخلوط حاصل می‌شود.

یکی دیگر از راه‌های بهبود ویژگی‌های فیلم نشاسته، اصلاح شیمیایی نشاسته است. اسیدسیتریک یکی از ترکیبات اتصال‌دهنده مناسب برای نشاسته به‌شمار می‌رود، زیرا سمی نیست و در عین حال روش استفاده از آن ساده است، و قابلیت بهبود خواص کاربردی فیلم نشاسته را نیز دارد. در اثر حرارت دادن، گروه‌های کربوکسیل اسیدسیتریک می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل در دو مولکول نشاسته مجاور، اتصالات عرضی برقرار کنند.

1 - Poly Vinyl Alcohol
3 - Interfacial Area

2- Plasticized Starch
4 - Cellulose Nanocrystal

است. در این پژوهش، تأثیر غلظت‌های مختلف نانووایسکر سلولز و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و گلیسرول به‌طور هم‌زمان بر میزان جذب رطوبت، انحلال‌پذیری در آب، و خواص رنگی فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS/CNW/TiO₂ بررسی و مقادیر بهینه آنها با روش سطح پاسخ تعیین شده است.

مواد و روش‌ها

مواد

در این پژوهش، نشاسته سیب‌زمینی دارای ناخالصی پروتئین حدود ۰/۶-۰/۳۵ درصد، چربی حدود ۰/۵ درصد و رطوبت حدود ۱۲ درصد (از شرکت صنایع تبدیلی الوند همدان)، نانوذرات TiO₂ (دگوسا P25، از شرکت Evonik Degussa GmbH)، اسیدسیتریک خوراکی به‌صورت گرانول‌های ریز سفید رنگ (از شرکت Dr Mojallali)، پلی‌وینیل‌الکل با درجه پلیمریزاسیون ۱۴۵۰۰۰، سولفات کلسیم، نترات کلسیم و گلیسرول (از نماینده شرکت مرک) خریداری و به‌کار گرفته شدند. نانوکریستال مورد استفاده نیز از هیدرولیز اسیدی الیاف پنبه به‌دست آمد.

دستگاه‌ها: برای بررسی خواص گرمایی، گرماسنج پویشی تفاضلی مدل Netzsch 200 F3 (ساخت آلمان) به‌کار گرفته شد و رنگ نمونه‌ها با دستگاه رنگ‌سنج بر پایه پارامترهای هانتر برحسب L، a و b (ساخت گروه مکانیزاسیون دانشگاه تبریز) ارزیابی شد.

روش تهیه سوسپانسیون نانوکریستال سلولز: لینتر پنبه با قیچی به قطعات کوچک تقسیم شد و در محلول ۲ درصد وزنی سود به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق، به‌منظور حذف ناخالصی‌ها، به‌طور مداوم هم زده شد و در پایان کار پس از شستن با آب مقطر، عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسیدسولفوریک ۶۵ درصد وزنی صورت گرفت. هیدرولیز در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۱ ساعت با هم زدن

سانتی‌مترمکعب/گرم)، نسبت بعد بالا (بیش از ۱۰۰)، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (مدول یانگ بالا در حدود ۱۵۰ گیگاپاسکال و استحکام کششی در حدود ۱۰ گیگاپاسکال) و توانایی تشکیل شبکه، به‌عنوان تقویت‌کننده ماتریکس‌های پلیمری مورد توجه قرار دارد (Podsiadlo *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2009a; Cheng *et al.*, 2009).

نانوکریستال سلولز را عموماً با روش‌های مختلف فیزیکی به‌دست می‌آورند مانند تیمار برشی، هوموژنایزر با فشار بالا یا پالایش تحت فشار بالا، اولتراسوند با شدت بالا و تیمارهای شیمیایی مانند هیدرولیز اسیدی، هیدرولیز آنزیمی و روش‌های سنتزی، از منابع سلولزی. در تیمار شیمیایی، با هیدرولیز اسیدی قوی نواحی بی‌شکل (آمورف) فیبر سلولز حذف و فیبریل‌های سلولز با اندازه نانو تولید می‌شود (Aziz Samir *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2009b; Cheng *et al.*, 2009).

استفاده از نانوذرات فلزی مانند TiO₂ روش جدیدی در تولید زیست‌نانوکامپوزیت‌ها به‌شمار می‌رود. به‌کارگیری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم^۱ در صنعت غذا و بسته‌بندی به‌دلیل بی‌اثر بودن، غیرسمی و ارزان بودن و داشتن پتانسیل فعالیت ضد میکروبی مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از TiO₂ در ماتریس پلیمری مواد بسته‌بندی ترکیبات غذایی در حضور تابش پرتوهای UV موجب از بین رفتن ترکیبات بدبو، فساد، میکروارگانیزم‌های بیماری‌زا، لکه‌های رنگی و عوامل آلرژی‌زا خواهد شد. همچنین، افزودن نانوذرات TiO₂ به فیلم‌ها باعث بهبود خصوصیات مکانیکی و فیزیکوشیمیایی آنها می‌شود (Xiao *et al.*, 2004; Liorens *et al.*, 2012).

با توجه به کارهای کتابخانه‌ای، در هیچ‌یک از پژوهش‌ها به تأثیر هم‌زمان دو نوع نانوذره بر فیلم‌های بر پایه نشاسته و تعیین مقادیر بهینه آنها پرداخته نشده

مداوم صورت پذیرفت. سوسپانسیون به دست آمده با آب مقطر مخلوط و با دستگاه سانتریفوژ مدل BHG 500 (ساخت شرکت Zentrifuge آلمان) به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شد. سپس محلول بالایی تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد. سانتریفوژ کردن حدود ۸ بار تکرار شد تا pH محلول بالایی به بالای ۴ برسد.

در مرحله بعد، دیالیز کردن به کمک غشاهای دیالیزی اجرا شد تا یون‌های سولفات از سوسپانسیون حذف و pH خنثی شود. سوسپانسیون CNC در غشاهای دیالیز ریخته شد، غشاها در داخل آب مقطر قرار داده شدند و چند بار در روز آب مقطر تعویض شد. بعد از خنثی شدن pH سوسپانسیون، تیمار مکانیکی شدید با هوموژنایزر (مدل ULTRA-TURRAX T25 Basic Dispenser) با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ ساعت اجرا شد. سرانجام، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار فراصوتی با فواصل زمانی ۱۰ دقیقه قرار گرفت (Roohani *et al.*, 2008). با اجرای آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذرات بودن سوسپانسیون نانوکریستال سلولز سنتز شده، اطمینان حاصل شد.

روش تهیه فیلم نانوکامپوزیت نشاسته اصلاح شده - پلی‌وینیل الکل - نانوکریستال سلولز - نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم: ابتدا محلول مادر ۱ درصد دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه و به مدت ۶ ساعت با همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. محلول سپس به مدت ۱۰ دقیقه داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار داده شد و با امواج منتشر شده از این دستگاه، تیمار گردید. در خلال این مدت، ابتدا مقدار ثابت اسیدسیتریک به اندازه ۱۰ درصد وزن نشاسته (۰/۳ گرم) در ۳ میلی‌لیتر آب حل و پس از آن ۳ گرم نشاسته در آن پخش گردید. محلول فوق در ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه در بن‌ماری همراه با هم

زدن حرارت داده شد و در ادامه، مقدار ۰/۳ گرم پلی‌وینیل الکل (۱۰ درصد وزن نشاسته) که در ۲ میلی‌لیتر آب مقطر به صورت جداگانه در ۸۰ درجه سلسیوس حرارت داده شده بود، به مخلوط فوق اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به طور ملایم هم زده شد. سوسپانسیون نانوکریستال سلولز با مقادیر ۴/۰۳، ۹/۹۷، ۱۵/۹ و ۲۰ درصد (بر مبنای وزن نشاسته) تهیه و به مدت ۱۰ دقیقه فراصوت شد و به مخلوط نشاسته/پلی‌وینیل الکل اضافه گردید و در ادامه، درصد‌های مختلفی از محلول مادر TiO₂ با مقادیر ۱/۵۹، ۳/۹۲، ۶/۲۵ و ۸ درصد (بر مبنای وزن نشاسته)، قطره‌قطره و همراه با هم زدن اضافه گردید. سپس به منظور توزیع بهتر نانوذرات، این محلول به مدت ۱۰ دقیقه در داخل حمام آبی دستگاه اولتراسوند قرار داده شد و با امواج فراصوت منتشر شده از این دستگاه، تیمار شد. درصد‌های مختلفی از گلیسرول (۳۵، ۴۳/۳۳، ۵۳/۳۳، ۶۶/۶۶ و ۷۳/۳۳ درصد) به آن اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. در پایان، حدود ۱۲/۵ میلی‌لیتر از محلول، داخل پتری دیش پلی‌استایرنی ریخته و در دمای ۴۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

اندازه‌گیری میزان انحلال‌پذیری در آب: منظور از انحلال‌پذیری در آب درصد ماده خشک فیلم است که پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در آب، به حالت محلول درمی آید (Gontard *et al.*, 1994).

نمونه‌های فیلم برای رسیدن به وزن خشک اولیه، به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم قرار داده شدند. پس از آن، ۵۰۰ میلی‌گرم از نمونه‌ها در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و به صورت مقطعی هم زده و در دمای ۲۳ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس فیلم‌ها از آب بیرون آورده و دوباره به دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم منتقل شدند تا به وزن ثابت برسند. با توزین دوباره نمونه‌ها، وزن

انتقال شیشه‌ای به‌عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد. رنگ‌سنجی: رنگ نمونه‌ها با دستگاه هانتر لب (ساخته شده در دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز)، ارزیابی شد. میزان رنگ، با استفاده از پارامترهای هانتر بر حسب روشنایی^۲ (L^*)، قرمزی-سبزی (a^*) و زردی-آبی (b^*) بیان شد. اندیس زردی (YI)^۳ با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد (Bolin et al., 1991):

$$YI = \frac{142/86b}{L} \quad (3)$$

داده‌ها طی پنج اندازه‌گیری از نقاط مختلف فیلم‌ها (یکی در مرکز و بقیه از پیرامون) به‌دست آمد و از آنها میانگین گرفته شد.

تحلیل آماری

برای بهینه‌سازی ویژگی‌های فیزیکی بیونانو کامپوزیت‌های نشاسته پلی‌وینیل الکل، از طرح آماری روش سطح پاسخ^۴ (RSM) استفاده شد. در این پژوهش، از طرح مرکب مرکزی^۵ (RSMCC0318) با ۱۸ آزمایش و ۳ تکرار استفاده شد که شامل ۴ آزمایش در نقطه مرکزی است.

اثر تغییرات غیر قابل توجه در پاسخ ناشی از عامل‌های خارجی، با تصادفی کردن ترتیب آزمایش‌ها کاهش داده شد. متغیرهای مستقل طرح در پنج سطح (۱/۶۸۲، -۱، صفر، +۱ و +۱/۶۸۲) از این قرارند: غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم (X_1 ، گرم) در سطوح (صفر، ۰/۴۷۶، ۰/۱۱۷۶، ۰/۱۸۷۶ و ۰/۲۴، گرم)، غلظت نانوکریستال سلولز (X_2 ، گرم) در سطوح (صفر، ۰/۱۲۱، ۰/۲۹۹، ۰/۴۷۷ و ۰/۶، گرم)، و غلظت گلیسرول (X_3 ، میلی‌لیتر) در سطوح (۰/۵، ۱/۳، ۱/۶ و ۲ و ۲/۲ میلی‌لیتر). متغیر وابسته نیز شامل: میزان جذب

خشک نهایی به‌دست آمد. درصد کل ماده محلول (TSM) از رابطه ۱ محاسبه گردید:

$$\%TSM = \frac{\text{وزن خشک نهایی} - \text{وزن خشک اولیه}}{\text{وزن خشک اولیه}} \times 100 \quad (1)$$

این آزمون در مورد هر یک از نمونه‌ها سه بار تکرار شد. اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت: برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت فیلم‌ها، از روش انگلز و دافرسن (Angles & Dufresne, 2001) استفاده شد. نمونه‌هایی از فیلم‌ها با ابعاد ۲۰×۲۰ میلی‌متر تهیه و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (با رطوبت نسبی صفر درصد) به‌مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از توزین اولیه، نمونه‌ها به دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیتريت کلسیم در (۵۵ درصد RH) انتقال و در دمای ۲۵-۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت اندازه‌گیری و میزان جذب رطوبت از رابطه ۲ محاسبه گردید:

$$\text{جذب رطوبت (درصد)} = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100 \quad (2)$$

W_o = وزن اولیه نمونه (گرم)؛ و W_t = وزن نمونه پس از زمان t در رطوبت نسبی ۵۵ درصد (گرم) است. این آزمون برای هر یک از نمونه‌ها سه بار تکرار شد.

اندازه‌گیری خواص گرمایی: ویژگی‌های گرمایی نمونه‌ها با گرماسنج پویشی افتراقی^۱ (DSC) اندازه‌گیری شد. دستگاه با ایندیوم و نقره کالیبره شد. ظرف آلومینیومی خالی به‌عنوان مرجع و اتمسفر نیتروژن استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن تقریبی ۳ میلی‌گرم با سرعت ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در گستره دمایی ۳۰ تا ۳۲۰ درجه سلسیوس پویش شدند. از روی دمانگاشت به‌دست آمده، دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای تعیین شد. دمای

1- Differential Scanning Calorimetry
3- Yellowness Index
5- Central Composite Design

2- Lightness
4- Response Surface Methodology

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

که در آن،

Y = متغیر وابسته یا پاسخ مدل؛ $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ به ترتیب ضرایب رگرسیون برای عامل‌های ضریب ثابت (عرض از مبدأ)، ضریب اثر خطی، ضریب اثر درجه دوم و ضریب اثر متقابل؛ و X_i و X_j متغیرهای مستقل هستند.

رطوبت، انحلال‌پذیری در آب و خواص رنگی فیلم‌ها است.

جدول ۱ مشخصات نمونه‌ها را نشان می‌دهد. نرم‌افزارهای SAS 9.1 (انگلستان) و Statistica 9 (آمریکا) برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و رسم نمودارهای سطح پاسخ استفاده شد. رابطه چند جمله‌ای درجه دوم استفاده شده در تجزیه و تحلیل، طبق رابطه ۴ است:

جدول ۱- متغیرهای اصلی در ۵ سطح برای بهینه‌سازی میزان جذب رطوبت، انحلال‌پذیری در آب و خواص رنگی بیونانوکامپوزیت‌های PS/PVOH/CNC/TiO₂

PS/PVOH/CNC/TiO ₂					نوع متغیر	واحد	نماد ریاضی متغیر
سطوح کدبندی شده متغیر							
-۱/۶۸۲	-۱	۰	+۱	+۱/۶۸۲			
۰	۰/۰۴۷۶	۰/۱۱۷۶	۰/۱۸۷۶	۰/۲۴	X ₁	گرم	غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم
۰	۰/۱۲۱	۰/۲۹۹	۰/۴۷۷	۰/۶	X ₂	گرم	غلظت نانوکریستال سلولز
۱/۰۵	۱/۳	۱/۶	۲	۲/۲	X ₃	میلی‌لیتر	غلظت گلیسرول

نتایج و بحث

ویژگی‌های گرمایی

یک پیک ذوب در دمای ۲۳۳/۳ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد که مربوط به ذوب نواحی بلوری تشکیل شده طی رتروگراداسیون نشاسته است. همچنین، به‌علت مشاهده نشدن پیک ذوب برای PVOH می‌توان نتیجه گرفت که یا هم‌بلورینگی با نشاسته رخ داده یا به‌دلیل کوچکی پیک و نزدیکی به پیک نشاسته، این پیک ذوب قابل ثبت نبوده است. همان‌طور که در شکل ۱ و جدول ۳ نشان داده شده است، با افزودن CNC، دمای ذوب فیلم‌های زیست نانوکامپوزیت به‌طور جزئی از ۲۳۳/۳ تا ۲۳۶ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. افزایش دمای ذوب با افزودن CNC به فیلم نشاسته - PVOH، به‌دلیل حضور تقویت‌کننده در ماتریکس پلیمر نشاسته و در نتیجه افزایش نظم و اندازه بلورها در ماتریکس است (Kvien *et al.*, 2007). افزودن CNC می‌تواند با اصلاح جهت‌گیری و آرایش زنجیرهای نشاسته، موجب افزایش نظم، اندازه و فشردگی بلورها و در نتیجه افزایش دمای ذوب شود. همچنین، افزایش هسته‌زایی می‌تواند موجب

پلیمرهای نیمه‌بلوری مانند نشاسته، سه نوع انتقال گرمایی را نشان می‌دهند که عبارت‌اند از: انتقال شیشه‌ای مربوط به فاز بی‌شکل (آمورف)، ذوب مربوط به فاز بلوری، و کریستالیزاسیون مربوط به فاز قابل بلورینه شدن (Almasi *et al.*, 2010). دماهای ذوب، بلورینگی و انتقال شیشه‌ای می‌توانند نشان‌دهنده وضعیت ریزساختار و برخی از خواص فیزیکی کاربردی مانند مقاومت گرمایی، نفوذپذیری و ویژگی‌های مکانیکی باشند. برای مثال دمای انتقال شیشه‌ای پایین می‌تواند نشانگر نفوذپذیری و انعطاف‌پذیری بالای فیلم باشد. برای اجرای آزمون DSC، فیلم‌های نشاسته - PVOH، با مقادیر بالای نانوذرات در غلظت ثابت گلیسرول (۰/۶ گرم CNC و ۰/۲۴ گرم TiO₂) آماده شدند. دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای فیلم‌های نشاسته‌ای در جدول ۲ آورده شده است و منحنی‌های مربوط در شکل ۱ رسم شده‌اند. فیلم نشاسته - PVOH

نشاسته افزایش و تحرک زنجیرهای نشاسته کاهش می‌یابد. در نتیجه، از توانایی زنجیرها در انتقال به سطح بلورها کاسته می‌شود و بالطبع بلورهای به‌وجود آمده نیز به اندازه کافی رشد نمی‌کنند و اندازه کوچکتری خواهند داشت. دمای انتقال شیشه‌ای زیست نانوکامپوزیت نشاسته-PVOH با افزودن نانوذرات TiO_2 ، از $155/2$ به 176 درجه سلسیوس افزایش یافته است که افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای به ایجاد برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و دی‌اکسید تیتانیوم و محدود شدن تحرک زنجیرهای آمورف نشاسته مربوط می‌شود. مطالعات از طریق شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی¹ نیز نشان داده است که تحرک زنجیرهای واقع شده در مجاورت سطح نانوذرات کاهش می‌یابد (Li et al., 2011).

نتایج مطالعات تاو و همکاران (Tao et al., 2007) نشان می‌دهد که پایداری گرمایی فیلم‌های کیتوزانی با افزایش میزان نانوذرات TiO_2 و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتر بین نانوذرات و کیتوزان افزایش می‌یابد.

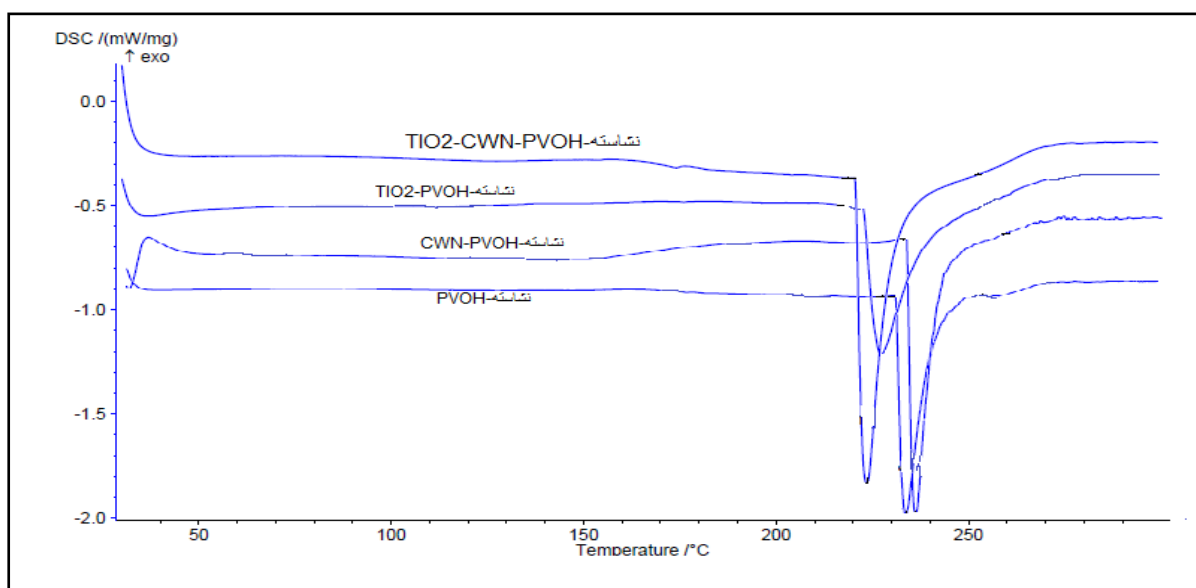
افزودن هم‌زمان غلظت بالای CNC و TiO_2 به فیلم نشاسته-PVOH، نیز موجب کاهش دمای ذوب از $233/3$ به $224/4$ درجه سلسیوس و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای از $155/2$ به $174/8$ درجه سلسیوس شده است. همان‌طور که اشاره شد، کاهش دمای ذوب در نانوکامپوزیت نشاسته-PVOH را می‌توان ناشی از افزایش برهم‌کنش‌ها و ویسکوزیته محلول تشکیل‌دهنده فیلم در نتیجه افزایش مقدار نانوذره در آن، و در نتیجه افزایش انرژی فعال‌سازی دیفوزیون زنجیرها و بدین ترتیب کاهش انتقال جرم و کاهش بلورینگی دانست. همچنین به‌دلیل توزیع غیریکنواخت و انبوه شدن نانوذرات، نسبت ابعادی نانوذره کاهش می‌یابد و قادر به ایفای مناسب نقش هسته‌زایی و اصلاح جهت‌گیری زنجیرها در ماتریکس زیست پلیمری نیست.

افزایش درصد بلورینگی و آنتالپی ذوب گردد. دمای انتقال شیشه‌ای فیلم بیوکامپوزیت نشاسته-PVOH در حدود $155/2$ درجه سلسیوس است و با افزودن CNC، به $213/3$ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. افزایش در دمای انتقال شیشه‌ای مربوط به پرکردن فضاهای بین زنجیری و تشکیل برهم‌کنش بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و سلولز و در نتیجه محدود شدن تحرک زنجیرهای نشاسته در نواحی بی‌شکل (آمورف) است. لو و همکاران (Lu et al., 2005)، در بررسی تأثیر مقدار CNC در فیلم نشاسته مشاهده کردند که دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد که آن را به ایجاد برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل مولکول‌های نشاسته و سلولز نسبت دادند.

در برخی منابع اشاره شده است که افزودن TiO_2 موجب افزایش دمای ذوب می‌شود که نشان‌دهنده بلورینگی کامل‌تر و تشکیل بلورهای بزرگتر و پایدارتر در حضور TiO_2 است (Oleyaei, 2012). اما در این پژوهش دیده شد که افزودن TiO_2 به میزان ۸ درصد به فیلم نشاسته-PVOH، منجر به کاهش دمای ذوب شده است که می‌توان کاهش دمای ذوب فیلم بیوپلیمری در حضور مقادیر بالای نانوذات TiO_2 را به این دو پدیده، نسبت داد: اول، توزیع غیریکنواخت و انبوه شدن نانوذرات در غلظت‌های بالا که در این حالت، تعداد گروه‌های عاملی نانوذرات TiO_2 (گروه‌های OH) - که قادر هستند با زنجیرهای نشاسته برهم‌کنش نمایند - کاهش می‌یابد و در نتیجه سازگاری بین پرکننده غیرآلی و ماتریس آلی نیز پایین می‌آید. دوم، چون کاهش دمای ذوب بر کاهش نظم و اندازه بلورهای پلیمر دلالت دارد، بنابراین پدیده ذکر شده احتمالاً ناشی از ایجاد اختلال در تشکیل، گسترش، و رشد بلورهای منظم نشاسته است، بدین صورت که با افزایش میزان پرکننده در ماتریکس زیست پلیمر، تعداد پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات TiO_2 و زنجیرهای

جدول ۲ - دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب فیلم‌های نشاسته‌ای

ترکیب فیلم	دمای انتقال شیشه‌ای (درجه سلسیوس)	دمای ذوب (درجه سلسیوس)
نشاسته-PVOH	۱۵۵/۲	۲۳۳/۳
نشاسته-PVOH - CNC ۲۰ درصد	۲۱۳/۳	۲۳۶
نشاسته-PVOH - TiO ₂ ۸ درصد	۱۷۶	۲۲۷/۹
نشاسته-PVOH - CNC ۲۰ درصد - TiO ₂ ۸ درصد	۱۷۴/۸	۲۲۴/۴



شکل ۱ - منحنی DSC فیلم‌های بیونانوکامپوزیت نشاسته/PVOH حاوی مقادیر بالای CNC و TiO₂

نتایج بهینه‌سازی میزان جذب رطوبت

یکی از پارامترهای مورد توجه در تعیین نوع ماده بسته‌بندی مورد استفاده در محصول غذایی، رطوبت نسبی محل نگهداری و توزیع آن در ماده غذایی است زیرا اگر حساسیت ماده بسته‌بندی نسبت به رطوبت بالا باشد، با قرارگیری در محیطی با رطوبت نسبی بالا، ممکن است خواص کاربردی آن دچار تغییر شود و به ایجاد تغییرات کیفی و کاهش ماندگاری محصول بسته‌بندی شده بیانجامد.

نتایج آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول روی میزان جذب رطوبت آب فیلم، که میانگین سه تکرار است،

در جدول ۳ آورده شده است. کمترین میزان جذب رطوبت به‌میزان ۷/۱۴ درصد در نمونه‌های شماره ۱۷ و ۱۸ (با مشخصات TiO₂: ۰/۱۱۷۶ گرم، CNC: ۰/۲۹۹ گرم و GLY: ۱/۶۵ میلی‌لیتر) و بیشترین میزان جذب رطوبت به‌میزان ۱۵/۹۶ درصد در نمونه ۲ (با مشخصات TiO₂: ۰/۴۷۶ گرم، CNC: ۰/۱۲۱ گرم و GLY: ۲ میلی‌لیتر) مشاهده می‌شود.

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای میزان جذب رطوبت در مرحله بهینه‌سازی، در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به اطلاعات این جدول، مشاهده می‌شود که مقادیر P برای مدل ($P < 0.05$) و برای عدم برازش داده‌ها با مدل^۱ (۰/۲۰۲)، تأییدی است بر تطابق خوب مدل با

1 - Lack of Fit

دوم، میزان غلظت CNC به صورت خطی و درجه دوم، و GLY به صورت خطی و درجه دوم روی میزان جذب رطوبت تأثیر گذار هستند.

مدل خلاصه شده به دست آمده برای پیش بینی تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان جذب رطوبت بعد از حذف عوامل غیرمعنی دار برابر رابطه ۵ به دست می آید:

$$Y = 39/8 - 51/77 X_2 - 28/54 X_3 + 366/46 X_1^2 \quad (5)$$

$$+ 61/24 X_2^2 + 10/24 X_3^2$$

داده های آزمایشی. همچنین، مقدار عددی ضریب تبیین R^2_{adj} برای مدل رگرسیونی به دست آمده ۷۵/۱۶ درصد است. بنابراین می توان نتیجه گرفت که مدل رگرسیونی توانسته است رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول) و متغیر وابسته (میزان جذب رطوبت فیلم ها) را نشان دهد و پیش بینی کند. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول ۴)، اثرهای خطی و درجه دو اجزای مدل X_1^2 ، X_2^2 ، X_3 ، X_2 ، X_3 و X_3^2 (P<0.01) معنی دار است. به عبارت دیگر، میزان غلظت TiO_2 به صورت درجه

جدول ۳- طرح مرکب مرکزی برای بهینه سازی میزان جذب رطوبت، انحلال پذیری در آب و خواص رنگی بیونانوکامپوزیت های

PS/PVOH/CNC/TiO₂

متغیرهای کددار		متغیرهای بدون کد *			پاسخ های به دست آمده در مرحله بهینه سازی *			تیمار				
X ₃	X ₂	TiO ₂ (گرم)	CNC (گرم)	GLY (میلی لیتر)	جذب رطوبت (درصد)	انحلال پذیری در آب (درصد)	L	YI	X ₁	X ₂	X ₃	
-1	-1	0.0476	0.121	1/3	13/48 ± 0.4	19/51 ± 0.44	57/18 ± 0.6	5/18 ± 0.3	-1	-1	-1	1
1	-1	0.0476	0.121	2	15/96 ± 0.4	26/36 ± 0.65	56/85 ± 0.8	3/84 ± 1.2	-1	-1	1	2
-1	1	0.0476	0.477	1/3	10/11 ± 0.4	11/40 ± 0.50	56/57 ± 0.3	6/05 ± 0.1	1	1	-1	3
1	1	0.0476	0.477	2	14/14 ± 0.4	24/34 ± 0.9	56/57 ± 0.4	4/82 ± 1.6	1	1	-1	4
-1	-1	0.1876	0.121	1/3	13/48 ± 0.4	20/68 ± 0.29	56/09 ± 0.9	4/96 ± 0.175	-1	-1	1	5
1	-1	0.1876	0.121	2	14/01 ± 0.2	18/75 ± 0.13	57/07 ± 0.65	5/1 ± 0.9	1	-1	1	6
-1	1	0.1876	0.477	1/3	12/64 ± 0.4	16/51 ± 0.25	56/96 ± 0.9	6/4 ± 0.9	1	1	-1	7
1	1	0.1876	0.477	2	13/33 ± 0.3	22/91 ± 0.98	56/89 ± 0.8	10/19 ± 1.3	1	1	1	8
0	0	-0.001	0.299	1/65	10/53 ± 0.2	12/17 ± 0.53	56/25 ± 0.3	4/56 ± 2	0	0	-1/682	9
0	0	0.235	0.299	1/65	13/08 ± 0.3	3/97 ± 0.5	57/55 ± 0.2	4/01 ± 0.8	0	0	1/682	10
0	-1/682	0.1176	-0.003	1/65	13/95 ± 0.5	24/13 ± 0.38	57/59 ± 0.1	1/3 ± 0.06	0	-1/682	0	11
0	1/682	0.1176	0.598	1/65	10/48 ± 0.5	15/78 ± 0.24	57/39 ± 0.9	5/65 ± 0.01	0	1/682	0	12
-1/682	0	0.1176	0.299	1/061	8/16 ± 0.3	5/45 ± 0.9	57/4 ± 0.1	6/34 ± 0.4	-1/682	0	0	13
1/682	0	0.1176	0.299	2/23	12/39 ± 0.5	24/4 ± 0.46	57/3 ± 0.1	4/63 ± 0.5	1/682	0	0	14
0	0	0.1176	0.299	1/65	7/8 ± 0.5	12 ± 0.18	57/26 ± 0.6	6/2 ± 0.4	0	0	0	15
0	0	0.1176	0.299	1/65	9/09 ± 0.5	13/33 ± 0.51	57/2 ± 0.2	6/3 ± 0.03	0	0	0	16
0	0	0.1176	0.299	1/65	7/14 ± 0.25	13 ± 0.26	57/5 ± 0.4	6/1 ± 0.06	0	0	0	17
0	0	0.1176	0.299	1/65	7/14 ± 0.5	13 ± 0.2	57/3 ± 0.3	5/99 ± 0.5	0	0	0	18

* اعداد به صورت میانگین ± انحراف استاندارد آورده شده است

جدول ۴ - نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان جذب رطوبت و انحلال پذیری فیلم‌ها در آب

میزان انحلال پذیری در آب				میزان جذب رطوبت				منبع تغییرات
سطح احتمال	F	درجه آزادی	ضرایب رگرسیون	P	F	درجه آزادی	ضرایب رگرسیون	
۰/۲۰۷۴۲۹	۱/۸۸۱۲۱۱	۱	۳۰/۰۷	۰/۴۴۴۳۴۴	۰/۶۴۷۲۵۵	۱	-۴۸/۴۲۲۰۳	X ₁
۰/۲۸۸۷۱۳	۱/۲۹۱۲۲۸	۱	-۸۶/۸۵	* ۰/۰۳۷۷	۶/۱۸۴۹۶۹	۱	-۵۱/۷۷۸۹۸	X ₂
* ۰/۰۱۸۷۸۸	۸/۶۲۷۶۱۳	۱	-۳۸/۱۵	* ۰/۰۱۸۶۳۸	۸/۶۵۸۳۷۴	۱	-۲۸/۵۴۷۲۶	X ₃
۰/۸۳۵۴۳۷	۰/۰۴۶۰۶	۱	-۵۷/۲۸	** ۰/۰۱۵۸۵	۲/۱۸۸۷۷۳	۱	۳۶۶/۴۶۲۹	X ₁ ²
۰/۸۹۲۰۹۴	۰/۰۱۹۶۱	۱	۱۸/۴۸	۰/۳۶۹۶۷۳	۰/۹۰۳۵۰۳	۱	۳۶/۸۱۷۸۲	X ₁ X ₂
۰/۶۸۳۷۹۴	۰/۱۷۸۴۹۸	۱	-۲۸/۳۵	۰/۲۰۷۸۶۸	۱/۸۷۷۱۹۳	۱	-۲۶/۹۸۹۸	X ₁ X ₃
* ۰/۰۲۳۲۳۹	۷/۸۳۳۶۳	۱	۱۱۵/۵۳	** ۰/۰۰۰۹۸۲	۲۵/۵۶۴۱۹	۱	۶۱/۲۴۹۳۹	X ₂ ²
۰/۸۶۶۵۳۵	۰/۰۳۰۱۱۸	۱	۴/۵۸	۰/۶۶۹۵۷۷	۰/۱۹۶۱۵۱	۱	۳/۴۳۰۹۷۹	X ₂ X ₃
۰/۱۸۸۲۰۶	۲/۰۶۹۶۳۸	۱	۱۵/۳۵	* ۰/۰۱۱۳۷۲	۱۰/۶۸۶۸۴	۱	۱۰/۲۴۲۷	X ₃ ²
۰/۱۱۶۰۷۹	۲/۳۹۹۰۸	۹	-	** ۰/۰۰۶۶۷	۶/۷۱۵۲۲۷	۹	-	مدل
* ۰/۰۵۳۸۹۱	۳/۹۳۳۳۵۲	۳	-	* ۰/۰۲۸۲۱۷	۵/۱۶۳۵۳۲	۳	-	اثر خطی
* ۰/۰۸۴۳۱۶	۳/۱۸۷۸۱۳	۳	-	** ۰/۰۰۱۵۰۹	۱۳/۹۸۹۸۷	۳	-	اثر درجه دوم
۰/۹۷۱۱۶۹	۰/۰۷۶۰۷۵	۳	-	۰/۴۴۴۱۳۸	۰/۹۹۲۲۸۲	۳	-	اثر متقابل
-	-	۸	-	-	-	۸	-	باقی مانده
۰/۰۰۹۰۶۵	۳۰/۲۱۳۱۴	۵	-	۰/۲۰۲۷۹۲	۲/۹۲۸۲۷۹	۵	-	عدم تطابق داده‌ها با مدل
-	-	۳	-	-	-	۳	-	خطای خالص
-	-	-	۷۲/۹۷	-	-	-	۸۸/۳۱	R ²
-	-	-	۴۲/۵۵	-	-	-	۷۵/۱۶	R ² _{adj}

** اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد و * اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد

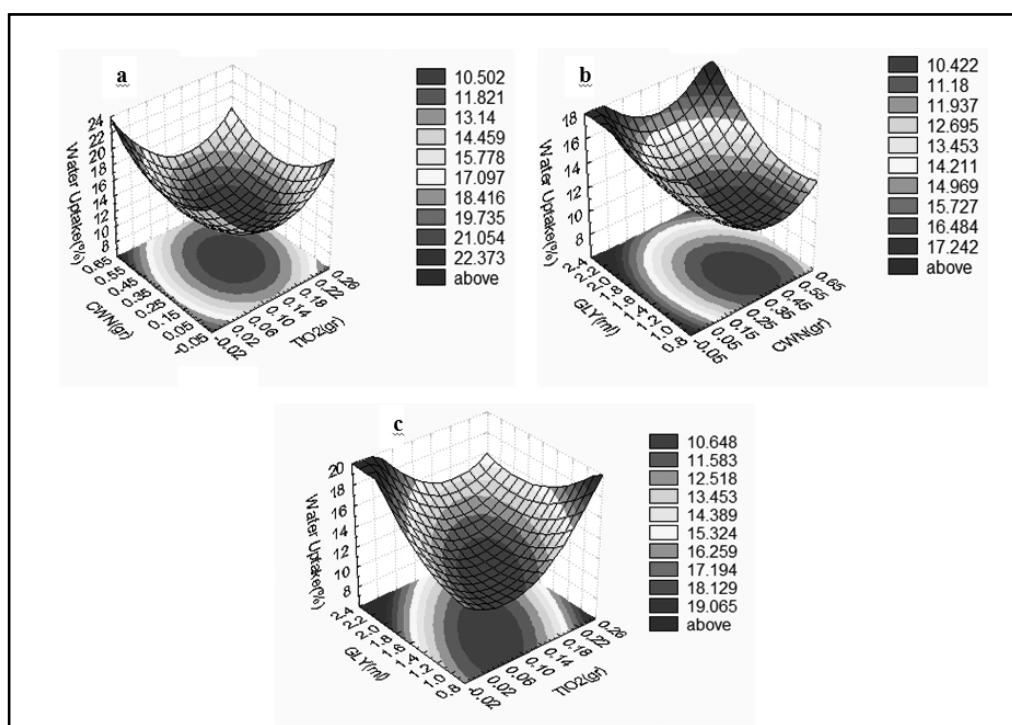
زیست نانوکامپوزیت می‌شود و تأثیر CNC در کاهش میزان جذب رطوبت بیشتر از تأثیر TiO₂ است. کاهش جذب آب بر اثر CNC می‌تواند اولاً به بالا بودن مقاومت CNC در برابر آب به دلیل ساختار به شدت کریستالی آن و ثانیاً به تشکیل شدن پیوندهای قوی هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته، PVOH و CNC که گروه‌های OH آزاد نشاسته را کاهش می‌دهند نسبت داده شود (Cao et al., 2008b; Ghanbarzadeh et al., 2010). تأثیر کمتر در کاهش میزان جذب آب فیلم در غلظت‌های بالای نانوذره، نسبت به غلظت‌های متوسط، احتمالاً به دلیل ایجاد ممانعت نانوذرات بر پخش همدیگر و توزیع

برای نمایش تغییرات میزان جذب رطوبت با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی در شکل ۲ آورده شده‌اند که در آنها متغیر وابسته (میزان جذب رطوبت) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، رسم شده‌اند. همچنان که در شکل ۲- a مشاهده می‌شود، غلظت TiO₂ و CNC به صورت درجه دوم بر میزان جذب رطوبت تأثیرگذار هستند و شکل نمودار به صورت مینیمم است که در مقادیر متوسط TiO₂ (۰/۰۸-۰/۲۰ گرم) و مقادیر متوسط CNC، حداقل جذب رطوبت مشاهده می‌شود. با توجه به شکل، استفاده توام CNC و TiO₂ باعث بهبود خواص جذب رطوبت

خصوصیات فیزیکی بیوفیلیم‌های کیتوزان اصلاح شده نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات نقره به فرمولاسیون محلول تشکیل‌دهنده فیلم موجب افزایش درصد جذب آب خواهد شد. این محققان اعلام می‌کنند، حضور نانوذرات نقره در ساختار زیست نانوکامپوزیت باعث کاهش تراکم اتصالات عرضی و در نتیجه کاهش پیوستگی ماتریس فیلم کیتوزان می‌شود و بدین ترتیب میزان جذب آب و آهنگ تورم فیلم در اثر جذب آب افزایش می‌یابد که ممکن است در مورد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هم صادق باشد. مقدار بهینه برای متغیرهای غلظت TiO_2 و GLY به ترتیب در محدوده ۰/۰۲ تا ۰/۱۸ گرم و ۰/۸ تا ۱/۸ میلی‌لیتر وجود دارد.

با استفاده از مدل RSM برای ایجاد حداقل میزان جذب رطوبت فیلم‌ها، مقادیر بهینه نانوذرات TiO_2 ، ۰/۱۱۸ گرم، نانوکریستال سلولز، ۰/۳۰ گرم و گلیسرول، ۱/۳۶ میلی‌لیتر تعیین شد.

غیریکنواخت در غلظت‌های بالاتر نانوذره به دلیل تجمع و انبوه شدن آنها در ماتریکس زیست پلیمری است. همان‌طور که در شکل b-۲ مشاهده می‌شود، CNC و GLY به صورت درجه دوم بر میزان جذب رطوبت تأثیرگذارند و شکل نمودار به صورت مینیمم یک‌طرفه است. در حداقل میزان گلیسرول و مقادیر متوسط CNC، حداقل جذب آب مشاهده می‌شود. با افزایش گلیسرول، میزان جذب رطوبت افزایش می‌یابد که به افزایش فاصله بین زنجیره‌ها و حجم آزاد نسبت داده می‌شود. در غلظت‌های پایین و بالای CNC، اثر افزایش گلیسرول بر افزایش جذب مشهودتر است. شکل c-۲ مینیمم گوشه‌ای است، به عبارت دیگر در سطوح پایین گلیسرول و سطوح متوسط به پایین TiO_2 ، حداقل جذب رطوبت مشاهده می‌شود. نتایج بررسی‌های لیو و هانگ (Liu & Huang, 2008) در مورد تأثیر نانوذرات نقره بر



شکل ۲- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف: (a) TiO_2 و CNC (GLY: ۱/۶۵ میلی‌لیتر); (b) CNC و GLY (TiO_2 : ۰/۱۱۷۶ گرم)، و (c) TiO_2 و GLY (CNC: ۰/۲۹۹ گرم) بر میزان جذب رطوبت

نتایج بهینه‌سازی انحلال‌پذیری در آب

یکی از فاکتورهای مهم کیفی در خصوص مواد مورد استفاده برای بسته‌بندی محصولات غذایی، انحلال‌پذیری در آب است. پلیمر یا بیوپلیمری که برای بسته‌بندی مواد غذایی به کار می‌رود باید کمترین حساسیت را نسبت به رطوبت داشته باشد. وگرنه در مدت زمان انبارداری کارایی خود را از دست می‌دهد و نمی‌تواند از بروز فسادهای میکروبی و شیمیایی در ماده غذایی درون خود، جلوگیری کند. حساسیت نسبت به رطوبت و انحلال‌پذیری بالاتر نسبت به پلیمرهای سنتزی، یکی از معایب اصلی زیست پلیمرها است و به همین دلیل، برای آنکه این زیست پلیمرها جایگزین پلیمرهای سنتزی بشوند باید این عیب در آنها تا حد قابل قبولی رفع شود.

نتایج آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول روی میزان انحلال‌پذیری که میانگین سه تکرار است در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج جدول ۲، کمترین میزان انحلال‌پذیری در آب به میزان ۳/۹۷ درصد در نمونه شماره ۱۰ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۲۳۵ گرم، CNC: ۰/۲۹۹ گرم و GLY: ۱/۶۵ میلی‌لیتر) و بیشترین میزان انحلال‌پذیری در آب به میزان ۳۲/۹۱ درصد در نمونه ۸ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۸۷۶ گرم، CNC: ۰/۴۷۷ گرم و GLY: ۲ میلی‌لیتر) مشاهده می‌شود.

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای میزان انحلال‌پذیری در آب در مرحله بهینه‌سازی در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P برای مدل ($P > 0/05$) و برای عدم برآزش داده‌ها با مدل (۰/۰۰۹)، مدل کارایی لازم با داده‌های آزمایشی را ندارد. همچنین مقدار عددی ضریب تبیین (R^2_{adj}) برای مدل رگرسیونی پایین است (۴۲/۵۵ درصد). بنابراین مدل رگرسیونی نمی‌تواند رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول) و متغیر

وابسته (میزان انحلال‌پذیری در آب) را نشان دهد و پیش‌بینی کند و به همین دلیل از ارائه مدل خودداری شد. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول ۴)، تأثیرات خطی و درجه دو اجزای مدل X_2^2 و X_3 ($P < 0/05$) معنی‌دار است و به عبارت دیگر، میزان غلظت CNC به صورت درجه دوم و GLY به صورت خطی روی میزان انحلال‌پذیری تأثیرگذار هستند.

برای نمایش تغییرات میزان انحلال‌پذیری با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی در شکل ۳ آورده شده است که در آنها متغیر وابسته (میزان انحلال‌پذیری در آب) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، رسم شدند. همچنان که در شکل a-۳ مشاهده می‌شود، غلظت CNC به صورت درجه دوم بر میزان انحلال‌پذیری در آب تأثیرگذار است. مطابق شکل، با افزایش غلظت CNC و TiO_2 ، میزان انحلال‌پذیری کاهش می‌یابد و استفاده توأم CNC و TiO_2 باعث بهبود خواص انحلال‌پذیری زیست نانوکامپوزیت حاصل می‌شود و تأثیر CNC در کاهش میزان انحلال‌پذیری بیشتر از تأثیر TiO_2 است. هرچه تعداد پیوندها و به هم فشردگی زنجیرها در پلیمر یا زیست پلیمر بیشتر باشد، میزان موادی که می‌توانند در آب حل و خارج شوند، کمتر خواهد بود. نانوذرات در غلظت مناسب با قرارگیری در بین زنجیرهای نشاسته و برقراری پیوند با آنها، قادر هستند شبکه به هم پیوسته و یکپارچه‌ای تشکیل دهند که در مقابل گسستگی و انحلال‌پذیری ناشی از نفوذ آب، از خود مقاومت نشان می‌دهد. کاهش انحلال‌پذیری ماتریکس نشاسته با افزودن CNC، مربوط است به اثر تثبیت‌کننده نانوذرات سلولز روی ماتریکس که با تشکیل شبکه سه‌بعدی، حل شدن ماتریکس پلیمری را در آب به میزان بسیار زیاد محدود می‌سازد (Das et al., 2010). (Noushirvani et al., 2011) میزان انحلال‌پذیری فیلم PS-PVOH حاوی مقادیر مختلفی از CNC را اندازه‌گیری

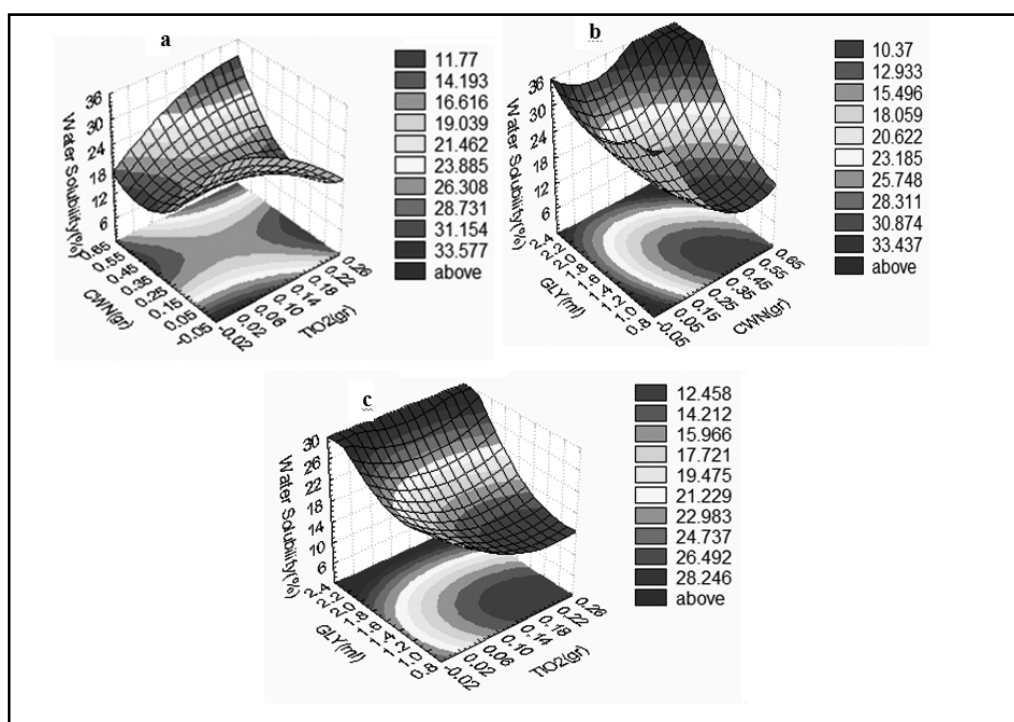
بررسی تأثیر استفاده توأم از نانوذرات دی‌اکسید...

بدین ترتیب انحلال‌پذیری به‌طور معنی‌دار افزایش می‌یابد. در نمودار c-۳، در سطوح پایین گلیسرول و متوسط به بالای TiO_2 ، حداقل انحلال‌پذیری مشاهده می‌شود و مقادیر بهینه برای متغیرهای TiO_2 و GLY به ترتیب در محدوده غلظت ۰/۱۲-۰/۲۶ گرم و ۱/۵-۰/۸ میلی‌لیتر وجود دارد. نتیجه مشابهی در مورد اثر افزودن نانوذرات TiO_2 تا سطح ۱ درصد، بر انحلال‌پذیری فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی پروتئین‌های آب پنیر گزارش شده است (Li et al., 2011).

اولیایی (Oleyaei, 2012) میزان انحلال‌پذیری فیلم نشاسته حاوی مقادیر مختلفی از TiO_2 را اندازه‌گیری و مشاهده کردند که با افزودن ۰/۵، ۱ و ۲ درصد TiO_2 ، میزان انحلال‌پذیری به ترتیب از ۲۸/۰۷ درصد به ۲۷/۵۵، ۲۶/۶۳ و ۲۵/۴۸ درصد کاهش می‌یابد.

کرد و دریافت که با افزودن ۳، ۱۵ و ۲۰ درصد CNC، میزان انحلال‌پذیری در آب به ترتیب از ۲۳/۸۹ درصد به ۲۰/۸۵، ۱۲/۸۳ و ۱۱/۹۲ درصد کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل b-۳ دیده می‌شود، CNC به صورت درجه دوم بر میزان انحلال‌پذیری تأثیرگذار است و شکل نمودار به صورت مینیمم یک‌طرفه است. در غلظت‌های بالای CNC (۰/۳۰-۰/۶۵ گرم) و غلظت‌های پایین GLY (۱/۵-۰/۸ میلی‌لیتر)، میزان انحلال‌پذیری در حد مینیمم است و با افزایش CNC این میزان کاهش می‌یابد. گلیسرول در غلظت‌های پایین فقط فضای خالی بین زنجیرهای بیوپلیمر را پر می‌کند و قادر به ایجاد فاصله بین آنها نیست (اثر ضد نرم‌شوندگی) و با افزایش غلظت، موجب فاصله گرفتن زنجیرهای پلیمر از هم شده و حجم آزاد افزایش می‌یابد و



شکل ۳- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف: (a)، TiO_2 و GLY (۱/۶۵ میلی‌لیتر)؛ (b)، CNC و GLY (TiO_2 : ۰/۱۱۷۶ گرم)، و (c)، TiO_2 و CNC (۰/۲۹۹ گرم) بر میزان انحلال‌پذیری در آب

نتایج بهینه‌سازی خصوصیات رنگی

رنگ و شفافیت فیلم‌های خوراکی، نقش مهمی در ظاهر و میزان پذیرش آنها دارد. به‌طور کلی، هرچه شفافیت فیلم‌های زیست پلیمری بالاتر و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی نزدیکتر باشد، پذیرش و استفاده از این نوع مواد بسته‌بندی بیشتر خواهد شد. در بسته‌بندی اکثر مواد غذایی معمولاً ترجیح داده می‌شود که پلیمر مورد استفاده بی‌رنگ و کاملاً شفاف باشد تا تأثیری بر ظاهر محصول نداشته باشد و ویژگی‌های ظاهری محصول بسته‌بندی شده را به‌طور کامل نشان دهد. نشاسته فیلم‌هایی با ظاهر نسبتاً نامطلوب تولید می‌کند. رنگ فیلم خالص نشاسته، متمایل به زرد است؛ این نوع فیلم حالت ابری دارد و کدر است که باعث کاهش شفافیت و جلای این فیلم می‌شود. بنابراین بسته‌بندی مواد غذایی با چنین فیلمی هرگز نمی‌تواند رضایت مصرف‌کننده را جلب کند.

نتایج آزمایش‌های مرحله بهینه‌سازی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان پارامتر روشنایی (L) و اندیس زردی (YI)، در جدول ۲ آورده شده است. این جدول کمترین روشنایی را به‌میزان ۵۶/۰۹ در نمونه شماره ۵ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۸۷۶ گرم، CNC: ۰/۱۲۱ گرم و GLY: ۱/۳ میلی‌لیتر) و بیشترین روشنایی را در نمونه شماره ۱۱ به‌میزان ۵۷/۵۹ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۱۷۶ گرم، CNC: ۰ گرم و GLY: ۱/۶۵ میلی‌لیتر) نشان می‌دهد. همچنین کمترین اندیس زردی به‌میزان ۱/۳ در نمونه شماره ۱۱ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۱۷۶ گرم، CNC: ۰ گرم و GLY: ۱/۶۵ میلی‌لیتر) و بیشترین اندیس زردی به‌میزان ۱۰/۱۹ در نمونه شماره ۸ (با مشخصات TiO_2 : ۰/۱۸۷۶ گرم، CNC: ۰/۴۷۷ گرم و GLY: ۲ میلی‌لیتر) مشاهده می‌شود.

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس بر میزان روشنایی و اندیس زردی در مرحله بهینه‌سازی در جدول ۵ نشان داده شده است. با توجه به مقادیر P برای مدل ($P > 0/05$) برای میزان روشنایی، مدل کارایی لازم را برای داده‌های آزمایشی ندارد. همچنین مقدار عددی ضریب تبیین (R^2_{adj}) برای مدل رگرسیونی به‌دست آمده برابر ۳۵/۶۶ درصد است. بنابراین مدل رگرسیونی نمی‌تواند رابطه بین متغیرهای مستقل (نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول) و متغیر وابسته (میزان روشنایی) را به‌خوبی نشان دهد و پیش‌بینی کند.

با توجه به مقادیر P برای مدل ($P < 0/05$) و عدم برازش داده‌ها با مدل ($0/053$) برای اندیس زردی، تأییدی بر برازش خوب مدل با داده‌های آزمایشی دارد. مقدار عددی ضریب تبیین (R^2_{adj}) برای مدل رگرسیونی به‌دست آمده ۶۸/۳۹ درصد است. با توجه به مقادیر P و F در جدول تجزیه واریانس (جدول ۵) تأثیرات خطی و درجه دوم اجزای مدل X_2 ($P < 0/01$)، X_2^2 و X_1X_3 ($P < 0/05$) معنی‌دار است و به‌عبارت دیگر، میزان غلظت CNC به‌صورت خطی و درجه دوم و اثر متقابل GLY-TiO₂ تأثیر معنی‌داری بر اندیس زردی دارد.

مدل خلاصه شده به‌دست آمده برای پیش‌بینی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان اندیس زردی بعد از حذف عوامل غیرمعنی‌دار، برابر رابطه ۶ به‌دست می‌آید:

$$Y = 14/95 + 0/27 X_2 + 32/97 X_1X_3 - 19/56 X_2^2 \quad (6)$$

جدول ۵- نتایج تجزیه واریانس بررسی تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، نانوکریستال سلولز و گلیسرول بر میزان L و YI

P_{YI}	P_L	درجه آزادی	منبع تغییرات
۰/۱۸۶۸۱۹	۰/۲۳۵۷۷۹	۱	X_1
**۰/۰۰۱۳۰۸	۰/۳۰۷۲۰۳	۱	X_2
۰/۷۲۴۰۹۵	۰/۹۱۸۹۴۲	۱	X_3
۰/۳۱۵۷۸۹	۰/۷۶۲۵۲۹	۱	X_1^2
۰/۱۶۸۴۰۴	۰/۸۰۰۴۷۸	۱	X_1X_2
*۰/۰۶۳۳۰۷	۰/۸۵۶۵۳۵	۱	X_1X_3
*۰/۰۷۲۴۹	۰/۴۵۶۷۴۹	۱	X_2^2
۰/۲۷۴۴۶۷	۰/۶۶۲۸۸۵	۱	X_2X_3
۰/۷۹۴۰۶۶	۰/۳۳۷۱۷	۱	X_3^2
*۰/۰۱۴۹۸۸	۰/۸۳۶۵۹۷	۹	مدل
**۰/۰۰۰۹۳۱	**۰/۰۰۷۳۱۹	۳	اثر خطی
۰/۲۳۳۴۷۳	۰/۷۱۷۸۵۳	۳	اثر درجه دوم
-	۰/۹۵۶۲۱۲	۳	اثر متقابل
-	-	۸	باقی مانده
۰/۰۵۳۴۱۶	۰/۸۵۷۷۵۶	۵	عدم تطابق داده ها با مدل
٪۶۵/۷۳	٪۳۲/۱۶	-	R^2
٪۶۸/۳۹	٪۳۵/۶۶	-	R^2_{adj}

** اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد، و * اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۱ درصد

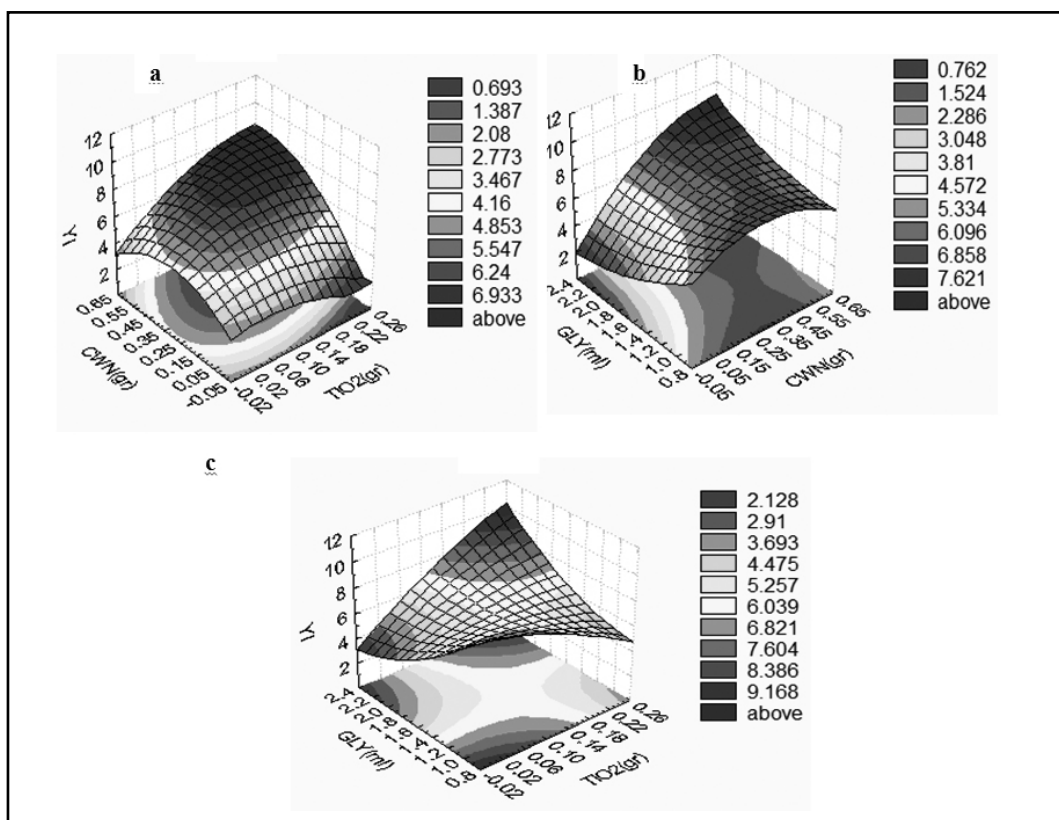
به ماتریکس نشاسته و بالا بردن غلظت آن، مشاهده کردن که اندیس سفیدی با افزایش میزان TiO_2 از صفر به ۲ درصد، به‌طور معنی‌دار از ۲۸/۳۵ به ۶۱/۱۴ افزایش می‌یابد. اما بر خلاف اندیس سفیدی، اندیس زردی با افزایش غلظت TiO_2 از صفر به ۰/۵ درصد، به‌طور مشخصی از ۱/۴۷- به ۳۲/۲- کاهش و با افزایش غلظت TiO_2 به ۲ درصد، به ۱۹/۱۷- افزایش می‌یابد. پخش نانوذرات TiO_2 در ماتریکس نشاسته موجب افزایش قابل توجه سفیدی و روشنایی فیلم‌ها می‌شود، که نشان‌دهنده قدرت زیاد سفیدکنندگی این نانوذره و احتمالاً به‌دلیل تفرق نور و پوشاندن مؤثر رنگ زرد بر اثر نانوذرات TiO_2 است (Taskaya et al., 2010). همان‌طور که در شکل b- ۴ دیده می‌شود در غلظت پایین و بالای

برای نمایش تغییرات میزان اندیس زردی با تغییرات متغیرهای مستقل، سه منحنی سطح پاسخ سه بعدی در شکل ۴ آورده شده است که در آنها متغیر وابسته (میزان YI) در مقابل دو متغیر مستقل، در مقادیر مرکزی متغیر سوم، رسم شدند. همچنان که در شکل a- ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت TiO_2 و CNC، میزان YI به ترتیب کاهش و افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالای CNC، با افزایش غلظت TiO_2 و در غلظت‌های بالای CNC، با افزایش غلظت CNC، میزان YI افزایش می‌یابد به‌طوری‌که در محدوده غلظت ۰/۱۴-۰/۲۶ گرم TiO_2 و ۰/۶۵-۰/۴ گرم CNC، میزان YI بیشینه است که نشان‌دهنده تأثیر بیشتر CNC، در مقایسه با TiO_2 ، بر YI است. اولیایی (Oleyaei, 2012) با افزودن نانوذرات TiO_2

افزایش غلظت نانوکریستال سلولز است. در شکل ۴-۳، با افزایش غلظت TiO_2 و GLY، میزان YI کاهش می‌یابد. در غلظت بالای TiO_2 با افزایش غلظت گلیسرول و در غلظت بالای GLY با افزایش غلظت TiO_2 ، YI افزایش می‌یابد به طوری که در محدوده غلظت‌های ۰/۲۲ تا ۰/۲۶ گرم TiO_2 و ۲/۲ تا ۲/۴ میلی‌لیتر GLY، میزان YI بیشینه است.

با استفاده از مدل RSM برای ایجاد حداقل میزان اندیس زردی فیلم‌ها، مقادیر بهینه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ۰/۲۳۵ گرم، نانوکریستال سلولز برابر صفر گرم و گلیسرول برابر ۱/۰۶ میلی‌لیتر تعیین شد.

گلیسرول، با افزایش غلظت CNC، میزان YI افزایش می‌یابد، به طوری که در محدوده غلظت ۰/۰۵ تا ۰/۵۲ گرم، YI بیشینه است. با افزایش غلظت GLY، میزان YI کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالای CNC با افزایش غلظت GLY، میزان YI افزایش می‌یابد، به طوری که در محدوده غلظت‌های ۰/۴۵ تا ۰/۶۵ گرم CNC و ۲ تا ۲/۴ میلی‌لیتر GLY، میزان YI بیشینه است. نوشیروانی و همکاران (Noushivani *et al.*, 2011) در بررسی تأثیر مقدار نانوکریستال سلولز بر رنگ فیلم بیوکامپوزیت نشاسته-PVOH، مشاهده کردند که با افزودن نانوکریستال سلولز به فیلم نشاسته-PVOH، پارامتر YI افزایش می‌یابد که این امر بیانگر افزایش زردی فیلم‌ها با



شکل ۴- نمودار سطح پاسخ تأثیر سطوح مختلف: (a)، TiO_2 (GLY: ۱/۶۵ میلی‌لیتر)؛ (b)، CNC و GLY (TiO_2 : ۰/۱۱۷۶ گرم)، و (c)، TiO_2 و GLY (CNC: ۰/۲۹۹ گرم) بر میزان اندیس زردی

نتیجه‌گیری

داده می‌شود. تأثیرات معنی‌دار خطی و درجه دو اجزای مدل X_1^2 ، X_2^2 ، X_3 ، X_2 و X_3^2 ($P < 0/05$) برای جذب رطوبت با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و مشاهده می‌شود که استفاده توأم CNC و TiO_2 باعث بهبود خواص جذب رطوبت زیست نانوکامپوزیت می‌گردد و تأثیر CNC در کاهش میزان جذب رطوبت بیشتر از تأثیر TiO_2 است. تأثیرات معنی‌دار خطی و درجه دو اجزای مدل X_2^2 و X_3 ($P < 0/05$) بر میزان انحلال‌پذیری در آب با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و تأثیر CNC در کاهش میزان انحلال‌پذیری زیست نانوکامپوزیت، بیشتر از تأثیر TiO_2 و استفاده توأم CNC و TiO_2 باعث بهبود خواص انحلال‌پذیری زیست نانوکامپوزیت حاصل می‌گردد. تأثیرات معنی‌دار خطی و درجه دو اجزای مدل X_2 ($P < 0/01$)، X_2^2 و X_1X_3 ($P < 0/05$) برای اندیس زردی فیلم‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ تعیین و افزایش YI با افزایش غلظت CNC و کاهش YI با افزایش غلظت TiO_2 و گلیسرول مشاهده می‌شود.

در این پژوهش، فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیت PS-PVOH حاوی مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و CNC و گلیسرول تهیه و خواص گرمایی، رنگی و انحلال‌پذیری و جذب رطوبت بررسی و مقادیر بهینه آنها با RSM تعیین شد. آزمون DSC نشان می‌دهد که افزودن CNC به فیلم نشاسته-PVOH موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب فیلم‌ها می‌گردد که به کاهش تحرک زنجیرهای نشاسته در نواحی بی‌شکل (آمورف) (به‌علت پر شدن فضاهای خالی و برهم‌کنش‌های بین CNC و زنجیرهای نشاسته) و افزایش نظم یافتگی و اندازه بلورها (به‌دلیل اصلاح آرایش زنجیرها)، نسبت داده می‌شود. در مقابل، افزودن سطح بالای TiO_2 به نشاسته-PVOH باعث کاهش دمای ذوب و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای خواهد شد و افزودن هم‌زمان غلظت بالای CNC و TiO_2 به فیلم نشاسته-PVOH موجب کاهش دمای ذوب و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها می‌گردد که این کاهش به اخلاص در انتقال زنجیرها روی هسته‌ها نسبت

مراجع

- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.* 46, 1-5.
- Angles, M. N. and Dufresne, A. 2001. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. *Macromolecules.* 34, 2921-2931.
- Aziz Samir, M., Alloin, F. and Dufresne, A. 2005. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules.* 6, 612-626.
- Bolin, H. R. and Huxsoll, C. C. 1991. Control of minimally processed carrot (*Daucus carota*) surface discoloration caused by abrasion peeling. *J. Food Sci.* 56, 416-418.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Muir, A. D. and Falk, G. 2008a. Starch-based nanocomposites reinforced with flax cellulose nanocrystals. *eXPRESS Polym. letters.* 2, 502-510.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Stumborg, M. and Huneault, M. A. 2008b. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch. *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 3804-3810.
- Chang, P. R., Ruijuan, J., Zheng, P., Yu, J. and Ma, X. 2010. Preparation and properties of glycerol plasticized starch (GPS) cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydr. Polym.* 79, 301-305.

- Chen, G., Dufresne, A., Huang, J. and Chang, P. R. 2009a. A novel thermoformable bionanocomposite based on cellulose nanocrystal-graft-poly (ε-caprolactone). *Macromol. Mater. Eng.* 294, 59-67.
- Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Anderson, D. P. and Huneault, M. A. 2009b. Pea starch based composite films with pea hull fibres and pea hull fiber derived nanowhiskers. *Polym. Eng. Sci.* 49(2): 369-378.
- Cheng, Q., Wang, S. and Rials, T. G. 2009. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. *Composites.* 40, 218-24.
- Das, K., Ray, D., Banerjee, C., Bandyopadhyay, N. R., Sahoo, S., Mohanty, A. K. and Misra, M. 2010. Physicomechanical and thermal properties of jute nanofiber reinforced biocopolyester composites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2775-2782.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A. A. 2010. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11, 697-702.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, B. and Guilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Food Sci. Technol.* 29, 39-50.
- Kvien, I., Sugiyama, J., Votrubic, M. and Oksmanbec, K. 2007. Characterization of starch based nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 42, 8163-8171.
- Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G. and Leng, X. 2011. Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloid.* 25(6): 1-7.
- Liorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R. and Fernandez, A. 2012. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* 24(1): 19-29.
- Liu, B. and Huang, T. B. 2008. Nanocomposites of genipin-crosslinked chitosan/silver nanoparticles-structural reinforcement and antimicrobial properties. *Macromol. Biosci. J.* 8, 932-941.
- Lu, Y., Weng, L. and Cao, X. 2005. Biocomposites of plasticizers starch reinforced with cellulose crystallites from cottonseed linter. *Macromol. Biosci. J.* 5, 1101-1107.
- Mahshid, S., Sasani Ghamsari, M., Askari, M., Afshar, N. and Lahuti, S. 2006. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Opto-Electron.* 9(2): 65-68.
- Majdzadeh, A. K. and Nazari, B. 2010. Improving the mechanical properties of thermoplastic starch /poly(vinyl alcohol)/clay. *Compos. Sci. Technol.* 70, 1557-1563.
- Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P. and Chiellini, E. 2000. Extruded cornstarch glycerol polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. *J. Appl. Polym. Sci.* 8(4): 205-216.
- Noushirvani, N., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2011. Study of the physical properties of starch-poly vinyl alcohol bionanocomposites contain cellulose nanocrystal and nanoclay. M. Sc. Thesis. Faculty of Agriculture. Tabriz University. Tabriz. Iran. (in Farsi)

- Oleyaei, A. 2012. Preparation and comparing of the physical properties of starch nanobiocomposites contain nanoclay and Titanium dioxide. M. Sc. Thesis. Faculty of Agriculture. Tabriz University. Tabriz. Iran. (in Farsi)
- Paralikar, S. A., Simonsen, J. and Lombardi, J. 2008. Poly vinyl alcohol/cellulose nanocrystal barrier membranes. *J. Membrane Sci.* 320, 248-258.
- Podsiadlo, P., Choi, S. Y., Shim, B., Lee, J., Cuddihy, M. and Kotov, N. A. 2005. Molecularly engineered nanocomposites: layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. *Biomacromol.* 6(6): 2914-2918.
- Ramaraj, B. 2007. Crosslinked poly (vinyl alcohol) and starch composite films. II. physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 909-916.
- Roohani, M., Habibi, Y., Belgacem Naceur, M., Ebrahim, G., Karimi, A. N. and Dufresne, A. 2008. Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 44, 2489-2498.
- Shi, R., Zhang, Z. Z., Liu, Q. Y., Han, Y. M., Zhang, L. Q. and Chen, D. F. 2007. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydr. Polym.* 69, 748-755.
- Siddaramaiah, R. B. and Somashekar, R. 2004. Structure property relation in poly vinyl alcohol starch composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 91(1): 630-635.
- Tao, Y., Pan, J., Yan, S., Tang, B. and Zhu, L. 2007. Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO₂ hybrid film. *Mater. Sci. Eng. B.* 138, 84-89.
- Taskaya, L., Chen, Y. C. and 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 Sci. Technol.* 43, 401-408.
- Xiao-e, L., Green, A. N. M., Haque, S. A., Mills, A. and Durrant, J. R. 2004. Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *J. Photochem. Photobiol. A.* 162, 253-259.

Combined Use of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystalline Cellulose on Thermal, Hydrophobic and Color Properties of Starch-PVOH Bionanocomposites

N. Jamshidi-Kaljahi, B. Ghanbarzadeh*, J. Dehghannia, A. A. Entezami and M. Sowti-Khiyabani

* Corresponding Author: Associated Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, P. O. Box: 51666-16471, Tabriz, Iran. E-mail: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

Received: 1 May 2013, Accepted: 30 November 2013

The present study used a constant level of citric acid and polyvinyl alcohol and different amounts of nanocrystalline cellulose (CNC) and TiO₂ nanoparticles to improve the properties of starch film. The effect of different amounts of glycerol was also examined. The results of differential scanning calorimetry demonstrated that the addition of CNC increased the melting and glass transition temperatures and the addition of high levels of TiO₂ decreased the melting temperature and increased the glass transition temperature. The effects of these three compounds on the hydrophobicity and color of bionanocomposite plasticized starch were studied and their optimum values determined using a central composite design in response surface methodology. Water uptake data showed that the quadratic effect of TiO₂ concentration and the linear and quadratic effects of CNC and GLY concentrations were significant. The optimum levels for TiO₂, CNC and GLY for minimum water uptake were 0.118, 0.3 g and 1.36 ml, respectively. Quadratic CNC concentrations and linear glycerol concentrations were significant for water solubility. The optimum levels of TiO₂, CNC and GLY for minimum water solubility were 0.235, 0.30 g and 1.36 ml, respectively. The CNC concentration had linear and quadratic effects on the yellowness index (YI) of the bionanocomposite. There was a significant interaction between TiO₂ and GLY. The optimum levels of TiO₂, CNC and GLY for minimum YI were as 0.235, 0 g and 1.06 ml, respectively.

Keywords: Bionanocomposites, Nanocrystalline cellulose, Starch-PVOH, Thermal properties, Titanium dioxide