



اصلاح ویژگی آبدوستی فیلم نشاسته با استفاده هم‌زمان از اسید اولئیک و پرتو فرابنفش

حمید جهانگیر اصفهانی^۱، ایمان شهابی قهفرخی^{۲*} و رحمت اله پورعطا^۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۸/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، فناوری مواد غذایی، دانشگاه زنجان

^۲ استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه زنجان

^۳ استادیار گروه شیمی، دانشگاه زنجان

*مسئول مکاتبه: Email: i.shahabi@znu.ac.ir

چکیده

زمینه مطالعاتی: بررسی اثر اسید اولئیک و استفاده از پرتو فرابنفش به منظور اصلاح خصوصیات کاربردی فیلم نشاسته در بسته‌بندی مواد غذایی است. هدف: نشاسته یکی از ارزان‌ترین زیست پلیمرهای پلی‌ساکاریدی است که به علت دسترسی آسان و زیست تخریب پذیری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است، اما مشکل اصلی نشاسته مانند سایر پلی‌ساکاریدها، آبدوستی نسبتاً بالای آن می‌باشد. مهم‌ترین هدف این پژوهش کاهش حساسیت فیلم نشاسته به آب با استفاده از اسید اولئیک و پرتو فرابنفش (UV-C) بود. روش کار: در این پژوهش محلول فیلم نشاسته - اسید اولئیک در سه غلظت ۰/۶، ۱ و ۱/۴ درصد (وزنی-وزنی نشاسته) و با استفاده از پرتو فرابنفش C در مدت زمان ۶۰ دقیقه به منظور بهبود خصوصیات کاربردی آن در بسته‌بندی مواد غذایی اصلاح شد و فیلم آن به روش قالب‌گیری محلول تهیه شد. جهت بررسی خصوصیات کاربردی فیلم در بسته‌بندی مواد غذایی ضخامت، زاویه تماس، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، جذب رطوبت، محتوای رطوبت و حلالیت فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفت. آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا و نتایج آن به روش دانکن مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج: نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اسید اولئیک تا حد معینی (۱ درصد بر اساس وزن خشک نشاسته)، نفوذپذیری نسبت به بخار آب در کمترین حد و زاویه تماس در بیشترین مقدار قرار دارد. اگرچه افزایش غلظت اسید اولئیک تا مقدار مشخصی موجب افزایش آب‌گریزی شده است، اما در صورتی که امولسیون حاصل در بازه زمانی (۶۰ دقیقه) تحت پرتو فرابنفش قرار گیرد، آب‌گریزی فیلم نشاسته به بیشترین حد می‌رسد. پارامترهای جذب رطوبت، محتوای رطوبت و حلالیت در آب فیلم‌های نشاسته با افزودن اسید اولئیک نیز کاهش یافت. تأثیر توأم اسید اولئیک و پرتو فرابنفش نیز در کاهش خاصیت آبدوستی مؤثر بود ولی در کاهش محتوای رطوبت تأثیر چشمگیری نداشت. نتیجه‌گیری نهایی: استفاده توأم از اسید اولئیک (تا غلظت مشخص) و پرتو فرابنفش به صورت هم‌زمان موجب افزایش آب‌گریزی فیلم نشاسته می‌شود.

واژگان کلیدی: نشاسته، اسید اولئیک، پرتو فرابنفش، آب‌گریزی

مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به کمبود منابع نفتی و بالا بودن هزینه تولید آن‌ها، استفاده از منابع طبیعی و زیست تخریب پذیر تحت عنوان شیمی سبز^۱ گسترش یافته است. در این میان، نشاسته به عنوان یکی از مواد دوستدار محیط زیست شناخته می‌شود که با قابلیت تشکیل فیلم مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در دسترس بودن، طبیعی بودن، تجدید پذیری و قیمت ارزان نشاسته نیز سبب شده است تا این بیوپلیمر سبز مورد توجه محققان قرار گیرد (لینتورست ۲۰۱۰).

نشاسته متشکل از دو جزء آمیلوز و آمیلوپکتین است. زنجیره‌های نشاسته از واحدهای کوچک‌تر و به هم پیوسته‌ای به نام آنهیدروگلوکوز^۲ تشکیل شده است که هر یک از این واحدها دارای سه گروه هیدروکسیل (OH) هستند. این عامل سبب تشکیل پیوند هیدروژنی بین زنجیره‌های نشاسته و مولکول‌های آب و در نتیجه باعث ایجاد خاصیت آب دوستی در نشاسته می‌شود (جمال آبادی و صارم نژاد ۱۳۹۵). بدین ترتیب حلالیت در آب و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم نشاسته تشدید می‌شود. اخیراً روش‌های متعددی جهت اصلاح نشاسته مورد پژوهش قرار گرفته است که در این میان می‌توان به استریفیکاسیون، استیلاسیون، فسفریلاسیون، اصلاح توسط اسیدسیتریک، پرتو دهی و تولید بیوکامپوزیت‌ها اشاره نمود (جهانگیر اصفهانی و شهابی قهفرخی ۱۳۹۷). در این میان روش‌هایی که هزینه و انرژی کمتر و روش انجام ساده‌تری داشته باشند از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند. با توجه به تحقیقات انجام شده به نظر می‌رسد تولید بیوکامپوزیت‌ها و اصلاح نوری، روش‌های مناسبی برای اصلاح ساختار نشاسته هستند که آسیبی به محیط زیست نمی‌رسانند (سینگ و همکاران ۲۰۰۷).

از روغن‌ها و اسیدهای چرب، به دلیل ماهیت آب‌گریزی

بالا، میتوان به عنوان ماده اصلاح‌کننده در زنجیره‌های فیلم نشاسته استفاده کرد (قنبرزاده و الماسی ۲۰۱۱). چربی‌ها به دو حالت امولسیون و تشکیل فیلم دولایه، در اصلاح بیوپلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند (گونتارد و همکاران ۱۹۹۴): در روش اول، امولسیون متشکل از نشاسته و اسید چرب ساخته می‌شود؛ به طوری که پس از تشکیل محلول اولیه فیلم خوراکی، درصد‌های مختلفی از اسید چرب همراه با امولسیفایر به مخلوط افزوده می‌شود. پس از اختلاط کامل و همگن‌سازی، بیوکامپوزیت جهت تولید فیلم قالب‌گیری می‌شود. با اختلاط کامل موارد بیان شده، به کمک امولسیفایر، بین اسید چرب و نشاسته پیوند برقرار شده که به واسطه‌ی ایجاد این پیوندها، گروه‌های هیدروکسیل نشاسته مهار می‌شوند 12:19. در روش دوم که تشکیل فیلم دولایه است پس از تشکیل فیلم و خشک شدن کامل آن، به روش غوطه‌وری یا اسپری کردن، لایه نازکی از چربی روی فیلم حاصل پوشش داده شده، آنگاه پوشش لیپیدی خشک می‌شود 12:19. مسالواتوسکی و برتوزی ۲۰۱۵).

قنبرزاده و الماسی (۲۰۱۱)، طی پژوهشی تأثیر افزودن اسید اولئیک را به عنوان ماده آبریزکننده در فیلم کربوکسی متیل سلولز مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که مقاومت فیلم‌ها نسبت به رطوبت به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد (قنبرزاده و الماسی ۲۰۱۱). همچنین اکرامی و همکاران (۱۳۹۵)، تأثیر اسید اولئیک و اسید استئاریک را در فیلم ثعلب مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب و حلالیت فیلم ثعلب با حضور این اسیدهای چرب به شدت کاهش یافته است (اکرامی و همکاران ۱۳۹۵).

عرب و همکاران (۱۳۹۴) نیز تأثیر اسید اولئیک و نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم را به طور هم‌زمان در تغییر خواص کاربردی فیلم کربوکسی متیل سلولز مورد پژوهش قرار دادند. آن‌ها نتیجه گرفتند که میزان

^۱Green Chemistry^۲Anhydroglucose

آبدوستی نشاسته تا حدودی اصلاح می‌شود (کامپوس و همکاران ۲۰۱۲ و گودرزی و همکاران ۲۰۱۷). این محققین گزارش کردند با مطالعه بر روی زمان‌های مختلف پرتودهی با فرابنفش C به این نتیجه رسیدند که بهترین زمان پرتودهی با این نوع فرابنفش حدود ۱ ساعت می‌باشد بدین ترتیب در این زمان بیشترین تغییر پیوندها و تراکم ساختاری به دلیل ایجاد اتصالات عرضی انجام می‌پذیرد (بابایی قزوینی و شهابی قهفرخی ۲۰۱۸ و کامپوس و همکاران ۲۰۱۲).

گزارش‌های بسیار محدودی در مورد بیوکامپوزیت نشاسته - اسید اولئیک در دسترس است (سالواتوسکی ۲۰۱۵). از طرفی در هیچ مطالعه‌ای تأثیر توأم افزودن اسید اولئیک و اصلاح نوری جهت تشدید خصوصیات آبدوستی نشاسته مورد بررسی قرار نگرفته است. از این رو در این پژوهش تأثیر افزودن غلظت‌های مختلف اسید اولئیک به فیلم نشاسته جهت افزایش آبدوستی و اصلاح آن توسط پرتو فرابنفش، مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

نشاسته ذرت (۱۳-۱۱ درصد رطوبت) از شرکت زرین ذرت شاهرود تهیه شد. اسید اولئیک، امولسیفایر توئین ۸۰، نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم نیز از شرکت دکتر مجلی (ایران) تهیه شد. برای واکنش‌های پلیمریزاسیون نوری از لامپ فرابنفش ساخت شرکت فیلیپس (هلند) و در محدوده فرابنفش نوع C با توان ۸ وات استفاده شد.

تهیه فیلم نشاسته

سوسپانسیون ۵ درصد وزنی- وزنی نشاسته ذرت در آب مقطر تهیه شد. این محلول طی مخلوط شدن توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۵ °C تحت حرارت قرار گرفت. پس از ژلاتینه شدن نشاسته، جهت خروج حباب‌های هوا و سرد شدن آن، سوسپانسیون

نفوذپذیری نسبت به بخار آب و سایر خواص آبدوستی این فیلم کاهش یافته است. (عرب و همکاران ۱۳۹۴) اگرچه هر دو روش استفاده از اسید چرب مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است ولی به نظر می‌رسد که استفاده از روش‌های مبتنی بر امولسیون نتایج بهتری در پی داشته باشد. در روش امولسیون، اسید چرب در بستر پلیمر قرار می‌گیرد و با ایجاد پیوندهای بین شبکه‌ای، آبدوستی کامپوزیت تشدید می‌شود و نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش می‌یابد (قتبرزاده و الماسی ۱۳۸۸)

امروزه استفاده از پرتوهای یونیزه کننده همچون پرتو فرابنفش (UV) به عنوان یک روش دوستدار محیط زیست مطرح است. به طوری که استفاده از این روش عاری از تولید زباله و آلودگی‌های زیست محیطی است. پرتو فرابنفش طیفی از امواج الکترومغناطیسی است که در محدوده ۴۰۰ - ۱۰۰ نانومتر (بین پرتوایکس و نور مرئی) قرار دارد. به علت تأثیرات گوناگونی که از این پرتو مشاهده شده است این پرتو به سه ناحیه A، B و C تقسیم می‌شود. ناحیه فرابنفش نوع A در محدوده ۴۰۰ - ۳۱۵ نانومتر، فرابنفش نوع B در محدوده ۳۱۵ - ۲۸۰ نانومتر و فرابنفش نوع C در محدوده ۲۸۰ - ۱۰۰ نانومتر قرار دارد (کواکس و همکاران ۲۰۱۴). به طور کلی فرابنفش C، به علت طول موج کوتاه و بسامد زیاد، پراورزی‌ترین نوع پرتو فرابنفش محسوب می‌شود و قدرت تخریبی بالاتری دارد.

بر اساس مطالعات انجام شده توسط گودرزی، شهابی قهفرخی ۲۰۱۹ و بابایی قزوینی ۲۰۱۸ با تابش این پرتو به سوسپانسیون نشاسته، به علت ایجاد رادیکال‌های آزاد، مونومر و دی‌ساکاریدهایی که از تابش فرابنفش به وجود آمده‌اند (گودرزی و شهابی قهفرخی ۲۰۱۸) همچنین کاهش فضاهای خالی بین زنجیره‌ای، ویژگی‌های پیکری زنجیره نشاسته دستخوش تغییراتی می‌شود (شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۹). بدین ترتیب گروه‌های هیدروکسیل نشاسته مهار شده و ویژگی

حداقل ۴۸ ساعت در یک دسیکاتور مشروط شدند.

اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها به وسیله یک میکرومتر دستی (Shoka gulf) ساخت کشور چین و با دقت $0.1/0$ mm در ۵ نقطه تصادفی اندازه‌گیری شد. میانگین اعداد به دست آمده در آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه‌گیری زاویه تماس

به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها از روش قطره چسبیده^۱ استفاده شد که روشی رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد است. در این روش با استفاده از یک سرنگ، یک قطره آب مقطر با حجم ۵ میکرو لیتر، بر روی سطح پلیمر قرار داده شد. بلافاصله با استفاده از یک دوربین با بزرگنمایی و قدرت تفکیک بالا (Dino- Light- AM 2111، تایوان) و هم‌زمان با تابش نور مستقیم از سمت مقابل دوربین به قطره آب، تصویر قطره آب تهیه شد. آنگاه زاویه بین سطح پلیمر و قطره آب توسط نرم‌افزار Image J 1.40g (نسخه Java 1.6.0_05) اندازه‌گیری شد (گودرزی و همکاران ۲۰۱۷).

آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)^۲

برای محاسبه میزان تبادل مولکول‌های آب از دو سطح پلیمر، از آزمون WVP مطابق روش ASTM E96-95 استفاده شد. برای انجام آزمایش، از فنجانک‌هایی با قطر دهانه ۱۳ mm و ارتفاع ۴۵ mm مورد استفاده قرار گرفت. درون فنجانک‌ها کلرید کلسیم خشک (جهت ایجاد رطوبت نسبی صفر درصد) ریخته شد. نمونه فیلم‌ها به صورت گرد بریده شد و در قسمت درپوش فنجانک‌ها به وسیله چسب دوطرفه چسبانده شد. فنجانک‌ها با تمام محتویاتشان به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 g توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی محلول اشباع کلرید سدیم (ایجاد رطوبت ۷۵٪ در دمای 25°C) قرار گرفتند. به این ترتیب اختلاف فشار بخار آب

نشاسته در حالت سکون قرار گرفت. سپس مقدار ۴۰ درصد (وزنی-وزنی نشاسته) گلیسرول به عنوان نرم‌کننده به سوسپانسیون ژلاتینه افزوده شد. جهت پخش کامل نرم‌کننده در محلول، به مدت ۱۰ دقیقه محلول حاصل تحت فرآیند هم زدن قرار گرفت (گودرزی و شهابی قهفرخی ۱۳۹۵).

اسید اولئیک به صورت جداگانه در سه غلظت $1,0/6$ و $1/4$ درصد (وزنی-وزنی نشاسته) و توئین ۸۰ (امولسیفایر) به میزان ۱۰ درصد وزن اسید اولئیک با یکدیگر مخلوط شدند. ترکیب حاصل به مدت ۱۰ دقیقه در دمای 50°C توسط همزن مغناطیسی همگن شد. به دلیل غیر قطبی بودن اسید چرب و قطبی بودن محلول نشاسته، امتزاج اسید چرب با این محلول دشوار است. به منظور تشکیل امولسیون نشاسته- اسید اولئیک، مقدار ۱۰ گرم آب مقطر به مخلوط اسید اولئیک- امولسیفایر افزوده شد و ترکیب حاصل به مدت ۷ دقیقه توسط هم‌ژنایزر اولتراسونیک (Probe Ultrasonic processor- Dr. Hielscher) یکنواخت گردید. آنگاه به منظور تهیه محلول فیلم‌سازی، امولسیون اسید چرب به تدریج به محلول ژلاتینه شده نشاسته اضافه و جهت پخش یکنواخت اسید اولئیک در نشاسته، سوسپانسیون حاصل به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس این سوسپانسیون به مدت ۷ دقیقه تحت هم‌ژنایزر اولتراسونیک قرار گرفت.

اصلاح نوری محلول فیلم‌سازی

در مرحله‌ای جداگانه، امولسیون‌های نشاسته-اسید اولئیک به مدت ۶۰ دقیقه تحت تابش پرتو فرابنفش C و در فاصله ۵ سانتی‌متری از لامپ UV-C قرار گرفتند. سپس مقدار مشخصی از هر محلول در قالب‌هایی با قطر ۱۵ سانتی‌متر ریخته شد. سرانجام نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط خشک شدند. پس از جدا کردن فیلم‌ها از پلیت و قبل از انجام تمامی آزمون‌ها، فیلم‌ها با استفاده از محلول اشباع نیترات منیزیم در رطوبت نسبی ۵۰-۵۵ درصد و در دمای محیط به مدت

^۱Sessile drop

^۲ Water vapor permeability (WVP)

خشک‌کردن در آون آزمایشگاهی (K.M-85، پارس آزما، ایران) در دمای °C ۱۰۵ به کمک رابطه ۴ اندازه‌گیری شد (قنبرزاده و الماسی ۱۳۸۸).

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (۴)$$

که در این رابطه W_1 وزن اولیه نمونه و W_2 وزن نمونه بعد از خشک‌کردن است.

اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها

قطعات $2 \times 2 \text{ cm}^2$ از هر فیلم در دمای °C ۱۰۵ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_1). فیلم‌های خشک شده در ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۲۵ به آرامی هم زده شد. سپس باقیمانده فیلم‌ها در دمای °C ۱۰۵ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_2). مقدار حلالیت فیلم در آب (SW) با استفاده از رابطه ۵ محاسبه شد (گودرزی و همکاران ۲۰۱۶).

$$SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (۵)$$

آنالیزهای آماری

در این پژوهش، تمامی آزمون‌ها با سه تکرار و به‌منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش ANOVA در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده و به‌منظور مقایسه میانگین داده‌ها از روش دانکن در سطح احتمال ۹۵٪ استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۴ و برای رسم نمودارها از Excel نسخه ۲۰۱۳ استفاده شد.

نتایج و بحث

زاویه تماس

یکی از کمیت‌های مهم در اندازه‌گیری میزان تر شوندگی، زاویه تماس مایع با سطح آن است. علت این پدیده، کشش سطحی می‌باشد. هنگامی که یک قطره مایع روی سطح صاف جامدی قرار می‌گیرد؛ متناسب با نوع جامد و میزان پیوندهای بین‌مولکولی آن، مایع می‌تواند روی سطح پخش شود یا شکل کروی به خود بگیرد (دگنس و همکاران ۲۰۰۴). با توجه به اندازه زاویه تماس آبدوستی یا آب‌گریزی سطح جامد مشخص می‌شود.

پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد. طی دو روز و در بازه‌های زمانی خاص، فنجانکها توسط ترازو با دقت 0.0001 g توزین شدند. آنگاه نمودار افزایش وزن آن‌ها نسبت به زمان رسم شد. با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ به ترتیب آهنگ عبور بخار آب (WVTR) و نفوذپذیری به بخار آب (WVP) محاسبه شد (Goudarzi and Shahabi-Ghahfarrokhi, 2017) گودرزی و شهابی قهفرخی ۲۰۱۷، اکرامی و همکاران (۱۳۹۵).

$$WVTR = \frac{S}{A} \quad (۱)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (۲)$$

که در این فرمول‌ها S بیانگر شیب افزایش وزن فنجانک‌ها در برابر زمان، A نشان دهنده مساحت سطح دهانه فنجانک، X نشان دهنده ضخامت فیلم و ΔP بیانگر اختلاف فشار در دو طرف فنجانک که معادل $1753/55$ پاسکال است.

آزمون جذب رطوبت

آزمون اندازه‌گیری جذب رطوبت بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط سازی در رطوبت نسبی ۵۰-۵۵ درصد تعیین شد. برای انجام این آزمون قطعات $2 \times 2 \text{ cm}^2$ از فیلم‌ها در دسیکاتور حاوی کلسیم کلرید (رطوبت صفر درصد) تا رسیدن به وزن ثابت (m_1) خشک شدند. برای جذب رطوبت، فیلم‌های خشک شده، در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم جهت فراهم کردن رطوبت (۵۵ - ۵۰ درصد) تا رسیدن به وزن ثابت (m_2)، نگهداری شدند. با توجه به اختلاف وزن فیلم‌ها، میزان جذب آب نمونه‌ها (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد (الماسی و همکاران ۲۰۰۹).

$$MA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (۳)$$

اندازه‌گیری محتوای رطوبت

محتوای رطوبت (MC) نمونه‌ها در سه تکرار و بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم طی

^۱Water Vapor Transfer Rate (WVTR)

نشاسته خالص در این پژوهش ۵۷/۴۲ درجه بود. با افزایش مقدار اسید اولئیک تا حد ۱ درصد آب‌گریزی فیلم نشاسته به بیشترین حد (زاویه تماس حدود ۸۲/۱۱ درجه) رسیده است. در صورتی که پرتو دهی محلول نشاسته-اسید اولئیک به وسیله پرتو فرابنفش نوع C به مدت ۶۰ دقیقه موجب افزایش بیش از پیش زاویه تماس تا ۹۱/۸۰ درجه می‌شود. پیش از این افزایش خصوصیات آب‌گریزی در فیلم نشاسته به کمک پرتو فرابنفش نیز مشاهده شده بود (گودرزی و همکاران ۲۰۱۶).

به طوری که سطوح با زاویه تماس کمتر از ۹۰ در طبقه مواد آبدوست و سطوح با زاویه تماس ۹۰ و بالاتر از آن در طبقه مواد آب‌گریز دسته‌بندی می‌شوند (لی و همکاران ۲۰۰۷).

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسید اولئیک، زاویه تماس فیلم نشاسته افزایش یافته است. اگرچه افزودن اسید اولئیک به تنهایی موجب افزایش آب‌گریزی می‌شود اما در صورتی که این ترکیب توأم با پرتو دهی باشد تأثیر بیشتری در افزایش آب‌گریزی فیلم‌ها خواهد داشت. زاویه تماس فیلم

جدول ۱- زاویه تماس آب با سطح فیلم‌های نشاسته-اسید اولئیک حاوی مقادیر مختلف اسید اولئیک (۰، ۰/۶، ۱ و ۱/۴ درصد) که در حضور یا عدم حضور پرتو فرابنفش C به مدت ۶۰ دقیقه اصلاح شده است.

Table 1- Contact angle of starch-oleic acid films containing different amounts of oleic acid (0, 0.6, 1 and 1.4%) which modified with or without UV-C for 60 min

Oleic acid content (%)	Contact angle without UV (degree)	Contact angle UV (degree)
0	57.42±2.07 ^f	-
0.6	62.30±5.50 ^e	68.51±0.48 ^d
1	82.11±1.80 ^{bc}	91.80±1.27 ^a
1.4	79.63±0.76 ^c	86.08±1.12 ^b

‡ Means within each column with the same letters are not significantly different (P<0.05)

* Data are means ± SD

اولئیک به عنوان یک نرم‌کننده ایفای نقش نموده و به علت بالا رفتن تحرک زنجیره‌های پلیمر نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب افزایش می‌یابد. در پژوهش‌های پیش‌ازین نیز استفاده از مقادیر بالای اسید اولئیک موجب چنین تغییراتی در نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های کربوکسی متیل سلولز و پروتئین سویا شده بود (گنادیوس و همکاران ۱۹۹۴، عرب و همکاران ۱۳۹۴ و اکرامی و همکاران ۱۳۹۵).

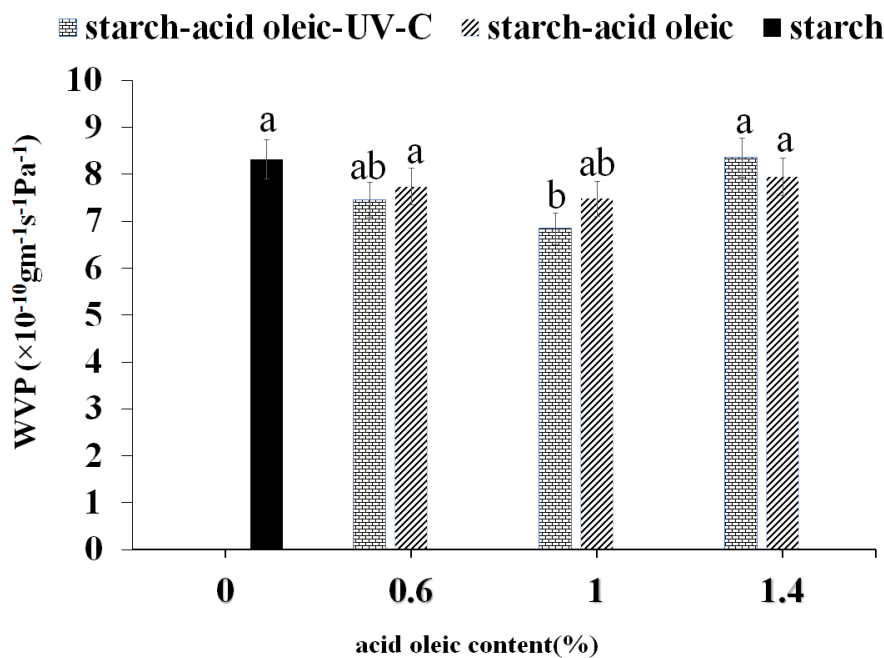
با تابش پرتو فرابنفش نوع C به مدت ۶۰ دقیقه بر امولسیون نشاسته-اسید اولئیک (۱ درصد) نفوذپذیری نسبت به بخار آب به کمترین حد خود یعنی $6/84 \times 10^{-11} \text{ gm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ می‌رسد. در حالی که در غلظت ۱ درصد اسید اولئیک با اعمال پرتو دهی میزان نفوذپذیری نسبت

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزودن اسید اولئیک به فیلم نشاسته، نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش یافته است به طوری که این مقدار برای فیلم نشاسته خام $8/32 \times 10^{-11} \text{ gm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ بوده است و با افزودن اسید اولئیک تا حد ۱٪ به $7/48 \times 10^{-11} \text{ gm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ رسیده است. به نظر می‌رسد به علت ماهیت آب‌گریزی لیپیدها و همچنین حالت آمورف نشاسته، با افزودن مقدار مشخصی (۱ درصد) از اسید چرب به محلول نشاسته، این ماده در فضاهای خالی موجود در شبکه نشاسته به دام افتاده و به این ترتیب نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش می‌یابد (قنبرزاده و الماسی ۲۰۰۹).

شهابی قهفرخی ۲۰۱۶). به این ترتیب احتمال اتصالات قطعات رادیکالی تولیدی از اسید اولئیک و نشاسته وجود دارد. از این رو می توان تغییرات مشاهده شده در کاهش مقدار نفوذپذیری نسبت به بخار آب را ناشی از ایجاد اتصال بین اسید اولئیک و نشاسته از یکسو و تأثیر افزایشی تولید مونو و دی ساکاریدهایی با نقش پلاستی سایزری از سوی دیگر نسبت داد (گودرزی و همکاران ۲۰۱۷).

به بخار آب کاهش بیشتری یافته است. به نظر می رسد پرتو دهی باعث تولید رادیکال های آزاد در محلول فیلم ساز شده است. اسید اولئیک نیز تحت تأثیر این رادیکال های آزاد، تبدیل به رادیکال های آزاد به خصوص از محل پیوند مضاعف خود می شود (وارگاس و همکاران ۲۰۰۹، سالواتوسکی ۲۰۱۵). از سوی دیگر رادیکال های مذکور با حمله کردن به زنجیره های نشاسته موجب تولید زنجیره های کوتاه پلیمری، الیگو، دی و مونوساکارید در محیط می شود (گودرزی و



شکل ۱ - نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم های نشاسته-اسید اولئیک حاوی مقادیر مختلف اسید اولئیک (۰، ۰/۶، ۱ و ۱/۴ درصد) که در حضور یا عدم حضور پرتو فرابنفش C به مدت ۶۰ دقیقه اصلاح شده است

Figure1- Water vapor permeability of starch-oleic acid films containing different amounts of oleic acid (0, 0.6, 1 and 1.4%) which modified with or without UV-C for 60 min

می توان به تحرک زیاد مولکول های نشاسته به علت نقش روان کنندگی اسید اولئیک در مقادیر بالا و همچنین حضور امولسیفایر توئین ۸۰ نسبت داد. به نظر می رسد توئین ۸۰ تمایل زیادی به واکنش با مولکول های آب دارد (وارگاس و همکاران ۲۰۰۹). از سوی دیگر استفاده همزمان از ۰/۶ درصد اسید اولئیک و پرتو دهی در فیلم نشاسته موجب افزایش چشمگیر در محتوای رطوبتی آن شده است. در حالی که در مقادیر

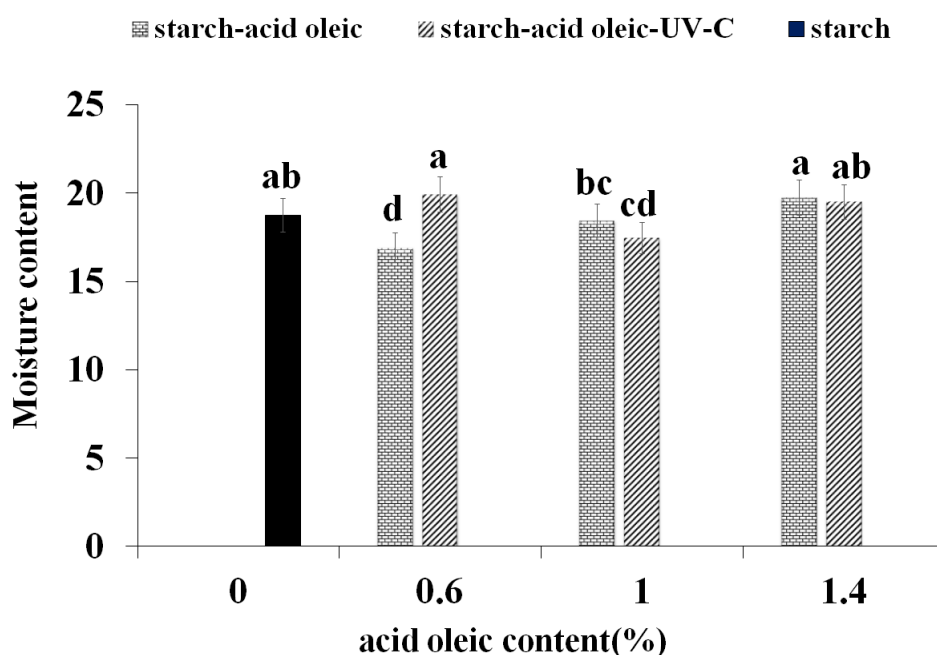
محتوای رطوبت فیلم ها

محتوای رطوبت پارامتری است که به کل حجم اشغال شده توسط مولکول های آب در ریزساختار فیلم بستگی دارد (لی و همکاران ۲۰۱۱). مطابق شکل ۲ محتوای رطوبت در فیلم نشاسته خام حدود ۱۸/۷۵ درصد می باشد. با افزودن اسید اولئیک تا ۰/۶ درصد، محتوای رطوبت تا ۱۶/۹۰ درصد کاهش یافته است و پس از آن روند افزایشی در پیش می گیرد. این تغییرات را

بیشتری برای حضور رطوبت در ساختار فیلم ایجاد می‌شود. از سوی دیگر شکسته شدن زنجیره نشاسته در حضور پرتوی فرابنفش و تولید مونو و دی ساکاریدها و ماهیت جاذب الرطوبتی این مواد باعث تشدید محتوای رطوبت در نمونه‌های پرتودیده می‌شود (سیونکوسکا و همکاران ۲۰۱۰ و شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵).

بیشتر اسید اولئیک و استفاده هم‌زمان از پرتو دهی نه تنها تأثیر مثبتی بر محتوای رطوبتی نمونه‌ها نداشته بلکه باعث افزایش محتوای رطوبت فیلم نشاسته شده است.

به نظر می‌رسد در مقادیر بیشتر اسید اولئیک استخلاف‌های ناشی از اتصال اسید اولئیک به نشاسته موجب افزایش فضای آزاد بین رشته‌های نشاسته شده است (خان و همکاران ۲۰۰۶). به این ترتیب فضای



شکل ۲- محتوای رطوبت فیلم‌های نشاسته-اسید اولئیک حاوی مقادیر مختلف اسید اولئیک (۰، ۰/۶، ۱ و ۱/۴ درصد) که در حضور یا عدم حضور پرتو فرابنفش C به مدت ۶۰ دقیقه اصلاح شده است

Figure 2- Moisture content of starch-oleic acid films containing different amounts of oleic acid (0, 0.6, 1 and 1.4%) which modified with or without UV-C for 60 min

فرابنفش جهت اصلاح فیلم نشاسته - اسید اولئیک استفاده شود میزان جذب رطوبت نیز افزایش می‌یابد، با این وجود جذب رطوبت در فیلم‌های اصلاح شده با تابش فرابنفش در مقایسه با نمونه شاهد به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر است. به نظر می‌رسد پرتوهای یونیزه کننده با ایجاد اتصالات عرضی موجب تشدید خصوصیات آب‌گریزی در پلی ساکاریدها بشوند (گودرزی و همکاران ۲۰۱۷، شهابی قهفرخی و همکاران ۲۰۱۵). در تحقیقات پیش‌ازین نیز نشان داده شده است

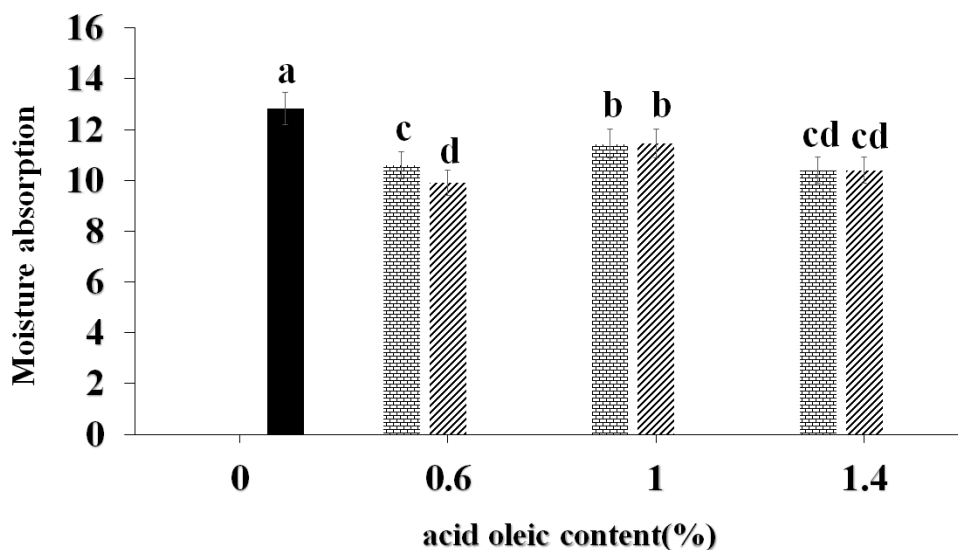
جذب رطوبت فیلم‌ها

یکی از مشکلات مهم در استفاده از بیوپلیمرها، تمایل بالا به جذب آب در آنها است؛ بنابراین ایجاد راهکاری برای افزایش مقاومت بیوپلیمرها نسبت به جذب سطحی رطوبت، بسیار مهم است (تانگ و همکاران ۲۰۰۸). همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزودن ۰/۶ درصد اسید اولئیک، جذب رطوبت به شدت کاهش یافته ولی این مقدار با افزایش غلظت اسید اولئیک تا ۱ درصد اسید اولئیک افزایش یافته است. در صورتی که از پرتو

مشاهده نشده است. به نظر می‌رسد همان‌طور که در خصوص محتوای رطوبتی گفته شد شکسته شدن زنجیره نشاسته در حضور پرتوی فرابنفش و تولید مونو و دی ساکاریدها و ماهیت جاذب الرطوبتی این مواد باعث بروز چنین پدیده‌ای در نمونه‌های پرتودیده شده است.

که استفاده از پرتوهای یونیزه کننده موجب کاهش حساسیت بیوپلیمرها نسبت به رطوبت می‌شود (کیم و همکاران ۲۰۰۸). اگرچه پرتو فرابنفش مولکول‌های نشاسته را دستخوش تغییراتی نموده و میزان جذب رطوبت از نمونه شاهد کمتر شده است ولی در مقایسه با نمونه‌های حاوی اسید اولئیک تغییرات مؤثری

■ starch ■ starch-acid oleic ■ starch-acid oleic-UV-C



شکل ۳- میزان جذب رطوبت فیلم‌های نشاسته-اسید اولئیک حاوی مقادیر مختلف اسید اولئیک (۰، ۰/۶، ۱ و ۱/۴ درصد) که در حضور یا عدم حضور پرتو فرابنفش C به مدت ۶۰ دقیقه اصلاح شده است

Figure 3- Moisture absorption of starch-oleic acid films containing different amounts of oleic acid (0, 0.6, 1 and 1.4%) which modified with or without UV-C for 60 min

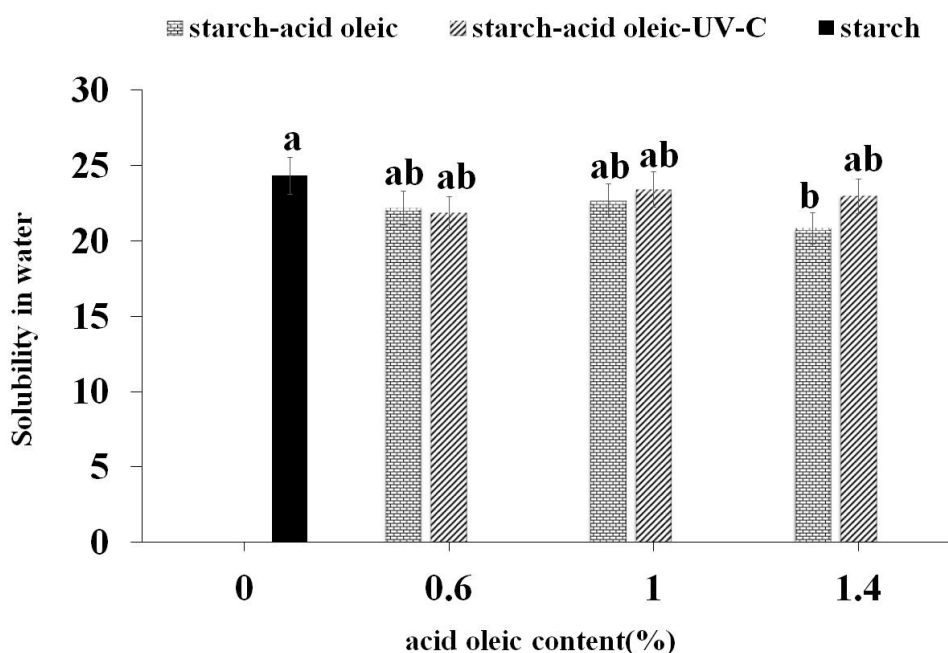
گروه‌های هیدروکسیل موجود در مونومرهای نشاسته نسبت داد (کامپوس ۲۰۱۲، گودرزی و شهابی قهفرخی ۱۳۹۵). با افزودن اسید اولئیک به محلول فیلم نشاسته و تشکیل امولسیون، روند کاهش در حلالیت فیلم‌ها مشاهده شده است. هر چند این تغییرات معنی‌دار نبوده است ولی به نظر می‌رسد این تغییرات ناشی از ماهیت آب‌گریز اسیدهای چرب می‌باشد. همچنین اتصالات عرضی ایجاد شده بین اسید اولئیک و زنجیره نشاسته تمایل بیوپلیمر را نسبت به حلالیت در آب کاهش می‌دهد (قنبرزاده و الماسی ۲۰۰۹). به طوری‌که در بالاترین

حلالیت فیلم‌ها

مقاومت بیوپلیمرها خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر در برابر حلالیت در آب جهت محافظت از مواد غذایی با فعالیت آبی بالا، یک ویژگی مهم می‌باشد. از طرف دیگر حلالیت فیلم‌ها در آب در مواقعی که از فیلم‌های خوراکی و زیست‌تخریب‌پذیر جهت نگهداری مواد محلول در آب استفاده می‌شود؛ از اهمیت بالایی برخوردار است (اکرامی و همکاران ۱۳۹۵). همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود حلالیت فیلم نشاسته (شاهد) بالاتر از سایر نمونه‌ها می‌باشد. دلیل این پدیده را می‌توان به

نشده است. به نظر می‌رسد همچون موارد قبلی تولید لیگو، دی و مونوساکاریدها که خاصیت آب‌دوستی بیشتری نسبت به نشاسته دارند مانع از آن شده است که روند کاهش حلالیت فیلم در اثر اتصالات عرضی ایجاد شده در زنجیره‌های نشاسته بروز پیدا کند (گودرزی و همکاران ۲۰۱۷).

مقدار اسید چرب (۱/۴ درصد)، حلالیت نمونه در آب در کمترین مقدار خود بوده است. همخوانی بسیار خوبی بین نتایج این پژوهش و تحقیقات پیش از آن وجود دارد (قاسملو و همکاران ۲۰۱۱ و اکرامی و همکاران ۱۳۹۵). از طرفی با تابش پرتو فرابنفش به امولسیون نشاسته - اسید اولئیک تغییر چشمگیری در حلالیت فیلم‌ها مشاهده



شکل ۴- حلالیت در آب فیلم‌های نشاسته-اسید اولئیک حاوی مقادیر مختلف اسید اولئیک (۰، ۰.۶، ۱ و ۱/۴ درصد) که در حضور یا عدم حضور پرتو فرابنفش C به مدت ۶۰ دقیقه اصلاح شده است

Figure 4- Solubility in water of starch-oleic acid films containing different amounts of oleic acid (0, 0.6, 1 and 1.4%) which modified with or without UV-C for 60 min

این تغییرات در پارامترهای مورد بررسی متأثر از مقدار اسید اولئیک موجود در محیط بوده است. به‌طور کلی می‌توان گفت در مقادیر بالای اسید اولئیک استفاده از پرتوهای فرابنفش نه تنها حساسیت فیلم‌ها نسبت به آب را کاهش نداده است بلکه این حساسیت‌ها را تشدید کرده است. از این‌رو به نظر می‌رسد استفاده از مقادیر کم اسید اولئیک و پرتوهای کم پرتوی فرابنفش می‌تواند نقش جدی در بهبود حساسیت فیلم‌های نشاسته نسبت به آب داشته باشد. به این ترتیب از چنین فرآیندی می‌توان جهت پوشش دهی برخی از مواد غذایی استفاده کرد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق اثر غلظت‌های مختلف اسید اولئیک و پرتو فرابنفش جهت افزایش آب‌گریزی فیلم نشاسته مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد به‌طور کلی هرچند استفاده از اسید اولئیک در مقادیر کم موجب کاهش حساسیت فیلم‌های نشاسته نسبت به آب شده است ولی در مقادیر بیشتر اسید اولئیک به دلیل ماهیت پلاستیسیزری آن در چنین شرایطی، روند کاهش حساسیت به آب متوقف یا کاهش پیدا کند. از سوی دیگر استفاده هم‌زمان از اسید اولئیک و پرتوهای موجب کاهش بیشتر حساسیت به آب شده است. ولی

منابع مورد استفاده

- اکرامی م، امام جمعه ز، کرمی مقدم آ، ۱۳۹۵. اثر اسیدهای چرب بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ممانعت‌کنندگی به بخار آب فیلم خوراکی ثعلب، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۵۱، ۱۶۷-۱۵۷.
- جمال آبادی م، صارم نژاد س، ۱۳۹۵. بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نشاسته گندم تیمار شده با امواج فراصوت، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۵۳، ۱۳۶-۱۲۷.
- جهانگیر اصفهانی ح، شهابی قهفرخی ا، ۱۳۹۷. مروری بر روشهای اصلاح خصوصیات آبدوستی بیوپلیمر نشاسته به‌عنوان ماده زیست تخریب پذیر در بسته‌بندی مواد غذایی. مجله علمی ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی ایران. ۳۴، ۳۲-۴۶.
- قنبرزاده ب، الماسی ه، ۱۳۸۸. بررسی ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های مرکب زیست تخریب پذیر خوراکی کربوکسی متیل سلولز-اسید اولئیک، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، ۶، ۴۲-۳۵.
- قنبرزاده ب، الماسی ه، ۱۳۸۸. تأثیر اسید اولئیک و گلیسرول بر ویژگی‌های نفوذپذیری زاویه تماس و ظاهری فیلم‌های خوراکی حاصل از کربوکسی متیل سلولز، پژوهش‌های صنایع غذایی، ۱۹، ۳۴-۲۵.
- عرب خ، قنبرزاده ب، قیاسی فر ش، کریمی ش، ۱۳۹۴. نانو کامپوزیت‌های امولسیون بر پایه کربوکسی متیل سلولز-اسید اولئیک حاوی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم: بررسی ریزساختار و ویژگی‌های فیزیکی، پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۵، ۵۶۱-۵۵۱.
- گودرزی و شهابی قهفرخی ا، ۱۳۹۵. تولید فیلم نشاسته با استفاده از واکنش‌های نوری: بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، پژوهش‌های صنایع غذایی، ۲۶، ۵۳۰-۵۱۹.
- ASTM, Annual Book of ASTM, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, E96-95.
- Almasi, H. GHANBARZADEH, B. PEZESHKI, N.A. 2009. Improving the physical properties of starch and starch-carboxymethyl cellulose composite biodegradable films.
- Campos Ad Marconcini J, Martins-Franchetti S, Mattoso L, 2012. The influence of UV-C irradiation on the properties of thermoplastic starch and polycaprolactone biocomposite with sisal bleached fibers. Polymer degradation and stability 97, 1948-1955.
- De Gennes PG, Brochard-Wyart F, Quéré D, 2004. Capillarity and gravity, Capillarity and Wetting Phenomena, Springer, pp. 33-67.
- Gennadios A, Rhim J, Handa A, Weller C, Hanna M, 1998. Ultraviolet radiation affects physical and molecular properties of soy protein films. Journal of food science 63, 225-228.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H, Effect of Oleic Acid and Glycerol on the Permeability and Optical Properties of Carboxymethyl Cellulose Based Edible Films.
- Ghanbarzadeh B, Almasi H, 2011. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. International journal of biological Macromolecules 48, 44-49.
- Ghasemlou M, Khodaiyan F, Oromiehie A and Yarmand MS, 2011. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. International Journal of Biological Macromolecules 49, 378-384.
- Gontard N, Duchez C, CUQ JL and Guilbert S, 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: Water vapor permeability and other physical properties. International journal of food science & technology 29, 39-50.
- Goudarzi V, 2016. Production of starch film by photochemical reactions: physicochemical characterization.
- Goudarzi V and Shahabi-Ghahfarrokhi I, 2017. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO2 bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. International Journal of Biological Macromolecules.
- Goudarzi V and Shahabi-Ghahfarrokhi I, 2018a. Development of photo-modified starch/kefir/TiO2 bionanocomposite as an environmentally-friendly food packaging material. International journal of biological macromolecules 116, 1082-1088.

- Goudarzi V and Shahabi-Ghahfarrokhi, I, 2018b. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂ bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization. *International journal of biological macromolecules* 106, 661-669.
- Goudarzi V, Shahabi-Ghahfarrokhi I and Babaei-Ghazvini A, 2017. Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules* 95, 306-313.
- Khan MA, Bhattacharia S, Kader M and Bahari K, 2006. Preparation and characterization of ultra violet (UV) radiation cured bio-degradable films of sago starch/PVA blend. *Carbohydrate polymers* 63, 500-506.
- Kim JK, Jo C, Park HJ and Byun MW, 2008. Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. *Food Hydrocolloids* 22, 248-254.
- Kovács V, Gondor OK, Szalai G, Majláth I, Janda T and Pál M, 2014. UV-B radiation modifies the acclimation processes to drought or cadmium in wheat. *Environmental and experimental botany* 100, 122-131.
- Li XM, Reinhoudt D and Crego-Calama M, 2007. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews* 36, 1350-1368.
- 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 Hydrocolloids* 25, 1098-1104.
- Linthorst J, 2010. An overview: origins and development of green chemistry. *Foundations of chemistry* 12, 55-68.
- Mohanty A, Misra M and Hinrichsen G, 2000. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecular materials and Engineering* 276, 1-24.
- Shahabi-Ghahfarrokhi I and Babaei-Ghazvini A, 2018. Using photo-modification to compatibilize nano-ZnO in development of starch-kefir-ZnO green nanocomposite as food packaging material. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Shahabi-Ghahfarrokhi I, Goudarzi V and Babaei-Ghazvini A, 2019. Production of starch based biopolymer by green photochemical reaction at different UV region as a food packaging material: Physicochemical characterization. *International journal of biological macromolecules* 122, 201-209.
- Shahabi-Ghahfarrokhi I, Khodaiyan F, Mousavi M and Yousefi H, 2015. Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of kefir biopolymer film. *International journal of biological macromolecules* 74, 343-350.
- Singh J, Kaur L and McCarthy O, 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food hydrocolloids* 21, 1-22.
- Sionkowska A, Skopinska-Wisniewska J, Planecka A and Kozłowska J, 2010. The influence of UV irradiation on the properties of chitosan films containing keratin. *Polymer Degradation and Stability* 95, 2486-2491.
- Slavutsky AM and Bertuzzi MA, 2015. Formulation and characterization of nanolaminated starch based film. *LWT-Food Science and Technology* 61, 407-413.
- Tang S, Zou P, Xiong H and Tang H, 2008. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate polymers* 72, 521-526.
- Vargas M, Albors A, Chiralt A and González-Martínez C, 2009. Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Food Hydrocolloids* 23, 536-547.

Modification of hydrophilic properties of starch film by simultaneous use of oleic acid and UV ray

H Jahangir-Esfahani¹, I Shahabi-Ghahfarrokhi^{2*} and R Pourata³

Received: November 15, 2018 Accepted: December 22, 2018

¹MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

²Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran

³Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran

*Corresponding author: i.shahabi@znu.ac.ir

Introduction: Today, the most of the food packaging materials are based on petroleum-derived polymers. They have caused many environmental pollutions in the world. One of the solutions to deal with the problem is development of edible and biodegradable films as substitutions of the petroleum based packaging materials. Among the bio-based materials which used in the food packaging, starch is interested as an ecofriendly material. It is due to acceptable film forming properties, easy access, renewability and low cost of starch. Nevertheless, high hydrophilic properties and weak mechanical properties have been limited its utilization as a commercial packaging material. The presence of hydroxyl groups in the starch chains create hydrogen bonds between starch and water. As well as the considerable free space between the starch chains facilitate the movement of the water molecules through this space. Many researches have been done to reduce hydrophilic properties of starch using chemical modification, irradiation, and composition with nanoparticles and other biopolymers. Most of the methods are based on blocking the hydroxyl groups of starch chains with hydrophobic agents, formation of emulsions and blocking of the pores. Other alternative procedure which used to improve the water barrier properties of hydrophilic films is producing composite films with adding hydrophobic components such as lipids and fatty acids. The starch based films have poor resistance to water vapour transmission. Their water vapor barrier properties might be improved by adding hydrophobic materials, such as lipids, into the film forming solutions. Fatty acids, such as oleic acid (OA) are lipid derivatives which have potentially improve the moisture barrier properties of hydrophilic films. OA is a yellow liquid at room temperature hence, it is easily miscible with biopolymer without needing to further heating treatment. As well as due to the polar nature of biopolymers, OA need to the surfactant to homogenous distribution in the matrix of biopolymers. On the other hand, OA is not very sensitive to oxidation which increases its safety in food packaging uses. In this study, the effects of different concentrations of OA and UV irradiation were investigated to improve the hydrophobicity of starch film.

Material and methods: In order to preparation of starch film, starch (5 wt. %) was added to distilled water. The resulting mixture was stirred at 85 °C for 15 min until the starch was gelatinized. Then, glycerol (40 wt. % of dry base) was added to the solution as a plasticizer. OA 0.6%, 1% and 1.4% (wt% of dry base) and Tween 80 as emulsifier (10% of the OA concentration), were mixed in 50 °C for 10 min. Then, 10 ml of distilled water was added to the solution, and then sonicated by ultrasonic homogenizer (Dr. Hielscher, Teltow, Germany) for 7 min. To prepare the uniform distributed film solution, the fatty acid emulsion was gradually added to the gelatinized starch solution. The resulting suspension was homogenized by magnetic stirrer and ultrasonic

homogenizer for 10 and 7 minutes, respectively. Film forming solution was irradiated with UV-C as stirred during 60 minutes at a distance of 5 cm from the UV-C lamp. 43 g of each solution was casted into flat mold with a diameter of 15 cm. The samples were finally dried for 48 hours at room temperature. All films were conditioned at 50-55% relative humidity and room temperature for 48 hours before subjected to any tests.

Results and discussion: The contact angle of the starch based films was increased with increasing the OA content up to 1 wt%. After that it was decreased with increasing the OA. It was due to the plasticizing effect of OA at high concentration. The contact angle of the UV irradiated starch-OA were increased with increasing the OA content. Generally, the contact angle of the UV irradiated starch-OA films was drastically higher than virgin starch-OA films. However, the water vapor permeability (WVP) of the starch based films was decreased with increasing the OA content up to 1 wt% and increased at the high OA content film (i.e. 1.4 wt% dry based). But there was no significant difference between starch film and the starch-OA films. The WVP of the UV irradiated starch-OA were decreased with increasing the OA content. The WVP of the UV irradiated starch-OA films was higher than virgin starch-OA films. Nevertheless, there was no significant difference between WVP of UV irradiated starch-OA and starch film.

Moisture content (MC) of the starch-OA film at the lower OA content (i.e. 0.6 wt% dry based) was the lowest. With increasing OA content MC of the starch-OA film increased that way there was no significant difference with starch film. But the MC of the UV irradiated film decreased with increasing the OA content up to 1 wt%. Moisture absorption (MA) of the starch-OA and UV irradiated starch-OA films were shown significant difference with virgin starch film. MA of the starch-OA films were independent from UV irradiation except starch-OA (0.6 wt%) which was increased with UV irradiation. There was no significant difference between the solubility of the starch, starch-OA, and UV irradiated starch-OA films in water except UV irradiated starch-OA contain 1.4 wt% OA.

Conclusion: Regard to results of the current study the low OA content in starch based film can be used as the appropriated method to solve the moisture sensitivity of starch based films. Furthermore, UV irradiation intensify the effect of OA on the moisture sensitivity of the starch based films. The most of characterizations of UV irradiated starch-OA films had been influenced by the content of formed the mono and disaccharides and the development of random cross-linkages during UV exposor process. The applied procedure is useful to develop more biodegradable and profitable packaging material, generally.

Keywords: Starch, Oleic acid, Ultraviolet ray, Hydrophobic