



## "مقاله پژوهشی"

# تولید فیلم زیست تخریب پذیر بر پایه نانوذرات اکسید روی- پلی لاکتیک اسید- نشاسته و ارزیابی خواص آن

هادی اسلامی<sup>۱</sup>، هدا جعفری زاده مالمیری<sup>۲\*</sup>، حسین علی خنکدار<sup>۳</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. گروه صنایع غذایی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

Email: h\_jafarizadeh@sut.ac.ir

۳. پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۱/۲۱ پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۰۲/۰۱)

## چکیده

امروزه توسعه و ساخت فیلم‌های زیست تخریب پذیر با استفاده از ترکیبات طبیعی، به عنوان جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های مصنوعی می‌باشد. فیلم‌های زیست تخریب پذیر حاوی پلی لاکتیک اسید (PLA) و نشاسته (Starch) در سه نسبت وزنی ۹۰/۱۰، ۸۰/۲۰ و ۷۰/۳۰ تهیه و با استفاده از تکنیک‌های طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه ایکس، گرماوزن سنجی، میکروسکوپ الکترونی روبشی- عبوری و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار نشاسته (۳۰ درصد) منجر به شکنندگی و استحکام کم تر لایه‌های PLA/Starch می‌گردد. همچنین افزودن ۵ درصد آنیدرید مالئیک (MA) و نانوذرات اکسیدروی (ZnONPs) به فیلم، چسبندگی بین دو فاز را افزایش داد. علاوه بر این، با افزایش مقدار ZnONPs از ۱ به ۵ درصد در فرمولاسیون فیلم، ساختار آمورف فیلم به طور معنی داری ( $P < 0.05$ ) افزایش یافته و فیلم‌های حاوی ۱ و ۵ درصد ZnONPs دارای اندازه‌های کریستالی ۳۴/۱۴ و ۲۸/۴ نانومتر می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار ZnONPs در فیلم از ۱ به ۵ درصد، مقاومت حرارتی آن افزایش و وزن فیلم‌ها از ۹۵/۱۳ به ۸۸/۱۹ درصد کاهش یافت. همچنین درصد تخریب فیلم‌ها پس از یک ماه از ۷۷/۳ به ۶۹/۳۹ درصد کاهش یافت. همچنین نتایج نشان داد که فیلم‌های بر پایه PLA/Starch/MA/ZnONPs با نسبت ۸۰/۲۰/۵/۵، دارای کربن، اکسیژن و روی به ترتیب با درصد وزنی ۷۰/۳، ۲۵/۱ و ۴/۶ می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** فیلم‌های زیست تخریب پذیر، پلی لاکتیک اسید، نشاسته، نانوذرات اکسید روی

## مقدمه

پلاستیک‌های مصنوعی به طور گسترده در بسته‌بندی کالاها و محصولات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند و کاهش تخریب آن در محیط زیست، یکی از مشکلات و نگرانی‌های اصلی روزمره است [۵-۱]. از این رو، توسعه منابع طبیعی به جای پلاستیک‌های معمولی به عنوان ماده اصلی بسته‌بندی، توجه بیش‌تر محققان، تولیدکنندگان، فروشندگان و مصرف‌کنندگان را به خود جلب کرده است. در دهه‌های اخیر استفاده از بیوپلیمرهای طبیعی تجدیدپذیر و زیست‌تخریب پذیر و مواد زیستی؛ مانند نشاسته (Starch)، پلی لاکتیک اسید (PLA) و پلی-۳-هیدروکسی بوتیرات برای غلبه بر مشکلات ذکر شده‌ی پلاستیک‌های رایج صنعتی شده‌اند [۸-۶]. پلی لاکتیک اسید عموماً از ذرت و نیشکر به دست آمده و در دسته پلی‌استرهای آلیفاتیک خطی قرار می‌گیرد و با استفاده از این پلیمر زیستی و سایر پلیمرهای مبتنی بر اسید لاکتیک، فیلم‌ها و پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر مختلفی برای بسته‌بندی مواد غذایی تهیه شده است [۹]. علاوه بر این، به منظور افزایش میزان تجزیه‌پذیری زیستی پلی لاکتیک اسید، پلیمرهای زیستی دیگر مانند نشاسته اغلب با پلی لاکتیک اسید مخلوط می‌شوند که یک روش آسان و مقرون‌به‌صرفه می‌باشد [۱۰]. ترکیبات پلی لاکتیک اسید/نشاسته مقاومت حرارتی بهتر، زیست‌تخریب‌پذیری بالاتر و هزینه‌ی کم‌تر دارند، اما یکی از مشکلات آن ناسازگاری پلی لاکتیک اسید آب‌گریز با نشاسته آب‌دوست بوده که باعث چسبندگی سطحی ضعیف کامپوزیت و ضعف خواص مکانیکی آن می‌شود. با استفاده از سازگارکننده‌های واکنشی مانند آنیدرید مالئیک (MA) می‌توان مشکلات ذکر

شده به‌ویژه چسبندگی ضعیف آن را حل کرد. در واقع، دو گروه کربونیل اسیدی و یک پیوند دوگانه در آنیدرید مالئیک ظاهر می‌شوند که آن را در کاهش کشش سطحی، اندازه فاز، انعقاد، افزایش ویسکوزیته و چسبندگی فازها مفید می‌سازد [۴]. در طی دو دهه گذشته، نشاسته به عنوان یک بیوپلیمر طبیعی متشکل از آمیلوز و آمیلوپکتین، به طور گسترده‌ای در ترکیبات فیلم‌ها و بسته‌بندی‌های سبز استفاده شده است [۱۱]. در میان نانوذرات فلزی و اکسید فلزی، نانوذرات اکسید روی (ZnO NPs) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود مانند فعالیت‌های فوتوکاتالیستی، آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی مورد توجه بیش‌تری قرار گرفته‌اند. نانوذرات ZnO در حال حاضر در مخلوط‌های پلیمری برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند [۱۳-۱۲]. در سنتز سبز نانوذرات فلزی و اکسید فلزی، عصاره‌های گیاهی به طور گسترده به عنوان اجزای کاهنده و تثبیت‌کننده استفاده می‌شوند [۱۲]. علاوه بر این، استفاده از سازگارکننده‌های سبز و ایمن توجه زیادی را برای بهبود زیست سازگاری و خواص زیست محیطی کامپوزیت‌ها به خود جلب کرده است [۱۴]. نبود سازگاری ترمودینامیکی بین پلی لاکتیک اسید آب‌گریز و نشاسته آب‌دوست باعث می‌شود این دو ترکیب دارای درجه بلورینگی پایین، مدول ذخیره‌سازی، مقاومت در برابر پیری و پایداری حرارتی باشند [۱۵]. عرشیان و همکاران تأثیر نانوذرات هیبرید اکسید روی / سیلسیسکویوکسان‌های چند وجهی الیگومری (POSS) را بر روی خواص پلی لاکتیک اسید بررسی کردند. آن‌ها چگونگی تغییر درصد وزنی اکسید روی، POSS و هیبریدهای آن‌ها بر خواص

طبق مطالعه قبلی ما، ۲ گرم نیترات روی به ۲۰ میلی لیتر عصاره فلفل قرمز اضافه شد و محلول مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در اتوکلاو آزمایشگاهی با دمای ۱۲۱ درجه سانتی‌گراد و فشار ۱,۵ اتمسفر قرار داده شد. پس از آن محلول به مدت ۲ ساعت به کوره آزمایشگاهی با دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد برای سنتز پودر زرد کم رنگ نانوذرات روی منتقل شد. [۱۷].

### آماده‌سازی فیلم

۶ فیلم مختلف زیست تخریب‌پذیر مطابق جدول ۱ تهیه شد. ابتدا تمام اجزا به مدت ۱۲ ساعت در داخل فر با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رطوبت زدایی شدند. سپس مواد خشک شده شامل پلی لاکتیک اسید و نشاسته به صورت پودر و آنیدرید مالئیک و نانو ذرات اکسیدروی به میکسر داخلی ناپیوسته آزمایشگاهی (Brabender W350 EHT, Duisburg, Germany) اضافه شدند و اختلاط با سرعت ۱۳۰ دور در دقیقه در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ دقیقه انجام شد. در نهایت برای فشردن سازی و ایجاد قالب، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه تحت فشار ۱۰ مگاپاسکال قرار گرفتند تا ورقه‌هایی با ابعاد  $2 \times 150 \times 100$  میلی‌متر آماده شوند [۱۶].

جدول (۱): ترکیب فیلم‌های مختلف

ردیف	ترکیب فیلم‌ها	درصد وزنی
۱	پلی لاکتیک اسید/ نشاسته	۹۰-۱۰
۲	پلی لاکتیک اسید/ نشاسته	۸۰-۲۰
۳	پلی لاکتیک اسید/ نشاسته	۷۰-۳۰
۴	پلی لاکتیک اسید/ نشاسته/ سازگار کننده	۸۰-۲۰-۵
۵	پلی لاکتیک اسید/ نشاسته/ سازگار کننده / نانوذرات اکسید روی	۲۰-۵-۱ / ۸۰
۶	پلی لاکتیک اسید/ نشاسته/ سازگار کننده / نانوذرات اکسید روی	۲۰-۵-۵ / ۸۰

مکانیکی، آبدوستی و ضد باکتریایی نانوکامپوزیت‌های توسعه یافته برای استفاده در بسته بندی مواد غذایی را ارزیابی کردند [۱۶]. در مطالعه قبلی ما، نانوذرات اکسید روی با استفاده از عصاره فلفل قرمز [۱۷] ساخته شدند و اهداف اصلی در این مطالعه عبارت بودند از: (۱) تهیه فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر بر اساس نانوذرات اکسید روی / پلی لاکتیک اسید / نشاسته، با مقادیر مختلف نشاسته و نانوذرات، و (۲) بررسی ویژگی فیلم‌های تهیه‌شده و انتخاب فیلم‌های مطلوب‌تر با رفتارهای حرارتی مناسب، قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری و فعالیت ضد باکتریایی بالا برای استفاده در بسته بندی مواد غذایی به عنوان بسته بندی سازگار با محیط زیست برای افزایش ماندگاری غذاهای بسته‌بندی شده.

### مواد و روش‌ها

فلفل قرمز از گلخانه‌ای در تبریز (ایران) خریداری شد. پلی لاکتیک اسید (grade Ingeo 4043D)، با چگالی ۱/۲۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب، نقطه ذوب ۱۶۰-۱۴۵ درجه سانتی‌گراد و وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰۰۰ گرم در مول، از شرکت Nature Works (ایالات متحده آمریکا) به دست آمد. نیترات روی ۶ آبه از مرک (آلمان) (Merck GmbH & Co. KG, Darmstadt, Germany) خریداری شد. آنیدرید مالئیک و سالیین بافر فسفات (PBS) از سیگما آلدریچ (آلمان) تهیه شد. نشاسته با اندازه ذرات ۴۸ میکرومتر از گروه صنعتی غذایی شیرین‌عسل (تبریز، ایران) تهیه گردید. نوترینت آگار از شرکت Biolife (میلان، ایتالیا) و آب دو بار مقطر (DDW) توسط شرکت دکتر مجللی (تهران، ایران) تهیه شد.

### سنتز نانوذرات اکسید روی

## ویژگی های فیلم

طیف FTIR گروه های عاملی اصلی فیلم تهیه شده با دستگاه طیف سنج Bruker Tensor 27 (کارلسروهه، آلمان) با استفاده از نمک KBr در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ؛  $4000$  مشخص شدند. پراش سنج اشعه ایکس (XRD؛ D5000، زیمنس، کارلسروهه، آلمان) برای ثبت الگوهای XRD در محدوده  $10$  تا  $70$  درجه (بر حسب  $2\theta$ ) و حالت بلورینگی نانوذرات در فیلم ها استفاده شد. پراش سنج مجهز به تابش Cu-K $\alpha$  ( $1.5418 \text{ nm}$ ) با ولتاژ  $40$  کیلوولت و جریان  $15$  میلی آمپر بود [18]. با کمک فرمول دبی-شرر میانگین اندازه متوسط نانوذرات اکسیدروی محاسبه شد [19]. از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM، the Czech، Teskan، CamScan MV 2300 Republic) برای نظارت بر مورفولوژی سطح فیلم های تهیه شده استفاده شد. برای بررسی مشخصات عنصری نمونه ها از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده گردید. برای بررسی رفتار حرارتی نمونه ها از وزن سنجی حرارتی (TGA) استفاده شد. برای این منظور، هر نمونه ( $7-6$  میلی گرم) از دمای  $25$  درجه سانتی گراد تا دمای  $650$  درجه سانتی گراد با سرعت گرمایش  $20$  درجه سانتی گراد در دقیقه در اتمسفر هوا حرارت داده شد.

## زیست تخریب پذیری فیلم

به منظور بررسی زیست تخریب پذیری فیلم ها، کاهش وزن فیلم ها در PBS با  $\text{pH}=7/4$  در طی  $4$  هفته به دقت اندازه گیری شد. محلول PBS هر سه روز یکبار تجدید شد و pH محلول در فواصل زمانی معین ( $1, 7, 14$  و  $28$  روز) با استفاده از pH متر (Metrohm،

Germany) تعیین و درصد تخریب با تعیین کاهش وزن فیلم ها محاسبه شد (معادله ۱).

$$(1) \quad 100 \times (M_d/M_0) = \text{درصد کاهش وزن}$$

در معادله فوق،  $M_d$  و  $M_0$  به ترتیب جرم باقی مانده پس از تخریب و جرم خشک اولیه هستند [20].

## فعالیت ضد باکتریایی

روش انتشار دیسک آگار برای ارزیابی فعالیت ضد باکتریایی نمونه ها در برابر دو رشته باکتری منتخب یعنی استافیلوکوکوس اورئوس (PTCC 1764) و اشرشیاکلی (PTCC 1270) استفاده شد که آن ها از مرکز کلکسیون فارچ ها و باکتری های صنعتی ایران (تهران، ایران) به دست آمده اند، همان طور که در کار قبلی ما توضیح داده شد [17]. در این روش دیسک های تهیه شده از نمونه ها با قطر  $5$  میلی متر بر روی پلیت های حاوی آگار اصلاح شده با سوسپانسیون دو باکتری، قرار داده شد و به مدت  $24$  ساعت در دمای  $37$  درجه سانتی گراد انکوبه شد. پس از انکوباسیون، ناحیه شفاف تشکیل شده در اطراف دیسک اندازه گیری شد و به عنوان اثرات ضد باکتریایی نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت.

## تحلیل آماری

تمام آزمایش ها در سه تکرار انجام شد. نتایج خواص فیزیکوشیمیایی نمونه ها به روش آنالیز واریانس با نرم افزار Minitab 16 مورد ارزیابی قرار گرفت. تفاوت معنادار فیلم ها با سطح اطمینان  $95$  درصد با آزمون توکی تعیین شد ( $P < 0.05$ ).

## نتایج و بحث

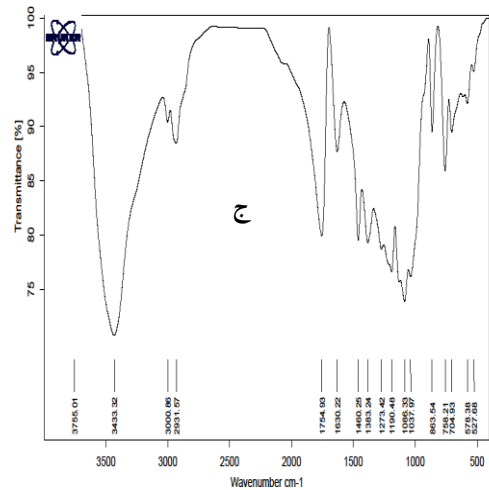
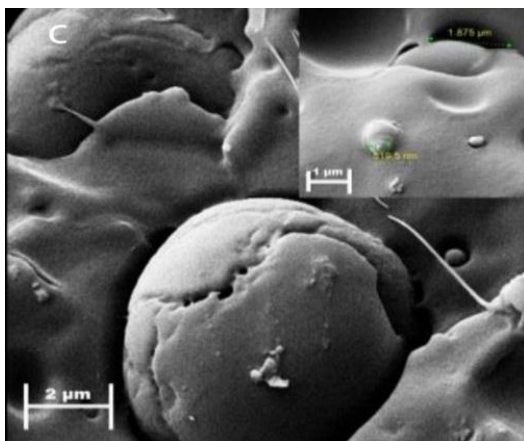
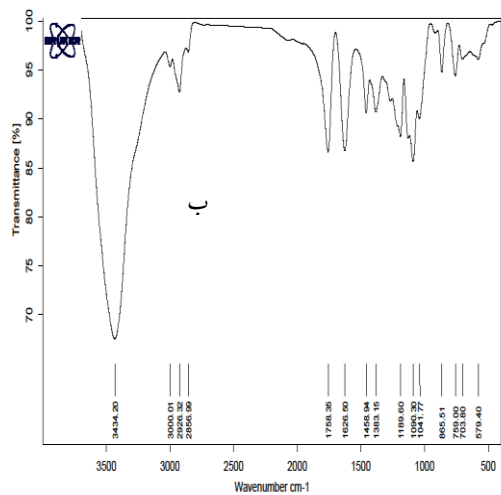
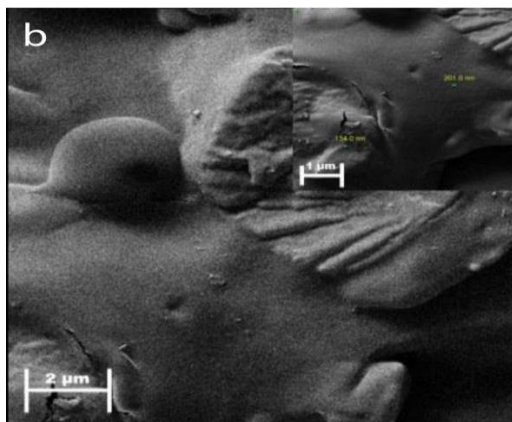
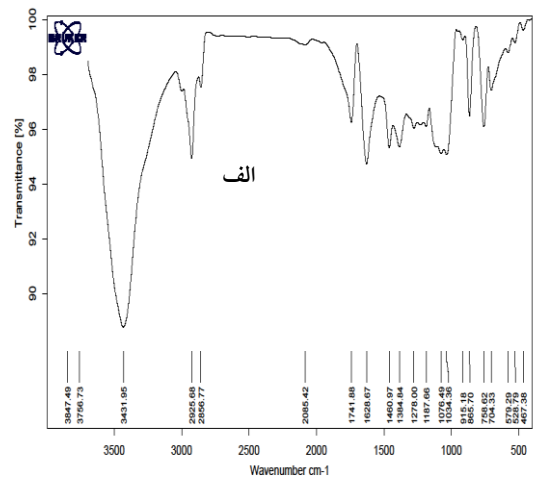
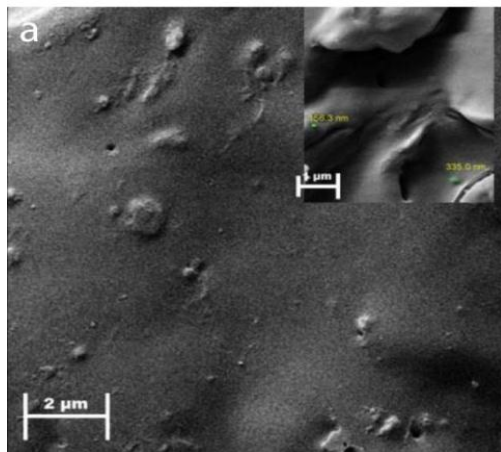
بررسی محتوای نشاسته

نشاسته حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد نشاسته را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نشاسته در فیلم‌های تهیه شده، اندازه ذرات پراکنده نیز افزایش یافته که می‌توان آن را به ناسازگاری دوفاز نسبت داد. در واقع نشاسته و پلی لاکتیک اسید دو پلیمر آب‌دوست، آب‌گریز و با یکدیگر اختلاط ناپذیرند. نتایج تجزیه و تحلیل FTIR و FESEM نشان داد که فیلم پلی لاکتیک اسید/نشاسته حاوی ۲۰ درصد نشاسته بهتر از فیلم حاوی ۳۰ درصد نشاسته بوده و برای اصلاح و تجزیه و تحلیل بیش‌تر انتخاب شد. چاوهان و همکاران دریافتند که ترکیب نشاسته ترموپلاستیک با پلی لاکتیک اسید منجر به کاهش قابل توجهی در استحکام مکانیکی در مقایسه با پلی لاکتیک اسید خالص شد. آن‌ها همچنین دریافتند که پلی لاکتیک اسید پیوند شده با آنیدرید مالئیک تأثیر مثبتی بر بهبود سازگاری داشته و این با بهبود خواص مخلوط‌ها نشان داده شد [۲۳]. مارتینز-ویلا دیگو و همکاران دریافتند که برای بهبود سازگاری پلی لاکتیک اسید/نشاسته ترموپلاستیک، استراتژی‌های مختلفی مانند افزودن نرم‌کننده‌ها، عوامل جفت‌کننده، تقویت‌کننده‌ها و نانوکامپوزیت‌ها با هدف بهبود چسبندگی سطحی دو ماده و به دست آوردن محصول نهایی با خواص مکانیکی، حرارتی و مورفولوژیکی همگن می‌باشد [۲۴]. اوشانی و همکاران، نانوذرات POSS را به ترکیبات پلیمری سه تایی مبتنی بر پلی لاکتیک اسید/نشاسته/پلی کاپرولاکتون برای کاهش کشش سطحی و افزایش سازگاری نشاسته آب‌دوست با پلی لاکتیک اسید و پلی کاپرولاکتون آب‌گریز معرفی کردند [۲۵].

طیف FT-IR از سه فیلم پلی لاکتیک اسید/نشاسته حاوی مقادیر متفاوتی از اجزای اصلی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها به وضوح مشاهده شد، باندهای جذب در  $\text{cm}^{-1}$   $3433/32$ ،  $3000/86$ ،  $1754/93$  و  $\text{cm}^{-1}$   $1460/25$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی و کششی O-H، ارتعاش کششی نامتقارن C-H، ارتعاش کششی C=O و کشش C-H در  $\text{CH}_3$  از پلی لاکتیک اسید بود. همچنین می‌توان مشاهده کرد که شدت باند در  $\text{cm}^{-1}$   $3000/86$  و  $1754/93$  با افزایش مقدار نشاسته از ۱۰ به ۳۰ درصد کاهش یافت. از این رو، می‌توان گفت که نشاسته در پلی لاکتیک اسید با سطحی از سطح مشترک بین آن‌ها پراکنده شده و کامپوزیت PLA/CS را تشکیل می‌دهد [۲۱].

شدت پیک‌ها با افزایش مقدار نشاسته از ۱۰ تا ۲۰ درصد اندکی افزایش یافت. درحالی‌که مطابق شکل ۱ ج، با افزایش مقدار نشاسته در فیلم تهیه شده تا ۳۰ درصد، شدت پیک‌ها به میزان قابل توجهی افزایش یافت؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که مقادیر بالای نشاسته (۳۰٪) منجر به شکنندگی و استحکام کم‌تر فیلم‌های پلی لاکتیک اسید/نشاسته می‌شود. بولاتوویچ و همکاران همچنین نشان داد که افزودن نشاسته ترموپلاستیک به فیلم پلی لاکتیک اسید می‌تواند به طور مؤثر مدول الاستیک، استحکام کششی و خواص مکانیکی لایه‌های تشکیل شده را کاهش دهد. آن‌ها همچنین دریافتند که به دلیل شکنندگی شدید پلی لاکتیک اسید، افزودن نشاسته ترموپلاستیک به دلیل محتوای آمیلوز بالای آن به ازدیاد طول در هنگام شکست کمک می‌کند [۲۲]. شکل ۲ (الف تا ج) تصاویر FESEM از فیلم‌های پلی لاکتیک اسید/

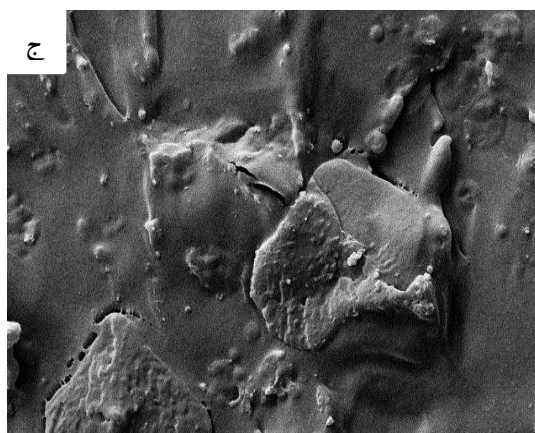
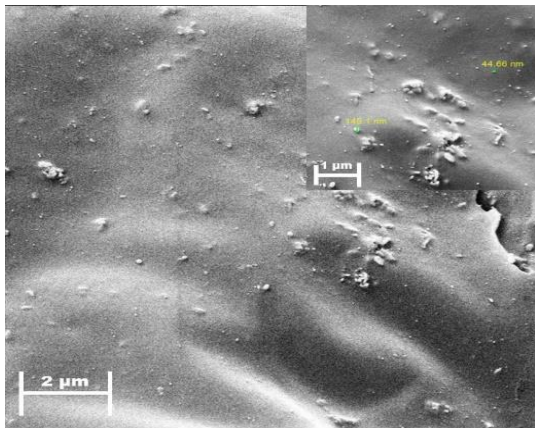


شکل (۲): تصاویر FESEM از فیلم‌های تهیه شده بر پایه پلی لاکتیک اسید/نشاسته با نسبت (الف) ۹۰/۱۰، (ب) ۸۰/۲۰ و (ج) ۷۰/۳۰

شکل (۱): طیف FTIR فیلم‌های تهیه شده بر پایه پلی لاکتیک اسید/نشاسته با نسبت (الف) ۹۰/۱۰، (ب) ۸۰/۲۰ و (ج) ۷۰/۳۰

## اثر بخشی آنیدرید مالئیک و نانوذرات اکسید روی در فیلم‌های تهیه شده

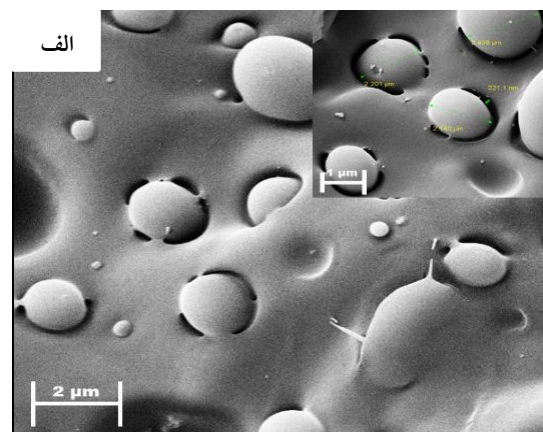
شکی نیست که بررسی ریزساختار و سازگاری در کوپلیمر پیوندی پلی لاکتیک اسید و نشاسته بسیار مهم است. با وجود ناسازگاری بین این دو پلیمر آب‌گریز و آب‌دوست، همچنان چسبندگی سطحی ضعیفی بین آن‌ها وجود داشت. با افزودن ۵ درصد آنیدرید مالئیک به مخلوط این دو پلیمر، چسبندگی بین دوفاز افزایش یافته و به دلیل کاهش کشش سطحی بین دوفاز، همگنی فاز پراکنده در فاز پیوسته بهبود یافته است (شکل ۳ الف). از سوی دیگر، افزودن نانوذرات اکسید روی در فیلم می‌تواند استحکام چسبندگی ترکیبات پلی لاکتیک اسید/نشاسته را به دلیل اندازه ذرات کوچک نانوذرات اکسید روی و نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها افزایش دهد (شکل ۳ ب و ج). هم چنین نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی به ۵ درصد (شکل ۳ ج)، کشش سطحی به طور قابل توجهی کاهش یافته و همگنی فاز پراکنده در فاز پیوسته مخلوط افزایش یافته است.

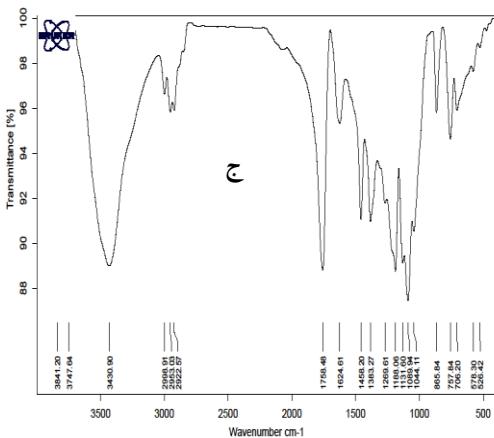
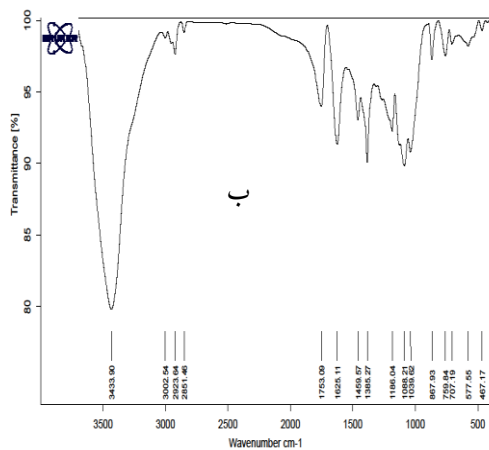


شکل (۳): تصاویر FESEM از فیلم‌های تهیه شده بر پایه الف) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک (۸۰/۲۰/۵)، ب) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک/نانوذرات اکسید روی (۸۰/۲۰/۵/۱) و ج) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک/نانوذرات اکسید روی (۸۰/۲۰/۵/۵)

### گروه‌های عملکردی اصلی

طیف FTIR فیلم‌های تهیه شده حاوی پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک با نسبت وزنی ۸۰/۲۰/۵ ترکیب شده با ۱ و ۵ درصد نانوذرات اکسید روی در شکل ۴ (الف، ب و ج) نشان داده شده است. همان‌طور که در این طیف‌ها مشاهده می‌شود، پیک مربوط به کشش C=O در عدد موج  $1757\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد [۸]. قله‌ای که در عدد موج  $1630\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد مربوط به گروه کربونیل بود [۲۶]. پیوند خمشی آلیفاتیک O-H در پلی لاکتیک اسید را می‌توان به صورت دو قله



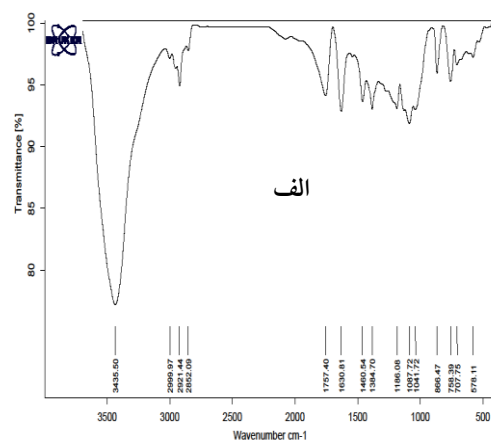


شکل (۴): طیف FTIR فیلم‌های تهیه شده بر پایه الف) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک (۸۰/۲۰/۵)، ب) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانوذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۱) و ج) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانوذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۵)

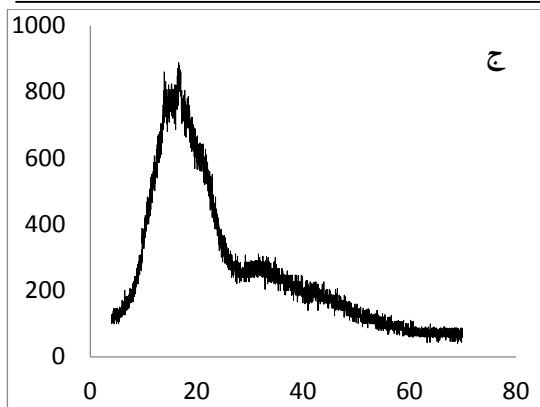
ضعیف در مرکز شماره موج‌های  $1460\text{ cm}^{-1}$  و  $1384\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد. پیکی که در محدوده  $3000\text{ cm}^{-1}$  -  $2850\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود متعلق به باند کششی C-H بود. پیوند کششی C-O را می‌توان در  $1087\text{ cm}^{-1}$  و  $1186\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد که این یکی از گروه‌های اصلی موجود در پلی لاکتیک اسید و نشاسته هست [۲۷]. پیک جذب کششی C-O-H در  $1047/70\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. وجود رطوبت در نمونه‌ها با ظهور یک پیک بسیار بزرگ مربوط به ارتعاشات کششی OH مشهود بود که به‌وضوح در پیک  $3430\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. همان‌طور که در شکل ۴ (ب و ج) مشاهده می‌شود، حضور نانوذرات اکسید روی در کامپوزیت‌ها می‌تواند روند طیف را تغییر دهد. این تغییرات را می‌توان با حضور یک قله در  $500\text{ cm}^{-1}$  و افزایش پیک‌های خمش O-H در  $1380\text{ cm}^{-1}$  و  $1450\text{ cm}^{-1}$  مشاهده کرد [۲۸]. در واقع، حضور نانوذرات اکسید روی در فرمولاسیون فیلم، شدت پیک جذب مرتبط با گروه هیدروکسیل را افزایش داد. با افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی در فرمولاسیون فیلم، شدت این پیک افزایش یافت (شکل ۴ ج) [۲۹].

### بلورینگی

الگوهای XRD فیلم‌های تهیه شده حاوی پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک با نسبت وزنی ۸۰/۲۰/۵ ترکیب شده با ۱ و ۵ درصد نانوذرات اکسید روی در شکل ۵ (الف، ب و ج) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ الف مشاهده می‌شود، یک پیک برجسته ولی پهن در  $2\theta = 15/88^\circ$  نشان می‌دهد که فیلم دارای کامپوزیت نیمه‌بلوری با اندازه کریستال  $28/4\text{ nm}$  نانومتر هست [۳۰]. وجود نویزها در شکل‌های





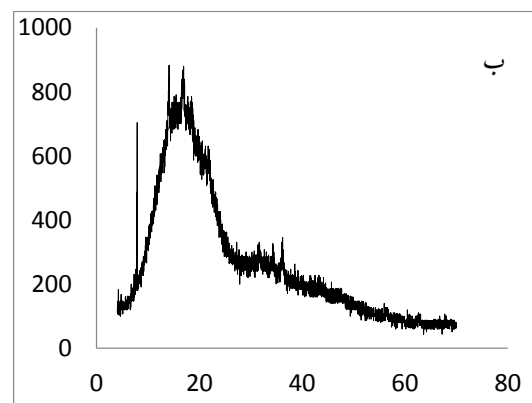
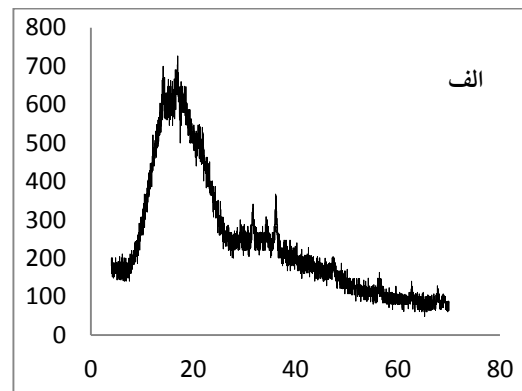


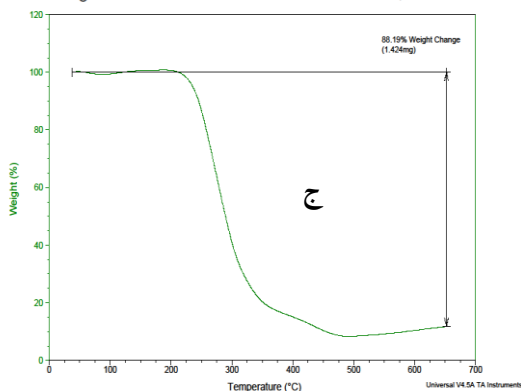
شکل (۵): الگوهای XRD فیلم‌های تهیه شده بر اساس الف) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک (۸۰/۲۰/۵)، ب) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی لاکتیک (۸۰/۲۰/۵/۱) و ج) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۵)

### مقاومت حرارتی

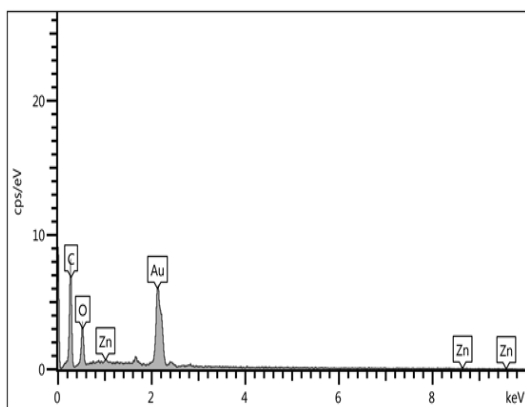
از TGA برای بررسی مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در دمای ۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده شد [۳۴، ۳۵]. شکل ۶ (الف تا ج) منحنی‌های TGA فیلم‌های تهیه شده حاوی پلی لاکتیک اسید /نشاسته/ آنیدرید مالئیک را با نسبت وزنی ۸۰/۲۰/۵ به ترتیب با ۱ و ۵ درصد نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ الف به وضوح مشاهده می‌شود، منحنی TGA فیلم تهیه شده، بدون نانوذرات اکسید روی، سه مرحله مجزا داشت. در مرحله اول کاهش وزن آهسته رخ داد و تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه یافت که مربوط به از دست دادن آب به صورت رطوبت از نمونه بود. مرحله دوم کاهش وزن در دمای ۲۲۵ تا ۳۷۵ درجه سانتی‌گراد رخ داد و کامپوزیت از نظر حرارتی تجزیه شد و تنها کم-تر از ۵ درصد از وزن اولیه آن باقی ماند. در آخرین مرحله از تجزیه، اجزای باقی‌مانده از احتراق ناقص نیز می‌سوزند و به گاز دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شوند.

۵) (ب و ج) نشان می‌دهد که فیلم‌های ارائه شده حاوی نانوذرات اکسید روی، دارای حالت آمورف هستند. اندازه کریستال در فیلم حاوی ۱٪ نانوذرات اکسید روی ۳۴/۱۴ نانومتر شد (شکل ۵ ب). در طیف XRD فیلم‌های حاوی نانوذرات اکسید روی، صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) به ترتیب با قله‌های  $31/69^\circ$ ،  $34/33^\circ$  و  $36/18^\circ$  مطابقت دارند که مربوط به حضور نانوذرات اکسید روی بودند [۳۱]. نتایج به دست آمده مطابق با یافته‌های کرمی و همکاران بود [۳۲]. آن‌ها دریافتند که افزودن سازگارکننده به ترکیب پلی لاکتیک اسید/نشاسته، کامپوزیتی با ساختار نیمه‌بلوری ایجاد می‌کند. بریتو و همکاران با افزودن ریغامپین به عنوان یک عامل ضدباکتری به کامپوزیت پلی لاکتیک اسید/نشاسته، ساختار کامپوزیت را به آمورف تغییر دادند [۳۳].





شکل (۶): منحنی‌های TGA فیلم‌های تهیه شده بر پایه الف) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک (۸۰/۲۰/۵)، ب) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۱) و ج) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۵)



شکل (۷): مشخصات عنصری فیلم تهیه شده بر اساس پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۵)

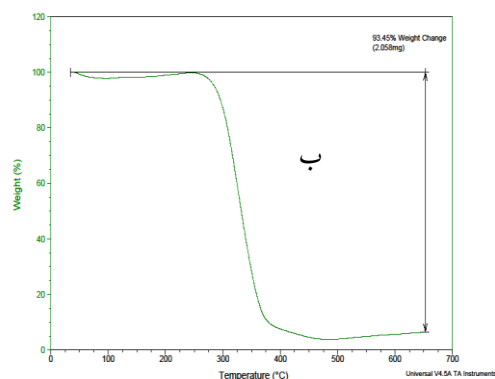
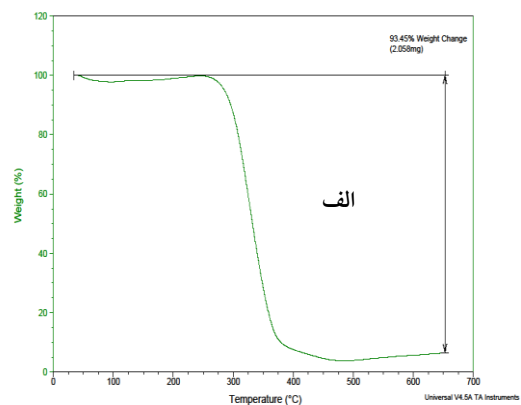
جدول (۱): مشخصات عنصری فیلم تهیه شده حاوی نانوذرات پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک/اکسیدروی

عناصر	%درصد وزنی
C	۷۰/۳
O	۲۵/۱
Zn	۴/۶

### زیست تخریب پذیری

درصد تخریب فیلم تهیه شده حاوی ۱ و ۵ درصد نانوذرات اکسید روی در طی یک ماه نگهداری در

همان‌طور که از شکل ۶ (ب و ج) مشاهده می‌شود، وجود نانوذرات اکسیدروی در فیلم‌های تهیه شده از سوختن کامل کامپوزیت‌ها جلوگیری می‌کند، برای فیلم‌های آماده شده حاوی ۱ و ۵ درصد نانوذرات اکسید روی، درصد کاهش وزن به ترتیب ۹۵/۱۳ و ۸۸/۱۹ درصد بوده است. لازم به ذکر است که اکسیدروی نمی‌سوزد و به‌صورت خاکستر باقی می‌ماند [۳۶]. از سوی دیگر، لازم به ذکر است که مقاومت حرارتی نشاسته ضعیف است و حضور آن در فرمولاسیون فیلم می‌تواند سرعت تجزیه حرارتی فیلم‌ها را افزایش دهد [۳۷]. شکل ۷ مشخصات عنصری فیلم تهیه شده حاوی نانوذرات اکسید روی (۵٪) را نشان می‌دهد. درصد عناصر مختلف نیز در جدول ۲ نشان داده شده است. وجود روی در فیلم تهیه شده می‌تواند به‌طور مؤثر مقاومت حرارتی فیلم را افزایش دهد.



جدول (۳): درصد زیست تخریب پذیری فیلم‌های تهیه شده حاوی مقادیر مختلف نانوذرات اکسید روی

روز	فرمولاسیون			
	۷	۱۴	۲۱	۲۸
زیست (%) تخریب پذیری	PLA/Starch/MA/ZnO NPs (1%)			
	۱۸/۹	۲۹	۵۱	۷۷/۳
زیست (%) تخریب پذیری	PLA/Starch/MA/ZnO NPs (5%)			
	۱۵	۲۴/۲	۴۳/۰۶	۶۱/۳۹

### فعالیت‌های ضد باکتریایی

فعالیت ضد باکتریایی سه نمونه حاوی پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک (۸۰/۲۰/۵) و نانوذرات پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدرید مالئیک/اکسید روی با نسبت‌های ۸۰/۲۰/۵/۱ و ۸۰/۲۰/۵/۵ در برابر اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس اندازه‌گیری شد. (شکل ۸ الف و ب) نتایج نشان داد که دو فیلم تهیه‌شده حاوی نسبت‌های ۸۰/۲۰/۵ و ۸۰/۲۰/۵/۱ فعالیت ضدباکتریایی علیه هر دو باکتری انتخاب شده نداشتند. با این حال، فیلم تهیه‌شده حاوی بالاترین مقدار نانوذرات اکسید روی (۵ درصد) تنها بر روی استافیلوکوکوس اورئوس با ناحیه شفاف ایجاد شده با قطر ۱۰ میلی‌متر اثر ضدباکتریایی داشت. نتایج به دست آمده را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که اثرات ضد باکتریایی نانوذرات اکسید روی در مقادیر بیش‌تر در برابر سویه باکتری‌های گرم مثبت به عدم وجود لایه‌های لیپولی ساکارید، پروتئین و پورین در سطح دیواره سلولی باکتری مربوط می‌شود که نفوذ نانوذرات‌ها را از لایه‌های دیواره سلولی و اتصال آن‌ها به اعضای سیتوپلاسمی را آسان می‌کند. این می‌تواند

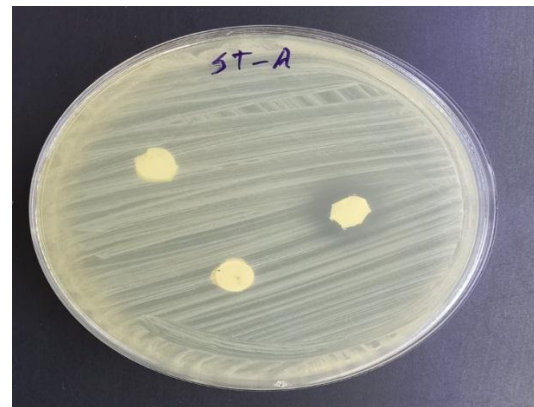
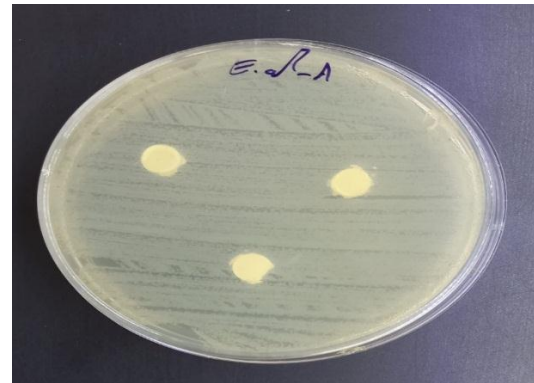
جدول ۳ نشان‌دهنده‌ی نتایج نشان داد که پس از یک ماه درصد تخریب فیلم‌های حاوی ۱ و ۵ درصد نانوذرات اکسید روی به ترتیب ۷۷/۳ و ۶۹/۳۹ درصد بود. با توجه به نتایج به دست آمده، استفاده از مقدار کمتر نانوذرات اکسید روی، می‌تواند به طور قابل توجهی نرخ تجزیه زیستی فیلم را افزایش دهد. این را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که نانوذرات اکسید روی دارای فعالیت ضد میکروبی در برابر میکرو ارگانیسم‌های مختلف مانند سویه‌های باکتری و قارچ بودند. با افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی در فرمولاسیون فیلم، نانوذرات فعالیت میکروارگانیسم را در سطح فیلم محدود کردند [۳۸]. به دلیل ماهیت آب‌دوست نشاسته، میکروارگانیسم‌ها شروع به تجزیه می‌کنند که در ابتدا با فعالیت آنزیم خود شروع به تجزیه می‌کنند و پس از آن میکروارگانیسم‌ها سایر اجزای فیلم را به راحتی تجزیه می‌کنند [۳۹، ۴۰]. مطالعه زیست تخریب‌پذیری فیلم‌های توسعه یافته توسط منگراج و همکاران با استفاده از آزمون دفن خاک نشان داد که پس از ۱۵۰ روز، درصد کاهش وزن فیلم توسعه یافته بین ۴۷ تا ۵۲ درصد متغیر هست [۴۱]. در مطالعه وولانزا و همکاران، تجزیه انبوه مخلوط پلی لاکتیک اسید/نشاسته ساگو در محیط PBS به تصویر کشیده شده است. افزایش محتوای نشاسته ساگو در ترکیب پلی لاکتیک اسید به طور قابل توجهی سرعت تخریب نمونه‌های کوچک را افزایش داد و سرعت تجزیه صفحات کوچک با نسبت‌های مختلف نشاسته ساگو از ۱۰٪-۵۰٪، ۵٪ تا ۲۵٪ مشاهده شد [۴۲].

نفوذپذیری عضو را تغییر دهد و باعث مرگ سلولی شود [۱۸].

که وجود نانوذرات اکسید روی از سوختن کامل فیلم جلوگیری می کند. حضور نانوذرات اکسید روی نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات اکسید روی در فرمولاسیون، میزان زیست تخریب پذیری فیلم های تهیه شده به دلیل فعالیت ضد میکروبی نانوذرات اکسید روی کاهش می یابد که باعث محدود شدن فعالیت آنزیمی میکروارگانیسم ها برای تجزیه فیلم تهیه شده می شود. به عنوان نتیجه، فیلم زیست تخریب پذیر توسعه یافته در مطالعه حاضر، می تواند جایگزین مناسبی برای پلاستیک مصنوعی رایج برای بسته بندی محصولات مختلف، به ویژه در صنایع غذایی باشد. با بهینه سازی مقادیر اجزای اصلی فیلم ارائه شده، می توان خواص فیزیکوشیمیایی، مکانیکی و بیولوژیکی آن را افزایش داد.

### منابع

- [1] Akshaykranth, A., Jayarambabu, N., Venkatappa Rao, T., Rakesh Kumar, R., Srinivasa Rao, L., 2023, Antibacterial activity study of ZnO incorporated biodegradable poly (lactic acid) films for food packaging applications. *Polymer Bulletin*, 80(2): p. 1369-1384.
- [2] Smaoui, S., Chérif, I., Hlima, H.B., Khan, M.U., Rebezov, M., Thiruvengadam, M., Sarkar, T., Shariati, M.A., Lorenzo, J.M., 2023, Zinc oxide nanoparticles in meat packaging: A systematic review of recent literature. *Food Packaging and Shelf Life*, 36: p. 101045.
- [3] Grande-Tovar, C.D., Castro, J.I., Valencia Llano, C.H., Tenorio, D.L., Saavedra, M., Zapata, P.A., Chaur, M.N., 2022, Polycaprolactone (PCL)-Polylactic Acid (PLA)-Glycerol (Gly) Composites Incorporated with Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO-NPs) and Tea Tree Essential Oil (TTEO) for Tissue Engineering Applications. *Pharmaceutics*, 15(1): p. 43.
- [4] Sharifi, A., Mousavi, S.R., Ghanemi, R., Mohtaramzadeh, Z., Asheghi, R., Mohammadi-Roshandeh, J., Khonakdar, H.A., Hemmati, F.,



شکل (۸): فعالیت ضد باکتریایی اندازه گیری شده سه نمونه حاوی (۱) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک (۸۰/۲۰/۵)، (۲) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۱) و (۳) پلی لاکتیک اسید/نشاسته/آنیدریدمالئیک/نانو ذرات اکسیدروی (۸۰/۲۰/۵/۵) علیه الف) اشرشیاکلی و ب) استافیلوکوکوس آرتوس

### نتیجه گیری

در مطالعه حاضر اثر نانوذرات اکسید روی بر ویژگی های فیزیکوشیمیایی، ریزساختاری، حرارتی و زیست تخریب پذیری فیلم زیست تخریب پذیر حاوی نشاسته و پلی لاکتیک اسید مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور نانوذرات اکسید روی باعث کاهش آب دوستی فیلم کامپوزیت و بهبود خواص مکانیکی آن می شود. تجزیه و تحلیل حرارتی نشان داد

- [12] Mousavi-Kouhi, S.M., Beyk-Khormizi, A., Amiri, M.S., Mashreghi, M., Yazdi, M.E.T., 2021, Silver-zinc oxide nanocomposite: From synthesis to antimicrobial and anticancer properties. *Ceramics International*, 47(15): p. 21490-21497.
- [13] Umoren, S.A., Obot, I.B., Gasem, Z.M., 2014, Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using red apple (*Malus domestica*) fruit extract at room temperature. *Journal of Materials and Environmental Science*, 5: p. 907-914.
- [14] Wu, D., Hakkarainen, M., 2015, Recycling PLA to multifunctional oligomeric compatibilizers for PLA/starch composites. *European Polymer Journal*, 64: p. 126-137.
- [15] Wang, P., Xiong, Z., Xiong, H., Cai, J., 2020, Synergistic effects of modified TiO<sub>2</sub>/multifunctionalized graphene oxide nanosheets as functional hybrid nanofiller in enhancing the interface compatibility of PLA/starch nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(37): p. 49094.
- [16] Arshian, M., Estaji, S., Tayouri, M.I., Mousavi, S.R., Shojaei, S., Khonakdar, H.A., 2023, Poly (lactic acid) films reinforced with hybrid zinc oxide-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles: Morphological, mechanical, and antibacterial properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 34(3): p. 985-997.
- [17] Eslami, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Khonakdar, H.A., 2022, Effectiveness of different accelerated green synthesis methods in zinc oxide nanoparticles using red pepper extract: Synthesis and characterization. *Green Processing and Synthesis*, 11: p. 686-696.
- [18] Anzabi, Y., 2018, Biosynthesis of ZnO nanoparticles using barberry (*Berberis vulgaris*) extract and assessment of their physicochemical properties and antibacterial activities. *Green Processing and Synthesis*, 7: p. 114-121.
- [19] Rajakumar, G., Thiruvengadam, M., Mydhili, G., Gomathi, T., Chung, I.M., 2018, Green approach for synthesis of zinc oxide nanoparticles from *Andrographis paniculata* leaf extract and evaluation of their antioxidant, anti-diabetic, and anti-inflammatory activities. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 41: p. 21-30.
- [20] 2023, Extruded biocomposite films based on poly (lactic acid)/chemically-modified agricultural waste: tailoring interface to enhance performance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 233: p. 123517.
- [5] Soleimanpour, A., Khonakdar, H., Mousavi, S.R., Hemmati, F., Arjmand, M., Arnhold, K., Reuter, U., Khonakdar, H.A., 2022, Dynamic crystallization kinetics and morphology of carbonaceous nanofillers-reinforced poly (lactic acid) foams. *Thermochimica Acta*, 716: p. 179308.
- [6] Jalalvandi, E., Majid, R.A., Ghanbari, T., Ilbeygi, H., 2015, Effects of montmorillonite (MMT) on morphological, tensile, physical barrier properties and biodegradability of polylactic acid/starch/MMT nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28: p. 496-509
- [7] Mokhtari Aghdami, R., Mousavi, S.R., Estaji, S., Dermeni, R.K., Khonakdar, H.A., Shakeri, A., 2022, Evaluating the mechanical, thermal, and antibacterial properties of poly (lactic acid)/silicone rubber blends reinforced with (3-aminopropyl) triethoxysilane-functionalized titanium dioxide nanoparticles. *Polymer Composites*, 43(7): p. 4165-4178.
- [8] Paydayesh, A., Mousavi, S.R., Estaji, S., Khonakdar, H.A., Nozarinya, M.A., 2022, Functionalized graphene nanoplatelets/poly (lactic acid)/chitosan nanocomposites: Mechanical, biodegradability, and electrical conductivity properties. *Polymer Composites*, 43(1): p. 411-421.
- [9] Momeni, S., Rezvani Ghomi, E., Shakiba, M., Shafiei-Navid, S., Abdouss, M., Bigham, A., Ramakrishna, S., 2021, The effect of poly (Ethylene glycol) emulsion on the degradation of pla/starch composites. *Polymers*, 13: p. 1019.
- [10] Sun, Y., Lee, D., Wang, Y., Li, S., Ying, J., Liu, X., Xu, G., Gwon, J., Wu, Q., 2021, Thermal decomposition behavior of 3D printing filaments made of wood-filled polylactic acid/starch blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 138: p. 49944.
- [11] Muller, J., González-Martínez, C., Chiralt, A., 2017, Poly (lactic) acid (PLA) and starch bilayer films, containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. *European Polymer Journal*, 95: p. 56-70.

- as well as anticancer activities. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(1): p. 015008.
- [29] Nagaraju, G., Prashanth, S.A., Shastri, M., Yathish, K.V., Anupama, C., Rangappa, D., 2017, Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag-ZnO nanomaterial. *Materials Research Bulletin*, 94: p. 54-63.
- [30] Brito, L.M., Chávez, F.V., Tavares, M.I.B., Sebastião, P.J., 2013, Molecular Dynamic Evaluation of starch-PLA blends nanocomposite with organoclay by proton NMR relaxometry. *Polymer Testing*, 32: p. 1181-1185.
- [31] Hao, L., Hu, Y., Zhang, Y., Wei, W., Hou, X., Guo, Y., Jiang, D., 2018, Enhancing the mechanical performance of poly (ether ether ketone)/zinc oxide nanocomposites to provide promising biomaterials for trauma and orthopedic implants. *RSC Advances*, 8: p. 27304-27317.
- [32] Alikarami, N., Abrisham, M., Huang, X., Panahi-Sarmad, M., Zhang, K., Dong, K., Xiao, X., 2022, Compatibilization of PLA grafted maleic anhydride through blending of thermoplastic 137 starch (TPS) and nanoclay nanocomposites for the reduction of gas permeability. *International Journal of Smart and Nano Materials*, 13: p. 130-151.
- [33] Brito, L.M., Tavares, M.I.B., 2022, PLA-Starch Microparticles Containing Clays Focusing Controlled Release of Rifampicin. *Mater Sci and Appl*, 13: p. 441-452.
- [34] Xiang, S., Feng, L., Bian, X., Li, G., Chen, X., 2020, Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. *Polymer Testing*, 81: p. 106211.
- [35] Mofokeng, J.P., Luyt, A.S., Tábi, T., Kovács, J., 2012, Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(8): p. 927-948.
- [36] Kaur, H., Rathore, A., Raju, S., 2014, A study on ZnO nanoparticles catalyzed ring opening polymerization of L-lactide. *Journal of Polymer Research*, 21: p. 1-10.
- [37] Haeldermans, T., Samyn, P., Cardinaels, R., Vandamme, D., Vanreppelen, K., Cuyper, A., Schreurs, S., 2021, Poly (lactic acid
- [20] Fereshteh, Z., Fathi, M., Bagri, A., Boccaccini, A.R., 2016, Preparation and characterization of aligned porous PCL/zein scaffolds as drug delivery systems via improved unidirectional freeze-drying method. *Materials Science and Engineering: C*, 68: p. 613-622.
- [21] Rahman, M.M., Islam, M.S. and Li, G.S., 2018, Development of PLA/CS/ZnO nanocomposites and optimization its mechanical, thermal and water absorption properties. *Polymer Testing*, 68: p.302-308.
- [22] Bulatović, V.O., Mandić, V., Kučić Grgić, D. and Ivančić, A., 2021, Biodegradable polymer blends based on thermoplastic starch. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(2): p.492-508.
- [23] Chauhan, S., Raghu, N. and Raj, A., 2021, Effect of maleic anhydride grafted polylactic acid concentration on mechanical and thermal properties of thermoplasticized starch filled polylactic acid blends. *Polymers and Polymer Composites*, 29(9\_suppl): p.S400-S410.
- [24] Martinez Villadiego, K., Arias Tapia, M.J., Useche, J., Escobar Macías, D., 2022, Thermoplastic starch (TPS)/polylactic acid (PLA) blending methodologies: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1): p.75-91.
- [25] Oshani, B.N., Davachi, S.M., Hejazi, I., Seyfi, J., Khonakdar, H.A. and Abbaspourrad, A., 2019, Enhanced compatibility of starch with poly (lactic acid) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) by incorporation of POSS nanoparticles: Study on thermal properties. *International journal of biological macromolecules*, 141: p.578-584.
- [26] Asrofi, M., Dwilaksana, D., Abral, H., Fajrul, R., 2019, Tensile, thermal, and moisture absorption properties of polyvinyl alcohol (PVA)/bengkuang (*pachyrhizuserosus*) starch blend films. *Material Science Research India*, 16: p. 70-75.
- [27] Kaur, K., Jindal, R., Maiti, M., Mahajan, S., 2019, Studies on the properties and biodegradability of PVA/Trapa natans starch (N-st) composite films and PVA/N-st-g-poly (EMA) composite films. *International journal of biological macromolecules*, 123: p. 826-836.
- [28] Suresh, J., Pradheesh, G., Alexramani, V., Sundrarajan, M., Hong, S.I., 2018, Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (*Costus pictus* D. Don) and investigation of its antimicrobial

biocomposites containing biochar particles: effects of fillers and plasticizers on crystallization and thermal properties. *Express Polymer Letters*, 15: p. 343-360.

[38] Eshagh, S., Abbaspour-Fard, M.H., Hosseini, F., Tabasizadeh, M., 2019, Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Mechanical, Thermal and Biodegradability of Gelatin-Based Biocomposite Properties Films. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 32: p. 411-426.

[39] Neto, B.A.D.M., Junior, C.C.M.F., Silva, E.G.P.D., Franco, M., Santos Reis N.D., Ferreira Bonomo, R.C., Pontes, K.V., 2017, Biodegradable thermoplastic starch of peach palm (*Bactris gasipaes kunth*) fruit: Production and characterisation. *International journal of food properties*, 20(sup3): p. S2429-S2440.

[40] Heydarian, A., Mousavi, S.M., Vakilchap, F., Baniyadi, M., 2018, Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries. *Journal of Power Sources*, 378: p. 19-30.

[41] Mangaraj, S., Thakur, R.R. and Yadav, A., 2022, Development and characterization of PLA and Cassava starch-based novel biodegradable film used for food packaging application. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(9): p.e16314.

[42] Whulanza, Y., Azadi, A., Supriadi, S., Rahman, S.F., Chalid, M., Irsyad, M., Nadhif, M.H. and Kreshanti, P., 2022, Tailoring mechanical properties and degradation rate of maxillofacial implant based on sago starch/polylactid acid blend. *Heliyon*, 8(1): p.e08600.

“Research article”

## Green biodegradable film based on Zinc oxide nanoparticles - poly lactic acid - starch: Preparation and characterization

Hadi Eslami<sup>1</sup>, Hoda Jafarizadeh Malmiri<sup>2\*</sup>, Hosein Ali Khonakdar<sup>3</sup>

1.Department of Chemical Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2.Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Email: h\_jafarizadeh@sut.ac.ir

3.Department of polymer processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

### Abstract

Biodegradable films containing poly (lactic acid) (PLA) and starch with three ratios of 90/10, 80/20 and 70/ 30 were prepared and analyzed using FT-IR, FESEM, XRD, EDS and TGA. results of FT-IR and FESEM indicated that highest amount of starch (30%) was lead to fragile and less strength of PLA/Starch films. Results indicated that by addition of 5% maleic anhydride (MA) and ZnO NPs to the film formulation, adhesion between the two phases was significantly ( $p < 0.05$ ) increased Furthermore, by increasing amount of ZnO NPs from 1 to 5% into the film formulation, amorphous structure of the film was significantly ( $p < 0.05$ ) increased, and the films containing 1 and 5% ZnO NPs had crystal size of 34.14 and 28.4 nm, respectively. results indicated that by increasing the amount of ZnO NPs in the film formulation from 1 to 5 %, its thermal resistance increased and weight loss decreased from 95.13 to 88.19 %, respectively. furthermore, degradation percentage of the films decreased from 77.3 to 69.39%, respectively, after one month. results indicated that film, based on PLA/Starch/MA/ ZnO NPs with ratio of 80/20/5/5 had carbon, oxygen and Zinc with weight percentage of 70.3, 25.1 and 4.6%, respectively.

**Keywords:** Biodegradable film; Starch; Green Zinc oxide nanoparticles