

تولید سبز نانوذرات نشاسته گندم و بررسی قابلیت آن در پایدار کردن امولسیون

پیکرینگ

بهناز مومن پور^۱، فیروزه دانافر^{۲*}، حمیدرضا اخوان^۳، علی محبی^۴

۱- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان

۳- دانشیار بخش علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

۴- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان

*Danafar@uk.ac.ir

Green synthesis of wheat starch nanoparticle and its capability to stabilize Pickering emulsion

Behnaz Momenpoor¹, Firoozeh Danafar^{2*}, Hamid-Reza Akhavan³, Ali Mohebbi⁴

1- PhD student of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

2-Associate professor Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

3-Associate professor of Food Science and Technology, Shahid Bahonar University of Kerman

4-Professor of Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

Abstract

In this study, starch nanoparticles were synthesized via a green nanoprecipitation method, utilizing water as the sole solvent and ethanol as the antisolvent. A two-factor factorial experimental design was employed to determine the starch solution concentration and the volume ratio of the starch solution to ethanol for achieving the smallest particle diameter and the highest yield. Under the conditions of a 1% (w/v) starch solution concentration and a starch solution-to-ethanol volume ratio of 1:5, the smallest nanoparticles were produced with a maximum yield of $82 \pm 3\%$. The mean diameter of these nanoparticles determined by Dynamic Light Scattering (DLS) was 49 ± 14 nm. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) revealed a spherical morphology, while Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) confirmed the nanoparticles has the same molecular structure as the native starch. The contact angle of 36.31° was obtained for these the nanoparticles. Their performance in stabilizing Pickering emulsions was evaluated using emulsion index. The emulsion index of 0.85 was determined after 24 hours, which it gradually decreased to 0.70 after 7 days and then it remained constant for 2 months.

Keyword: Starch nanoparticles, Wheat starch, Nanoprecipitation, Pickering emulsion

چکیده

در این تحقیق نانوذرات نشاسته با استفاده از روش سبز نانورسوب دهی تولید شدند که حلال مورد استفاده تنها آب و رسوب دهنده اتانول است. به منظور تعیین غلظت محلول نشاسته و نسبت حجمی آن به اتانول که منجر به تولید نانوذرات با کوچکترین اندازه همراه با بالاترین بازده می شود، از طراحی آزمایش به روش فاکتوریل ۲ عاملی استفاده شد. در شرایطی که غلظت محلول نشاسته (۱٪ w/v) و نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول ۱ به ۵ بود، کوچکترین نانوذرات با بالاترین بازده ($82 \pm 3\%$ درصد) تولید شدند. میانگین اندازه این نانوذرات توسط آزمون پراکندگی نور پویا (49 ± 14 نانومتر) تعیین شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد این نانوذرات کروی شکل بوده و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه شباهت ساختار مولکولی نانوذرات را با نشاسته تایید کرد. زاویه تماس نانوذرات مذکور 36.31° بدست آمده و

عملکرد آنها در پایدارسازی امولسیون پیکرینگ با تعیین ضریب امولسیون مورد ارزیابی قرار گرفت، ضریب امولسیون بعد از ۲۴ ساعت، ۰/۸۵ تعیین شد که به تدریج در طی ۷ روز تا ۰/۷ کاهش یافت اما بعد از آن به مدت ۲ ماه ثابت ماند.

کلمات کلیدی: نانوذرات نشاسته، نشاسته گندم، نانورسوبدهی، امولسیون پیکرینگ

۱. مقدمه

نشاسته یکی از فراوان‌ترین بیوپلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر و زیست سازگار موجود در طبیعت است که در صنایع مختلف کاربردهای متفاوتی برای آن تعریف شده است. اما حلالیت کم این ماکرومولکول در آب سرد و خواص مکانیکی و حرارتی ضعیف آن کاربرد نشاسته را محدود ساخته است [۱]. کاهش اندازه گرانول‌های نشاسته به مقیاس نانو، حلالیت و پراکندگی آن را در محیط‌های آبی بهبود بخشیده و تمایل ذاتی نشاسته را برای تشکیل ژل و تجمع، برطرف کرده است [۲]. علاوه بر این، سطح ویژه بالای نانوذرات نشاسته، توانایی آنها را در برهمکنش با سایر اجزا در سیستم‌های پیچیده نسبت به نشاسته افزایش داده و عملکرد بهتری در صنایع غذایی، داروسازی و مواد زیست‌سازگار نشان داده است [۳].

روش‌های متعددی از جمله هیدرولیز اسیدی و آنزیمی، اکستروژن، بستر سیالی، امواج فراصوت و نانورسوبدهی، به صورت منفرد یا ترکیبی، برای تولید نانوذرات نشاسته گزارش شده‌اند [۴] در میان روش‌های ذکر شده، نانورسوبدهی^۱ یک روش بسیار ساده و پرکاربرد برای تهیه نانوذرات با اندازه، توزیع اندازه و خواص سطحی مطلوب است که این فرآیند توسط هورنیک، هاینز، سپر و شوپرت در سال ۲۰۰۹ توصیف شده است [۵]. در روش نانورسوبدهی ابتدا محلول نشاسته تهیه می‌شود. ذرات نشاسته در دمای محیط، فقط در آب پراکنده شده و حل نمی‌شوند. عدم انحلال گرانول‌های نشاسته در آب سرد به دلیل پیوند هیدروژنی بین زنجیره‌ای آنهاست. در صورت حل شدن گرانول‌های نشاسته، آنها به طور کامل تجزیه، پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی شکسته و در نهایت ساختار بلوری گرانول از بین می‌رود [۶]. چندین راه حل برای انحلال نشاسته در آب پیشنهاد شده است؛ مانند گرم کردن نشاسته در آب با استفاده از اتوکلاو یا گرم کردن در مایکروویو، یا استفاده از حلال‌های دیگری مانند دی‌متیل سولفوکسید [۷]، حلال یونی [۸] و حلال قلیایی [۹]. در مرحله بعد مایعی به عنوان رسوب‌دهنده (مانند اتانول) به تدریج با محلول نشاسته مخلوط می‌شود. اتانول، ثابت دی‌الکتریک و قطبیت بخش‌های گلیکوزیدی در نشاسته ژلاتینه شده را کاهش می‌دهد که این امر باعث کاهش حلالیت نشاسته در آب و رسوب آن در مقیاس نانو می‌شود. ویژگی‌های نانوذرات نشاسته (اندازه و مورفولوژی) تولید شده با روش نانورسوبدهی تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد. این عوامل شامل منبع نشاسته [۱۰]، روش مورد استفاده برای حل کردن نشاسته [۱۱-۱۳]، غلظت محلول نشاسته [۱۴]، نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب‌دهنده [۱۴، ۱۱] و نوع حلال مورد استفاده [۱۱-۱۵] می‌شوند.

یکی از فاکتورهای مهم منبع نشاسته، نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین است که تأثیر قابل توجهی بر ساختار و ویژگی‌های نانوذرات دارد. برای تولید نانوذرات با اندازه مطلوب و خواص عملکردی مناسب در روش نانورسوبدهی، نشاسته با

^۱ Nanoprecipitation

محتوای متوسط آمیلوز (حدود ۲۸٪) مناسب است [۱۰]. نشاسته گندم دارای محتوای آمیلوز و آمیلوپکتین ۲۷٪ و ۷۳٪ است [۱۶] که منبع مناسبی برای تولید نانوذرات نشاسته به روش نانورسوبدهی می باشد.

مومن پور و همکاران [۱۴]، گزارش کردند که استفاده از غلظت‌های پایین محلول نشاسته (۰/۰۶ گرم در میلی لیتر) منجر به تولید ذرات نشاسته با توزیع اندازه باریک می شود و با افزایش غلظت محلول نشاسته به ۰/۱ گرم بر میلی لیتر، توزیع اندازه پهن تر می شود. بر این اساس، به منظور کاهش اندازه نانوذرات نشاسته تولید شده از طریق فرآیند نانورسوبدهی به مقدار قابل توجهی رسوب دهنده نیاز است. از طرفی استفاده از حجم زیاد رسوب دهنده، موجب کاهش بازده تولید و افزایش هزینه های فرآیند خواهد شد که از دیدگاه تولید اقتصادی مطلوب نیست.

نانوذرات نشاسته به دلیل داشتن خواص جذاب و منحصر به فردی مانند؛ اندازه کوچک و سطح ویژه زیاد و همچنین منبع ایمن، سازگار با محیط زیست، زیست تخریب پذیر، کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارند [۱۷]. یکی از کاربردهای جذاب و مفید آن ها، نقش پایدار کننده در امولسیون پیکرینگ است. امولسیون پیکرینگ؛ امولسیونی است که در آن ذرات، نقش امولسیفایر و پایدار کننده را دارند. تجمع ذرات جامد در سطح مشترک روغن-آب، موجب پایداری امولسیون پیکرینگ می شود. امولسیون پیکرینگ پایدار شده با ذرات ایمن، جایگزین مناسبی برای امولسیون-های پایدار شده با امولسیفایرهای صنعتی، در صنایع غذایی، داروسازی و آرایشی، بهداشتی است [۴، ۱۸].

با وجود مطالعات متعدد درباره تولید نانوذرات نشاسته، اغلب روش های نانورسوبدهی گزارش شده مبتنی بر استفاده از حلال های شیمیایی نظیر دی متیل سولفوکسید و سدیم هیدروکسید هستند. استفاده از این حلال ها ضمن افزایش هزینه تولید، می تواند محدودیت هایی از نظر ایمنی و سلامت محصول، و همچنین ملاحظات زیست محیطی ایجاد کند. از این رو، توسعه روش های سبز، ساده و مقرون به صرفه برای تولید نانوذرات نشاسته از اهمیت بالایی برخوردار است. در پژوهش حاضر، نانوذرات نشاسته گندم از طریق فرآیند نانورسوبدهی سبز و با استفاده از آب به عنوان تنها حلال، بدون به کارگیری حلال های شیمیایی، تولید شدند. عدم استفاده از حلال شیمیایی، علاوه بر رفع دغدغه سلامت محصول و اثرات نامطلوب زیست محیطی، موجب می شود حجم کمتری از رسوب دهنده مصرف شود. این امر باعث کوتاه تر شدن زمان رسوبدهی و به تبع آن مصرف کمتر انرژی می شود. کاهش مواد و انرژی مصرفی موجب کاهش هزینه تولید و به عبارتی تولید مقرون به صرفه نانوذرات می شود. در این تحقیق، اثر دو پارامتر کلیدی غلظت محلول نشاسته و نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب دهنده با استفاده از طراحی آزمایش فاکتوریل دو عاملی بررسی و نانوذرات حاصل از شرایط مختلف از نظر اندازه ذرات و بازده تولید مقایسه شدند. در نهایت، نانوذرات با کمترین اندازه و بیشترین بازده به منظور پایداری سازی امولسیون های پیکرینگ مورد استفاده قرار گرفتند.

۲. مواد و روش ها

۲-۱ مواد مورد استفاده

در این مطالعه از اتانول (الکل پارس، ایران)، آب مقطر (پارس مروارید، ایران)، گرانول نشاسته گندم بومی (شرکت نشاسته فرادانه، شیراز، ایران)، روغن آفتابگردان (شرکت ورامین، ایران) استفاده شد.

۲-۲ روش تولید نانوذرات نشاسته

۲-۲-۱ طراحی آزمایش

در مطالعات پیشین [۱۰، ۱۳] دو پارامتر مهم و تأثیرگذار بر اندازه و خواص نانوذرات نشاسته تولید شده با روش نانورسوبدهی، غلظت محلول نشاسته و نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول معرفی شدند. در این تحقیق، به منظور بررسی دقیق تأثیر این دو پارامتر بر اندازه نانوذرات نشاسته تولید شده به روش نانورسوبدهی بدون استفاده از حلال های شیمیایی و بازده تولید آنها از طرح فاکتوریل ۲ عاملی^۲ با نرم افزار آماری مینی تب^۳ (نسخه ۱، ۲۲) استفاده شد. روش فاکتوریل به عنوان یکی از روش های طراحی آزمایش در جهت یافتن بهترین نقاط عملیاتی در فرآیند سنتز نانوذرات به خوبی عمل می کند [۱۹]. پارامترهای مستقل مورد مطالعه شامل غلظت محلول نشاسته در سه سطح (۱، ۲، ۳ درصد وزنی/حجمی) و نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب دهنده در دو سطح (۱:۵، ۱۰:۱ حجمی: حجمی) بودند که هر سطح مطابق جدول ۱ کدگذاری شد. جدول ۲ شرایط انجام شده برای هر آزمایش را بر اساس طراحی فاکتوریل ۲ عاملی با استفاده از مقادیر کدگذاری شده ارائه می دهد. به منظور دستیابی به نتایج با دقت و ثبات بالا، هر آزمایش سه بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شده است. به منظور بررسی تأثیر پارامترهای غلظت محلول نشاسته و نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول و همچنین اثر متقابل این دو پارامتر بر اندازه و بازده تولید نانوذرات، آنالیز واریانس (ANOVA) برای تحلیل داده ها به کار گرفته شد. شرایط مطلوب تولید نانوذرات نشاسته با در نظر گرفتن حداقل اندازه و حداکثر بازده تولید آنها تعیین شد.

جدول ۱- سطوح پارامترها در طراحی آزمایش فاکتوریل ۲ عاملی

Table1. Factor levels of Two-factor factorial design

ratio of the starch solution to the antisolvent (v/v)	concentration of starch solution (%w/v)
(R _۱) 1:5	(S _۱) 1
(R _۲) 1:10	(S _۲) 2
	(S _۳) 3

جدول ۲. شرایط مختلف تولید نانوذرات نشاسته با طرح فاکتوریل ۲ عاملی

Table2. Different conditions for producing starch nanoparticles with Two- factor factorial design

Number of test	Preparing condition
1	S ₁ R ₁₀
2	S ₁ R ₅
3	S ₂ R ₁₀
4	S ₂ R ₅
5	S ₃ R ₁₀
6	S ₃ R ₅

^۲ . two- factor factorial

^۳. Minitab

۲-۲-۲ روش تولید نانوذرات نشاسته

در این تحقیق، نانوذرات نشاسته با استفاده از روش سبز نانورسوب‌دهی تولید شدند که حلال مورد استفاده برای تهیه محلول نشاسته، فقط آب است. محلول آبی نشاسته با پخش کردن مقدار مشخصی از نشاسته در آب مقطر و حرارت دادن آن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه تحت تأثیر هم زدن مداوم توسط همزن مکانیکی تا رسیدن به محلول شفاف، تهیه شد. این محلول شفاف، نشان دهنده ژلاتینه شدن نشاسته است [۲۰]. سپس اجازه داده شد تا دمای محلول به دمای محیط برسد، آنگاه محلول با نرخ ۱۲ میلی لیتر در ساعت به حجم مشخصی از اتانول که با سرعت ۸۰۰ دور در دقیقه به هم می خورد، اضافه شد. به منظور جمع آوری رسوب تشکیل شده، مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس رسوب در آون، در دمای ۵۰ درجه سلسیوس، به مدت نیم ساعت خشک شد. بازده تولید نانوذرات نشاسته براساس درصد وزن ذرات نشاسته خشک شده (m) به وزن نشاسته اولیه (M) (معادله ۱) تعیین شد:

$$\text{Yield} = \frac{m}{M} \times 100 \quad (1)$$

۲-۲-۳ تعیین اندازه نانوذرات نشاسته

میانگین و شاخص پراکندگی^۴ نانوذرات نشاسته با استفاده از پراکندگی نور پویا با دستگاه Nano Zetasizer (ZEN3600، Malvern Instruments Ltd انگلستان) ارزیابی شدند. این دستگاه از یک لیزر He-Ne (۰/۴ میلی وات؛ ۶۳۳ نانومتر) و یک نگهدارنده سلول با دمای کنترل شده استفاده می کرد. شدت نور پراکنده شده با زاویه ۹۰° نسبت به پرتو فرودی اندازه گیری شد. اندازه گیری ها در نمونه های ۰/۱ %w/v رقیق شده در آب دیونیزه انجام شد و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تجزیه و تحلیل شدند.

۲-۳ تعیین مشخصه نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب

۲-۳-۱ تعیین مورفولوژی و شکل

شکل نانوذرات نشاسته با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (TESCAN مدل MIRA3) بررسی شد. نانوذرات با طلا پوشش داده شدند و مورفولوژی آن ها با ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ کیلوولت عکس برداری شد.

۲-۳-۲ تعیین ساختار مولکولی

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (Bruker model TENSOR 27) برای تعیین انواع پیوندهای موجود در نانوذرات نشاسته به کار گرفته شد. نمونه های آزمایشی با پتاسیم بروماید (KBr) مخلوط شدند تا یک دیسک فشرده مناسب برای آزمایش تولید شود. طیف های مادون قرمز جمع آوری شدند و طیف عدد موجی $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ برای یافتن نوارهای جذبی مشخصه اسکن شد.

۲-۳-۳ اندازه گیری زاویه تماس

⁴.Polydispersity index(PDI)

زاویه تماس با استفاده از تکنیک قطره استاتیک و با کمک دستگاه آنالیز زاویه تماس (CA-ES20، ایران) اندازه‌گیری شد. پودر نانوذرات نشاسته از روش قرص سازی آماده شدند سپس زاویه تماس با استفاده از تصاویر قطرات که با معادله لاپلاس-یانگ مطابقت داشتند، محاسبه شد [۲۱].

۲-۴ تولید امولسیون پیکرینگ با نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب

۲-۴-۱ روش تولید امولسیون پیکرینگ

به منظور تولید امولسیون پیکرینگ، ابتدا ۲%w/v از نانوذرات نشاسته با آب مخلوط و در ۸۰۰۰ rpm همگن شدند. سپس روغن آفتابگردان تا رسیدن به نسبت حجمی روغن به آب ۷/۴ v/v، قطره قطره به مخلوط اولیه اضافه شد. امولسیون پیکرینگ تولید شده در ۱۵۰۰ rpm به مدت ۱ دقیقه با استفاده از هموژنایزر همگن شده و در نهایت به شیشه پنی سیلین منتقل و در دمای محیط نگهداری شد.

۲-۴-۲ تعیین مدت زمان پایداری امولسیون پیکرینگ

به منظور ارزیابی پایداری امولسیون پیکرینگ تولید شده، از امولسیون نگهداری شده در دمای محیط، در زمان‌های مختلف عکسبرداری شد.

۲-۴-۳ تعیین پایداری امولسیون پیکرینگ با ضریب امولسیون

برای تعیین ظرفیت امولسیون کنندگی نانوذرات نشاسته، ۲۴ ساعت بعد از تهیه امولسیون، ضریب امولسیون^۵ با استفاده از معادله ۲ تعیین شد:

$$EI = H_{\text{emulsion}} / H_{\text{total}} \quad (2)$$

در این فرمول، H_{emulsion} ، ارتفاع قسمتی از امولسیون که هنوز همگن باقیمانده و H_{total} ارتفاع کل مخلوط آب، روغن و نانوذرات نشاسته است [۲۲].

۲-۴-۴ تعیین شکل امولسیون پیکرینگ

برای مشاهده ساختار میکروسکوپی امولسیون پیکرینگ در زمان‌های مختلف، از میکروسکوپ نوری^۶ با بزرگنمایی $\times 40$ استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی از امولسیون پیکرینگ تازه و نگهداری شده در دمای محیط، بعد از ۲۴ ساعت و بعد از یک هفته تهیه شدند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ تأثیر شرایط تولید بر اندازه، شاخص پراکندگی و بازده تولید نانوذرات نشاسته

میانگین اندازه، بازده تولید و شاخص پراکندگی نانوذرات نشاسته تولید شده تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف در جدول ۳ ارائه شده است. براساس نتایج، اثر غلظت محلول نشاسته، نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب‌دهنده و اثر متقابل آنها بر اندازه نانوذرات معنی‌دار ($p < 0.05$) است. بر اساس تحلیل واریانس، تغییر در غلظت محلول نشاسته

⁵. Emulsion Index(EI)

⁶.Optical microscopic

تأثیر بیشتری بر اندازه نانوذرات ($p < 0.02$) داشته و نمونه‌های S_1R_5 و S_3R_5 به ترتیب کوچکترین و بزرگترین میانگین اندازه ذرات را نشان دادند. با افزایش غلظت محلول نشاسته از ۱ % w/v به ۳، زنجیره‌های مولکولی نشاسته بیشتری در واحد حجم حلال وجود دارد که برهمکنش و تجمع میان زنجیره‌های مولکولی نشاسته را افزایش داده، انتقال جرم و نفوذ اتانول را به محلول نشاسته محدود می‌کند. ازاین رو فرآیند رشد ذرات بر هسته گذاری غالب شده و در نتیجه اندازه ذرات رسوب داده شده، افزایش یابد.

کاهش نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب‌دهنده از ۵:۱ به ۱۰:۱ در غلظت‌های ۲ % w/v و ۳ محلول نشاسته، منجر به کاهش اندازه ذرات شده است. این موضوع را می‌توان به افزایش حجم اتانول در محیط نسبت داد که با کاهش قطبیت محیط و حلالیت زنجیره‌های نشاسته، فرآیند رسوب نشاسته را به صورت نانوذرات تسهیل می‌کند [۲۱]. لازم به ذکر است، در غلظت ۱ % w/v محلول نشاسته، میانگین اندازه نانوذرات نشاسته از ۴۹ به ۶۲ نانومتر و کاهش شاخص پراکندگی از ۰/۴۱ به ۰/۲۳ شد، که نشان می‌دهد تأثیر کاهش نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب‌دهنده بر اندازه نانوذرات، خیلی چشمگیر نبوده است.

جدول ۳- میانگین اندازه ذرات نشاسته، شاخص پراکندگی و بازده تولید نانوذرات نشاسته

Table3. Average particles size, PDI and yield of different starch nanoparticles produced

Number of test	Preparing condition	Average particle size (nm)	PDI	Yield (%)
1	S_1R_{10}	62 ± 2^a	0.23 ± 0.05^a	81 ± 6^a
2	S_1R_5	49 ± 14^a	0.41 ± 0.03^a	82 ± 3^a
3	S_2R_{10}	163 ± 10^{ab}	0.45 ± 0.05^b	62 ± 2^b
4	S_2R_5	188 ± 20^{ac}	0.5 ± 0.02^b	60 ± 3^b
5	S_3R_{10}	244 ± 40^c	0.92 ± 0.01^c	47 ± 5^d
6	S_3R_5	342 ± 13^d	0.94 ± 0.02^c	40 ± 1^d

در غلظت ۱ % w/v محلول نشاسته، گرادیان غلظت بین محلول نشاسته و اتانول در زمان رسوبدهی کم و در نتیجه انتقال جرم کنترل کننده است که دراین صورت سرعت هسته گذاری بر رشد نانوذرات، غالب می‌شود. با توجه به مشاهدات و با در نظر گرفتن عوامل و پدیده های فیزیکی یاد شده، می‌توان نتیجه گرفت حجم اتانول مورد استفاده تأثیر چشمگیری بر اندازه ذرات رسوب کننده ندارد، اما بر شاخص پراکندگی و همگن تر شدن اندازه‌ی نانوذرات تأثیر به سزایی دارد. در محلول های غلیظ تر (۲ و ۳ % w/v)، گرادیان غلظت بین محلول نشاسته و رسوب‌دهنده در زمان رسوبدهی زیاد است. دراین شرایط، سرعت رشد نانوذرات بر هسته گذاری غالب می‌شود و بنابراین حجم اتانول مصرفی و انتقال جرم هر دو نقش مهمی در تعیین اندازه‌ی ذرات رسوب دارند. نتایج نشان می‌دهند با کاهش نسبت مقدار محلول نشاسته به اتانول از ۵:۱ به ۱۰:۱، میانگین اندازه ذرات در غلظت ۲ % w/v از ۱۸۸ به ۱۶۳ و در ۳ % w/v از ۳۴۲ به ۲۴۴ نانومتر کاهش و شاخص پراکندگی در غلظت ۲ % w/v از ۰/۵ به ۰/۴۵ و در غلظت ۳ % w/v از ۰/۹۴ به ۰/۹۲ کاهش می‌یابد. شاخص پراکندگی کوچکتر از ۰/۵ یعنی توزیع اندازه نانوذرات نشاسته یکنواخت و

همگن است. در غلظت w/v % ۱ و ۲ افزایش مقدار اتانول نسبت به محلول نشاسته منجر به تولید نانوذرات نشاسته با توزیع اندازه یکنواخت می‌شود. اما در غلظت w/v % ۳ با توجه به افزایش چشمگیر سرعت رشد نانوذرات، نانوذراتی با اندازه‌های متفاوت تولید شده که در نهایت منجر به شاخص پراکندگی نامطلوب می‌گردد.

براساس تحلیل واریانس نتایج مربوط به بازده، غلظت نشاسته، نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول و اثر متقابل این دو پارامتر تأثیر معنی داری ($p < 0.05$) بر بازده تولید نانوذرات نشاسته دارند. با افزایش غلظت محلول نشاسته از w/v % ۱ به w/v % ۳، بازده تولید نانوذرات نشاسته از ۸۲ درصد به ۴۰ درصد کاهش یافت. با افزایش غلظت محلول نشاسته، مقدار نانوذرات تولید شده افزایش می‌یابد، اما به دلیل افزایش اتلاف ذرات در مرحله جداسازی، بازده نهایی کاهش می‌یابد. همچنین با کاهش نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول از ۵:۱ به ۱۰:۱، بازده افزایش می‌یابد. افزایش مقدار اتانول، باعث کاهش قطبیت محیط و حلالیت زنجیره‌های نشاسته در محلول نشاسته می‌شود و مقدار بیشتری نشاسته در مقیاس نانو رسوب می‌کند.

بر اساس نتایج حاصل از طراحی آزمایش و بررسی اثر پارامترهای انتخاب‌شده بر پاسخ‌های میانگین اندازه ذرات و بازده تولید، مشخص شد که هر یک از متغیرهای مورد مطالعه شامل غلظت محلول نشاسته و نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول تأثیر قابل توجهی بر میانگین اندازه ذرات و بازده تولید نانوذرات نشاسته دارند. از این رو، شرایط مطلوب تولید نانوذرات نشاسته با در نظر گرفتن حداقل اندازه ذرات و حداکثر بازده تعیین شد. مطابق نتایج ارائه‌شده در جدول ۳، دو آزمایش S_{1R10} و S_{1R5} (غلظت محلول نشاسته w/v % ۱ و نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول به ترتیب ۱۰:۱ و ۵:۱) کمترین اندازه ذرات و بیشترین بازده تولید را نشان دادند. با این حال، با توجه به هدف مطالعه مبنی بر در نظر گرفتن جنبه اقتصادی فرآیند تولید، شرایط S_{1R5} به عنوان شرایط مطلوب تولید انتخاب شد؛ زیرا در این حالت مصرف اتانول کمتر است.

جی‌آنگ و همکاران [۱۱]، با استفاده از ۲ حلال دی متیل سولفوکساید و آب برای حل کردن نشاسته طبیعی کینوا، نانوذرات نشاسته با حداقل اندازه $162/3$ نانومتر از طریق روش نانورسوبدهی سنتز کردند. این نانوذرات با استفاده از محلول نشاسته w/v % ۱ و نسبت محلول نشاسته به رسوب‌دهنده ۱۰:۱ تولید شدند. در تحقیق حاضر، از محلول نشاسته w/v % ۱ با استفاده از آب به عنوان تنها حلال و نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب‌دهنده ۵:۱، نانوذراتی با اندازه ۴۹ نانومتر تولید شد.

در تحقیق پیشین این گروه [۱۴]، نانوذرات نشاسته در محدوده اندازه ۵۰-۷۰ نانومتر با استفاده از ۲ حلال سدیم هیدروکسید و اوره از نشاسته گندم، به روش نانورسوبدهی و اولتراسونیک، تولید شده بود. با تمرکز بر تولید نانوذرات نشاسته به روش نانورسوبدهی بدون استفاده از حلال شیمیایی و خطرناک، طبق روش توضیح داده شده در تحقیق حاضر، گروه موفق به تولید نانوذرات نشاسته با حداقل اندازه ۴۹ نانومتر شد. با توجه به شاخص پراکندگی گزارش شده در جدول ۳ ذرات نانومتری در شرایط مطلوب با محدوده اندازه همگن و یکنواخت تشکیل شده است در حالیکه از هیچ ماده سمی یا خطرناکی استفاده نشده است. استفاده از آب عنوان تک حلال، همچنین نیاز به شستشو رسوب را به منظور حذف حلال خطرناک حذف نموده، زمان لازم برای تولید نانوذرات خالص را کاهش داده و در نتیجه

موجب کاهش مصرف انرژی مورد نیاز نسبت به روش قبل می‌شود. بنابراین استفاده از آب به عنوان تنها حلال نه تنها هزینه آماده‌سازی و خطر آلودگی نمونه را کاهش می‌دهد، بلکه موجب افزایش خلوص محصول نیز می‌شود. با توجه به روش‌های نانورسوب‌دهی که تاکنون شرح داده شده‌اند [۱۱-۱۳، ۱۵، ۲۴]، موارد ذکر شده از نتایج با ارزش این تحقیق است.

۳-۲ مشخصه یابی نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب (S1R5)

۳-۲-۱ بررسی مورفولوژی و شکل

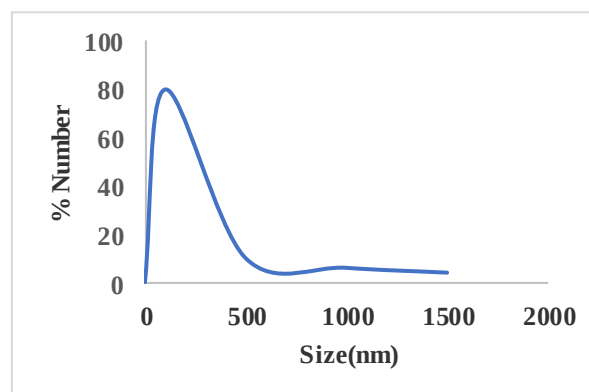
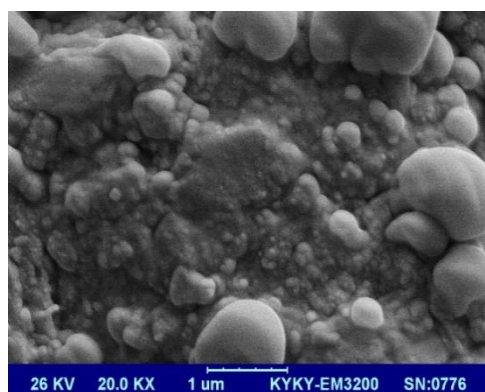
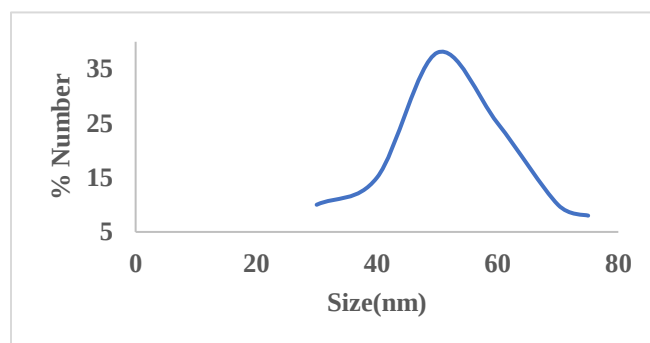
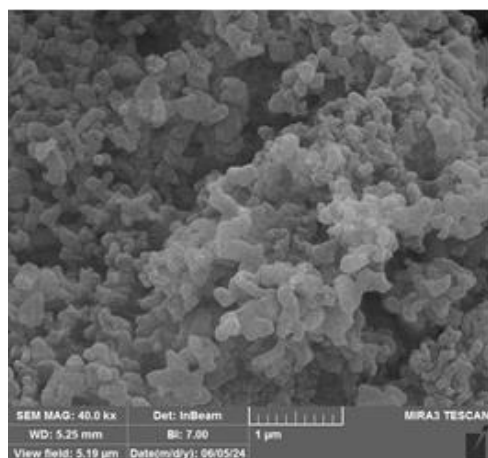
مورفولوژی و شکل نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب و نشاسته گندم در شکل ۱ نشان داده شده است. اندازه نانوذرات در تصویر بدست آمده از FE-SEM، با استفاده از نرم افزار ImageJ تعیین شد، که با نتایج حاصل از آنالیز DLS مطابقت داشت. محدوده اندازه نانوذرات ۷۰ - ۳۰ نانومتر بدست آمد. همچنین اندازه گرانول‌های نشاسته گندم توسط تصویر SEM نشاسته گندم با نرم افزار ImageJ تعیین شد که محدوده‌ی اندازه گرانول‌های نشاسته ۲۰۰ تا ۱۵۰۰ نانومتر بود.

با توجه به شکل ۱، نانوذرات تولید شده کروی شکل بوده و تجمع کمی دارند، به صورتی که نانوذرات کروی به صورت منفک قابل مشاهده هستند. در زمان رسوب‌دهی، نرخ اضافه کردن محلول نشاسته به اتانول و سرعت مخلوط شدن این دو مایع با یکدیگر، روی تجمع نانوذرات نشاسته بسیار تأثیرگذار هستند [۲۵-۲۸]. هر چه محلول نشاسته با سرعت کمتری به رسوب‌دهنده اضافه شود [۲۵، ۲۶] و سرعت مخلوط شدن محلول نشاسته و رسوب‌دهنده، بیشتر (۴۵۰-۶۰۰ rpm) [۲۷، ۲۸] باشد، تجمع نانوذرات نشاسته کمتر می‌شود. در تحقیق حاضر، محلول نشاسته با نرخ ۱۲ میلی لیتر در ساعت به اتانول اضافه شد و سرعت مخلوط شدن محلول نشاسته و اتانول ۸۰۰ rpm بود.

یکی دیگر از عوامل بهم چسبیدن و آگلومره شدن نانوذرات، فرآیند خشک کردن است [۱۱]. خشک‌کن انجمادی یکی از روش‌های رایج برای خشک کردن نانوذرات نشاسته است [۱۱، ۲۳، ۲۵، ۲۹، ۳۰]. طبق گزارش‌های پیشین [۳۰]، روش خشک‌کردن انجمادی با تأثیر بر پیوندهای بین‌مولکولی، منجر به نزدیکی نانوذرات به یکدیگر و پدیده تجمع نامطلوب می‌شود. در تحقیق حاضر، رسوب حاوی نانوذرات نشاسته در آون در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد که همانطور در شکل ۱ مشخص است تجمع و آگلومره شدن نامطلوب نانوذرات وجود نداشته و نانوذرات به صورت منفک قابل مشاهده هستند.

جی‌آنگ و همکاران [۱۱]، در تولید نانوذرات نشاسته از نشاسته کینوا به روش نانورسوب‌دهی، از محلول نشاسته با غلظت ۱ % w/v نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول ۱:۱۰ و حلال‌های آب و دی‌متیل سولفوکسید استفاده کردند. نتایج نشان داد که نانوذرات حاصل دارای میانگین اندازه ۱۶۲/۳ نانومتر بوده و به صورت آگلومره گزارش شدند. همچنین یان و همکاران [۲۹]، با استفاده از ترکیب روش نانورسوب‌دهی با اولتراسونیک و با به‌کارگیری دو حلال آب و دی‌متیل سولفوکساید، نانوذرات نشاسته را از نشاسته ذرت با آمیلوز بالا تولید کردند. نانوذرات حاصل دارای اندازه متوسط ۴۲۶/۸ نانومتر بوده و مورفولوژی آن‌ها به صورت ساختارهای نامنظم و لایه‌ای مشاهده شد و تمایل بالایی به تجمع نشان دادند. در مقابل، در روش ارائه‌شده در پژوهش حاضر، بدون استفاده از حلال شیمیایی (تنها با بهره‌گیری

از آب به عنوان حلال) و با نسبت حجمی ۵:۱ (که نشان دهنده مصرف کمتر اتانول به عنوان ضدحلال است)، نانوذرات نشاسته با میانگین اندازه ۴۹ نانومتر و به صورت منفک تولید شده است.



شکل ۱- تصویر FE-SEM نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب و تصویر SEM نشاسته گندم

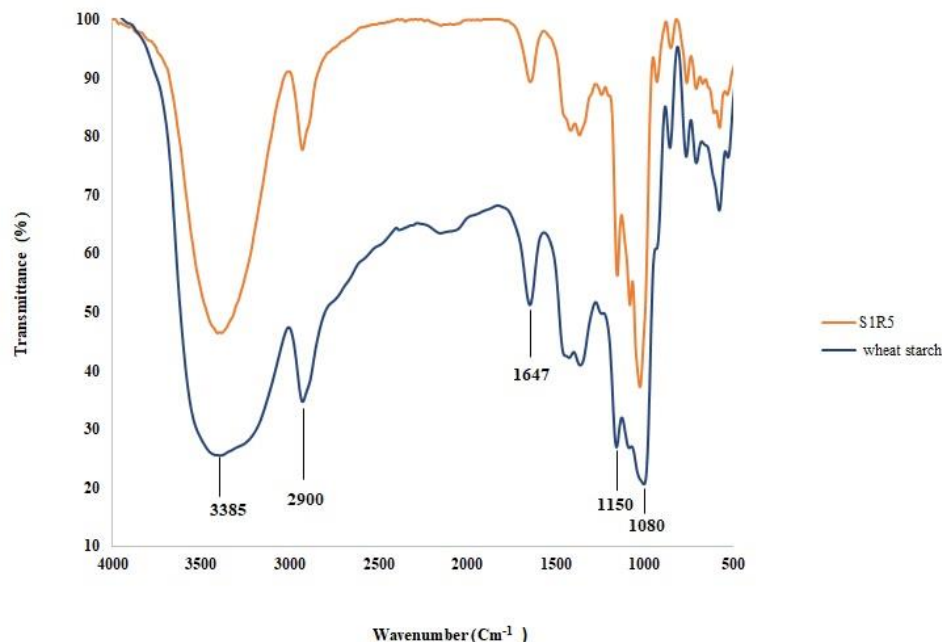
Figure 2. Images (FE-SEM) of starch nanoparticles produced at desirable conditions and Image (SEM) of Wheat starch.

۳-۲-۲ بررسی ساختار مولکولی

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری یکی از پرکاربردترین روش ها در شناسایی کیفی مولکول های مختلف و تعیین ساختار مولکولی نمونه است. طبق شکل ۲ نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب، ساختار مولکولی مشابه نشاسته گندم داشته و پیوندهایی که نشان دهنده ناخالصی باشند، دیده نمی شود. در نتیجه می توان با اطمینان بیان نمود که این نانوذرات نشاسته تولید شده خالص هستند.

پیک در ناحیه $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ و $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ نمایانگر پیوند O-H و C-H است. جذب قوی در 3385 cm^{-1} نمایانگر پیوند هیدروژنی مولکول آب را نشان می دهد. جذب در 1080 و 1150 مربوط به C-O و C-C است [۳۱]. در طول ژلاتینه شدن نشاسته پیوندهای

نشاسته تغییر کرده و پیوندهای جدید تشکیل می‌گردد و این موضوع منجر به کاهش یا حذف بلوریت نشاسته و تولید نانوذرات نشاسته آمورف می‌شود، میزان جذب در پیک‌های 1020 ، 1080 و 1150 cm^{-1} به شدت به تغییرات در طول ژلاتینه شدن نشاسته حساس است [۳۲].



شکل ۲- طیف FTIR نشاسته گندم و نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب

Figure 2. FT-IR spectra of wheat starch and starch nanoparticles produced at desirable conditions.

۳-۲-۳ بررسی زاویه تماس

به منظور ارزیابی میزان آبدوستی و آبگریزی سطح مواد از آنالیز زاویه تماس استفاده می‌شود. زاویه تماس کمتر از 90° نشان دهنده خاصیت آبدوستی بیشتر و زاویه تماس بیشتر از 90° نشان دهنده خاصیت آبگریزی بیشتر است [۳۳]. مطابق شکل ۳، زاویه تماس نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب 36.31° است.



شکل ۳- تصویر زاویه تماس قطره آب با نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب

Figure3. contact angle of starch nanoparticles produced at desirable conditions.

چانگ و همکاران [۳۴]، با استفاده از روش هیدرولیز اسیدی از نشاسته ذرت مومی، نانوذرات نشاسته با زاویه تماس $24/4^\circ$ تولید کردند. با این نانوذرات نشاسته امولسیون پیکرینگ تولید کردند، اما خواص مطلوب نشان نداد. برای

افزایش خاصیت آبریزی، نانوذرات نشاسته را با انیدرید اکتیل سوکسینیک^۷ اصلاح و زاویه تماس آن‌ها را به $40/3^\circ$ افزایش دادند و سپس برای تثبیت و پایداری امولسیون پیکرینگ استفاده کردند. نانوذرات نشاسته تولید شده در این تحقیق، بدون استفاده از مواد شیمیایی سمی و خطرناک، زاویه تماس $36/31^\circ$ دارند.

نانوذرات آبدوست که زاویه تماس آن‌ها کمتر از 90° است توانایی پایداری کردن امولسیون پیکرینگ روغن در آب (O/W) را دارند، اما نانوذرات آبریز توانایی پایداری کردن امولسیون پیکرینگ آب در روغن (W/O) را دارند [۳۳]. با توجه به زاویه تماس نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط بهینه ($31/36^\circ$)، این نانوذرات آبدوست بوده و انتظار می‌رود امولسیون پیکرینگ روغن در آب را پایداری کنند. از این رو قابلیت نانوذرات برای تولید امولسیون پیکرینگ مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج حاصله در بخش بعدی (۳-۳) شرح داده می‌شود.

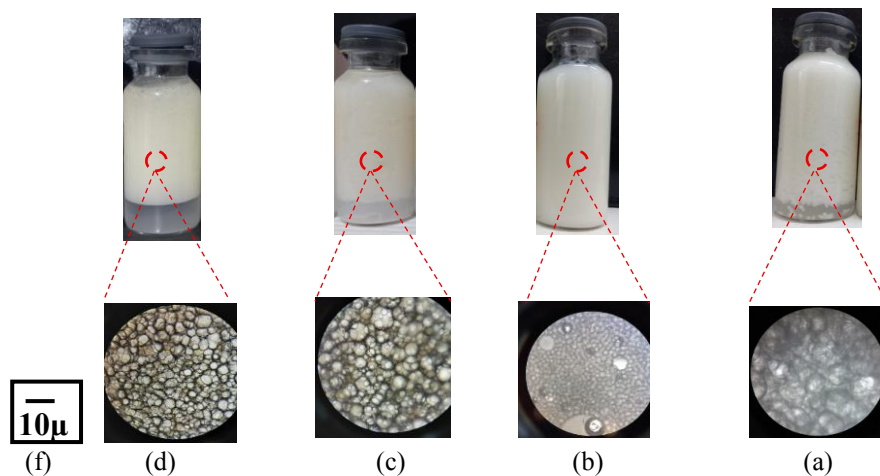
۳-۳ کاربرد نانوذرات نشاسته تولید شده در شرایط مطلوب در پایداری امولسیون پیکرینگ

دو امولسیون، یکی با نشاسته گندم و دیگری با نانوذرات نشاسته تولید شده، براساس شرایط یکسان که در بخش ۱-۲-۴ توضیح داده شده است، تهیه شدند. امولسیون تهیه شده با نشاسته گندم در همان ابتدا ناپایدار بوده و به صورت دوفازی در آمد (شکل ۴-قسمت a). امولسیون پیکرینگ تولید شده با نانوذرات نشاسته یک روز کاملاً پایدار و همگن بود (شکل ۴-قسمت b)، اما بعد از گذشت ۲۴ ساعت، بخشی از آب آن جدا شد (شکل ۵-قسمت c) که در این حالت ضریب امولسیون آن $0/85 \pm 0/02$ بدست آمد. با گذشت زمان، حجم آب جدا شده افزایش یافت (شکل ۴-قسمت d)، به طوریکه ضریب امولسیون بعد از گذشت یک هفته به $0/01 \pm 0/07$ کاهش یافت. جالب اینکه این مقدار ضریب امولسیون ثابت ماند و حتی بعد از نگهداری امولسیون در دمای محیط به مدت ۲ ماه نیز تغییری نکرد. بررسی و تحلیل تصاویر میکروسکوپی امولسیون پیکرینگ با استفاده از نرم‌افزار ImageJ نشان داد که حداکثر اندازه قطرات در امولسیون تازه برابر با 5 ± 1 میکرومتر بود. این مقدار پس از ۲۴ ساعت نگهداری به 6 ± 1 میکرومتر افزایش یافت و در ادامه، پس از ۷ روز به 10 ± 1 میکرومتر رسید که بیانگر افزایش تدریجی اندازه قطرات در طول زمان نگهداری است. این نتایج نشان می‌دهد که با گذشت زمان، فرآیند لخته سازی اتفاق افتاده و اندازه قطرات تشکیل دهنده امولسیون افزایش می‌یابد که دلیل کاهش ضریب امولسیون و به عبارتی کاهش یکنواختی امولسیون است. در سال ۲۰۲۰، وانگ و همکاران [۳۵]، از دو منبع نشاسته ذرت مومی و ذرت معمولی با روش هیدرولیز اسیدی نانوذرات نشاسته تولید و با استفاده از آمونیاک، آن را تیمار و سپس از آن برای پایداری امولسیون پیکرینگ استفاده کردند. آن‌ها مشاهده کردند که اندازه‌ی قطرات امولسیون پیکرینگ تثبیت شده توسط نانوذرات نشاسته ذرت مومی حدود $5/29$ میکرومتر، در حالی که قطرات تثبیت شده توسط نانوذرات نشاسته ذرت معمولی حدود $70/52$ میکرومتر است. این تفاوت قابل توجه بین اندازه‌ی قطرات امولسیون‌های تثبیت شده توسط نانوذرات نشاسته با دو منبع متفاوت را به تفاوت‌های ساختاری بین دو نوع نشاسته ذرت نسبت داده‌اند. در زمینه عملکرد امولسیون کنندگی نانوذرات نشاسته، آمیلوپکتین نقش مهمی در جذب

⁷ . octenyl succinic anhydride (OSA)

نانوذرات در فصل مشترک روغن-آب ایفا می کند و نانوذرات نشاسته از منبع نشاسته با محتوای آمیلوز کمتر، امولسیون پایدارتری تشکیل می دهند [۳۶].

ازفرالاریف^۸ و همکاران [۳۷]، با استفاده از روش هیدرولیز اسیدی از نشاسته ساگو، نانوذرات نشاسته‌ای با میانگین اندازه ۴۸/۹۴ نانومتر تولید کردند و از این نانوذرات به عنوان پایدارکننده در تهیه امولسیون پیکرینگ استفاده نمودند. نتایج آن‌ها نشان داد که امولسیون حاصل دارای اندازه قطرات حدود ۳۴ میکرومتر بود، اما پایداری مطلوبی در طول نگهداری نداشت؛ به طوری که جدایش فازی به تدریج از ۲ ساعت پس از تهیه آغاز شد و این روند تا ۴۸ ساعت ادامه یافت. در نتیجه، ضریب امولسیون نیز در طی زمان کاهش پیدا کرد. تحقیقی مشابه با تحقیق حاضر، از نشاسته کاساوا با روش ترکیبی نانورسوبدهی و اولتراسونیک، نانوذرات نشاسته با اندازه ۱۱۷/۵۸ نانومتر تولید کردند. به منظور تولید نانوذرات کوچکتر، ۹ دقیقه امواج اولتراسونیک اعمال کردند که اندازه ذرات به ۵۵/۷۵ نانومتر کاهش یافت. با استفاده از این نانوذرات نشاسته در غلظت ۳ درصد جرمی نانوذرات و کسر حجمی روغن به آب ۰/۲۵ با استفاده از هموژنایزر و سپس اعمال امواج اولتراسونیک، امولسیون پیکرینگی تولید کردند که تنها به مدت ۲۴ ساعت پایدار بود [۳۸]. نانوذرات نشاسته تولید شده در این تحقیق با روشی ساده، ایمن و سازگار با محیط زیست بدون استفاده از اولتراسونیک قابلیت استفاده در تهیه امولسیون پیکرینگی را دارند که به مدت ۲۴ ساعت کاملاً پایدار می ماند. لازم به ذکر است، این مدت زمان پایداری مطلوب نبوده و نیاز است با مطالعه دقیق و جامع عوامل مؤثر بر پایداری امولسیون پیکرینگ و شرایط بهینه تولید آن با حداکثر پایداری تعیین شود.



شکل ۴- تصاویر امولسیون پیکرینگ و تصویر میکروسکوپ نوری آن‌ها (a) نشاسته گندم (b) روز اول (c) بعد از ۲۴ ساعت (d) بعد از یک هفته، (f) مقیاس بزرگنمایی تصاویر (a-d).

Figure 4. Images of Pickering emulsions and their light microscopic images (a) Wheat starch (b) first day, (c) after 24 hours (d) after a week, (f) Scale bar for images (a-d).

^۸ . Azfaralariff

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق روشی جدید که ایمن و سازگار با ملاحظات محیط زیست است، برای تولید نانوذرات نشاسته گندم با خواص مطلوب معرفی شده است. همچنین استفاده از آب به به عنوان تنها حلال مورد استفاده در روش نانورسوبدهی، موجب کاهش مواد وانرژی مصرفی و نیز افزایش درجه خلوص نانوذرات نشاسته می‌شود که به تبع آن هزینه تولید کاهش می‌یابد. تأثیر دو پارامتر مهم غلظت محلول نشاسته و نسبت حجمی محلول نشاسته به رسوب دهنده به روش فاکتوریل ۲ عاملی بررسی و شرایط مطلوب تولید نانوذرات نشاسته با توجه به حداقل اندازه و حداکثر بازده تولید تعیین شد. در شرایطی که غلظت محلول نشاسته ۱٪ w/v و نسبت حجمی محلول نشاسته به اتانول ۵:۱ بود نانوذراتی با اندازه 49 ± 14 نانومتر، بازده تولید ۸۲ درصد و شاخص پراکندگی 0.41 تولید شدند. این نانوذرات؛ کروی شکل بوده، ساختار مولکولی شبیه نشاسته داشته و زاویه تماس آنها $36/31^\circ$ بود. با استفاده از این نانوذرات، امولسیون پیکرینگ تهیه شد که این امولسیون به مدت ۲۴ ساعت کاملاً پایدار بود. بعد از ۲۴ ساعت مقداری از آب آن جدا شد و ضریب امولسیون به 0.85 رسید. دوباره این ضریب به تدریج در طی ۷ روز، به 0.7 کاهش یافت، اما بعد از ۷ روز مقدار آب جدا شده و ضریب امولسیون ثابت مانده و تا ۲ ماه تغییری نکرد.

۵. مراجع

- [1] Remanan, M. K., & Zhu, F. (2021). "Encapsulation of rutin using quinoa and maize starch nanoparticles", *Food Chemistry*, 353, 128534.
- [2] Gujral, H., Sinhmar, A., Nehra, M., Nain, V., Thory, R., Pathera, A. K., & Chavan, P. (2021). "Synthesis, characterization, and utilization of potato starch nanoparticles as a filler in nanocomposite films", *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 155-162.
- [3] Morán, D., Gutiérrez, G., Blanco-López, M. C., Marefati, A., Rayner, M., & Matos, M. (2021). "Synthesis of starch nanoparticles and their applications for bioactive compound encapsulation", *Applied Sciences*, 11(10), 4547.
- [4] Paz-Arteaga, S. L., Polanía, A. M., Vargas-Marín, N. S., Cedeño-Fierro, V., Grisales-Mejia, J. F., Ramírez-Gúzman, N., & Torres-León, C. (2024). 19 In *Starch Nanomaterials and Food Applications* (pp. 165-182). Cham: Springer Nature Switzerland.
- [5] Hornig, S., Heinze, T., Becer, C. R., & Schubert, U. S. (2009). "Synthetic polymeric nanoparticles by nanoprecipitation", *Journal of materials chemistry*, 19(23), 3838-3840.
- [6] Gao, J., Luo, Z. G., & Luo, F. X. (2012). "Ionic liquids as solvents for dissolution of corn starch and homogeneous synthesis of fatty-acid starch esters without catalysts", *Carbohydrate Polymers*, 89(4), 1215-1221.
- [7] Perez-Rea, D., Bergenstahl, B., & Nilsson, L. (2015). "Development and evaluation of methods for starch dissolution using asymmetrical flow field-flow fractionation. Part I: Dissolution of amylopectin", *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(15), 4315-4326.
- [8] Wilpiszewska, K., & Szychaj, T. (2011). "Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification", *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 424-428.
- [9] Kim, H. S., Huber, K. C., & Higley, J. S. (2006). "Alkaline dissolution of starch facilitated by microwave heating for analysis by size-exclusion chromatography", *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(26), 9664-9669.

- [10] Qin, Y., Liu, C., Jiang, S., Xiong, L., & Sun, Q. (2016). "Characterization of starch nanoparticles prepared by nanoprecipitation: Influence of amylose content and starch type", *Industrial Crops and Products*, 87, 182-190.
- [11] Jiang, F., Du, C., Zhao, N., Jiang, W., Yu, X., & Du, S. K. (2022). "Preparation and characterization of quinoa starch nanoparticles as quercetin carriers", *Food Chemistry*, 369, 130895.
- [12] Dong, H., Zhang, Q., Gao, J., Chen, L., & Vasanthan, T. (2021). "Comparison of morphology and rheology of starch nanoparticles prepared from pulse and cereal starches by rapid antisolvent nanoprecipitation", *Food Hydrocolloids*, 119, 106828.
- [13] Gutiérrez, G., Morán, D., Marefati, A., Puhagen, J., Rayner, M., & Matos, M. (2020). "Synthesis of controlled size starch nanoparticles (SNPs)", *Carbohydrate Polymers*, 250, 116938.
- [14] Momenpoor, B., Danafar, F., & Bakhtiari, F. (2019). "Size controlled preparation of starch nanoparticles from wheat through precipitation at low temperature", *Journal of Nano Research*, 56, 131-141.
- [15] Chin, S. F., Pang, S. C., & Tay, S. H. (2011). "Size controlled synthesis of starch nanoparticles by a simple nanoprecipitation method", *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1817-1819.
- [16] Momenpoor, B., Danafar, F., Akhavan, H. R., & Mohebbi, A. (2026). "A Green and Sustainable Solvent-Free Method for Synthesizing Wheat Starch Nanoparticles via Nanoprecipitation", *Starch-Stärke*, 78(2), e70179.
- [17] Almasi, H., & Azizi, S. (2019). "Organic nano-reinforcements used in the production of nanocomposite packaging", *Iranian Chemical Engineering Journal*, 18(105), 32-51, In Persian.
- [18] Ghanbarlou, S., Nematollahzadeh, A., Babapour, A., & Amiri, M. (2018). "A review of separation processes by emulsion liquid membrane stabilized by nanoparticles", *Iranian Chemical Engineering Journal*, 16(95), 72-85, In Persian.
- [19] Ahmadi, O., Beigzadeh, R., (2026). "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Fig Leaf Extract and Heating with a Stirred Heater: Comparative Evaluation of Neural Network Modeling and Factorial Design Techniques", *Iranian Chemical Engineering Journal*, 25(144), 54-68, In Persian.
- [20] Bertolini, A. (Ed.). (2009). *Starches: characterization, properties, and applications*. CRC Press.
- [21] Ren, X., Zhou, C., Qayum, A., Tang, J., & Liang, Q. (2023). "Pickering emulsion: A multi-scale stabilization mechanism based on modified lotus root starch/xanthan gum nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 233, 123459.
- [22] Lou, W., Huang, Z., Xie, H., Muhammad, A. H., Zhang, C., Gharsallaoui, A., ... & Wang, J. (2025). "Dual modification of sweet potato starch: Effects of sequence based on ultrasound-assisted nanoprecipitation and OSA esterification for superior functional properties", *International Journal of Biological Macromolecules*, 143450.
- [23] Wu, X., Chang, Y., Fu, Y., Ren, L., Tong, J., & Zhou, J. (2016). "Effects of non-solvent and starch solution on formation of starch nanoparticles by nanoprecipitation", *Starch-Stärke*, 68(3-4), 258-263.
- [24] Pan, X., Liu, P., Wang, Y., Yi, Y. L., Zhang, H. Q., Qian, D. W., ... & Duan, J. A. (2022). "Synthesis of starch nanoparticles with controlled morphology and various adsorption rate for urea", *Food Chemistry*, 369, 130882.
- [25] Chen, Y. Y., Liu, K., Zha, X. Q., Li, Q. M., Pan, L. H., & Luo, J. P. (2021). "Encapsulation of luteolin using oxidized lotus root starch nanoparticles prepared by anti-solvent precipitation", *Carbohydrate Polymers*, 273, 118552.
- [26] Shin, H. Y., Kim, J. H., & Kim, J. Y. (2023). "Effect of fatty acid chain length on physicochemical properties of starch nanocomposites obtained via nanoprecipitation", *International Journal of Biological Macromolecules*, 230, 123415.

- [27] Jiang, F., Zhu, Y., Hu, W. X., Li, M., Liu, Y., Feng, J., ... & Du, S. K. (2023). "Characterization of quinoa starch nanoparticles as a stabilizer for oil in water Pickering emulsion", *Food Chemistry*, 427, 136697.
- [28] Feng, Y., Wu, C., Junejo, S. A., Zhang, B., Fu, X., Tan, C. P., & Huang, Q. (2022). "Effect of V-type crystallinity and starch particle structure on the oil loading capacity and anti-oxidation", *Carbohydrate Polymers*, 297, 120015.
- [29] Yan, X., Bai, J., Liu, R., Liu, Z., Li, S., & Zhang, T. (2023). "Influence factors of starch nanoparticles formation and their application in Pickering emulsion", *Food Bioscience*, 54, 102945.
- [30] Wang, J., Yu, Y. D., Zhang, Z. G., Wu, W. C., Sun, P. L., Cai, M., & Yang, K. (2022). "Formation of sweet potato starch nanoparticles by ultrasonic—assisted nanoprecipitation: Effect of cold plasma treatment", *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 986033.
- [31] Momenpoor, B., Danafar, F., Bakhtiari, F., & Namjoo, A. (2023). "Assessing Nanostarch-Nanoclay Composite Film as a Potentially Durable Environmental-Friendly Packaging Material", *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 3-20.
- [32] Bordón, M. G., López-Vidal, L., Martínez, M. L., Carrera-Sánchez, C., Henestrosa, V. P. R., Palma, S. D., & Ribotta, P. D. (2025). "Corn starch nanoparticles obtained via wet-stirred media milling: Structural characterization and interfacial activity at the O/W interface", *International Journal of Biological Macromolecules*, 144731.
- [33] Apostolidis, E., Stoforos, G. N., & Mandala, I. (2023). "Starch physical treatment, emulsion formation, stability, and their applications", *Carbohydrate Polymers*, 305, 120554.
- [34] Chang, S., Chen, X., Liu, S., & Wang, C. (2020). "Novel gel-like Pickering emulsions stabilized solely by hydrophobic starch nanocrystals", *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 703-708.
- [35] Wang, K., Hong, Y., Gu, Z., Cheng, L., Li, Z., & Li, C. (2020). "Stabilization of Pickering emulsions using starch nanocrystals treated with alkaline solution", *International journal of biological macromolecules*, 155, 273-285.
- [36] Li, S., Wang, Z., Pan, Y., Sun, C., Li, E., & Gilbert, R. G. (2025). "Effects of amylose and amylopectin molecular structures on the emulsification performance of starch nanoparticles", *International Journal of Biological Macromolecules*, 308, 142717.
- [37] Azfaralariff, A., Farahfaiqah, F., Joe, L. S., Fazry, S., Mohamed, M., Nazar, M. F., & Lazim, A. M. (2021). "Sago starch nanocrystal-stabilized Pickering emulsions: Stability and rheological behavior", *International journal of biological macromolecules*, 182, 197-206.
- [38] Guida, C., Aguiar, A. C., Magalhães, A. E. R., Soares, M. G., & Cunha, R. L. (2024). "Impact of ultrasound process on cassava starch nanoparticles and Pickering emulsions stability", *Food Research International*, 192, 114810.