

(مقاله پژوهشی)

تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم زیست تخریب پذیر کاراژینان با استفاده از نانورس

ساجده لسانی^۱، هانیه رستم زاد^{۲*}، اسحق زکی پور^۳، آزاده سلیمی^۴

۱-دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، صومعه سرا، گیلان، ایران.

۲-استادیار، گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، صومعه سرا، گیلان، ایران.

۳-دانشیار، گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان، صومعه سرا، گیلان، ایران.

۴-استادیار، گروه دامپزشکی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۱۳

چکیده

بسته بندی یکی از راه های موثر و حفاظت کننده مواد غذایی در برابر عوامل فیزیکی، شیمیایی و تغییرات بیولوژیکی است. با توجه به آلودگی محیط زیست، امروزه استفاده از فیلم های زیست تخریب پذیر رواج یافته است؛ اما بدلیل ساختار نسبتا ضعیف آنها در برابر شرایط محیطی، استفاده از بهبود دهنده ها امری ضروری به نظر می رسد. لذا در مطالعه حاضر، به تولید و بررسی خواص کاربردی فیلم خوراکی بر پایه کاراژینان و بهبود خواص آن پرداخته شد. به این منظور پس از تهیه فیلم کاراژینان، از ذرات نانورس جهت بهبود خواص کاربردی فیلم ها استفاده شد. به منظور تعیین خواص کاربردی فیلم ها، آزمون های نفوذپذیری در برابر بخار آب، حلالیت، میزان جذب آب، مقاومت کششی و درصد افزایش طول تا لحظه پاره شدن و انجام شد. همچنین بررسی ریز ساختار فیلم های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) و آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) صورت گرفت. نتایج حاکی از این بود که در اثر افزودن نانورس، نفوذپذیری به بخار آب به طور معنی داری کاهش یافت و میزان استحکام فیلم ها بهبود یافت ($p < 0.05$). به طور کلی می توان گفت افزودن نانورس تا غلظت ۳٪ موجب بهبود کیفیت فیلم های تولیدی شد؛ لذا استفاده از فیلم مذکور جهت بسته بندی مواد غذایی فاسد شدنی پیشنهاد می شود.

واژه های کلیدی: کاراژینان، فیلم خوراکی، نانورس، بسته بندی

۱-مقدمه

بسته‌بندی از راهکارهای موثر و مهم حفاظت مواد غذایی در برابر تغییرات نامطلوب شیمیایی و میکروبی است. لذا برای افزایش عمر انبارمانی فراورده‌ها از یک سو و گک رایش مصرف کنندگان به مصرف مواد غذایی با کیفیت و نگرانی جهانی‌اشی از آلودگی محیطی به دلیل مصرف مواد بسته‌بندی سنتزی از سوی دیگر، سبب گردیده که در دوده‌ها اخیر تمایل به بکارگیری فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی افزایش یابد (۲۵). از انواع بسته‌بندی می‌توان به بسته‌بندی‌های فعال، هوشمند، خودگرم شونده و غیره اشاره نمود. فیلم‌های خوراکی در ارتباط با مواد غذایی کاربرد دارند، زیست‌کافت هستند یعنی قابلیت تجزیه شدن به عناصر ساده سازنده را به وسیله موجودات ذره بینی و ریز زنده‌های خاک دارند. به عبارت دیگر، با چرخه‌های زیستی طبیعی وا پاشیده می‌شوند (۱۹). فیلم‌های خوراکی در اثر گسترده‌ی محلول‌های فیلم ساز روی یک سطح و خشک کردن آن پدید می‌آیند. امروزه، در بسته‌بندی مواد غذایی، فیلم‌های خوراکی به طور روزافزون جایگزین فیلم‌های پلیمری سنتزی میشوند (۱۳). نشاسته و مشتقات آن، سلولز و مشتقات آن، آلژینات، پکتین، کیتوزان، کاراگینان، کلاژن، ژلاتین، گلوتن گندم، زئین ذرت، پروتئین‌های میوفیبریلی گوشت، پروتئین‌های سویا، پروتئین‌های شیر، پروتئین بادام زمینی و پروتئین پنبه دانه از مهم‌ترین مواد مورد استفاده در تهیه فیلم‌های خوراکی هستند (۲۷). کاراژینان پلی‌ساکاریدی است که از خزّه ایرلندی^۱ به دست می‌آید. ای نپلی ساکارید دارای وزن مولکولی بالا بوده و واحدهای تکرار شونده آن را گالاکتوز^۳ و ۶ هیدروگالاکتوز سولفات^۲ و یا غیر سولفات^۱ تشکیل می‌دهد. سه نوع اصلی کاراژینان^۱ شامل کاپا، ایوتا و لامبدا می‌باشد. کاپا کاراژینان^۳ با وزن مولکولی بین ۴۱۱ تا ۵۱۱ کیلو دالتون استخراج میشود. نوع کاپا توانایی تشکیل ژل محکم را داشته به همین دلیل

در صنعت غذا به عنوان ژل‌دهنده و پایدارکننده بکار میرود (۳۷). پوشش محصولات غذایی با فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی، آن‌ها را از مزایای گوناگون از نقطه نظر جنبه‌های سلامتی، حسی و اقتصادی برخوردار می‌سازد. به سبب زیست‌کافت بودن، برخلاف فیلم‌های سنتزی باعث آلودگی محیط زیست نمی‌شوند (۱۸). به دلیل داشتن خاصیت ضد میکروبی یا اضافه کردن اسانس‌های گیاهی با خواص ضد میکروبی، مانع فساد و آلودگی میکروبی می‌شوند (۳۰). ظاهر غذا را به نحو مطلوب حفظ می‌کنند (۲۰). همچنین از جذب رطوبت مواد غذایی، قهوه‌ای شدن آنزیمی و غیر آنزیمی و تبعات منفی ناشی از آن‌ها جلوگیری می‌کنند (۱۰) و براستحکام و یکپارچگی بافت مواد غذایی می‌افزایند (۲۸). تکنولوژی نانو تحول بزرگی در بسیاری از صنایع همانند بسته‌بندی و عمل‌آوری ایجاد کرده و یک جایگزین جدید برای روش‌های قدیمی بهبود خصوصیات پلیمرها به حساب می‌آید (۲۵). از آنجاکه کارآیی فیلم‌های خوراکی به شاخص‌های کیفی آن‌ها مربوط می‌شود و این شاخص‌ها نیز به نوبه خود از جنس فیلم‌ها و روش تولید آن‌ها اثر می‌پذیرند، به کارگیری نانو ذرات در تولید مواد مختلف منجر به استحکام و مقاومت حرارتی مواد می‌شود. نانو ذرات رایج‌ترین عناصر علم و فناوری نانو می‌باشند و خواص قابل توجه آن‌ها باعث شده که کاربردهای متنوعی در صنایع شیمیایی، دارویی، الکترونیک و کشاورزی داشته باشند. نانو کامپوزیت‌ها یک جایگزین جدید برای حفظ کیفیت مواد غذایی به حساب می‌آید (۶). نانو کامپوزیت‌ها هنگامی که با پلیمرهای ساده مقایسه می‌شوند خصوصیات مکانیکی، حرارتی، نوری و فیزیکی شیمیایی به مراتب بهتری را نشان می‌دهند که از جمله می‌توان به افزایش استحکام، مقاومت حرارتی و کاهش نفوذپذیری به گازها با افزودن مقادیر کم نانو ذرات اشاره کرد (۳۳). مونت موریلونیت در میان انواع پرکننده‌های بر پایه رس به طور گسترده‌ای مطالعه شده است. مونت موریلونیت یک رس لایه لایه سیلیکات آلومینیوم آبدار شامل ورقه‌های هشت

- 1-Chondrus Crispus
- 2- Carrageenan
- 3-Eucheama Cottonii

کشور نانوکامپوزیت کاراژینان- رس تولید نشده است، در تحقیق حاضر اقدام به تهیه فیلم کاراژینان شد و جهت بهبود خواص آن و برای دستیابی به روش بهینه تولید فیلم، از ذرات نانورس (مونت موریلونیت) که از جدیدترین روش های بهبود خواص کاربردی فیلم می باشد، استفاده شد. همچنین به منظور بررسی خواص کاربردی فیلم های تولیدی، آزمون های نفوذپذیری در برابر بخار آب، حلالیت، میزان جذب آب، مقاومت کششی، درصد افزایش طول تا لحظه پاره شدن و آزمون های XRD^۲، SEM، FTIR^۳ انجام شدند.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد مصرفی مورد استفاده در تولید فیلم

کاراژینان نوع کاپا (سیگما، وزن مولکولی متوسط، آلمان)، گلیسرول (مرک، آلمان)، نانورس (Cly Montmorillonite Sigma Aldrich 281522 (K, 10), آب مقطر. دستکش لاتکس، فویل آلومینیومی.

۲-۲- تهیه فیلم کاراژینان

برای تهیه فیلم شاهد از روش شجاعی و همکاران (۲۰۱۴) با کمی اصلاحات استفاده شد. ابتدا پودر کاراژینان (شرکت سیگما با وزن مولکولی متوسط) به مقدار یک گرم در ۱۵۰ ml آب مقطر بر روی هیتر در دمای ۸۲ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه حل شد. سپس مقدار ۰/۹ گرم گلیسرول به عنوان نرم کننده به محلول اضافه شد (۴۱).

۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت

پس از آن درصدهای مختلف نانورس (۱٪، ۳٪ و ۵٪) بر حسب گرم کاراژینان محاسبه شد و سپس برای هیدراته شدن کامل، نانورس با ۵۰ ml آب مقطر مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی^۴ با دور ۵۰ rpm قرار گرفت و محلول هیدراته شده قبل از اضافه شدن به محلول فیلم ساز

وجهی با لبه مشترک هیدروکسید آلومینیوم بین دو لایه سیلیکات شش وجهی می باشد. عدم توازن بارهای منفی سطحی به وسیله کاتیون های قابل تبادل جبران می گردد. لایه های موازی به وسیله نیروهای الکترواستاتیک ضعیف به یکدیگر متصل می شوند (۱۷). در مطالعاتی که بر روی خواص فیلم تهیه شده از پروتئین ماهی به همراه نانورس و ترانس گلوتامیناز، نتایج نشان داد که نفوذپذیری بخار آب به طور قابل توجهی در حضور نانو ذرات کاهش یافته بود. زمانی که مقدار نانورس ۱٪ و ۳٪ بود نفوذ پذیری بخار آب کاهش داشت در حالیکه مقدار نانو بیشتر از ۵٪ نفوذ پذیری بخار آب را بهبود نمی بخشید (۳۵). در بررسی که در سال ۲۰۱۴ صورت گرفت خواص نانوکامپوزیت مبتنی بر کاراژینان غنی شده با مواد معدنی و نانورس و نانو ذرات نقره بررسی شد و خواص ضد باکتریایی قوی در برابر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی مشاهده شد (۳۴). همچنین افزودن این نانو ذرات سبب بهبود رنگ و نفوذپذیری به بخار آب فیلم ها شد. در مطالعه دیگری بر روی ارزیابی خصوصیات نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر کیتوزان-نانورس جهت کاربرد در بسته بندی مواد غذایی مشخص شد که با افزودن نانو ذرات به میزان ۳٪ مقاومت کششی فیلم حدود ۲۰٪ افزایش یافت و نفوذپذیری به بخار آب حدود ۴۵٪ کاهش نشان داد. این نتایج بیانگر ایجاد اتصالات عرضی مناسب در شبکه پلیمری بوده است (۲). در مطالعه بررسی خصوصیات فیزیکی فیلم نانوکامپوزیتی حاصل از پروتئین ماهی تقویت شده با نانو فیبر سلولز مشخص شد که خاصیت ممانعت فیلم ها در برابر بخار آب و دیگر خواص فیزیکی با افزودن نانوفیبرهای سلولز در سطح ۱٪ بهبود یافت اما در غلظت های بالاتر این خواص تضعیف شد. همچنین نتایج حاصل از SEM^۱ نیز نشان داد که نانو ذرات در غلظت پایین ۱٪ پراکنش همگن تری دارند و فیلم های به دست آمده سطح مقطع صاف تر و مناسب تر نسبت به سطوح بالاتر نانو ذرات دارند (۳). با توجه به اهمیت موضوع و از آنجا که تا کنون در

2-X-Ray Diffraction

3-Fourier Transfer Infrared Spectroscopy

4- Magnetic Stirrer

1-Scanning Electron Microscope

رابطه (۲)

۱۰۰× (فاصله اولیه بین دو فک/مقدار اتساع فیلم تا لحظه پارگی) = درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی

۲-۴-۳- نفوذ پذیری در برابر بخار آب^۳

اندازه گیری میزان نفوذ پذیری فیلم تولید شده در برابر بخار آب به روش E96 مصوب ASTM انجام شد (ASTM، ۱۹۹۵). از سلول های اندازه گیری استفاده گردید. درون آن ها آب ریخته شد و سطح سلول با فیلم پوشانده شد. سپس فیلم توسط گریس و پارافیلیم به سلول اندازه گیری فیکس شده و درون دسیکاتور حاوی سلیکاژل قرار داده شدند. آب در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد رطوبت ۱۰۰٪ ایجاد می کند. اختلاف رطوبت در دو سمت روکش در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد اختلاف فشار بخاری معادل $10^3 \times 2/337$ پاسکال ایجاد می کند. تغییرات وزن سلول ها در طول زمان (با فاصله هر یک ساعت در مدت ۸ ساعت) با استفاده از ترازوی دیجیتال اندازه گیری شد. سپس با رسم منحنی تغییرات وزن سلول نسبت به زمان، یک خط راست حاصل شد. نرخ انتقال بخار آب معادل با شیب خط حاصله تقسیم بر سطح سلول است و از رابطه ۳ به دست می آید.

رابطه (۳)

سطح سلول/شیب خط = نرخ انتقال بخار آب (g/ms)
جهت محاسبه میزان نفوذ پذیری به بخار آب از رابطه ۴ استفاده شد.

رابطه (۴)

$10^2 \times 2/337$ / (ضخامت فیلم × نرخ انتقال بخار آب) = نفوذ پذیری به بخار آب (g/ms Pa)

۲-۴-۴- سنجش میزان جذب آب فیلم های تولید شده

نمونه ها در اندازه 2×2 سانتی متر مربع آماده شده و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور قرار گرفتند. سپس نمونه ها با ترازوی دیجیتال با دقت $0/0001$ توزین گردید تا وزن اولیه آن ها محاسبه شود. سپس نمونه ها در ظرف درب دار حاوی ۳۰ میلی لیتر آب مقطر با pH=۷ و در دمای ۲۵ درجه ی سانتیگراد قرار داده شد. به منظور تعیین میزان جذب، نمونه فیلم به صورت

به مدت ۱۵ دقیقه در اولتراسوند (Ulterasonic Hemogenizer 400R، فاین، ایران) قرار داده شد و به محلول فیلم ساز اضافه شد (۴۱). محلول های مورد نظر در قالب هایی از جنس پلی پروپیلن با ابعاد 15×22 سانتی متر مربع ریخته شد و بعد از ۲۴ ساعت در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) خشک و آماده شدند. در نهایت به منظور تعیین تاثیر غلظت نانورس بر خواص کاری فیلم ها، آزمون های مختلف به شرح زیر انجام شدند.

۲-۴-۴- آزمون های خواص فیزیکی فیلم

۲-۴-۱- سنجش ضخامت فیلم ها

ضخامت فیلم های تولید شده با استفاده از میکرومتر دیجیتالی با دقت $0/001$ میلی متر اندازه گیری شد. اندازه گیری در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت نقاط مختلف هر فیلم در محاسبات ویژگی های مکانیکی و نفوذ پذیری به بخار آب مورد استفاده قرار گرفت (۴۵).

۲-۴-۲- اندازه گیری ویژگی های مکانیکی فیلم

آزمایشات مکانیکی فیلم ها با استفاده از دستگاه اندازه گیری خواص مکانیکی (تستومتریک) انجام گرفت. فیلم ها به شکل مستطیل به ابعاد 2×10 سانتی متر مربع بریده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ میلی متر و سرعت حرکت فک ها ۵۰ میلی متر بر دقیقه انتخاب گردید. حداقل سه تکرار برای هر فیلم در نظر گرفته شد. فاکتور هایی شامل مقاومت به کشش در نقطه پاره شدن فیلم^۱ و درصد افزایش طول تا نقطه پاره شدن^۲ با استفاده از روش شماره D882-91 مصوب ASTM از روی منحنی های نیرو و بر حسب تغییر شکل بدست آمدند (۸).

رابطه (۱)

سطح مقطع عرضی فیلم بر حسب متر مربع / بیشینه نیروی وارد شده به فیلم بر حسب نیوتن = مقاومت به کشش (Mpa)

1-Tensile Strength (TS)

2-Elongation at Break (EAB)

3-Water Vapor Permeability

۲-۴-۷- مطالعه ریزساختار فیلمها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۲ (FTIR) طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از دستگاه FTIR اسپکتروفومتر (ساخت کشور آلمان، ALPHA, Bruker) در گستره^۱ $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و در تفکیک پذیری 4 cm^{-1} تعیین گردید (۴۲).

۲-۴-۸- بررسی ریز ساختار فیلمهای تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ (SEM) بررسی ریزساختار آن دسته از فیلمهای تولیدی که از خواص کاربردی خوبی برخوردار بودند، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (Mira3-XMU ساخت کشور چک) انجام گرفت. جهت بررسی تاثیر افزودن نانوذرات بر ساختار فیلمهای تولیدی از سطح آنها تصاویر میکروسکوپی تهیه شد. ابتدا نمونهها توسط چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایهها در یک دستگاه پوشش دهنده/پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شدند و به مدت ۵ دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از فیلمهای تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی با کاربری ۲۰ کیلووات و بزرگنمایی ۵۰۰ در نواحی مختلف فیلم انجام شد (۳۶).

۲-۵- تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری با نرم افزار SPSS انجام گرفت و تمام آزمایشها با حداقل ۳ تکرار انجام گرفتند. به منظور بررسی خواص کاربردی تیمارها به تفکیک از تجزیه واریانس یک طرفه^۴ استفاده شد. همچنین جهت مقایسه میانگینها از آزمون LSD در سطح اطمینان ۵٪ استفاده گردید.

دوره‌ای و در فواصل زمانی ۵ دقیقه ای از ظرف خارج شده و تا رسیدن به وزن ثابت توزین شد و میزان جذب رطوبت از رابطه ۵ محاسبه گردید (۲۴).
رابطه (۵)

$100 \times (\text{وزن فیلم قبل از غوطه وری} - \text{وزن فیلم قبل از غوطه وری}) / (\text{وزن فیلم قبل از غوطه وری} - \text{وزن فیلم پس از غوطه وری}) = \text{درصد جذب رطوبت}$

۲-۴-۵- سنجش میزان حلالیت فیلمها

جهت اندازه گیری حلالیت فیلمها ابتدا وزن اولیه نمونهها (۴×۴ سانتی متر مربع) پس از خشک شدن در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سانتیگراد مشخص شد. سپس نمونهها در داخل ظروف حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر قرار گرفتند و به مدت ۲۴ ساعت درون انکوباتور شیکردار با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه و در دمای ۲۸ درجه‌ی سانتیگراد تکان داده شدند. پس از این مدت نمونهها توسط کاغذ صافی که از قبل خشک و توزین شده بود، فیلتر شدند و مجدداً در دمای ۱۰۵ درجه‌ی سانتیگراد خشک شدند. میزان حلالیت فیلمهای تولیدی از رابطه ۶ محاسبه گردید (۱۲).
رابطه (۶)

$100 \times (\text{وزن فیلم بعد از غوطه وری} - \text{وزن نمونه خشک اولیه}) / \text{وزن نمونه خشک اولیه} = \text{درصد حلالیت فیلم}$

۲-۴-۶- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

آزمون پراش پرتو ایکس یکی از مهمترین آزمونهای شناسایی نحوه پراکنش نانو ذرات رس در بستر پلیمر و تشکیل نانو کامپوزیت می باشد. در تحقیق حاضر این آزمون با استفاده از دستگاه X Pert MPD (ساخت کشور آلمان) با پرتویی با طول موج $1/54439$ آنگستروم با ماده آندی کبالت در زاویه $12-20$ درجه، در دمای محیط و با سرعت یک درجه در دقیقه مورد سنجش قرار گرفت. بسته به میزان ارتفاع قله ایجاد شده و محل شکل گیری قله می توان به فاصله صفحات نانورس و نحوه پراکنش نانوذرات در بستر پلیمری و شکل گیری یا عدم شکل گیری نانو کامپوزیت پی برد.

۳- نتایج و بحث

در تحقیق حاضر پس از تهیه تیمارهای مختلف (شاهد، نانورس ۱٪، نانورس ۳٪، نانورس ۵٪) به بررسی خواص کاربردی آنها پرداخته شد.

۳-۱- خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون های مکانیکی در جدول ۱ ارائه شده است. میزان استحکام کششی^۱ (TS) فیلم ها با افزودن غلظت

های متفاوت نانورس تحت تاثیر قرار گرفت. با افزایش درصد نانورس تا ۳ درصد میزان مقاومت کششی نمونه ها افزایش یافت ($p < 0.05$). بالاترین مقدار مقاومت کششی در بین نمونه ها را فیلم حاوی نانورس ۳٪ دارا بوده است. کمترین میزان مقاومت به کشش در تیمار حاوی ۵٪ نانورس مشاهده شد ($p < 0.05$). در مجموع افزودن نانورس تا غلظت ۳٪ به فیلم ها موجب تقویت کشسانی آن ها خواهد شد ($p < 0.05$).

جدول ۱- خواص مکانیکی فیلم های کامپوزیتی حاوی در صدهای مختلف نانورس

نوع فیلم	مقاومت به کشش TS (Mpa)	ازدیاد طول (%)	ضخامت (mm)
شاهد	$44.9^c \pm 0.13$	$0.39^a \pm 1/86$	$0.168^a \pm 0.008$
کاراژینان حاوی ۱٪ نانورس	$47.0^{bc} \pm 0.45$	$0.27^c \pm 0.52$	$0.04^c \pm 0.011$
کاراژینان حاوی ۳٪ نانورس	$51.83^a \pm 1/56$	$0.32^b \pm 1/21$	$0.054^b \pm 0.016$
کاراژینان حاوی ۵٪ نانورس	$37.29^d \pm 0.43$	$0.30^b \pm 0.60$	$0.122^a \pm 0.026$

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار می باشد ($p < 0.05$).

۲-۳- خواص فیزیکی فیلم‌های تولیدی (نفوذپذیری به بخار آب و حلالیت)

نتایج مربوط به میزان نفوذپذیری به بخار آب و حلالیت فیلم‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. در فیلم‌های تولید شده، فیلم شاهد دارای $0/009$ (10^{-10} g/ms Pa) نفوذپذیری به بخار آب بود. کمترین میزان نفوذپذیری در نمونه‌های حاوی ۱٪ و ۳٪ نانورس مشاهده شد ($p < 0/05$). به طور کلی می‌توان گفت با افزایش نانورس تا میزان ۳٪ نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافته است ($p < 0/05$). اما افزایش نانورس به میزان ۵٪ سبب افزایش میزان نفوذ پذیری به بخار آب شده است ($p < 0/05$). حلالیت فیلم شاهد در اثر اضافه کردن درصد‌های نانورس کاهش داشته است در واقع افزودن نانورس به فیلم‌ها به کاهش حلالیت آن‌ها کمک کرده است ($p < 0/05$).

مقاومت کششی پارامتری برای سنجش استحکام فیلم است و افزایش طول در نقطه شکست نیز معیاری برای کشسانی فیلم پیش از پارگی است (۲۳). همانطور که در نتایج آمده است مقاومت کششی فیلم‌های حاوی ۱ و ۳ درصد نانورس نسبت به تیمار شاهد افزایش یافته است که این می‌تواند به دلیل ایجاد باندهای محکم در فیلم از طریق اضافه کردن نانورس باشد. سایر محققان (۳۹) نیز به این نتیجه رسیدند که وجود ذرات نانو در فیلم (با غلظت مناسب) می‌تواند منجر به تشکیل یک شبکه محکم شود که تقویت استحکام فیلم را دربردارد. با توجه به نتایج آزمون‌ها مشخص شد که با افزایش غلظت نانورس تا ۵٪، پخش شدن ذرات در درون پلیمر به خوبی انجام نمی‌شود بنابراین تجمع و توزیع ناهمگن نانو ذرات می‌تواند حتی منجر به کاهش استحکام کششی شود. این مطلب با نتایج تحقیق روی پلیمرهای دیگر مانند نشاسته (۳۹ و ۳۲) همخوانی داشت.

جدول ۲- خواص فیزیکی فیلم‌ها حاوی درصد‌های مختلف نانورس

نوع فیلم	نفوذپذیری (10^{-10} g/ms Pa)	حلالیت (%)
شاهد	$0/35 \pm 0/009^a$	$33/0 \pm 1/15^a$
کاراژینان حاوی ۱٪ نانورس	$0/36 \pm 0/003^a$	$19/5 \pm 0/26^b$
کاراژینان حاوی ۳٪ نانورس	$0/55 \pm 0/003^a$	$4/0 \pm 1/12^c$
کاراژینان حاوی ۵٪ نانورس	$0/39 \pm 0/021^a$	$4/5 \pm 0/42^c$

حروف متفاوت در هر ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی دار می باشد ($p < 0/05$).

آب شد که این می‌تواند به دلیل ایجاد پیوندهای محکم بین ذرات نانورس و پلیمر فیلم باشد و همچنین پخش شدن یکنواخت ذرات نانورس در ماتریکس پلیمر، که به کاهش نرخ انتقال بخار آب کمک می‌کند (۴۰). این نتایج با بررسی‌های Cussler و همکاران در سال ۱۹۸۸ بر روی استفاده از نانو ذرات در پلیمر همخوانی داشته است. همچنین لایه‌های رس سدی در برابر آب ایجاد می‌کنند و باعث می‌شوند که آب از مسیر پر پیچ و خم عبور کند، بنابراین افزودن نانورس تا غلظت ۳٪ به پلیمر موجب افزایش خواص بازدارندگی به بخار آب می‌شود (۵، ۳۹، ۴۳) ایجاد باندهای

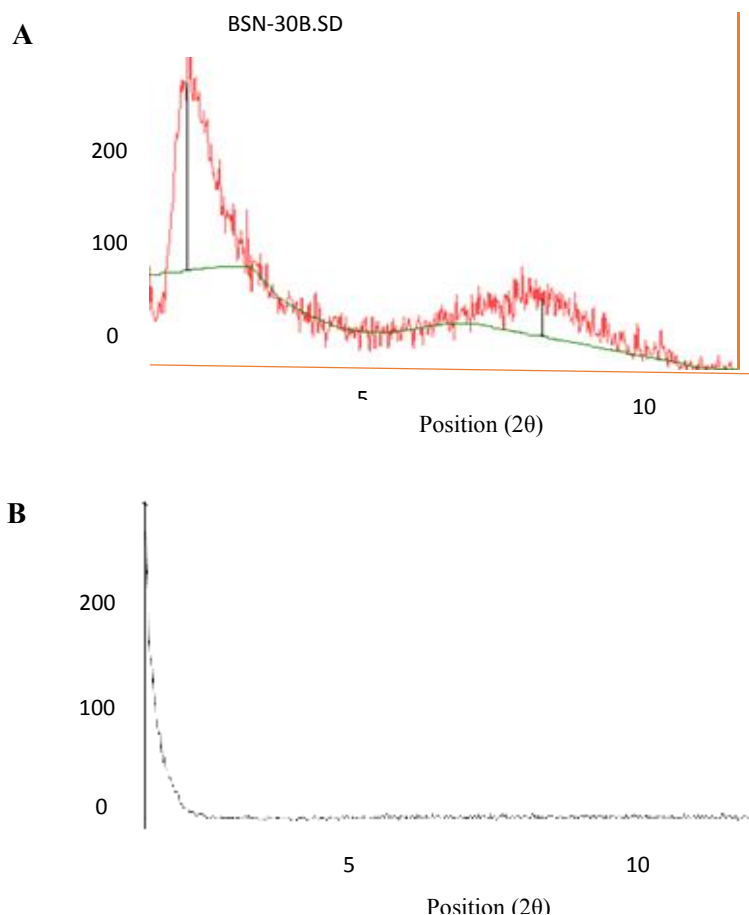
نفوذ پذیری به بخار آب یکی از شاخصه‌های مهم فیلم‌های مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی است و همچنین از مهم ترین ویژگی های فیلم زیست تخریب پذیر است که از طریق سنجش نرخ انتقال بخار آب نسبت به زمان سنجیده می شود. در تحقیق حاضر افزایش درصد نانورس سبب کاهش نفوذ پذیری به بخار آب شد ($P < 0/05$) و بهترین تیمارها از این لحاظ مربوط به فیلم ۳٪ نانورس بوده است که با نتایج برخی از محققین در خصوص استفاده نانو ذرات در پلیمرها همخوانی داشت (۴، ۲۴، ۱۴، ۳۳). طبق نتایج تحقیق حاضر، افزودن نانورس ابتدا تا غلظت ۳٪ سبب کاهش نفوذ پذیری به بخار

یکنواخت است و در غلظت ۱٪ و ۵٪ غیریکنواخت و همراه ترک و منفذ است (رستم زاد و همکاران، ۱۳۹۳).

۳-۴-آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

نتایج نشان داد که نانورس (مونت موریلونیت) استفاده شده در این تحقیق دارای یک پیک در $2\theta = 8.538^\circ$ می باشد که بر این اساس فاصله بین صفحات نانورس معادل 12.06 آنگستروم

است که به کمک قانون براگ ($d\lambda = \theta 2$) که در آن λ طول موج پرتو تابیده شده، d فاصله صفحات و زاویه بین پرتو تابیده شده و بازتاب می باشد، محاسبه گردید. همان طور که در تصویر مشاهده می شود در منحنی های پراش پرتو ایکس فیلم نانورس، پیک موجود در نانورس خالص حذف شده است که این موضوع گویای پراکنش کامل و مناسب نانورس در بستر پلیمری و نانو کامپوزیت یکنواخت می باشد.



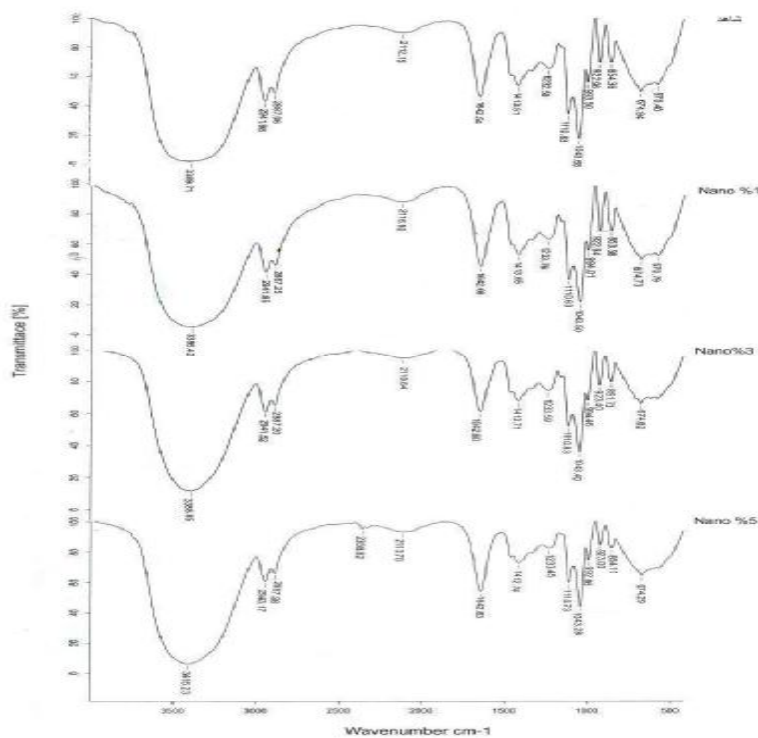
شکل ۲- نمودار پراش پرتو ایکس نانورس (مونت موریلونیت) (A)، نمودار پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانورس (B)

برای تعیین فاصله d گالری های ذرات رس، از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده می شود. این فاصله از روی محل پیک در طیف تعیین می گردد و به کمک معادله براگ $\lambda = 2d_{001} \sin \theta$ بیان می شود. λ طول موج پرتو تابیده شده، d فاصله بین صفحات در محل پراش و θ محل پیک در منحنی

تراش می باشد. طی فرآیند نفوذ، ورود پلیمر به فضای بین صفحات نانورس، آن ها را از یکدیگر دور می کند و d را افزایش می دهد و موجب انتقال پیک پراش به زوایای پایین تر می شود (۴۷). نانورس استفاده شده در این تحقیق دارای پیک در $2\theta = 8.538^\circ$ می باشد که بر این اساس فاصله بین صفحات

۳-۵- طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)^۱ نتایج طیف سنجی مادون قرمز فیلم کارائینان و نانورس در شکل ۳ آورده شده است. در تیمارهای حاوی نانورس پیک ۳۲۸۹ که مربوط به گروه عاملی OH است به فرکانس بالاتر منتقل شده است که نشان دهنده ی کاهش گروه های هیدروژنی آزاد و در نتیجه کاهش آبدوستی فیلم ها است. این نتایج با توجه به نتایج آزمون نفوذپذیری و حلالیت فیلم ها تایید می شود.

نانورس معادل ۱۲/۰۶ آنگستروم است. منحنی های پراش در مورد غلظت نانو ۳٪ نشان از حذف این پیک دارند و گویای این مطلب هستند که صفحات نانورس به خوبی در بستر پلیمری پخش شده اند و نانو کامپوزیت یکنواخت شکل گرفته است (شکل ۲). نتایج به دست آمده در این تحقیق در خصوص استفاده از نانورس با نتایج سایر محققین همخوانی داشت و آن ها نیز به این نتیجه رسیدند که استفاده از غلظت های بالای نانورس می تواند مانع از درست پخش شدن ذرات در پلیمر شود (۴، ۲۴، ۴۷).



شکل ۳- نمودار FTIR مونت موزیلونیت و کامپوزیت های حاوی درصدهای مختلف نانورس

۵- سپاسگزاری

این پژوهش در پژوهشکده حوزه آبی دریای خزر دانشگاه گیلان به عنوان طرح کاربردی شناخته شده و مورد حمایت مالی آن مرکز قرار گرفته است.

۶- منابع

۱. رستم زاد. ه. زمستان ۱۳۹۳. تهیه و ارزیابی فیلم کامپوزیت نانورس _ پروتئین ماهی فیتوفاگ حاوی اسانس آویشن به منظور بسته بندی ماهی. دکتری فرآوری محصولات شیلاتی. علوم و کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۲. عبدالهی، م.، رضایی، م.، فرزی، غ. بهار ۱۳۹۰. تهیه و ارزیابی خصوصیات نانوکامپوزیت زیست تخریب پذیر کیتوزان- نانورس جهت کاربرد در بسته بندی مواد غذایی. نشریه پژوهش های علوم و صنایع غذایی ایران. دوره ۷، شماره ۱، ۷۹-۷۱.

۳. کاظمی، م.، شعبانپور، ب.، پورعاشوری. پ. پاییز ۱۳۹۴. بررسی خصوصیات فیزیکی فیلم نانوکامپوزیتی حاصل از پروتئین ماهی تقویت شده، نانوفیبر سلولز. فصلنامه علوم و فنون شیلات. جلد ۴، شماره ۳، ۱۳۱-۱۱۷.

4. Abdollahi, M., Rezaei, M. and Farzi, G. 2012. A novel bio-nano composite film incorporating rosemary essential oil and nano-clay chitosan. *Journal of Food Engineering*, 11: 343-350.

5. Adame, D. and Beall, G. W. 2009. Direct measurement of constrain polymer region in polyamide/clay nano-composites and the implications for gas diffusion. *Applied clay Science*, 42: 545-552.

6. Arora, A. and Padua, G. 2010. Review. Nano-composites in food packaging. *Journal of Food Science*. 75 (1): 43-49.

7. Arvanitoyannis, I. and Biliaderis, C. G. 1998. Physical properties of polyolplasticized edible blends made of methylcellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, 38: 47-58.

8. ASTM. 1997, Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-97. In: Annual Book of American Standard.

نتایج طیف سنجی مادون قرمز نانو کامپوزیت ها در شکل ۳ نشان داده شده است. در روش مادون قرمز ارتعاش پیوندها بررسی می شود که در اثر تغییر طول پیوند و یا زاویه پیوند در مولکولها صورت می گیرد. استفاده از این روش برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه های عاملی آنها می باشد. در تحقیق حاضر پیک ۳۲۸۹ مربوط به گروه عاملی OH است که در تیمارهای حاوی نانو به فرکانس بالاتر منتقل شده است. علت این مورد می تواند کاهش گروه های هیدروژنی آزاد و در نتیجه کاهش آبدوستی فیلمها باشد (۱۱، ۲۹). با توجه به تصاویر SEM می توان به مقاومت کششی خوب فیلم های حاوی نانورس پی برد. سطح مقطع یکنواخت و صاف در تصاویر گویای پخش شدن مناسب ذرات نانو در فیلم تولیدی است. در مطالعه ای بر روی فیلم نانو کامپوزیتی حاصل از پروتئین ماهی تقویت شده مشخص شد که در تیمار حاوی ۳٪ نانورس سطح مقطع صاف و یکنواخت است و سطح تیمار حاوی ۵٪ نانورس غیریکنواخت و همراه ترک و منفذ است (۱).

۴- نتیجه گیری

با توجه به تقاضای مصرف کنندگان برای دسترسی به مواد غذایی با کیفیت بالا و نگرانی های ناشی از مصرف نگهدارنده های مصنوعی و نیز نگرانی های زیست محیطی ناشی از تجمع پلیمرهای مصنوعی، استفاده از پوشش های زیست تخریب پذیر با خواص آنتی اکسیدانی و ضدباکتریایی بالا می تواند جایگزین مناسبی باشد. لذا در تحقیق حاضر اقدام به تهیه فیلم های خوراکی از کاراژینان در ترکیب با ذرات نانورس شد. در این تحقیق اثر سه سطح نانوذرات رس بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلمها به منظور انتخاب بهترین فیلم جهت کاربرد در نگهداری مواد غذایی مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده، از نانو کامپوزیت زیست تخریب پذیر کاراژینان حاوی ۳٪ نانورس می تواند تقاضای مصرف کنندگان به مواد غذایی عاری از مواد شیمیایی مضر را تامین نماید.

- gums. *Lebensmittel - Wissenschaft und Technologie*, 31: 576-584.
19. Figueiro, S. D. Goes, J. C., Moreira, R. A. and Sombra, A. S. B. 2004. On the physicochemical and dielectric properties of glutaraldehyde cross-linked galactomannan collagen films. *Carbohydrate Polymers*, 56:313-320.
20. Foulk, J. A. and Bunn, J. M. 2000. Properties of compression-molded acetylated soy protein films. *Industrial Crops and Products*, 14: 11-22.
21. Holownia, K. I., Erickson, M. C., Chinnan, M. S. and Eitenmiller, R. R. 2000. Tocopherol losses in peanut oil during pressure frying of marinated chicken strips coated with edible films. *Food Research International*, 34: 77-80.
22. Kaya, S. and Kaya, A. 1999. Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *Journal of Food Engineering*, 43: 91-96.
23. Krochta, J. M. and De Mulder-Johnston, C. 1997. Edible and biodegradable polymer films. *Food Technology*, 51: 61-74.
24. Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangia Capra, P. and Buonocore, G. 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate polymers*, 82: 291-298.
25. Lee, K. Y. Shim, J. and Lee, H. G. 2003. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers*, 56:251-254.
26. Liu, C. C., Tellez – Garay, A. M. and Castell-Perez, M. E. 2004. Physical and mechanical properties of peanut protein films. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 37: 731-73.
27. Mortazavian, A. M., Azizi, H. and Sohrabvandi, S. 2009. A review: Application of edible films in food. *Iranian Journal of Food Science and Technology*. Accepted for publication.
28. Nussinovitch, A. 1997. Hydrocolloid Application: Gum technology in the food and other industries. Chapman & Hall, UK. London, pp. 333-428
29. Ojagh, S. M., Nunez-Flores, R., Lopez-Caballero, M. E., Montero, M. P. and Gomez-Guillen, M. C. 2011. Lessening of high-pressure-induced changes in Atlantic salmon muscle by the combine use of fish gelatin-lignin film. *Food Chemistry*. 125: 595-606.
- American Society for Testing and Material. Philadelphia, PA.
9. Bae, H., Duncan, O., Darby, O., Kimmel, M., Hyun, J., William, P. and Whiteside, S. 2009. Effect of transglutaminase-induced cross-linking on properties of fish gelatin-nanoclay composite film. *Food Chemistry*, 114: 180-189.
10. Barreto, P. L. M., Pires, A. T. N. and Soldi, V. 2002. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere. *Polymer Degradation and Stability*, 79: 147-152.
11. Bocker, U., Kohler, A., Aursand, I.G. and Ofstand, R. 2008. Effects of brine salting with regard to raw material variation of Atlantic salmon (*Salmo salar*) muscle investigated by fourier transform infrared micro-spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (13): 5129-5137.
12. Bourtoom, T., Chinnan, M., Jantawat, P. and Sanguandeeikul, R. 2006. Effect of select parameters on the properties of edible film from water-soluble fish proteins in surimi water. *LWT-Food Science and Technology*, 39: 405-418.
13. Brandenburg, A. H., Weller, C. L. and Testin, R. F. 1993. Edible films and coatings from soy protein. *Journal of Food Science*, 58: 1086-1089.
14. Casarigo, A., Souza, B., Cerqueira, M., Teixeira, J., Cruz, L. and Diaz, R. 2009. Chitosan/clay films properties and affected by biopolymer and clay micro/nano particles concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23 (7): 1895-1902.
15. Coupland, J. N., Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D. and O'Sullivan, M. 1999. Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films. *Journal of Food Engineering*, 43: 25-30.
16. Cussler, E., Hughes, S. E., Ward III, W. J. and Aris, R. 1988. Barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 38(2): 161-174.
17. Duncan, T. V. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety. Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloids and Interface Science*. 363:1-24.
18. Dewettinck, K., Deroo, L., Messen, W. and Huyghebaert, A. 1998. Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with

- effect onther moplastics starch based films. *Carbohydrate Polymers*, 89(1): 146– 151.
40. Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S., and Berglund, L. 2009.Reduced water vapour sorption in cellulose nano composites with starch matrix composites. *Science and Technology*, 69 (3): 500-506.
41. Shojaee-Aliabadi, S., Mohammadifar, M.A., Hosseini, H., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hossini, et al. 2014.Characterization of nano biocomposite kappa-carrageenan film with Zataria multiflora essential oil and nano-clay. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69: 282-289.
42. Siripatrawan, U. and Harte, B. R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of and active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24:770-775.
43. Sorrentino, A., Gorrasi, G. and vittoria. V. 2007. Potential perspectives of bio nano-composite for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, 18:84-95.
44. Stepan, A. M., Ansari, F., Berglund, L., and Gatenholm, P. 2014. Nano fibrillated cellulose reinforced acetylated arabino films. *Composites Science and Technology*, 98: 72-78.
45. Tongnuanchan, P., Benjakul, S. and prodpran, T. 2012. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. *Food Chemistry*, 134: 1571-1579.
46. Wanstedt, K. G., Seideman, S. C.,Donnelly, I. S. and Quenzer, N. M. 1981. Sensory attributes of precooked, calciumalginate – coated park patties. *Journal of Food Protection*, 44: 732-735.
47. Xu, Y., Kim, K.M., Hanna, M.A. and Nag, D. 2005.Chitosan- starch composite film: preparation and characterization. *Industrial cropsand products*, 21(2): 185-192.
30. Ouattara, B., Canh, L. T., Vachon, C.,Mateescu, M. A. and Lacroix, M. 2002.Useof γ -radiationthe chemical stability of milkprotein films. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 821-825.
31. Ozdemir, M. and Floros, J. D. 2000.Analysis and modeling of potassium sorbatediffusion through edible whey protein films. *Journal of Food Engineering*, 47: 149-135.
32. Pereda, M., Amica, G., Rácz, I., and Marcovich, N. E. 2011. Structure and properties ofnanocomposite films based on sodium caseinate andnanocellulose fibers. *Journal of Food Engineering*, 103(1): 76-83.
33. Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M. and Ng, P. K. W. 2006. Preparation and characterization of chitosan-Based nanocomposite films with Antimicrobail Activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 5814-5822
34. Rhim, J. W., Wang, L. F., Lee, Y. and Hong, S. I. 2014.Perparation and characterization of bio nanocomposite films of agar and silver nanoparticles: laser ablation method. *National Library of Medicine*.103: 456-465.
35. Rostamzad, H., Paighambari.S. Y. and Shaban pour, B. 2016.Improvement of fish protein film with nanoclay and transglutaminase for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*.7: 1-7.
36. Romos, M., Jimenez, A., Peltzer, M. and Garrigos, M. C. 2012. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for avtive packaging. *Journal of Food Engineering*, 109: 513-519
37. Rice, J. 1994.What's new in edible films? *Food Processing*, 55: 61-62.
38. Saloko. S, Purnama. D, Setiaji. B, Pranoto. Y. 2014.Anti-oxidative and antimicrobial activities of liquid smoke nano-capsules using chitosan and maltodextrin and its application on tuna fish preservation. *Food Bioscience* .71-79.
39. Savadekar, N. R., and Mhaske, S. T. 2012.Synthesis of nano-cellulose fibers and

(Original Research Paper)
**Strengthening the Physical and Mechanical Properties of
Biodegradable Film of Carrageenans Using Nanoclay**

Sajedeh Lesani¹, Haniyeh Rostam zad^{2*}, Eshagh zakipour³, Azadeh Salimi⁴

- 1- MSC Student of Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh Sara, Guilan, Iran.
- 2- Assistant Professor, Department of Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh Sara, Guilan, Iran.
- 3- Associate Professor, Department of Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh Sara, Guilan, Iran.
- 4- Faculty of Veterinary Medicine, Semnan University, Semnan, Iran.

Received:30/04/2018

Accepted:04/12/2018

Abstract

Packaging is one of the most effective ways to protect food against physical, chemical and biological changes. Nowadays, regarding the environmental pollution, the use of biodegradable films have become very common, but due to the poor structure and their weakness against environmental situations, some optimizations seems necessary. In this study, production and investigation on practical properties of active edible film based on carrageenan and Nano clay 1, 3 and 5% wt (as improver of films) was examined. Results showed that best structural properties were observed in carrageenan films which contained 3% wt Nano clay. This substance can improve bio-films physical and mechanical properties and has significant positive effect of preservation ability of them as packing materials for foods. Thus using the mentioned film for packaging foodstuffs is suggested.

Keywords: Carrageenan, Nano-clay, Edible Film, Packaging.

*Corresponding Author: hroostamzad@guilan.ac.ir