



## بررسی اثر نانو ذرات بر خواص مکانیکی و نفوذپذیری فیلم‌های ترکیبی ژلاتین ماهی سردآبی و کاپاکاراگینان

رامین هاشمی طباطبایی<sup>۱\*</sup>، حبیب‌اله میرزایی<sup>۲</sup>، عبدالرضا محمدی نافچی<sup>۳</sup>  
و سیدمهدی جعفری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران  
<sup>۲</sup> دانشیار دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران  
<sup>۳</sup> استادیار علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد دامغان، دامغان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۲۹

### چکیده

**سابقه و هدف:** استفاده از فیلم‌های خوراکی زیست تخریب‌پذیر برای پوشش دادن، نگهداری بهتر و افزایش جذابیت ظاهری محصولات غذایی، در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش بررسی اثرات نانو رس و کاپاکاراگینان روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن فیلم‌های ژلاتین ماهی سردآبی بود.

**مواد و روش‌ها:** در این پژوهش فیلم‌هایی از ژلاتین ماهی سردآبی و کاپاکاراگینان (۰/۵ درصد) و نانو رس با غلظت‌های صفر، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ درصد با استفاده از روش کاستینگ تهیه شد.

**یافته‌ها:** آزمون مکانیکی فیلم‌های بایونانوکامپوزیت، افزایش استحکام کششی و کاهش درصد کشیدگی را به دلیل افزایش غلظت نانوذرات نشان داد. نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن، با افزایش میزان نانو ذرات کاهش معنی‌داری ( $P < 0/05$ ) یافت.

**نتیجه‌گیری کلی:** به‌طور کلی با توجه به بررسی‌های انجام شده نانو رس توانایی بهبود خواص اساسی فیلم‌های ژلاتین ماهی سردآبی را دارا می‌باشد که می‌توان از آن به‌عنوان پوشش خوراکی برای بسته‌بندی مواد غذایی و محصولات کشاورزی استفاده نمود.

**واژه‌های کلیدی:** فیلم زیست تخریب‌پذیر، ژلاتین ماهی سردآبی، کاپاکاراگینان، نانو رس.

\* نویسنده مسئول: [ramin.htabatabaei@gmail.com](mailto:ramin.htabatabaei@gmail.com)

## مقدمه

نانوکامپوزیت‌ها پلی‌مرهایی هستند که در آن‌ها از ترکیبات آلی یا غیرآلی مختلفی با اشکال مختلف صفحه‌ای و کروی، در ابعاد نانو به‌عنوان پرکننده استفاده می‌شود. فیلم‌های حاصل از ترکیب نانو مواد و زیست پلی‌مرها و یا به اصطلاح نانوکامپوزیت‌های زیست پلی‌مر، خواص کاربردی مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهند که مهم‌ترین آن‌ها افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب است. افزایش بازدارندگی در برابر نفوذ گازها، افزایش کارایی فیلم به‌عنوان بسته‌بندی فعال، افزایش مقاومت حرارتی ماده بسته‌بندی، ایجاد شفافیت و بهبود خواص ظاهری فیلم از دیگر مزایای نانو کامپوزیت‌های زیست پلی‌مری است (۸).

کاربرد ژلاتین در زمینه توانایی تولید فیلم و همچنین قابلیت استفاده از آن به‌عنوان یک پوشش خارجی برای محافظت غذا از خشک شدن، نور و اکسیژن، به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است (۲). ویژگی‌های مکانیکی و محافظتی فیلم‌های ژلاتین ماهی می‌تواند با تولید فیلم‌های ترکیبی با استفاده از پلی‌مرهای زیستی متفاوت، مانند پروتئین‌ها، لیپیدها، و پلی‌ساکاریدها بهبود یابد. صرف‌نظر از جنبه‌های تکنیکی، می‌تواند دلایل اقتصادی در تولید فیلم‌های ترکیبی از ترکیب ژلاتین با دیگر پلی‌مرهای زیستی نیز وجود داشته باشد. پوست و استخوان، که عمدتاً شامل کلاژن هستند، در حدود ۳۰ درصد ضایعات ماهی را در صنعت غذاهای دریایی تشکیل می‌دهند. افزایش علاقه به استفاده مناسب از محصولات جانبی صنعت ماهی یکی از دلایلی است که موجب رشد صنعت تولید ژلاتین ماهی در سال‌های اخیر شده است.

خواص ممانعتی فیلم‌های خوراکی به گازها و بخارات در صنعت غذا، در شرایطی که جلوگیری از پدیده‌های نامطلوبی نظیر از دست رفتن رایحه، جذب بوهای نامطلوب از محیط، از دست رفتن رطوبت غذا و جذب رطوبت از اتمسفر توسط غذاهای خشک مطرح باشد، از اهمیت فراوان برخوردار است. به‌طور کلی فیلم‌های خوراکی به‌دلیل آبدوست بودن، از خواص ممانعتی مطلوبی به اکسیژن و دی‌اکسید کربن به‌ویژه در رطوبت نسبی پائین برخوردارند. عوامل محیطی دما و رطوبت نسبی در میزان تراوانی این فیلم‌ها مؤثرند. زیاد بودن رطوبت در مواد غذایی باعث واکنش‌های شیمیایی و آنزیمی مخرب و زایل شدن بافت آن‌ها می‌شود. به‌طور کلی، خواص ممانعتی فیلم‌های زیست پلی‌مری، نسبت به رطوبت، به‌دلیل خاصیت آبدوستی آن‌ها، برخلاف خواص ممانعتی به اکسیژن و سایر گازها، ضعیف است (۹).

هرناندز و همکاران (۲۰۰۸) دریافتند که انتقال بخار آب به‌طور عمده از طریق بخش آب‌دوست فیلم رخ داده و به نسبت بخش آب‌دوست و آب‌گریز ترکیبات فیلم وابسته است. همچنین اعلام کردند که روش تهیه فیلم و شرایط اندازه‌گیری، از عوامل مؤثر در اندازه‌گیری تراوایی بخار آب، هستند. تراوایی بخار آب با افزودن مقادیر زیاد گلیسرول، بیش‌تر و یا با افزایش دما کم‌تر می‌شود (۹).

هوانگ و همکاران (۲۰۰۴) بیان کردند که در کامپوزیت‌ها، بر اثر عملیات مکانیکی و حرارتی روی نشاسته، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های نشاسته از بین رفته و پیوندهای جدید بین نشاسته و نانو ذرات تشکیل می‌شود. در نتیجه ویژگی‌های مکانیکی بهبود می‌یابد که با افزایش محتوای نانوذرات، پیوندهای هیدروژنی بین نشاسته و نانوذرات قوی‌تر شده و این امر باعث افزایش تنش کششی<sup>۱</sup> کامپوزیت‌های حاصل می‌شود (۱۰).

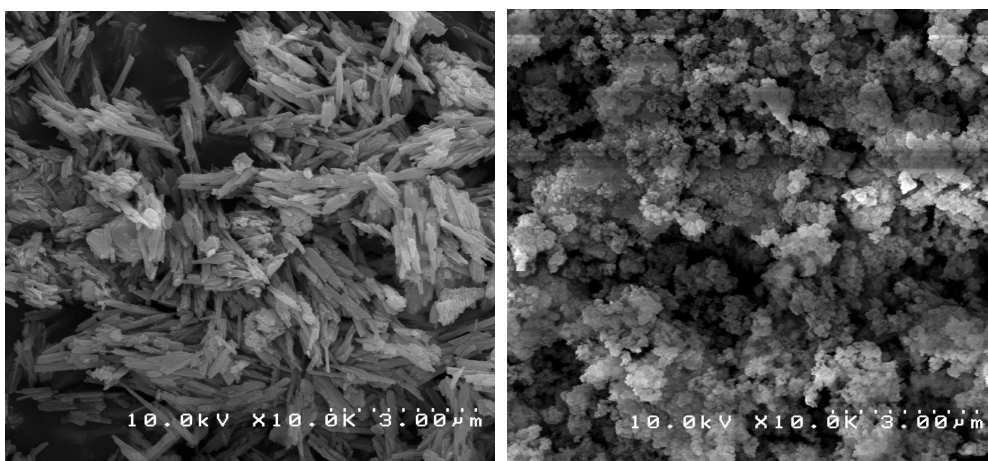
ژلاتین ماهی سردآبی به‌دلیل عدم وجود پرولین و هیدروکسی پرولین در ساختار آن قادر به تشکیل ژل و در نهایت تولید سریع فیلم نمی‌باشد. از طرفی فیلم‌های تولیدی از این ژلاتین به شدت آب‌دوست بوده و برای نگهداری مواد غذایی حساس به رطوبت مناسب نمی‌باشند. هدف از این پژوهش ضمن استفاده از خاصیت ژل دهنده‌گی کاراگینان، بهبود خواص فیزیکوشیمیایی، مکانیکی، نمودار جذب تعادلی، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و اکسیژن فیلم ژلاتین ماهی سردآبی با افزودن نانوذرات است.

### مواد و روش‌ها

**مواد:** برای انجام این پژوهش، ژلاتین ماهی سردآبی، نانو خاک رس و نانو دی‌اکسید سیلیکون از سیگما آلدریج<sup>۲</sup> کانادا و کاپاکاراگینان از فلوکا<sup>۳</sup> آمریکا خریداری گردید. گلیسرول و سوربیتول مایع، از لیانگ تراکو<sup>۴</sup> در ناحیه پنینگ مالزی<sup>۵</sup>، خریداری شدند. سایر مواد مورد استفاده از درجه آزمایشگاهی صنعتی تهیه شدند.

1. Tensil Stress
2. Sigma Aldrich
3. Fluka
4. Liang Traco
5. Penang, Malaysia

ساختار نانو رس و نانو دی‌اکسید سیلیکون که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱. تصویر ESEM نانو دی‌اکسید سیلیکون.  
Figure 1. ESEM image of silicon nanoclays

شکل ۲. تصویر ESEM نانو رس.  
Figure 2. ESEM image of nanoclays

روش تهیه فیلم‌های نانو زیست کامپوزیتی: برای تهیه محلول‌های نانورس، با غلظت‌های ۰/۷۵، ۰/۵ و ۱ درصد (وزنی/وزنی از ژلاتین)، ابتدا مقدار مناسبی از نانو رس در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد. جهت اطمینان از همگن شدن محلول‌های نانو رس به مدت ۲۰ دقیقه، محلول‌ها در حمام اولتراسونیک (دستگاه سونیکاتور Misonix ۴۰۰۰ ساخت کشور آمریکا، توان اسمی ۶۰۰ وات و بسامد ۲۰ کیلوهرتز با پروب High gain horns و ضخامت ۱۹ میلی‌متر) یکنواخت شدند. سپس، ۰/۵ گرم کاپاکاراگینان به هر یک از محلول‌های نانو افزوده و روی هات‌پلیت (لبرون، LS100، آلمان) با تکان‌های مداوم حرارت داده شد. بعد از رسیدن دمای محلول به ۹۰ سانتی‌گراد، حرارت را قطع کرده و فقط روی صفحه چرخان محلول سرد شد تا دمای آن به ۴۰ سانتی‌گراد کاهش یابد، سپس مقدار ۹/۶ گرم ژلاتین ماهی سرد آبی طبق روش کاستینگ افزوده و در ادامه نسبت ۳ به ۱ از سوربیتول-گلیسرول ۵۰ درصد (وزنی/وزنی از ژلاتین) به میزان ۲ گرم با هم ترکیب شده و به عنوان نرم‌کننده، اضافه شد (۹). انتخاب این نرم‌کننده‌ها مبتنی بر پایداری بالاترین حرارت حاصل از آزمایش پیشین بود (۱). سپس به مدت یک ساعت در دمای ۶۰ سانتی‌گراد روی هات‌پلیت نگهداری شد. بعد از گذشت این زمان هات‌پلیت خاموش شد و فقط روی صفحه چرخان محلول تا دمای ۴۰

سانتی گراد سرد گردید. ۱۰۰ میلی لیتر از محلول سازنده فیلم، روی صفحاتی از جنس پلی متیل- متاکریلات (با نام تجاری پیلکسی گلس<sup>۱</sup>) با ابعاد ۱۶×۱۶ سانتی متر و ضخامت ۲ میلی لیتر ریخته شد و طی ۲۴ ساعت درون اتاقک رشد (دمای ۲۵ سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد) خشک گردید و سپس از سطح صفحات جدا شده و در ۲±۲۳ سانتی گراد و با رطوبت نسبی ۵±۵۰ درصد، تا زمان آزمایش، داخل دسیکاتور نگهداری شد. تمام فیلم‌ها در سه تکرار آماده شدند.

مراحل فوق برای تهیه محلول‌های نانو دی‌اکسید سیلیکون با غلظت‌های ۱، ۳ و ۵ درصد (وزنی/وزنی از ژلاتین) نیز انجام شد (شکل ۱ و ۲). برای تهیه محلول شاهد ژلاتین و هم‌چنین ژلاتین/کاپاکاراگینان هم مطابق با روش فوق عمل گردید.

**ضخامت فیلم:** ضخامت فیلم باریزسنج مدل اینسایز<sup>۲</sup> (W-3275-A, USA) با قدرت تفکیک ۰/۰۱ میلی متر، به طور تصادفی در ۵ موقعیت تعیین و میانگین آن‌ها برای محاسبات استفاده شد. **اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی:** به منظور بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های نانو کامپوزیتی، ویژگی‌های مکانیکی زیر محاسبه شدند:

**تنش کششی:** یک آزمون برای ارزیابی تغییر شکل (کششی) در سرعت ثابت در یک نمونه با ابعاد استاندارد، برای اندازه‌گیری نیروی لازم برای پارگی مواد مورد استفاده قرار گرفت. منحنی نیرو در مقابل جابجایی این پارامترها را تعیین می‌کند. تنش کششی (استحکام کششی) که در واحد مگاپاسکال بیان می‌شود، نیروی لازم برای پارگی (گسیختگی) قسمتی از نمونه را اندازه‌گیری می‌کند. بیشترین نیرویی که سبب گسیختگی جسم می‌شود تقسیم بر سطح مقطع نمونه، نشان دهنده قدرت کششی فیلم (مقاومت فیلم) است.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{معادله (۱)}$$

در این معادله F نیرو بر حسب نیوتن و A مساحت فیلم مورد آزمون (ضخامت × عرض در میلی متر مربع) می‌باشد.

1. Plexiglass  
2. Insize

**کرنش:** کشیدگی در نقطه شکست<sup>۱</sup> (کرنش هم نامیده می‌شود) که واحد آن درصد است. که این نسبت جابجایی به طول اولیه نمونه است. بیش‌ترین تغییر طول به طول اولیه، انعطاف‌پذیری فیلم را بررسی می‌کند (چند درصد طول می‌تواند کش بیاید ولی پاره نشود).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{L_0} \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

در معادله فوق  $\Delta l$  جابجایی (میلی‌متر) و  $L_0$  طول اولیه (میلی‌متر) کشیدگی در نقطه شکست به‌صورت درصد نسبی است که مقیاسی از انعطاف‌پذیری فیلم‌ها است. مدول یانگ<sup>۲</sup>: این پارامتر برابر است با شیب در ناحیه خطی منحنی تنش-کرنش که بیانگر میزان سختی فیلم‌ها است.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{معادله (۳)}$$

ویژگی‌های مکانیکی در هر پارگی مشخص شدند. تنش و کرنش پاره‌کنندگی ( $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ) برای هر نمونه محاسبه شد. می‌توان برای تعریف رفتار خاص ماده، به‌عنوان ترد (شکست در محدوده الاستیک) یا انعطاف‌پذیر<sup>۳</sup> (شکست در پلاستیک)، از شکل منحنی‌های تنش-کرنش<sup>۴</sup> استفاده کرد.

نوارهای فیلم به طول ۱۰۰ میلی‌متر و عرض ۲۰ میلی‌متر بریده شد و به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۳ درصد قرار گرفتند. آنالیز بافت توسط دستگاه بافت سنج (مدل TA.XTPlus، شرکت استیبل میکروسیستم، انگلستان) و نرم‌افزار تکسچر اکسپوننت<sup>۵</sup> ۳۲، به‌منظور اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم انجام شد. جداسازی سرعت اولیه و سرعت برش به‌ترتیب ۵۰ و ۳۰ میلی‌متر بر دقیقه بود. کشیدگی و قدرت کشش در نقطه پاره شدن، از تغییر شکل و مقدار نیروی ثبت شده توسط نرم‌افزار محاسبه شد. هر نمونه در ۸ تکرار ارزیابی شد (۵).

**تعیین نفوذپذیری به بخار آب (WVP):** میزان نفوذپذیری در فیلم‌ها با روش اصلاح شده فنجان وزنی، به‌روش استاندارد ملی آمریکا ASTM E96-05 تعیین شد (۳). فنجانک‌ها در این آزمون با آب پر شدند و فاصله‌ای حدود ۱/۵ سانتی‌متر، از هوا بین سطح فیلم و آب قرار داشت. فیلم‌ها به اندازه

- 
1. Elongation at break
  2. Yang's Modulus
  3. Ductile
  4. Stress-Strain
  5. Texture Exponent

دهانه فنجان بریده شدند و به کمک خمیر بازی روی فنجانک ثابت شدند. در ابتدا وزن اولیه فنجانک‌ها با ترازو با دقت  $0/0001$  اندازه‌گیری شد و سپس درون دسیکاتور که با سیلیکاژل برای تولید رطوبت نسبی صفر درصد پر شده بود، قرار گرفتند. پس از آن، هر ۲ ساعت یک بار نمونه‌ها توزین شد که این روند تا به دست آوردن هفت نقطه ادامه داشت. سپس از نمودار وزن به دست آمده در مقابل زمان برای تعیین سرعت عبور بخار آب استفاده شد. شیب قسمت خطی این نمودار نشان دهنده پایدارترین حالت نفوذ بخار آب در میان فیلم بر اساس گرم بر مترمربع در هر روز بیان شد. تراوایی بخار آب فیلم از ضرب سرعت عبور بخار آب<sup>۱</sup> در ضخامت متوسط فیلم و تقسیم آن بر فشار بخار آب در سطح فیلم محاسبه شد.

$$WVP = \frac{WVTR \times t}{A (P_1 - P_2)} \quad \text{معادله (۴)}$$

WVP نفوذپذیری به بخار آب (گرم بر متر. پاسکال. ثانیه)، A سطح در معرض فیلم (مترمربع)، t زمان کاهش وزن (ثانیه) و  $P_1 - P_2$  میزان اختلاف فشار در دو سوی فیلم (پاسکال) می‌باشد.

**اندازه‌گیری نفوذپذیری به اکسیژن:** اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها به وسیله موکون آکستران<sup>۲</sup> ۲/۲۱ و با استفاده از نرم‌افزار نفوذپذیری وین پرم تی‌ام<sup>۳</sup> و روش استاندارد D3985-05-ASTM، انجام شد و نفوذپذیری به اکسیژن به دست آمد. فیلم‌ها در پوشش‌های فویل آلومینیوم با یک فضای باز ۵ سانتی‌متر مربعی و روی یک سل دیفوزیون، قرار داده شدند. آزمون در دمای ۲۵ سانتی‌گراد، فشار اتمسفری و رطوبت نسبی ۵۰ درصد و ۲۱ درصد گاز اکسیژن به عنوان تست گاز انجام شد. اکسیژن منتقل شده از میان فیلم‌ها با استفاده از حمل کننده گاز (نیتروژن/ هیدروژن) به سنسورهای کالمتریکی عبور داده می‌شود. حمل کننده خارجی یک بار در هر ساعت تا رسیدن انتقال اکسیژن به حالت پایدار به صورت هم‌گرا اندازه‌گیری شد.

ضریب نفوذپذیری، بر اساس نرخ انتقال اکسیژن در حالت ثابت و در نظر گرفتن ضخامت فیلم محاسبه شد (۴). میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی  $\times 1000$  و جریان ۲۰ کیلوولت، به منظور بررسی مرفولوژی استفاده شد.

1. Water vapor transmission rate
2. Mocon Oxtran
3. Win Perm TM

تجزیه و تحلیل آماری: مقایسه ویژگی‌های مکانیکی و پارامترهای مختلف در میان انواع مختلف فیلم، در سطح معنی‌داری ۹۵ درصد، با استفاده از آزمون‌های آنووا و دانکن انجام شد. تجزیه و تحلیل آماری با استفاده از نرم‌افزار Spss (نسخه ۱۷) انجام گرفت. مدل‌سازی نیز با استفاده از تکنیک کمینه کردن مجموع مربعات اختلاف داده‌های تئوری و عملی، به کمک افزونه سلور<sup>۱</sup> در نرم‌افزار Excel (۲۰۱۳) انجام شد.

### نتایج و بحث

بررسی اثر نانوذرات بر خواص مکانیکی فیلم‌های ترکیبی: نتایج خواص مکانیکی به دست آمده از دستگاه آنالیز بافت در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، هنگامی که غلظت نانوذرات در فیلم از صفر تا ۵ درصد افزایش می‌یابد، مقاومت به کشش این فیلم‌ها، از ۵/۷۵ مگاپاسکال تا حدود ۱۰/۳۲ مگاپاسکال، به صورت معنی‌داری افزایش یافت ( $P < 0/05$ ). این نتایج با نتایج حاصل از تحقیقات جیوگا و همکاران (۲۰۰۹)، مطابقت داشت. این محققان نشان دادند با افزایش مقدار نانو ذرات ترکیبی اکسید روی-کربوکسی متیل سلولز از صفر تا ۵ درصد وزنی، قدرت کششی از ۳/۹ مگاپاسکال تا ۸/۹ مگاپاسکال افزایش یافت، که به تعامل خوب بین اکسید روی-کربوکسی متیل سلولز و ماتریکس گلیسرول-نشاسته نخود نسبت داده شد. (۱۲). در این تحقیق اثر نانو ذرات اکسید روی، بر روی فیلم‌های پلی‌اورتان بررسی شد. نتایج نشان دادند که قدرت کششی و مدول یانگ با افزایش غلظت از صفر تا دو درصد افزایش و از سه تا چهار درصد کاهش یافت. افزایش تنش کششی در فیلم‌های کامپوزیتی ممکن است به علت محدودیت ناشی از حرکت (حرکت محدود) در ماتریکس پلی‌اورتان، با افزودن اکسید روی باشد. علاوه بر این، هنگامی که نانو ذرات اکسید روی درون شکاف از زنجیره‌های پلی‌اورتان پر می‌شوند، امکان دارد نیروهای تعاملی، در برابر زنجیره‌های پلی‌اورتان، ایجاد شود (۱۲). در حالت کلی، می‌توان علت افزایش استحکام کششی را چنین تفسیر کرد که با توزیع یکنواخت نانوذرات در ساختمان پلی‌مر و ایجاد سطحی اتصال دهنده بین مولکول‌ها، تشکیل پیوندهای یونی بین نانو ذرات و ترکیبات تشکیل دهنده پلی‌مر افزایش می‌یابد. نتایج این پژوهش نشان داد با افزایش غلظت نانو ذرات درصد کشیدگی از حدود ۲۱ تا ۹ درصد، به صورت معنی‌داری کاهش یافت ( $P < 0/05$ ). این نتایج با نتایج به دست آمده از تحقیقات جیوگا و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت داشت (۱۲).

1. Solver



جیوگا و همکاران (۲۰۰۹) هم چنین اثر افزودن نانو ذرات اکسید روی، بر سطح فیلم‌های پلی‌وینیل کلراید را بررسی کردند. در این تحقیق، آن‌ها به این نتیجه رسیدند که پوشش ذرات اکسید بر سطح فیلم‌های پی وی سی، اثر ناچیزی بر درصد کشیدگی دارد که علت آن این بود که نانو ذرات اکسید روی بر شکاف‌های زنجیره پی وی سی پر نشدند بلکه روی سطح فیلم پوشیده شدند. بنابراین امکان دارد تعامل بین نانوذرات و زنجیره‌های پی وی سی ایجاد نشود (۱۲). این مطلب گویای این امر است که چگونگی قرار گرفتن نانو ذرات در زنجیره‌های پلی‌مر، بر اثر بخشی آن‌ها بر خواص مکانیکی بسیار حائز اهمیت است (۱۵).

جدول ۱- اثر نانوذرات بر خواص مکانیکی فیلم‌های ترکیبی

Table 1. effect of nanoparticles on mechanical properties of combine film

مدول یانگ (گیگا پاسگال) (Young's modulus (GP))	درصد کشیدگی در نقطه شکست (Percent elongation at break (%))	قدرت کششی (مگا پاسگال) (Tensile strength (MPa))	درصد حضور ترکیب نانو (The percentage of nano compound)	نوع ترکیب نانو (Nano compound)
$0.084 \pm 0.012^{A*}$	$21.0 \pm 1.0^C$	$5.75 \pm 0.44^A$	0	نانودی‌اکسیدسیلیس
$0.117 \pm 0.010^B$	$19.5 \pm 1.2^C$	$6.09 \pm 0.39^B$	1	(Nano silica dioxide)
$0.137 \pm 0.007^C$	$14.4 \pm 1.7^B$	$8.15 \pm 0.45^C$	3	
$0.177 \pm 0.018^D$	$9.0 \pm 2.9^A$	$10.32 \pm 0.81^D$	5	
$0.084 \pm 0.012^a$	$21.0 \pm 1.0^c$	$5.75 \pm 0.44^a$	0	نانو رس (Nanoclay)
$0.104 \pm 0.008^b$	$19.9 \pm 1.8^c$	$5.95 \pm 0.17^a$	0.5	
$0.115 \pm 0.015^c$	$17.1 \pm 0.9^b$	$7.04 \pm 0.33^b$	0.75	
$0.145 \pm 0.011^d$	$14.3 \pm 1.4^a$	$9.54 \pm 0.75^c$	1	

\*اختلاف در حروف لاتین در هر ستون بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

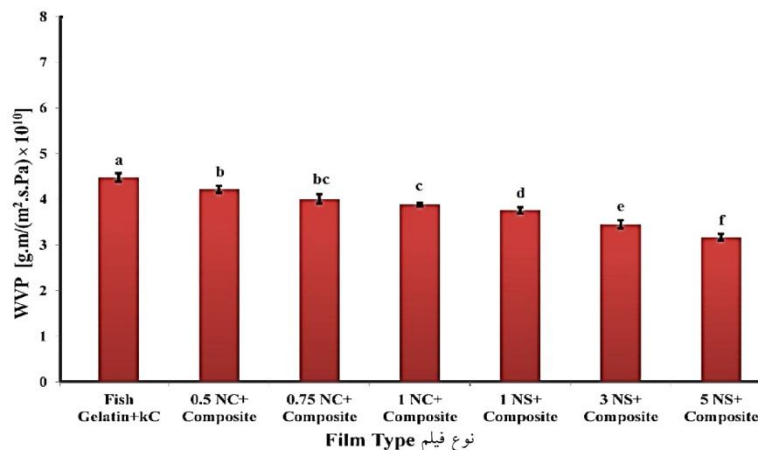
\*Values with different superscript letters in a given column are significantly different ( $P < 0.05$ )

محققان دیگری، نانوذرات اکسید روی را در سه شکل (P-N-W) به پلی‌مر پلی‌پروپیلن اضافه کردند. نتایج نشان داد ساختار شش ضلعی یا چند وجهی میله‌ای، اجازه می‌دهد استرس به طور موثرتری نسبت به دیگر نانو ذرات اکسید روی به ماتریکس پلی‌مری منتقل شود که سبب افزایش قدرت و سفتی کامپوزیت می‌شود. پرکننده نانو اکسید روی، کم‌ترین میزان کشیدگی را دارد زیرا به طور متوسط سایز کریستال کوچک‌تر است و تمایل به هم پیوستن در هنگام اختلاط با پلی‌پروپیلن را داشته و در نتیجه ماتریکس حاصل خواص کششی پایین‌تری دارد (۱۳).

از طرف دیگر داده‌های حاصل از خواص مکانیکی و خواص فیزیکوشیمیایی به‌طور کامل یکدیگر را تفسیر می‌کنند. با افزایش غلظت ترکیبات نانو، میزان رطوبت فیلم‌ها کاهش پیدا می‌کند. کاهش میزان رطوبت فیلم‌ها انعطاف‌پذیری آن‌ها را کاهش داده و به استحکام آن‌ها کمک می‌کند (۱۴).

نفوذپذیری نسبت به بخار آب: کنترل نفوذپذیری به بخار آب فیلم بر کیفیت محصول نهایی مؤثر است (۱۵). زمانی که هدف بسته‌بندی مواد غذایی است، انتقال رطوبت بین مواد غذایی و محیط خارج بسته‌بندی باید به حداقل رسانده شود (۱۱). خاصیت نفوذپذیری پلی‌مرها، ارتباط مستقیمی با خاصیت آبدوست یا آبگریز بودن ترکیبات تشکیل‌دهنده آن‌ها، فرآیند و نحوه تولید پلی‌مر، نوع و مقدار افزودنی‌ها به پلی‌مر، وجود منافذ و ترک‌خوردگی، انحنا پلی‌مر و در نهایت ساختار پلی‌مر دارد. نتایج حاصل از آزمون نفوذپذیری به بخار آب در شکل ۳ ارائه شده است. افزودن نانو رس و دی‌اکسید سیلیکون به فیلم ژلاتین/کاپاکاراگینان سبب کاهش نفوذپذیری به بخار آب این فیلم‌ها شد. این حالت را می‌توان به مقاومت بیش‌تر نانو ذرات، در مقایسه با بستر زیست‌کامپوزیت، نسبت داد. بنابراین تلفیقی از دو نانو ذرات، در بستر پلی‌مری، مسیری غیرمستقیمی برای عبور مولکول‌های آب را ایجاد می‌کند. این کاهش نفوذ در فیلم‌های ترکیبی آمیخته شده با نانو ذرات را می‌توان بر اساس مدل نیلسن (۱۹۶۷)، مسیرهای پیچشی و غیرمستقیم توضیح داد (۱۱).

مقایسه نتایج حاصل از نفوذپذیری به بخار آب با نتایج حاصل از مطالعات پیشین مطابقت داشت (۱۵ و ۱۷). این محققان نشان دادند که افزایش غلظت نانوآکسید روی به پلی‌مرهای مختلف سبب کاهش تراوایی بخار آب گردید. ابعاد بسیار ریز نانو ذرات فضاهای خالی بستر پلی‌مر متخلخل را پر می‌نماید که در نتیجه این امر فیلم تولیدی، رطوبت یا آب را به سختی منتقل می‌کند (۱۱).



شکل ۳- نفوذپذیری به بخار آب فیلم ژلاتین/کاپاکاراگینان با درصد‌های متفاوت نانو ذرات

\*اختلاف در حروف لاتین در هر ستون بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

Figure 3. Water vapor permeability of gelatin/κ-carrageenan film with different percentage of nanoparticle

\*Values with different superscript letters in a given column are significantly different ( $P < 0.05$ )

بر طبق تئوری تلم و همکاران (۲۰۰۵) حضور نانو ذرات در بستر پلی مری سبب پیچیده‌تر شدن مسیر حرکت ملکول‌ها در مقایسه با پلی مر شاهد می‌گردد. بنابراین نانو کامپوزیت‌ها قادر به نگهداری مولکول‌های آب بیش‌تری می‌باشند و بدین سبب می‌توانند در افزایش عمر مفید برخی مواد غذایی مانند میوه‌ها و سبزی‌ها موثر واقع گردند (۲۰). با توجه به این‌که ضعف اصلی فیلم‌های خوراکی سرعت بالای گذر بخار آب است، بسته‌بندی‌های نانو در مقایسه با بسته‌بندی‌های طبیعی می‌توانند سبب کاهش نرخ انتقال رطوبت نسبی گردند (۱۶).

**نفوذپذیری نسبت به اکسیژن:** نفوذپذیری نسبت به گاز و ترکیبات فرار، از جمله آروما، در فیلم‌های بایوپلی مری، تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون نسبت نواحی کریستالی به نواحی آمورف، میزان تحرک زنجیره‌های پلی مری و میزان برهم‌کنش بین گروه‌های عملگرای پلی مر و مولکول‌های گاز و ترکیبات فرار در نواحی آمورف، قرار دارد. فیلم‌های زیست پلی مری به دلیل وجود تراکم و فشردگی بالا بین زنجیره‌ها، وجود مقدار زیاد پیوندهای هیدروژنی، وجود حالت نیمه کریستالی، بازدارندگی عالی در مقابل اکسیژن دارند و به این دلیل استفاده از آنها را در بسته‌بندی میوه‌جات و سبزیجات جهت کاهش سرعت تنفس و افزایش ماندگاری میسر می‌سازد (۱۴).

در این پژوهش، بر طبق جدول ۲، در فیلم‌های ترکیب شده با نانوذرات، با افزایش غلظت هر دو نانو ذره، میزان نفوذپذیری به اکسیژن کاهش معنی‌دار پیدا می‌کند ( $P < 0.05$ ). نتایج به دست آمده از این تحقیق با یافته‌های زپا و همکاران (۲۰۰۹) مطابقت داشت (۱۷). پرکننده‌ها می‌توانند به‌عنوان موانع نفوذ ناپذیر در حرکت مولکول‌های اکسیژن مطرح شوند. هم‌چنین لایه‌های سیلیکات می‌توانند به‌عنوان یک مانع نفوذ ناپذیر در برابر حرکت مولکول‌های اکسیژن، اثر بخش باشند (۱۷).

در این پژوهش، با افزایش غلظت نانوذرات میزان نفوذپذیری به اکسیژن به‌طور معنی‌داری کاهش نشان داد.

جدول ۲- اثر نانو ذرات بر نفوذپذیری فیلم‌های ترکیبی نسبت به اکسیژن و بخار آب\*

Table 2. Effect of nanoparticles on the combination of oxygen and water vapor

تراوایی اکسیژن (Oxygen permeability)	تراوایی بخار آب (Water vapor permeability)	درصد حضور ترکیب نانو (The percentage of nano compound)	نوع ترکیب نانو (Nano compounds)
226.18 ± 7.92 <sup>a</sup>	8.90 <sup>a</sup> ± 0.31	0	نانو دی‌اکسید سیلیس
200.11 <sup>b</sup> ± 8.74	7.10 <sup>b</sup> ± 0.33	1	(Nano silica (dioxide))
130.01 <sup>c</sup> ± 1.22	2.62 <sup>c</sup> ± 0.33	3	
97.23 <sup>d</sup> ± 4.40	1.61 <sup>d</sup> ± 0.13	5	
226.18 <sup>A</sup> ± 7.92	8.90 <sup>A</sup> ± 0.31	0	نانو رس
207.94 <sup>B</sup> ± 7.34	7.19 <sup>B</sup> ± 0.29	0.5	(Nanoclay)
154.54 <sup>C</sup> ± 3.75	4.08 <sup>C</sup> ± 0.87	0.75	
136.31 <sup>D</sup> ± 3.60	2.70 <sup>D</sup> ± 0.48	1	

\*اختلاف در حروف لاتین در هر ستون بیانگر اختلاف معنی‌دار در سطح احتمال ۵ درصد می‌باشد.

\*Values with different superscript letters in a given column are significantly different ( $P < 0.05$ )

### نتیجه‌گیری

نانو ذرات رس و دی‌اکسید سیلیس در غلظت‌های بین صفر تا ۵ درصد در فیلم زیست پلی‌مری ژلاتین/کاپاکاراگینان سبب کاهش عبور اکسیژن و بخار آب، افزایش خواص مکانیکی فیلم‌ها گردید. لذا، نانو زیست پلی‌مری ژلاتین/کاپاکاراگینان دریچه جدیدی به سوی استفاده از بسته‌بندی‌های فعال زیست تخریب‌پذیر در صنایع غذایی جهت بهبود کیفیت و ایمنی مواد غذایی و کاهش زباله‌های حاصل از غذا می‌باشد.

### منابع

- Almasi, H. et al. 2009. Improving the physical properties of starch and starch – carboxymethyl cellulose composite biodegradable films. Journal of Food Science and Technology. 6(3): 1- 8.
- Ayranci, E., and Tunc, S. 2002. A method for the measurement of the Oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. Journal of Food Chemistry. 80: 423-431.
- ASTM. 2005a. Standard test methods for water vapor transmission of materials E96/E96M-05. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA
- ASTM. 2005b. Standard test methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor D 3985-05. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA.
- ASTM. 2010. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting D882-10. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA.

6. Chang, P.R., Jian, Ruijuan Yu., Jiugao, Ma., Xiaofei. 2010. "Fabrication and characterisation of chitosan nanoparticles/plasticised-starch composites." *Food Chemistry*. 120(3): 736-740.
7. Chang, P.R., Jian, Ruijuan., Zheng, Pengwu., Yu, Jiugao and Ma, Xiaofei. 2010. "Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites." *Carbohydrate Polymers*. 79(2): 301-305.
8. Ghanbarzade, B., and Almasi, H. 1388. *Biodegradable and edible biopolymers in food and pharmaceutical packaging*. Amirkabir Industrial University. Press, 522 p. (In Persian)
9. Hernandez-Izquierdo, V.M., and Krochta, J.M. 2008. Thermoplastic processing of proteins for film formation e a review. *Journal of Food Science*. 73(2): 30 -39
10. Huang, M.F., Yu, J.G., and Ma, X.F. 2004. Studies on the properties of montmorillonite reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*. 45: 7017-7023.
11. Han Ching Voon, et al. 2012. Effect of addition of halloysite nanoclay and  $\text{SiO}_2$  nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films. *Food Bioprocess Technology*. 5: 1766 - 1774.
12. Jiugao, Yu. et al. 2009. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ $\text{ZnO}$ -carboxymethylcellulose sodium nano composites. *Bioresource Technology*. 100: 2832-2841.
13. Hui Lin, O. et al. 2009. Effect of particle morphology on the properties of polypropylene/ nonometric zinc oxide composites. *Journal of Food Science and Technology*, 27:42- 58.
14. Kumar, A.P., Singh, R.P. 2008. Biocomposites of cellulose reinforced starch: improvement of properties by photo-induced crosslinking. *Bioresource Technology*. 99(18): 8803-8809.
15. Li, X.H. et al. 2010. Antibacterial and physical properties of poly (vinyl chloride)-based film coated with  $\text{ZnO}$  nanoparticles. *Food Science and Technology International*. 16: 225.
16. Thellen, C., Orroth, C., Froio, D., Ziegler, D., Lucciarini, J., Farrell, R., D'Souza, N.A., Ratto, J.A. 2005. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L-lactide) blown films. *Polymer*. 46: 11716-11727.
17. Zeppa, C., Gouanve, F., and Espuche, E. 2009. Effect of a plasticizer on the structure of biodegradable starch clay nanocomposites: thermal, water sorption, and oxygen barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 112: 2044-2056.



## The Effect of Nanoparticles on Mechanical Properties and Permeability of Cold Water Fish Gelatin Films and $\kappa$ -Carrageenan

R. Hashemi Tabatabaei<sup>1\*</sup>, H. Mirzaei<sup>2</sup>, A.R. Mohammadi Nafchi<sup>3</sup>  
and S.M. Jafari<sup>2</sup>

<sup>1</sup>M.Sc Graduate, Dept. of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, <sup>2</sup>Associate Prof., Dept. of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan Iran, <sup>3</sup>Assistant Prof., Dept. of Food Science and Technology, Islamic Azad University of Damghan, Damghan, Iran.

Received: 20/05/ 2014; Accepted: 18/02/2015

### Abstract

**Background and objectives:** In recent years, application of biodegradable films for coating has been taken into account for better preservation and increase the visual appearance of food products has been. The purpose of this study was to investigate the effects of nano-clay and  $\kappa$ -Carrageenan on the mechanical properties, permeability to water vapor and oxygen of gelatin cold water fish films.

**Materials and methods:** In this study, films of cold water fish gelatin and  $\kappa$ -Carrageenan (0.5%) and nano clay (zero, 0.5, 0.75 and 1%) were prepared by using casting.

**Results:** Mechanical tests of bio-nanocomposite films increased tensile strength and percent elongation decreases due to the increased concentration of nanoparticles. Permeability to water vapor and oxygen, with increasing nanoparticles significantly reduced ( $P < 0.05$ ).

**Conclusion:** According to investigations, nano-clay had the ability to improve the basic properties of gelatin films of cold water fish and so, can be used as edible coatings for food packaging and agricultural products.

**Keywords:** Biodegradable film, Cold water fish gelatin,  $\kappa$ -Carrageenan, Nano-clay.

---

\* Corresponding author; [ramin.htabatabaei@gmail.com](mailto:ramin.htabatabaei@gmail.com)