

ارزیابی و بهینه سازی فیلم نانوکامپوزیتی نشاسته- رس

حسن برزگر^۱، محمد حسین عزیزی^{۲*}، محسن برزگر^۳، زهره حمیدی اصفهانی^۴

۱- دانشجوی دکتری علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی

۳- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی

۴- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی

(تاریخ دریافت: ۹۱/۱۰/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۲/۴/۸)

چکیده

به دلیل معایب متعدد مواد بسته بندی از قبیل مهاجرت به مواد غذایی، ایجاد آلودگی زیست محیطی، مشکل بازیافت، گران بودن مواد اولیه و بالا بودن هزینه تولید آنها، همچنین جهت بهبود خصوصیات فیلم‌های بر پایه نشاسته، در این تحقیق فیلم نانوکامپوزیتی نشاسته - مونت موریلونیت (نانورس)، تولید و خصوصیات آن برای استفاده در صنایع غذایی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور ابتدا مخلوط نشاسته و چهار سطح مختلف از مونت موریلونیت (۰، ۱، ۳ و ۵ درصد) با سه سطح مختلف نرم کننده گلیسرول (۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد) فرموله و خصوصیات فیزیکی و مکانیکی آنها اندازه‌گیری و فیلم بهینه انتخاب شد. افزودن نانورس تا سطح ۵ درصد (W/W) باعث بهبود مقاومت کششی (۳۸٪) و نفوذپذیری به بخار آب (۳۳٪) گردید. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که ذرات نانورس به صورت یکنواخت در ماتریکس بسپاری نشاسته پخش شده اند. در ادامه تاثیر امواج فراصوت بر خصوصیات فیلم بهینه بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که کاربرد این امواج باعث بهبود قابل توجهی در خصوصیات مکانیکی و نفوذپذیری می‌گردد. همچنین بهترین زمان اعمال امواج فراصوت ۳۰ دقیقه تعیین شد. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که فیلم بهینه نانوکامپوزیتی نشاسته-رس می‌تواند به عنوان یک بسته بندی زیست تخریب پذیر و مطلوب جهت نگهداری مواد غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: فیلم نشاسته‌ای، نانوکامپوزیت، فراصوت، نانورس.

* مسئول مکاتبات: azizit_m@modarse.ac.ir

۱- مقدمه

توسعه روزافزون صنایع پتروشیمی و پیشرفت سریع تکنولوژی های مربوط به تولید پلاستیکهای صنعتی موجب کاربرد هرچه بیشتر آنها در صنایع بسته بندی و به خصوص بسته بندیهای ویژه مواد غذایی گشته است. از طرفی با توجه به طول عمر بالای پلاستیکها و تقریباً زیست تخریب پذیر نبودن این بسپارها و مهاجرت مواد بسته بندی به مواد غذایی، محیط زیست دچار یک بحران شده است و باید این مشکل به نحوی حل گردد. یکی از راه حل های این مشکل، تولید و طراحی بسپارهای زیست تخریب پذیر است [۱و۲]. در طی سال های اخیر خصوصاً در طی ۳۰ سال گذشته تحقیقات بسیاری روی بسپارهای زیست تخریب پذیر انجام شده است. یکی از انواع چند قندی ها که می تواند به عنوان فیلم های زیست تخریب پذیر و خوراکی استفاده شود نشاسته است؛ اما این ماده دارای معایبی نیز می باشد از جمله اینکه نشاسته نفوذ پذیری زیادی نسبت به گازها دارد، خواص مکانیکی ضعیفی دارد و به رطوبت نیز حساس است. راههایی که جهت اصلاح فیلم های نشاسته ای وجود دارند عبارتند از ۱- مخلوط کردن آن با بسپارهای سنتزی یا طبیعی ۲- ایجاد پیوندهای عرضی در این ماده و ۳- تولید نانوکامپوزیت ها بر پایه آن [۳].

نانوکامپوزیت ها نوعی از کامپوزیت ها هستند که در آنها جزء زمینه که ممکن است بسپار، سرامیک، فلز و ... باشد، توسط تقویت کننده هایی که در یک یا چند بعد، اندازه ای در محدوده یک تا صد نانومتر دارد، تقویت شده است [۴]. نانو کامپوزیت ها بهبود قابل توجهی در خواص نشان می دهند. این بهبود خواص شامل بالاتر رفتن مدول الاستیک، افزایش استحکام و مقاومت حرارتی، کاهش نفوذپذیری نسبت به گازها و آتشگیری، همچنین افزایش زیست تخریب پذیری در بسپارهای زیست تخریب پذیر است [۵].

نانورس ها مهمترین و پرکاربردترین موادی می باشند که در تولید نانوکامپوزیت های زیست بسپاری مورد استفاده قرار می گیرند. این دسته از نانومواد نسبت به سایر مواد دارای دو ویژگی منحصر به فرد می باشند که باعث گسترش استفاده از آنها در تولید نانوکامپوزیت ها گردیده است. ۱- توانایی نانورس ها در

پخش شدن به صورت لایه های مجزا از هم و قابلیت تغییر در خواص سطحی این مواد و ایجاد سازگاری با انواع بسپارها و زیست بسپارها. ۲- تولید آسانتر و در نتیجه قیمت پایین تر. مونت موریلونیت (MMT^1) پرکاربردترین سیلیکات لایه ای است که به دلیل زیست سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین بطور گسترده در تولید نانوکامپوزیت های زیست بسپاری مورد استفاده قرار می گیرد [۶]. در خصوص افزودن مواد نانویی به فیلم های زیست بسپاری تحقیقاتی انجام شده از جمله، در سال ۲۰۰۸، Cyras و همکاران تاثیر افزودن درصد های مختلف نانورس را بر خواص کاربردی فیلم نشاسته مورد بررسی قرار دادند. با افزودن نانورس، مقاومت مکانیکی فیلم افزایش و کشش پذیری آن کاسته شد [۷]. در تحقیق دیگری، Ridmusit و همکاران مشاهده کردند که با افزودن مونت موریلونیت خواص مکانیکی فیلم متیل سلولز (MC) بهبود یافت. در مورد فیلم MC نیز قرارگیری لایه های نانورس در بین زنجیرهای زیست بسپار افزایش مقاومت مکانیکی فیلم را به دنبال داشت [۸].

Cao و همکاران با مطالعه تاثیر نانوبلورهای سلولز بر خواص مکانیکی فیلم نشاسته نشان دادند که با افزایش میزان نانوبلور از صفر به ۳۰٪، استحکام کششی فیلم ها از ۳/۹ به ۱۱/۵ مگاپاسکال افزایش یافته و انعطاف پذیری فیلم ها از ۶۸/۲ به ۷/۵٪ کاهش پیدا کرد. پژوهشگران، دلیل این امر را به سازگاری بالا بین نانوبلور سلولز و زیست بسپار و پخش کاملاً یکنواخت آن در بافت نشاسته ای نسبت دادند [۹]. در تحقیق دیگری Souza و همکاران تاثیر گلیسرول و نانوذرات رس را بر خصوصیات فیلم نشاسته ای مورد بررسی قرار دادند. نتایج آزمایشات مربوط به این تحقیق نشان داد که روش افزودن گلیسرول به فرمول فیلم، تاثیری بر خصوصیات آن نداشت اما مقدار نانورس و گلیسرول به طور معنی داری توانست خواص مکانیکی و نفوذپذیری فیلم های نشاسته ای را تحت تاثیر قرار دهد [۱۰].

هدف از تحقیق حاضر تهیه نانوکامپوزیت نشاسته- رس، تعیین بهترین سطح نانورس قابل پراکنش در ماتریس زیست بسپاری و مطالعه تاثیر امواج فراصوت بر خواص فیلم های تولیدی جهت کاربرد در بسته بندی مواد غذایی می باشد.

1. montmorillonite

$200-1 = \theta$ جمع آوری و نمودار مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. برای تعیین فاصله بین لایه ها از قانون براگ استفاده شد.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

که در آن d فاصله بین لایه های سیلیکاتی در نانورس بر حسب nm است و θ از روی 2θ محاسبه می شود. 2θ نقطه ای روی منحنی است که پیک پراش در آن نقطه مشاهده می شود.

۲-۶- تعیین میزان نفوذپذیری به بخار آب (WVP²)

آزمون های نفوذپذیری به بخار آب فیلم های تولیدی طبق روش (ASTM 1995) اصلاح شده صورت گرفت. برای انجام این آزمون از فنجانهای شیشه ای با قطر داخلی ۳ سانتی متر و ارتفاع ۳/۵ سانتی متر استفاده شد. فنجان ها محتوی ۸ میلی لیتر آب مقطر بودند که این می توانست رطوبت ۱۰۰٪ را در فضای داخل فنجان ایجاد کند بصورتی که رطوبت داخل فنجان از رطوبت بیرون بیشتر بود. نمونه های فیلم بوسیله گریس روی فنجانها قرار گرفت و با واشر لاستیکی و گیره، محکم و آب بندی شدند. سپس فنجان ها درون یک دسیکاتور محتوی سیلیکاژل قرار گرفتند. فنجان ها هر ۱۲ ساعت یک بار توزین شده و میزان افت وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ تعیین شد. میزان نفوذ پذیری به بخار آب با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد:

$$WVP = \frac{\Delta m \times x}{A \times \Delta t \times \Delta P}$$

در این فرمول Δm افت وزنی مربوط به فنجان، A سطح در معرض (m^2) $(-4) \times [10]^{-1} (7.06 \times [10]^{-1})$ زمان Δt ، (S) ، x ضخامت (m) و ΔP اختلاف فشار جزئی (Kp)، بین درون و بیرون فنجان می باشد که این اختلاف فشار در رطوبت ۱۰۰ درصد در ۳/۱۷۹ کیلوپاسکال (با استفاده از جدول بخار اشباع) در نظر گرفته شد [۱۱].

۲-۷- تعیین ویژگی های مکانیکی فیلم ها

آزمون های مکانیکی فیلم ها بر طبق روش (ASTM 1996) تغییر یافته صورت گرفت. فیلم ها در قطعات 1×6 سانتی متر بریده شده و تحت شرایط رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد مشروط شدند. به منظور جلوگیری از لغزیدن نوارهای تهیه شده از فیلمها در هنگام تست کشش، دو سر

۲- مواد و روشها

۲-۲- مواد

در این تحقیق از نشاسته سیب زمینی ساخت شرکت الوند همدان، سدیم مونت موریلونیت ساخت شرکت Southern Clay و گلیسرول ساخت شرکت Merck استفاده گردید.

۲-۳- تهیه فیلمها

جهت تولید فیلمها ابتدا ۴ گرم نشاسته به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حاوی درصد های مختلف گلیسرول (۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد)، اضافه و در دمای ۹۰ درجه به مدت ۱۰ دقیقه ژلاتینه شد. درصدهای مختلف ۱، ۳ و ۵ درصد مونت موریلونیت (۰/۰۴، ۰/۱۲، ۰/۲۰ گرم) در ۵۰ ml آب پخش شده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار مکانیکی با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تحت تیمار با امواج فراصوت قرار گرفت. محلول نشاسته ژلاتینه شده و دیسپرسیون مونت موریلونیت با همدیگر مخلوط شده و طی زمانهای مختلف تحت تیمار فراصوت قرار گرفت. در نهایت، محلول تشکیل دهنده فیلم بر روی ظروف پلگسی گلاس لبه دار پخش شده و در $50^\circ C$ بمدت ۲۰ ساعت خشک شد. پس از خشک شدن، فیلم پیوسته و شفاف نشاسته-نانورس، از سطح ظروف جدا شد. لازم به ذکر است که تمامی درصدها به صورت وزنی/وزنی بوده و نسبت به وزن خشک نشاسته در نظر گرفته شد.

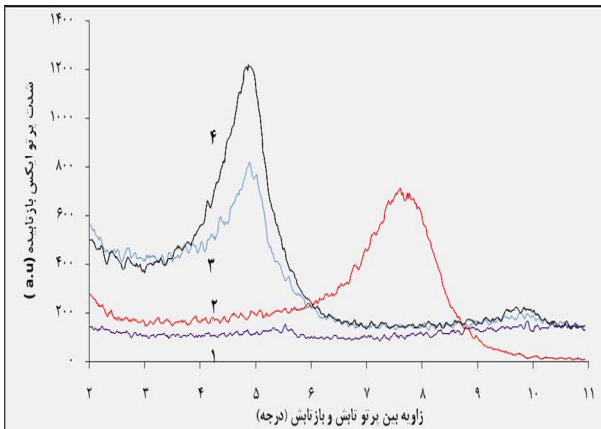
۲-۴- ضخامت فیلمها

برای تعیین ضخامت نمونهها از ریزسنج دیجیتالی (دقت ۰/۰۰۱ میلیمتر، Mitutoyo ساخت ژاپن) استفاده شد. اندازه گیریها در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت محاسبه شده و در تعیین مقاومت کششی و نفوذپذیری به بخار آب استفاده گردید.

۲-۵- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD¹)

به منظور مطالعه ریز ساختار فیلم های نانوکامپوزیتی و برای تعیین نحوه پراکنش لایه های نانورس در ساختار بیوپلیمر از آزمون XRD استفاده شد. برای انجام آزمون، تولید کننده پرتو ایکس در ۴۰ KV و ۳۰ mA تنظیم شد و نمونه ها در معرض پرتو ایکس با طول موج ۰/۱۵۳۹ نانومتر قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه

گردید. در این زوایا فاصله صفحات رس به ترتیب ۱۸/۱۴ و ۱۸/۰۰۸ نانومتر است این افزایش فاصله صفحات و انتقال زاویه پیکها به زوایای پایین تر حاکی از نفوذ مولکولهای نشاسته به فضای بین لایه‌های نانورس و ایجاد ساختار نانویی از نوع نفوذی^۱ در فیلم‌ها می باشد.



شکل ۱ نمودار XRD مربوط به (۱) نشاسته، (۲) نانورس، (۳) فیلم نانوکامپوزیتی حاوی ۳ درصد نانورس و (۴) فیلم نانوکامپوزیتی حاوی ۵ درصد نانورس

۲-۳- خواص مکانیکی فیلم‌ها

نتایج مقاومت کششی و درصد افزایش طول در نقطه شکست فیلم‌های تولیدی در جدول شماره ۱ مشاهده می‌شود. با افزایش میزان نانوذرات رس مقاومت کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت در تمامی مقادیر گلیسرول افزایش یافت. این میزان افزایش مقاومت کششی با ۵ درصد نانورس، در مقدار ۲۰ درصد گلیسرول ۱۸/۵ درصد، در مقدار ۳۰ درصد گلیسرول ۳۸ درصد و در مقدار ۴۰ درصد گلیسرول ۵۸ درصد بود. درصد افزایش طول فیلم‌ها با افزایش غلظت نانورس به طور معنی داری کاهش یافت ($p < 0.05$). این کاهش در فیلم‌های حاوی ۳۰ درصد گلیسرول به مقدار بیشتری مشاهده شد.

۳-۳- نفوذپذیری نسبت به بخار آب

مقادیر نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های مختلف نیز در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های نانوکامپوزیت بطور معنی داری کمتر از فیلم‌های نشاسته ای می‌باشد ($p < 0.05$). بطوری که این میزان کاهش در فیلم‌های خالص نشاسته‌ای در ۲۰ درصد گلیسرول به میزان ۱/۲ (ثانیه گرم × متر^{-۱} × پاسکال^{-۱} × ۱۰^{-۱})، در ۳۰ درصد گلیسرول به میزان ۱/۹ (ثانیه گرم ×

نوارها چسب کاغذی ۱ سانتی متری چسبانده شد. قبل از اندازه‌گیری ها، ضخامت نمونه‌های فیلم در ۶ نقطه اندازه گیری شدند. فاصله بین دو فک دستگاه آزمون عمومی فیلم (Zwick BZ2.5/THIS Germany) ۴۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه بود. استحکام کششی بوسیله تقسیم بیشترین نیرو بر سطح اولیه و کرنش تا نقطه شکست بوسیله تقسیم میزان کشش در لحظه پاره شدن نمونه فیلم بر طول اولیه فیلم بدست آمدند. [۱۲].

۲-۸- تیمار فراصوت

جهت بررسی تاثیر تیمار فراصوت فیلم بهینه حاصل از مراحل قبل انتخاب و تیمار فراصوت بر روی آن صورت پذیرفت. به منظور بررسی تاثیر تیمار فراصوت بر ویژگیهای فیلم‌ها، محلولهای فیلم داخل بشرهای ۲۰۰ میلی‌لیتری تهیه شدند. بشرهای حاوی نمونه در معرض امواج فراصوت با شدت ثابت ۳۵ KHz در زمان‌های تماس ۵، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس محلول‌های فیلم جهت خشک شدن روی ظروف مربوطه پخش شدند.

۲-۹- تجزیه و تحلیل آماری

جهت مقایسه های فاکتورهای بیان شده و بررسی معنی داری اختلافات در سطوح مختلف نانوذرات از آزمون آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) در قالب طرح کاملاً تصادفی و جهت مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن استفاده شد. سطح معنی داری در مورد تمامی فاکتورها $p < 0.05$ در نظر گرفته شد.

۳- یافته ها

۳-۱- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نانورس، فیلم نشاسته خالص و نانوکامپوزیت حاوی درصد های مختلف نانورس در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج این آزمون نشان داد که مونت موریلونیت استفاده شده در این تحقیق دارای یک پیک در $2\theta = 7/61$ می‌باشد که بر این اساس، فاصله صفحات نانورس معادل $11/60$ آنگستروم بود که به کمک قانون براگ $\lambda = 2d \sin \theta$ ، که در آن λ طول موج پرتو تابیده شده، d فاصله صفحات و θ زاویه بین پرتو تابیده شده و بازتاب می‌باشد، محاسبه گردید. منحنی‌های پراش در مورد غلظت‌های ۳ و ۵٪ نانورس به زوایای $2\theta = 4/866$ و $2\theta = 4/907$ منتقل

فیلم‌های حاوی ۴۰ درصد گلیسرول به علت نفوذپذیری زیاد نسبت به عبور بخار آب، مناسب جهت انجام ادامه آزمایشات تشخیص داده نشدند، بنابراین فیلم حاوی ۳۰ درصد گلیسرول و ۵ درصد نانورس به عنوان فیلمه بهینه انتخاب شد و آزمون فرا صوت بر روی آن انجام شد.

متر^{-۱} × پاسکال^{-۱} × ۱۰^{-۱۰}) و در ۴۰ درصد گلیسرول ۱/۸۴ (ثابته گرم × متر^{-۱} × پاسکال^{-۱} × ۱۰^{-۱۰}) کمتر از مقادیر مربوط به نمونه‌های شاهد بود. بعد از مشاهده نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت گلیسرول، نمونه‌های حاوی ۲۰ درصد گلیسرول به علت شکننده بودن و عدم وجود بافت مناسب در آنها و

جدول ۱ تاثیر مقادیر مختلف نانورس و گلیسرول بر خواص مکانیکی و نفوذپذیری فیلم‌ها

گلیسرول (%)	نانورس (%)	ضخامت (μm)	مقاومت به کشش (Mpa)	میزان کشیدگی (%)	نفوذپذیری به بخار آب (g/msPa)
۲۰	۰	۱۸۵ ± ۴/۰۰	۵/۳۵ ± ۱/۰۹۵ ^{bc}	^a	۴/۵۶ ± ۰/۴۰۵ ^{bc}
	۱	۱۹۲ ± ۳/۷۵	۶/۲۳ ± ۱/۴۲۰ ^c	۹/۹۶ ± ۱/۴۶۰ ^a	۴/۳۸ ± ۰/۳۷۰ ^{bc}
	۳	۱۷۷ ± ۳/۵۴	۶/۱۲ ± ۱/۳۲۰ ^c	۹/۶۰ ± ۲/۱۶۰ ^a	۳/۸۲ ± ۰/۳۲۰ ^{ab}
	۵	۱۹۰ ± ۲/۶۲	۶/۳۴ ± ۱/۵۰۰ ^c	۸/۳۵ ± ۱/۹۲۰ ^a	۳/۳۶ ± ۰/۲۳۰ ^a
۳۰	۰	۱۸۴ ± ۵/۷۶	۳/۸۹ ± ۰/۶۹۰ ^{ab}	۷۳/۰۸ ± ۱۲/۴۳۰ ^{cd}	۵/۶۶ ± ۰/۴۷۰ ^{de}
	۱	۱۸۲ ± ۸/۱۵	۳/۵۰ ± ۰/۶۲۰ ^a	۶۷/۷۱ ± ۱۱/۲۱۰ ^{bc}	۴/۸۸ ± ۰/۶۵۰ ^{cd}
	۳	۱۸۴ ± ۶/۳۲	۳/۷۳ ± ۰/۷۱۰ ^{ab}	۵۲/۲۷ ± ۵/۹۰۰ ^b	۴/۳۳ ± ۰/۷۱۰ ^{bc}
	۵	۱۷۹ ± ۳/۶۴	۵/۴۰ ± ۱/۴۶۹ ^{bc}	۵۴/۶۴ ± ۷/۶۳۰ ^b	۳/۷۶ ± ۰/۳۴۰ ^{ab}
۴۰	۰	۱۸۸ ± ۴/۱۹	۲/۲۴ ± ۰/۳۶۰ ^a	۹۴/۳۳ ± ۱۴/۳۷۰ ^f	۶/۱۷ ± ۰/۵۶۰ ^e
	۱	۱۸۶ ± ۷/۷۳	۲/۰۴ ± ۰/۳۲۰ ^a	۹۴/۸۴ ± ۱۲/۳۷۶ ^f	۶/۳۹ ± ۰/۶۸۰ ^e
	۳	۱۹۱ ± ۴/۶۵	۲/۱۷ ± ۰/۴۱۵ ^a	۶۹/۳۶ ± ۱۱/۵۷۰ ^{bc}	۴/۸۳ ± ۰/۸۰۰ ^{cd}
	۵	۱۷۳ ± ۲/۵۰	۳/۵۴ ± ۰/۵۶۰ ^a	۸۶/۳۳ ± ۱۳/۷۸۰ ^{ef}	۴/۳۳ ± ۰/۲۴۱ ^{bc}

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد می‌باشد

۳-۴- رنگ فیلم‌ها

با پارامتر L می‌توان گفت که افزودن مقادیر مختلف نانورس تاثیری بر شفافیت فیلم‌ها نداشته است ولی پارامتر b (زردی) در فیلم‌های حاوی درصدهای متفاوت رس تفاوت معنی داری با فیلم شاهد نشان داد.

شاخص‌های رنگ فیلم‌های نشاسته‌ای و نانوکامپوزیت نشاسته-رس در جدول ۲ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن نانوذرات رس، پارامتر a تغییر زیادی نداشت. در ارتباط

جدول ۲ خصوصیات رنگی فیلم‌ها

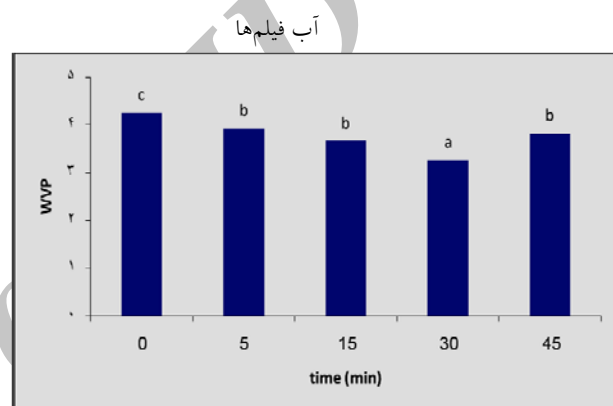
گلیسرول (%)	نانورس (%)	L*	a*	b*
۲۰	۰	۸۹/۱۹ ± ۰/۳۷۳ ^a	-۱/۲۵ ± ۰/۰۱۰ ^{de}	۳/۴۴ ± ۰/۳۸۰ ^{ab}
	۱	۸۸/۹۹ ± ۰/۲۰۰ ^a	-۱/۳۷ ± ۰/۰۲۵ ^b	۳/۹۴ ± ۰/۱۵۹ ^{bcd}
	۳	۸۹/۴۲ ± ۱/۲۹۸ ^a	-۱/۳۰ ± ۰/۰۴۵ ^{cd}	۴/۳۸ ± ۰/۰۶۱ ^{def}
	۵	۸۸/۴۲ ± ۱/۰۶۵ ^a	-۱/۳۵ ± ۰/۰۷۵ ^{bc}	۴/۷۱ ± ۰/۴۲۱ ^{ef}
۳۰	۰	۸۹/۳۴ ± ۰/۳۶۸ ^a	-۱/۲۵ ± ۰/۰۷۸ ^{de}	۳/۱۱ ± ۰/۶۷۸ ^a
	۱	۸۹/۱۴ ± ۰/۱۵۰ ^a	-۱/۳۸ ± ۰/۰۰۶ ^b	۴/۲۳ ± ۰/۳۷۶ ^{bcd}
	۳	۸۹/۳۶ ± ۰/۳۸۵ ^a	-۱/۴۲ ± ۰/۰۲۶ ^b	۴/۰۸ ± ۰/۳۵۳ ^{bcd}
	۵	۸۸/۸۱ ± ۰/۴۱۸ ^a	-۱/۴۸ ± ۰/۰۱۱ ^a	۴/۹۸ ± ۰/۶۲۰ ^f
۴۰	۰	۸۸/۸۳ ± ۰/۳۵۵ ^a	-۱/۲۱ ± ۰/۰۱۵ ^c	۳/۶۹ ± ۰/۵۳۴ ^{abc}
	۱	۸۹/۳۱ ± ۰/۰۶۳ ^a	-۱/۳۸ ± ۰/۰۳۲ ^b	۴/۰۰ ± ۰/۳۶۰ ^{bcd}
	۳	۸۸/۸۲ ± ۰/۵۱۶ ^a	-۱/۴۱ ± ۰/۰۱۵ ^b	۴/۴۹ ± ۰/۵۴۱ ^{def}
	۵	۸۸/۶۹ ± ۰/۵۱۹ ^a	-۱/۵۱ ± ۰/۰۳۷ ^a	۴/۸۸ ± ۰/۴۰۸ ^{ef}

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده تفاوت معنی‌دار در سطح ۵ درصد می‌باشد

۳-۵- بررسی اثر فراصوت

آنالیز آماری تاثیر مهم تیمار فراصوت در زمانهای مختلف را بر کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب نشان داد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، با افزایش زمان تماس، از صفر به ۳۰ دقیقه، نفوذپذیری نسبت به بخار آب به طور معنی داری کاهش یافت، به صورتی که کمترین نفوذپذیری نسبت به بخار آب در زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. فیلمهایی که در معرض ۳۰ دقیقه امواج فراصوت قرار گرفته بودند دارای مقدار نفوذپذیری به میزان ۲۳ درصد کمتر از نمونه شاهد (بدون تیمار فراصوت) بودند.

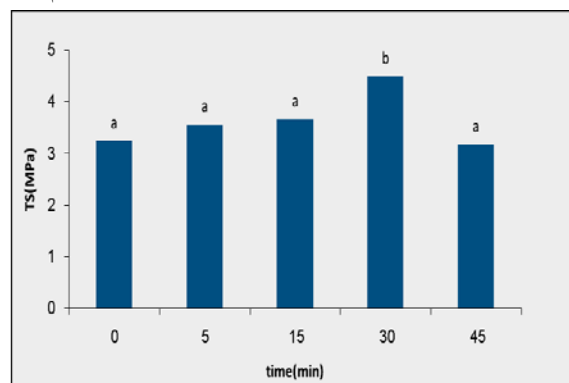
شکل ۲ تاثیر زمانهای مختلف فراصوت بر مقدار نفوذپذیری به بخار



حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی دار در سطح ۵ درصد می باشد

همچنین تیمار فراصوت مقاومت به کشش مربوط به فیلمها را به طور معنی داری بالا برد. بالاترین میزان مقاومت به کشش برای نمونه های تیمار شده در زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. به طوری که اعمال ۳۰ دقیقه تیمار فراصوت بر روی محلول فیلم توانست به مقدار ۳۸/۸ درصد مقاومت نسبت به کشش را نسبت به نمونه شاهد افزایش دهد.

شکل ۳ تاثیر زمانهای مختلف فراصوت بر مقاومت به کشش فیلمها



حروف متفاوت نشان دهنده تفاوت معنی دار در سطح ۵ درصد می باشد

۴- بحث

بطور کلی خواص نانوکامپوزیت های بسیار- نانورس به میزان قابل توجهی به نوع اختلاط بسیار و نانورس بستگی دارد [۱۳]. هر چه میزان اختلاط و ورود رشته های بسیاری بین لایه های نانورس بیشتر باشد، به همان میزان افزایش بهبود در خواص فیلم نانوکامپوزیت شکل گرفته مشاهده می شود [۱۴]. در تحقیق حاضر منحنی های پراش پرتو ایکس برای فیلم های نانوکامپوزیت حاوی ۳ و ۵٪ نانوذرات رس نشان می دهد که پیک نانورس به زاویه های پایین تر انتقال یافت. این امر بیانگر شکل گیری ساختار نانویی و تشکیل نانوکامپوزیت از نوع لایه ای بود [۴ و ۷].

در مورد مقاومت مکانیکی فیلمها، همانطور که نتایج نشان داد میزان مقاومت مکانیکی فیلم های نشاسته خالص ۳/۸۹ و مگاپاسکال بود که این میزان متفاوت از نتایج Cyras و همکاران [۷] می باشد. این تفاوت می تواند ناشی از نوع نشاسته بکار رفته در تحقیق حاضر، همچنین شرایط رطوبتی متفاوت در این دو تحقیق باشد. با این وجود نتایج نشان داد که با افزایش نانوذرات رس تا سطح ۵٪ مقاومت کششی فیلمها افزایش یافت. روند بهبود مقاومت مکانیکی فیلمها ناشی از پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمر و تشکیل پیوندهای قطبی قوی بین گروه های هیدروکسیل نانوذره و بسیار نشاسته می باشد [۹ و ۷]. مطالعات Kampeerappun و همکاران [۳] و Rhim [۱۵]، نشان داد که افزودن نانوذرات رس به فیلم های به ترتیب نشاسته کاساوا و آگار باعث افزایش مقاومت کششی فیلمها گردید لذا نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج پژوهشهای عنوان شده و تحقیقات دیگر پژوهشگران همخوانی داشت.

بطور کلی به دلیل وجود گروه های آلدوست در زنجیره های بسیاری فیلم های کربوهیدراتی مثل نشاسته، این فیلمها بازدارندگی کمی در برابر بخار آب دارا می باشند. افزودن نانوذرات رس به فیلم نشاسته سبب شد که میزان WVP در فیلم های نانوکامپوزیتی به میزان ۲۶ الی ۳۳ درصد نسبت به فیلم های شاهد کاهش یابد. لایه های نانوذرات رس به دلیل اینکه نسبت به بخار آب نفوذ ناپذیرند سدی را در برابر بخار آب ایجاد کرده که در این صورت بخار آب مجبور می شود تا فضای پر پیچ و خمی را طی کند. بنابر این افزودن نانوذرات رس به پلیمر باعث افزایش خواص بازدارندگی آن می شوند. نتایج تحقیق

کشش مربوط به فیلم‌ها را به طور معنی‌داری بالا برد. و بهترین زمان تماس فراصوت با محلول فیلم نیز از نظر ایجاد شرایط بهینه، ۳۰ دقیقه بود.

در نهایت با توجه به مقادیر مقاومت کششی و نفوذپذیری فیلم‌های تولیدی حاوی مقادیر متفاوت گلیسرول و نانورس و همچنین بررسی نتایج مربوط به تاثیر امواج فراصوت بر فیلم‌های تولیدی، افزودن ۳۰ درصد گلیسرول و ۵ درصد نانورس به فیلم‌های نشاسته‌ای و سپس تیمار محلول فیلم‌ها به مدت ۳۰ دقیقه توسط امواج فراصوت، می‌تواند به طور قابل ملاحظه‌ای باعث بهبود خواص فیلم نشاسته‌ای شود. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان از فیلم‌های حاصله برای تهیه بسته‌بندی‌های زیست تخریب پذیر فعال و حاوی مواد ضد میکروب جهت نگهداری مواد غذایی استفاده کرد.

۵- منابع

- [1] Alvesa, V., Costab, N., Hillioub, L., Larotondab, F., Gonçalvesb, M., Serenob, A. and Coelhoa, I. 2006. Design of biodegradable composite films for food packaging. *Desalination*, 199: 331-333.
- [2] Wang, Y., Li a, Y., Luo Y., Huang, M. and Liang, Z. 2009. Synthesis and characterization of a novel biodegradable thermoplastic shape memory polymer. *Materials Letters*, 63: 347-349.
- [3] Kampeerapappun, P., Aht-ong, D., Pentrakoon, D. and Srikulkit, K. 2007. Preparation of cassava/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*. 67: 155-163.
- [4] Avella, M., De Vlieger, J.J, Ericco, M. E., Fischer, S., Vacca, P. and Volpe, M. G. 2005. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*. 93: 467-474.
- [5] Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*. 18: 84-95.
- [6] Yu. L. 2009. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*. Wiley publications. New Jersey. pp: 369-389.
- [7] , V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M. and Vazquez, A. 2008. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 73: 55-63.

حاضر با نتایج حاصل از پژوهش‌های دیگر محققین همخوانی داشت [۱۶ و ۱۷].

ارزیابی نتایج رنگ فیلم‌ها نشان داد در فیلم‌های نانوکامپوزیت پارامترهای a و L تغییر زیادی نداشت. پارامتر L در بسته بندی مواد غذایی که رنگ و شفافیت نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آنها دارد، بسیار مهم است. به طور کلی هر چه شفافیت فیلم‌های زیست بسپاری بالاتر بوده و به پلاستیک‌های حاصل از بسپارهای سنتزی نزدیک تر باشد، پذیرش و استفاده از این نوع بسته‌بندی افزایش خواهد یافت. معمولاً در بسته‌بندی اکثر مواد غذایی، ترجیح داده می‌شود که بسپار مورد استفاده برای بسته‌بندی، بیرنگ و کاملاً شفاف باشد تا تاثیری بر روی ظاهر محصول نداشته و به طور کامل، نشان دهنده ویژگی‌های ظاهری محصول بسته‌بندی شده باشد که فیلم‌های نانویی تولید شده دارای شفافیت مطلوب بودند.

نتایج به دست آمده، تاثیر مهم تیمار فراصوت در زمانهای مختلف را بر کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب نشان داد. عبور امواج فراصوت با شدت بالا از میان یک محیط مایع می‌تواند منجر به تولید حباب‌های رشته‌ای یا ابری شود. این حباب‌ها تا اندازه بحرانی رشد کرده و سپس به شدت متلاشی می‌شوند. فرایند کلی، شامل تشکیل، رشد و متلاشی شدن حباب‌ها در اثر امواج فراصوت را می‌توان به حفره‌زدایی نسبت داد [۱۸]. رشد حبابها تا اندازه بحرانی و متلاشی شدن آنها می‌تواند سبب تولید دما و فشار بسیار زیاد در داخل حباب متلاشی شونده شوند. بر طبق نظریه Henglin [۱۹]. ملکول‌های حلال و محلول موجود در میان حباب‌ها تحت دما و فشار بالا تجزیه می‌شوند و رادیکال‌های بسیار زیادی تولید می‌کنند. طبق مکانیسم حفره‌زایی، تماس محلول فیلم با امواج فراصوت می‌تواند سبب متلاشی شدن ملکول‌های آب و اتانول محلول شده و در نتیجه، رادیکال‌های هیدروژن و هیدروکسیل ایجاد می‌شوند. بنابراین، کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب به عنوان نتیجه‌ای از تیمار با امواج فراصوت می‌تواند به دلیل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین ملکولهای بخار آب و رادیکالها باشد. این واکنش احتمالاً می‌تواند از طریق به دام انداختن مولکولهای آب درون شبکه باعث کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب شود. علاوه بر این، افزایش مدت زمان تماس می‌تواند سبب افزایش تعداد رادیکالهای تولید شده و به دنبال آن، افزایش تشکیل پیوندهای کووالانسی و کاهش بیشتر قابلیت نفوذپذیری نسبت به بخار آب شود. تیمار فراصوت مقاومت به

- Crystalline Polymers into Layered Silicates. *Polymer*; 42: 1281-1285.
- [14] Abdollahi, M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *J. Food Engineering*. 111: 343-350.
- [15] Rhim, J.W. 2011. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* . 86: 691- 699.
- [16] Kumar, P., Sandeep, K., Alavi, S., Truong, V. D., and Gorga, R. 2010. Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *J. Food Engineering*; 100: 480-489.
- [17] Tunc, S., and Duman, O. 2010. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science*. 48: 414-424.
- [18] Ashokkumar, M., Sunarito, D., Kentish, S., Movson, R., Simons, L., and Vilku, K. 2008. Modification of food ingredients by ultrasound to improve functionality: a preliminary study on a model system. *IFSET*. 9: 155-160.
- [19] Henglin, A. 1998. Contributions to various aspects of cavitation chemistry. *Advances in sonochemistry*. 3: 17-83.
- [8] Rimdusit, S., ingjid, S., Damrongsakkul, S., Tiptipakorn, S. and Takeichi, T. (2008). Biodegradability and property characterizations of methyl cellulose. Effect of nanocomposites and chemical cross linking. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 72: 444-455.
- [9] Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., and Huneault, M. A. 2008. Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plastisized starches. *Journal of Applied Polymer Science*. 109: 3804-3810.
- [10] Souza, A.C., Benze, R., Ferrao, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V. and Tadini, C.C. 2012. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT-Food Science and Technology*. 46(1):110-117.
- [11] ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95: annual book of ASTM. Philadelphia: 5th ed. American Society for Testing and Materials; 1995.
- [12] ASTM. Standard test methods for tensile properties and thin plastic sheeting, D882-91. annual book of ASTM. Philadelphia: 5th ed. American Society for Testing and Materials; 1996.
- [13] Vaia R. A., Giannelis, E. P. 2001. Liquid Crystal Polymer Nanocomposites: Direct Intercalation of Thermotropic Liquid

Archive

Evaluation and optimization of starch-Clay nanocomposite film

Barzegar, H. ¹, Azizi, M. H. ^{2*}, Barzegar, M. ³, Hamidi Esfahani, Z. ⁴

1. Ph.D Student of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2. Associate Prof. Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Email: azizit_m@modares.ac.ir.

3. Associate Prof. Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Associate Prof. Dept. of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

(Received: 91/10/23 Accepted: 92/4/8)

Due to disadvantages of synthetic packaging materials such as migration into food, polluting of environment, difficulty of recovery, high costs of raw materials and production, also for development of properties of starch based edible film, in this study nanocomposite films from starch and montmorillonite (MMT) fabricated and their properties investigated. In this regard, nanocomposite films formulated by mixing starch and four levels of nanoclay (0, 1, 3 and 5%) and three different concentrations of glycerol (20, 30 and 40%), then the physical and mechanical properties of film measured and appropriate film selected. 5 % nano-clay could improve tension resistance (38%) and moisture permeability (33%). The results from XRD showed that nanoclays spread evenly in starch polymer. The effects of ultrasound waves on the optimum film were investigated. These waves improve mechanical properties and permeability of films remarkably. 30 minutes was the best time of ultrasonication processing. Results showed that optimum nanocomposite of starch-nanoclay could be used as a biodegradable suitable packaging for preserving food.

Key words: Starch Film, Nano Composite, Ultra Sound, Nano Clay

* Corresponding Author E-Mail Address: azizit_m@modarse.ac.ir