

بررسی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم نانوکامپوزیت ایزوله پروتئین سویا-کتیرا-نانوسلولز

حمیده سپردار^۱، ابراهیم رحیمی^۲، ایمان شهابی قهفرخی^{۳*}

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی

۲. دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرکرد

۳. استادیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۸/۶ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۲/۴)

چکیده

در چند دهه گذشته آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از مواد بسته‌بندی پلاستیکی و محدودیت منابع نفتی و قیمت بالای نفت باعث جلب توجه محققین برای تولید بسته‌بندی‌های زیست تخریب شده است. خواص مکانیکی ضعیف و نفوذپذیری بالای پلیمرهای زیست تخریب پذیر نسبت به بخار آب دو عیب اصلی آن‌ها محسوب می‌شوند. نانو فناوری یکی از روش‌های اصلاحی در این زمینه است. در این تحقیق، اثر افزودن نانوفیبرسلولز به عنوان پرکننده در سه سطح ۱٪، ۳٪، ۵٪ (wt) بر روی حلالیت در آب، محتوای رطوبت، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، مقاومت کششی، ازدیاد طول تا نقطه شکست، رنگ و خصوصیات ساختاری بیوپلیمر کامپوزیت از ایزوله پروتئین سویا و کتیرا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن نانوسلولز به بیوپلیمر ایزوله پروتئین سویا-کتیرا موجب تقویت خصوصیات کاربردی این بیونانوکامپوزیت می‌شود. در نمونه حاوی ۰٪ نانوسلولز بیشترین و در نمونه حاوی ۳٪ نانوسلولز کمترین اندیس زردی و تغییر رنگ مشاهده شد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی خصوصیات بافتی نمونه‌ها با افزایش میزان نانوسلولز مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: ایزوله پروتئین سویا، کتیرا، نانوسلولز، خصوصیات مکانیکی و فیزیکی، نانوکامپوزیت.

مقدمه

از دیرباز، بسته‌بندی مواد غذایی برای حفاظت غذا از گرما، نور، رطوبت، اکسیژن، میکروارگانیسم‌ها، حشرات و گرد و خاک به کار رفته است (Khodayari, 2010). پلاستیک‌ها با منشاء مواد نفتی مثل پلی‌اولفین‌ها، پلی‌استرها و پلی‌آمیدها به دلیل در دسترس بودن، قیمت پایین و ویژگی‌های کاربردی مطلوب به طور گسترده به عنوان مواد بسته‌بندی به کار می‌روند (Tharathan, 2003). مهم‌ترین مشکل مواد بسته‌بندی نفتی زمان‌بر بودن فرایند تجزیه آن‌ها می‌باشد. از این رو می‌توانند باعث آلودگی محیط زیست گردند. علاوه بر این محدود بودن منابع نفتی، قیمت بالای نفت و مهاجرت مواد نامطلوب از بسته‌بندی به غذا از مشکلات دیگر این مواد می‌باشند که باعث کاهش ایمنی غذایی و تغییر طعم می‌گردند (Shahabi- (Ghahfarrokhi et al, 2015d; Siracusa et al, 2008).

در سال‌های اخیر، مشکلات مذکور، زمینه‌ساز توسعه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر گردیده است. پلیمرهای زیست

تخریب در کنار مزایایی همچون زیست سازگاری، تجدیدپذیر بودن و قیمت پایین آن‌ها دارای مشکلاتی همچون مقاومت مکانیکی پایین، حساسیت به آب، نفوذپذیری نامناسب و عدم دوخت‌پذیری می‌باشند، که تاکنون تلاش‌هایی برای رفع این مشکلات انجام شده است. از جمله روش‌های اصلاحی به کار برده شده برای رفع این مشکلات می‌توان به مخلوط کردن با سایر پلیمرها (Separdar et al, 2015; Hassannia-Kolae et al, 2015b) استفاده از پرتوهای یونیزه کننده (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a) و نانو پر کننده‌ها (Hassannia-Kolae et al, 2015b) اشاره کرد. یک گروه از این پلیمرها، فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی است (Russo et al, 2009). در صنایع غذایی از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی، برای حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری مواد غذایی استفاده می‌شود. این فیلم‌ها و پوشش‌ها مانعی در برابر انتقال رطوبت، مواد معطر، اکسیژن، و روغن هستند. به این ترتیب ویژگی‌های ظاهری، کیفیت و ماندگاری مواد غذایی به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد (Bertuzzi et al, 2007).

یکی از روش‌های تولید فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر استفاده از

* نویسنده مسئول: i.shahabi@znu.ac.ir

خلاف باسورین، تراگانانتین در آب حل می شود و منجر به ایجاد محلول کلوتیدی می شود (Moayed *et al*, 2013). از صمغ کتیرا در صنایع غذایی به عنوان پایدار کننده، امولسیون کننده، قوام دهنده، جایگزین چربی و در داروسازی به عنوان عامل ژل ساز، معلق ساز و به عنوان اتصال دهنده در تهیه قرص ها و داروها استفاده می شود. در کنار این ویژگی ها، کتیرا از رشد سلول های سرطانی نیز ممانعت می کند (Albert *et al*, 1996; Morton, 1977).

سلولز، بیوپلیمری زیست تخریب پذیر و فراوان ترین بیوپلیمر موجود در طبیعت است. سلولز در کنار همی سلولز و لیگنین مهمترین اجزاء ساختمانی در گیاه هستند. علاوه بر کاربردهای بالای سلولز در صنایع چوب و کاغذ، اخیراً از سلولز در صنایع پلاستیک و صنایع غذایی نیز استفاده فراوانی شده است (Filpponen, 2009). فیبرهای سلولز، مجموعه ای از میکروفیبریل ها هستند که در آن ها مولکول های سلولز با ایجاد پیوندهای هیدروژنی از طریق گروه های هیدروکسیل، به صورت جانبی در کنار هم قرار گرفته اند. هر میکروفیبریل شامل دو بخش کریستالی و آمورف با قطری در حدود ۱۰-۵ نانومتر و طولی بین ۱۰۰ نانومتر تا چندین میکرومتر است که بسته به منبع سلولز این ابعاد متغیر هستند (Wang *et al*, 2007).

در دهه اخیر نانوسلولز به عنوان یک نانو پرکننده سبز و یک تقویت کننده مواد پلیمری مورد توجه قرار گرفته است (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al*, 2015a; Shahabi-Ghahfarrokhi *et al*, 2015c). ساختارهای نانوسلولز را می توان با استفاده از روش های مکانیکی، هموژنایزر با فشار بالا، هیدرولیز اسیدی، اولتراسوند و حلال های یونی تولید کرد (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al*, 2015c). معمولاً در حین فرآیند تولید نانوسلولز، مناطق آمورف تجزیه می شوند و ساختارهای نانوسلولزی از بین رسته ها آزاد می شوند.

از این رو هدف از تحقیق حاضر استفاده از مزایای ترکیب کردن دو ساختار کربوهیدراتی و پروتئینی بیوپلیمرهای کتیرا و ایزوله پروتئین سویا بوده است. آنگاه ماتریس پلیمری حاصل با استفاده از نانو فیبر سلولزی تقویت شد. سپس اثر مقادیر مختلف نانو سلولز به عنوان یک پرکننده بر روی ویژگی های فیلم مرکب ایزوله پروتئین سویا-کتیرا-نانوسلولز، شامل حلالیت در آب، رطوبت، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، خصوصیات مکانیکی، رنگ و خصوصیات ساختاری فیلم ها مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب با توجه به ریز ساختار بیونانو کامپوزیت مذکور و خصوصیات کاربردی آن در بسته بندی مواد غذایی، مقدار بهینه نانوسلولز تعیین شد.

پلیمرهای طبیعی مانند پروتئین ها، کربوهیدرات ها و چربی ها است. در میان این مواد، استفاده از پروتئین در تهیه پوشش خوراکی، به دلیل ارزش تغذیه ای و خصوصیات کاربردی، بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته است (Hassannia-Kolaee *et al*, 2015). این فیلم ها علاوه بر بهبود ارزش تغذیه ای ماده غذایی، ویژگی های مکانیکی و تراوایی مناسب تری نسبت به فیلم های تهیه شده از کربوهیدرات ها و چربی ها دارند (Cao *et al*, 2007). تاکنون پروتئین های فراوانی از جمله پروتئین آب پنیر (Hassannia-Kolaee *et al*, 2015)، زئین ذرت (Ghanbarzadeh *et al*, 2006) و ایزوله پروتئین سویا (Separdar *et al*, 2015). به این منظور مورد بررسی قرار گرفته اند (Cho & Rhee, 2002). پروتئین سویا پوششی با بافت یکنواخت، شفاف و انعطاف پذیر ایجاد می کند که نسبت به نفوذ اکسیژن و چربی بسیار مقاوم است (Cho *et al*, 2007) برای بهبود خصوصیات کاربردی این بیوپلیمر از نانو ذراتی مانند نانوکریستال نشاسته، نانو رس، نانو اکسید تیتانیوم نیز استفاده شده است (Koshy *et al*, 2015) ایزوله پروتئین سویا، خالص ترین نوع پروتئین سویا است که به صورت تجاری در دسترس است. میزان پروتئین آن بیش از ۹۰٪ بر مبنای وزن خشک می باشد. از این ماده زمانی استفاده می شود که میزان پروتئین بالا و ویژگی های عملکردی ویژه در غذا مورد نیاز باشد (Londhe *et al*, 2011). سویا به دلیل کیفیت پروتئینی بالا، در دسترس بودن و ارزان بودن، نه تنها مورد توجه کشورهای در حال توسعه بوده، بلکه در کشورهای پیشرفته مثل آمریکا نیز به منظور تغییر الگوی مصرف غذایی و کاهش خطر بیماری های قلبی عروقی، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. بررسی اجزای سویا نشان می دهد که مهم ترین عامل ضد سرطان در سویا، ایزوفلاون ها می باشند. این ترکیبات دارای نقش محافظتی در برابر پیشرفت سرطان های پستان، روده، کبد، مثانه، پروستات، پوست و معده می باشند. علاوه بر این ایزوفلاون ها خطر بیماری های قلبی عروقی را کاهش می دهند و از پوکی استخوان جلوگیری می کنند (Klump *et al*, 2001).

گون گیاهی از جنس آستراگالوس و به صورت بوته های چوبی خاردار و یا عاری از خار می باشد. صمغ کتیرا از گونه های مختلفی از گون به دست می آید. این گیاه در کشورهای ایران، سوریه، ترکیه و برخی نقاط دیگر از قاره آسیا می روید (1995 Lapasin & Priel). کتیرا متشکل از دو جزء اصلی تحت عنوان تراگانانتیک اسید یا باسورین و تراگانانتین است. باسورین جزء نامحلول در آب این صمغ می باشد که ۶۰-۷۰٪ از کل صمغ را به خود اختصاص داده است و قابلیت تورم و تشکیل ژل دارد. بر

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

کتیرا مورد استفاده از نوع ورقه‌ای، از بازار تهیه شد. ایزوله سویا (با بیش از ۹۰٪ پروتئین) از شرکت کراون^۱ چین خریداری شد. نانو فیبر سلولز با قطر ۹۰-۱۰ nm و طول چند میکرومتر از شرکت نانو نوین پلیمر ایران تهیه شد. گلیسرین، نیترات منیزیم و کلرید کلسیم از شرکت مرک^۲ آلمان خریداری شدند.

تهیه نانوکامپوزیت ایزوله پروتئین سویا-کتیرا-نانوسلولز

براساس تحقیقات قبلی این گروه پژوهشی ۰/۳ گرم کتیرای آسیاب شده توزین گردید (Separdar et al, 2015). کتیرا به تدریج به ۴۰ g آب مقطر در حال هم خوردن اضافه و تا رسیدن به دمای ۵۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. ۴/۷ g ایزوله پروتئین سویا به صورت جداگانه به ۴۰ g آب مقطر در حال هم خوردن اضافه شد. پس از تنظیم pH روی ۱۰ به کمک سود N ۰/۱، دمای محلول به کمک بن‌ماری (بهداد، ایران) تا ۷۰ °C گرم شد و به مدت ۵ دقیقه حرارت داده شد. به این ترتیب ساختار پروتئینی آن واسرشت گردید. آنگاه محلول کتیرا به تدریج به محلول ایزوله پروتئین سویا اضافه شد. سپس گلیسرول به عنوان نرم کننده به نسبت ۹۰٪ ماده خشک به محلول نهایی افزوده شد. محلول نهایی ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در مرحله بعد برای یکنواخت کردن توزیع اندازه ذرات نانو فیبرسلولز از حمام اولتراسونیک (جیمز، انگلستان) به مدت ۱ ساعت استفاده شد. به این ترتیب با توجه به مقدار ماده خشک سوسپانسیون نانوسلولز، مقداری از آن به ۲۰ g آب مقطر اضافه شد، به طوری که غلظت نهایی نانوسلولز به ترتیب ۱٪، ۳٪ و ۵٪ ماده خشک فیلم شود. آنگاه محلول یکنواخت شده نانوسلولز به صورت قطره قطره به محلول ایزوله پروتئین سویا-کتیرا اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس محلول فیلم تهیه شده بر روی پلیت‌های پلی استایرنی با قطر ۱۰ cm ریخته شد و در آن (بهداد، ایران) با دمای ۲۵ °C به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. در انتها فیلم‌های خشک شده از روی پلیت‌ها جدا شدند.

با توجه به اثر نرم کنندگی آب، برای یکنواخت کردن رطوبت تمام فیلم‌ها قبل از انجام هر یک از آزمون‌ها به مدت حداقل ۴۸ ساعت در دمای ۲۰ °C در دسیکاتور حاوی محلول نیترات منیزیم اشباع، تا رسیدن به رطوبت نسبی حدود ۵۰-۵۵

نگهداری شدند (ASTM, 2010).

اندازه گیری ضخامت

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتردستی (آلتون^۳، چین) با دقت ۰/۰۱ mm استفاده شد. در حداقل ۵ نقطه مختلف ضخامت فیلم اندازه‌گیری شد. از میانگین به دست آمده، در محاسبه خصوصیات مکانیکی و نفوذپذیری نسبت به بخار آب استفاده شد.

خواص فیزیکی

حلالیت در آب

برای اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها در آب، فیلم‌ها در ابعاد ۲×۲ cm^۲ بریده شدند و تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۱۰۰ °C خشک شدند. سپس نمونه‌های خشک شده، توزین و داخل بشرهای حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شدند. بشرهادر دمای ۲۵ °C، به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. در این مدت محتویات بشرها چند مرتبه هم زده شدند. سپس قطعات باقی مانده تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۱۰۰ °C خشک و توزین شدند. حلالیت فیلم‌ها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید (Fazel et al, 2012). این آزمون در سه تکرار انجام شد.

$$\text{رابطه (۱)} \quad 100 \times \frac{\text{وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری} - \text{وزن ماده خشک اولیه فیلم}}{\text{وزن ماده خشک اولیه فیلم}} = \text{درصد حلالیت}$$

رطوبت

پس از آنکه فیلم‌ها در دمای ۲۵ °C و رطوبت نسبی ۵۵٪ به تعادل رطوبتی رسیدند. میزان رطوبت آن‌ها براساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم در طی خشک کردن در آن °C ۱۰۵ اندازه‌گیری شد. برای انجام این آزمایش، ابتدا ظروف آلومینیومی در دمای ۱۰۵ °C به وزن ثابت رسانیده و با دقت ۰/۰۰۱ g وزن شدند. تکه‌های فیلم با وزن مشخص در این ظروف در دمای ۱۰۵ °C به وزن ثابت رسانیده شدند. محتوای رطوبت فیلم‌ها به کمک رابطه (۲) محاسبه گردید. این آزمون در سه تکرار انجام شد (Ghanbarzadeh & Almasi, 2009).

$$\text{رابطه (۲)} \quad 100 \times \frac{\text{وزن رطوبت خروجی}}{\text{وزن نمونه مرطوب}} = \text{درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب}$$

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP^۴)

آزمون‌های نفوذ پذیری به بخار آب برای فیلم‌ها بر اساس استاندارد ASTM-E95-96 انجام شد (ASTM, 1995). برای انجام این آزمون از فنجانک‌های آلومینیومی با قطر ۳ cm و ارتفاع ۵ cm استفاده شد. فنجان‌ها با آب مقطر تا ۱۹ mm از

3. Alton
4. Water vapor permeability

1. Crown
2. MERCK

بررسی ریز ساختار فیلم‌های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^۱) (EVO 40، آلمان) انجام شد. به منظور بررسی سطح مقطع فیلم‌ها، نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند، آنگاه نمونه‌ها به کمک چسب مخصوص روی پایه مخصوص چسبانده و با طلا پوشش داده شدند، سپس تصویر برداری از نمونه‌ها به وسیله SEM در بزرگنمایی‌های مختلفی انجام گرفت.

خواص مکانیکی

آزمایش کشش با استفاده از دستگاه ارزیابی کششی (۷۰۱۰، گوتک تایوان) انجام گرفت. قبل از انجام آزمایش تمامی نمونه‌ها در طوبت نسبی ۵۰-۵۵٪ مشروط گردیدند. فیلم‌ها به ابعاد $1 \times 8 \text{ cm}^2$ بریده شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۷ cm و سرعت حرکت فک ۵۰ mm/min انتخاب شد. مقاومت کششی (TS^۲) بر حسب مگاپاسکال، ازدیاد طول تا نقطه شکست (EB^۳) بر حسب درصد با استفاده از رابطه‌های ۸ و ۹ بر اساس روش استاندارد ASTM-D882-10 محاسبه شدند (ASTM, 2010). این آزمون در مورد هر کدام از نمونه‌ها در پنج تکرار انجام شد.

$$TS = \frac{F_{Max}}{A_{min}} \quad (\text{رابطه ۸})$$

$$EB = \frac{L_{Max} - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۹})$$

که در اینجا F_{Max} بیشترین نیروی کششی، A_{min} حداقل سطح مقطع، L_{Max} بیشترین ازدیاد طول در نقطه پاره شدن و L_0 طول اولیه فیلم را نشان می‌دهد.

-تجزیه و تحلیل آماری

ارزیابی آماری در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از آنالیز واریانس (ANOVA) انجام شد. مقایسه میانگین داده‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ و با استفاده از نرم افزار SPSS 21 صورت گرفت.

نتایج و بحث

خصوصیات ظاهری و رنگ

برای ارزیابی کمی رنگ نمونه‌ها از دستگاه هانتز لب استفاده و مقادیر بر اساس فاکتورهای رنگ سنجی L ، a و b گزارش شده است. این فاکتورها عبارتند از: سفیدی-سیاهی (L) که بین صفر تا ۱۰۰ تغییر می‌کند و با افزایش مقدار آن روشنایی رنگ بیشتر می‌شود، قرمزی- سبزی (a) به این ترتیب هر چه مقدار آن

سر آن پر شدند. به این ترتیب در فضای داخلی فنجان رطوبت نسبی ۱۰۰٪ ایجاد شد. پس از پر نمودن فنجانک‌ها، با استفاده از فیلم‌ها دهانه فنجانک‌ها پوشانیده و آب‌بندی شدند. آن‌گاه با استفاده از سیلیکاژل مقدار رطوبت درون دسیکاتور بر روی صفر تنظیم شد و فنجانک‌ها درون دسیکاتور قرار داده شد و در دمای 25°C نگهداری شد. فنجانک‌ها هر ساعت یکبار تا رسیدن به تعادل رطوبتی، با دقت 0.001 g توزین شدند. آن‌گاه برای هر نمونه، نمودار رگرسیون خطی بر اساس افت وزن فنجانک‌ها (Δm) نسبت به زمان (Δt) رسم شد. میزان تراوایی به بخار آب (WVTR) بر حسب ($\text{g/m}^2 \text{ s}$) با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد.

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A * \Delta t} \quad (\text{رابطه ۳})$$

از ضرب نمودن میزان تراوایی به بخار آب در میانگین ضخامت فیلم‌ها (x) و تقسیم آن بر اختلاف فشار جزئی (ΔP) بین درون و بیرون فنجانک (3179 Pa) میزان نفوذپذیری به بخار آب بر حسب (g/m s Pa) به کمک رابطه (۴) محاسبه شد (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a). این آزمون در سه تکرار انجام شد.

$$WVP = \frac{\Delta m \times x}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (\text{رابطه ۴})$$

تعیین رنگ فیلم

رنگ فیلم‌ها با استفاده از دستگاه رنگ سنج (Hunter Lab، آمریکا) مورد بررسی قرار گرفتند. میزان رنگ با استفاده از پارامترهای رنگی بر حسب سفیدی-سیاهی (L)، قرمزی-سبزی (a) و زردی-آبی (b) بیان شد. مقادیر L^* ، a^* و b^* با استفاده از کاشی سفید استاندارد مخصوص دستگاه به عنوان پس زمینه اندازه‌گیری شد. سپس پارامترهای رنگی نمونه‌ها با استفاده از این پس زمینه استاندارد مورد بررسی قرار گرفتند. تغییر رنگ کلی (ΔE)، اندیس زردی (YI)، اندیس سفیدی (WI) به ترتیب با استفاده از رابطه‌های (۵-۷) محاسبه شدند (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015b). این آزمون در سه تکرار انجام شد.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (\text{رابطه ۵})$$

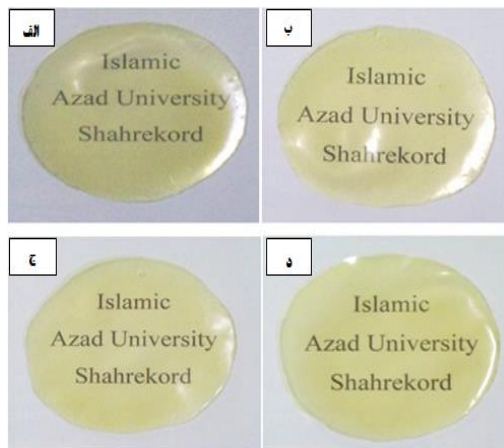
$$YI = 142.86 b/L \quad (\text{رابطه ۶})$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (\text{رابطه ۷})$$

ارزیابی ریزساختار

1. Scanning electron microscope
2. Tensile test
3. Elongation to break

نقش مهمی در ظاهر و مقبولیت آن‌ها دارد. هر چه شفافیت فیلم‌ها بالاتر باشد، پذیرش این نوع مواد بسته‌بندی بیشتر خواهد بود. فیلم خالص ایزوله پروتئین سویا، رنگی متمایل به زرد داشته که اگر بتوان این رنگ را کمی روشن‌تر و متعادل‌تر کرد مقبولیت ظاهری بسته‌بندی افزایش می‌یابد. به طور کلی اکثر نانوکامپوزیت‌ها فیلمی کاملاً شفاف تولید می‌کنند (Ghanbarzadeh *et al.*, 2009). هم‌چنین در تحقیقی مشابه، افزودن نانو کریستال سلولز به ماتریس نشاسته- پلی وینیل الکل باعث افزایش روشنایی و شفافیت فیلم‌ها شد، که تاییدی بر نتایج به دست آمده در این تحقیق است (Noushivani *et al.*, 2011).



شکل ۱. تصاویر تهیه شده از فیلم‌های ایزوله پروتئین سویا: کتیرا: نانوسولز به ترتیب با نسبت‌های الف) ۴/۷:۰/۳، ب) ۴/۷:۰/۱، ج) ۴/۷:۰/۳، د) ۴/۷:۰/۵.

مثبت‌تر باشد قرمزی و هر چه منفی‌تر باشد سبزی رنگ بیشتر است، زردی-آبی (b)، در این پارامتر هر چه مقدار آن مثبت‌تر باشد زردی و هر چه منفی‌تر باشد آبی رنگ بیشتر است. تغییر رنگ کلی (ΔE) نیز بیانگر اختلاف رنگ بین کاشی سفیدی استاندارد و فیلم است. اندیس زردی (YI) و اندیس سفیدی (WI) نیز به ترتیب نمادی کلی از زردی رنگ و سفیدی رنگ است. افزایش این مقادیر به ترتیب بیانگر زردتر شدن و سفیدتر شدن رنگ فیلم است.

در شکل ۱ تصویر فیلم‌های ایزوله پروتئین سویا-کتیرا- نانوسولز در شرایط نوری یکسان نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که هر ۴ فیلم زرد رنگ هستند و با افزایش نسبت نانوسولز رنگ فیلم‌ها تا نمونه حاوی ۳٪ نانوسولز روشن‌تر شده است.

همان‌طور که در جدول ۱ مشخص شده است، بین تمامی نمونه‌ها از لحاظ تمامی فاکتورهای رنگ‌سنجی اختلاف معنی‌داری ($p < 0.05$) وجود دارد. در پارامترهای L ، a و اندیس سفیدی بیشترین مقدار مربوط به نمونه C و کمترین مقدار مربوط به نمونه A می‌باشد. در پارامتر b بیشترین مقدار مربوط به نمونه D و کمترین مقدار مربوط به نمونه C است، در تغییر رنگ، بیشترین مقدار مربوط به نمونه A و کمترین مقدار مربوط به نمونه C می‌باشد. اندیس زردی دارای بیشترین مقدار مربوط به نمونه D و A و کمترین مقدار مربوط به نمونه C می‌باشد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش نسبت نانوسولز تا ۳٪ شفافیت و سفیدی فیلم‌ها افزایش یافته است و پس از آن روند کاهشی مشخصی دارد. رنگ و شفافیت فیلم‌های خوراکی،

جدول ۱. خصوصیات رنگ‌سنجی فیلم‌های ایزوله پروتئین سویا-کتیرا-نانوسولز با تغییر نسبت اجزاء سازنده*

WI	YI	ΔE	b	a	L	کد نمونه	نمونه		
							کتیرا	نانو سلولز	ایزوله پروتئین سویا
^d ۰/۰۰±۷۱/۳۰	^a ۰/۰۱±۳۷/۱۶	^a ۰/۰۰±۲۲/۷۷	^b ۰/۰۱±۲۱/۱۶	^d ۰/۰۱±۵/۲۸-	^d ۰/۰۰±۸۱/۳۶	A	٪۰	۰/۳	۴/۷
^b ۰/۰۱±۷۲/۹۰	^b ۰/۰۳±۳۴/۵۶	^c ۰/۰۱±۲۱/۱۹	^c ۰/۰۱±۱۹/۹۳	^b ۰/۰۰±۵/۰۵-	^b ۰/۰۰±۸۲/۳۶	B	٪۱	۰/۳	۴/۷
^a ۰/۰۱±۷۳/۳۹	^c ۰/۰۰±۳۳/۸۴	^d ۰/۰۱±۲۰/۷۳	^d ۰/۰۰±۱۹/۶۰	^a ۰/۰۰±۵/۰۰-	^a ۰/۰۲±۸۲/۷۲	C	٪۳	۰/۳	۴/۷
^c ۰/۰۲±۷۱/۴۸	^a ۰/۰۳±۳۷/۱۹	^b ۰/۰۱±۲۲/۶۷	^a ۰/۰۱±۲۱/۲۹	^c ۰/۰۱±۵/۲۱-	^c ۰/۰۰±۸۱/۷۶	D	٪۵	۰/۳	۴/۷

* (حروف غیر مشابه در یک ستون نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) می‌باشد).

نمونه‌ها، بین نمونه‌های A، B، C و D اختلاف معنی‌داری ($p < 0.05$) وجود ندارد. هر چند در این پژوهش این تغییرات قابل توجه نبوده است ولی در تحقیقات پیش از این مشخص شده است که برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی بین نانو سلولز و ماتریس پلیمری با افزایش غلظت نانوسولز و اثر منسجم‌کننده نانوسولز روی ماتریس، حل شدن ماتریس پلیمری را در آب محدود می‌سازد (Cao *et al.*, 2008). هم‌چنین به دلیل تشکیل تعداد بسیار زیادی پیوند هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی، سلولز در

حلالیت در آب

یکی از ویژگی‌های مهم فیلم‌های بسته‌بندی، مقاومت آن‌ها در برابر آب و نامحلول بودن آن‌ها در آب می‌باشد. به این ترتیب در مواردی که فعالیت آبی ماده غذایی بالا است یا هنگامی که ماده غذایی پوشش‌دهی شده در طی فراوری در تماس با آب قرار می‌گیرد می‌تواند یکپارچگی خود را حفظ کند (Gontard *et al.*, 1994). همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، با وجود کاهش ناچیز حلالیت در آب با افزایش میزان نانوسولز در

بخار آب را دارد و این نمونه با نمونه C دارای اختلاف معنی داری می باشد ($p < 0.05$). به بیان دیگر، با افزایش میزان نانوسلولز از مقدار ۱٪ به ۳٪ افزایش قابل توجهی در نفوذپذیری نسبت به بخار آب مشاهده شده است.

نانو کریستال سلولز در مقادیر کم، به خوبی درون ماتریکس پخش می شود، این امر باعث ایجاد مسیرهای پرپیچ و خم می شود. به این ترتیب زمان عبور ملکول های بخار آب افزایش می یابد (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a; Ghanbarzadeh et al, 2009). اما در مقادیر بالاتر، نانوسلولز تجمع می یابد و با توزیع ناهمگن و ایجاد اختلال در انسجام ماتریس پلیمری میزان نفوذ بخار آب را افزایش می دهد (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a; Chang et al, 2010). هم چنین سلولز دارای ماهیت رشته ای است، بنابراین با قرارگیری در بین زنجیرهای بیوپلیمر و برقراری پیوند با آنها در مقادیر کم نانوسلولز می تواند به کاهش نفوذپذیری فیلم ها کمک کند. در چنین شرایطی تحرک موضعی زنجیرهای پلیمر کاهش می یابد و فضای خالی بین آنها کمتر می شود، به این ترتیب زمان عبور آنها از فیلم افزایش یافته و در نتیجه نفوذپذیری فیلم کاهش می یابد. چنین نتایجی در تحقیقات پیش از این نیز مشاهده شده است (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a; Paralikar et al, 2008; Sanchez-Garcia et al, 2008; Svagan et al, 2009). به طور کلی می توان گفت اثر پرکننده ها بر نفوذپذیری نانو کامپوزیت ها به عواملی مانند شکل پرکننده، مقدار تفکیک شدن، مقدار پرکننده، نظم ساختاری پرکننده، مقدار بلوری بودن و تخلخل آن بستگی دارد (Chang et al, 2010).

اغلب حلال های معمول حل نمی شود (Hatami et al, 2011). تحقیقات پیش از این در مورد کامپوزیت کردن کفیران با نانوسلولز نیز نتایجی مشابه را نشان داده است (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a). از سوی دیگر (2014) Echeverria et al، نشان دادند افزودن نانو ذرات معدنی مانند نانو رس نیز می تواند حلالیت فیلم ایزوله پروتئین سویا را به طور چشمگیری کاهش دهد.

میزان رطوبت

در جدول ۲ نشان داده شده است که بین رطوبت نمونه های A، B، C و D، اختلاف معنی داری وجود ندارد ($p < 0.05$)، با این حال در نمونه C بیشترین میزان رطوبت مشاهده می شود. هر چند در این پژوهش این تغییرات قابل توجه نبوده است ولی در تحقیقات پیش از این مشخص شده است که وجود استخلاف های آب دوست متعدد در نانوسلولز و ایزوله پروتئین- سویا سبب افزایش رطوبت در نمونه ها با افزایش میزان نانوسلولز شده است. دلیل آن را می توان چنین بیان کرد که حضور این استخلاف های آب دوست باعث ایجاد ظرفیت بالا، برای به وجود آوردن پیوندهای هیدروژنی بین آب و ماتریس پلیمر می شود. به این ترتیب نانو کامپوزیت مذکور می تواند مقادیر زیادی از رطوبت را در خود حفظ کند (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a; Ghanbarzadeh et al, 2009).

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

مواد بسته بندی بایستی تا حد امکان، حداقل نفوذپذیری نسبت به بخار آب را داشته باشند تا بتوانند از تبادل رطوبت بین محیط و ماده غذایی ممانعت کنند. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، نمونه B کمترین میزان نفوذپذیری نسبت به

جدول ۲. خصوصیات فیزیکی فیلم های ایزوله پروتئین سویا-کتیرا-نانوسلولز با تغییر نسبت اجزاء سازنده*.

WVP ($\times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	رطوبت (%)	حلالیت در آب (%)	کد نمونه	نمونه		
				نانوسلولز	کتیرا	ایزوله پروتئین سویا
$3/40 \pm 0/19^{ab}$	$34/00 \pm 0/72^a$	$28/63 \pm 0/31^a$	A	۰٪	۰٪	۴٪
$3/01 \pm 0/59^b$	$35/73 \pm 1/10^a$	$29/25 \pm 0/77^a$	B	۱٪	۰٪	۴٪
$3/81 \pm 0/14^a$	$36/86 \pm 1/92^a$	$27/88 \pm 1/31^a$	C	۳٪	۰٪	۴٪
$3/32 \pm 0/04^{ab}$	$36/80 \pm 2/61^a$	$27/97 \pm 0/19^a$	D	۵٪	۰٪	۴٪

*حروف غیر مشابه در یک ستون نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار ($p < 0.05$) می باشد

دلیل بالا بودن انرژی سطحی نانوسلولز، در غلظت های بالای نانوسلولز، در اثر پدیده اجتماع^۱ ذرات سلولز به صورت مجتمع شده در سطح فیلم ظاهر شده است (Shahabi-Ghahfarrokhi et al, 2015a).

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه های A و C، با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ می باشد. همان طور که در شکل ۲-الف نشان داده شده است. در ساختار کامپوزیت ایزوله پروتئین سویا-کتیرا حفراتی وجود دارد که با افزودن نانوسلولز این ساختار متراکم شده است (شکل ۲-ب). علاوه بر این به

- ASTM. (2010). Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D882-10. *Annual book of ASTM, American National Standards Institute (ANSI)*.
- Bertuzzi, M.A., Vidaurre, E.F.C., Armada, M. & Gottifredi, J.C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80, 972-978.
- Cao, N., Fu, Y. & He, J. (2007). Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1153-1162.
- Cao, X., Chen, Y., Chang, P. R., Stumborg, M. and Huneault, M. A. (2008). Green Composites Reinforced with Hemp Nanocrystals in Plasticized Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3804-3810.
- Chang, P. R., Ruijuan, J., Zheng, P., Yu, J. and Ma, X. (2010). Preparation and properties of glycerol plasticized starch (GPS) cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydr Polym*, 79, 301-5.
- Cho, Y. S. & Rhee, C. (2002). Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties. *LWT- Food Science and Trchnology*, 35, 151-157.
- Cho, Y. S., Park, J. W., Batt, H. T. & Thomas, R. L. (2007). Edible films made from processed soy protein concentrates. *LWT- Food Science and Technology*, 40, 418-423.
- Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M. & Vazquez, A. (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch /montmorillonite nanocomposite films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 73(1), 55-63.
- Echeverria, I., Eisenberg, P. and Mauri, A. N. (2014). Nanocomposites films based on soy proteins and montmorillonite processed by casting. *Journal of Membrane Science*, 449, 15-26.
- Fazel, M., Azizi, M., H., Abbasi, S. & Barzegar, M. (2012). Effect of tragacanth, glycerol and sunflower oil on potato starch-based edible films. *Journal of Iranian Food Science and Technology*, 34(9), 97-106. (In Farsi).
- Filpponen, I. (2009). *The synthetic strategies for unique properties in cellulose nanocrystal materials*. PhD thesis, graduate faculty of north Carolina state university, Raleigh, North Carolina, USA, July.
- Ghanbarzadeh, B., Oromiehie, A. R., Musavi, M., Emam D-Jomeh, Z., Razmi Rad, E. & Milani, J. (2006). Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films. *Journal of Food Research International*, 39, 882-890.
- Ghanbarzadeh, B. & Almasi, H. (2009). Investigating of physical properties of carboxymethyl cellulose -oleic acid composite biodegradable edible films. *Journal of Iranian Food Science and Technology*, 2(6), 35-42. (In Farsi).
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. & Zahedi, Y. (2009) *Biodegradable edible biopolymers in food and drug packaging*. Amirkabir university of technology. Tehran: Polytechnic press. (In Farsi).
- Gindl, W. & Keckes, J. (2005). All-Cellulose Nanocomposite. *Polymer*, 46, 10221-10225.
- Gontard, N., Duchez, C., Cuq, B. & Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *Food Science and Technology*, 29, 39-50.
- Hassannia-Kolaei, M., Khodaiyan, F. & Shahabi-Ghahfarrokhi, I. (2015). Modification of functional properties of pullulan-whey protein bionanocomposite films with nanoclay. *Journal of Food Science and Technology*, In Press.
- Hatami, A., Barikani, M. & Mohaghegh, M. (2011). Nanocellulose, investigating structure, properties and applications. *Journal of Nanotechnology*, 9(10), 25-29. (In Farsi).
- Khodayari, M. (2010). Edible packaging for food material. *Journal of Nanotechnology*, 10(9), 159. (In Farsi).
- Klump, S.P., Allred, M.C., Macdonald, J.L. & Ballam, J.M. (2001). Determination of isoflavones in soy and selected foods containing soy by extraction, saponification, and liquid chromatography. *Journal of AOAC International*, 84(6), 1865-1883.
- Koshy, R. R., Mary, S. K., Thomas, S., & Pothan, L. A. (2015). Environment friendly green composites based on soy protein isolate e A review. *Food Hydrocolloids*, 50, 174-192.
- Kumar, P., Sandeep, K. P., Alavi, S., Truong, V. D. & Gorga, R. E. (2010). Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion. *Journal of Food Engineering*, 100(3), 480-489.
- Lapasin, R. & Prici, S. (1995). Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications. *Blackie Academic & Professional, London*.
- Londhe, S. V., Joshi, M. S., Bhosale, A. A. & Kale, S. B. (2011). Isolation of quality soy protein from soya flakes. *International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, 2, 1175- 1177.
- Moayedi, S., Sadeghi- Mahoonak, A. R., Azizi, M. H. & Maghsoudlou, Y. (2013). Effect of different levels of gum tragacanth on bread quality. *Journal of Iranian Food Science and Technology*, 38(10), 104. (In Farsi).
- Morton, J. F. (1977). Major Medicinal Plants. *ILLINOIS: Springfield, Charles C. Thomas*, 356-375.
- Noshirvan, N., Ghanbarzadeh, B. & Entezami, A. A. (2011). Morphology, contact angle and color properties of starch-poly vinyl alcohol -cellulose nanocrystal bionanocomposite films. *Journal of Iranian Food Science and Technology*, 21(2), 141-154. (In Farsi).
- Paralikar, S. A., Simonsen, J. and Lombardi, J. (2008). Poly vinyl alcohol / cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Sci*, 320, 248-58.

- Rimdisit, S., Jingjid, S., Damrongsakkul, S., Tiptipakorn, S. & Takeichi, T. (2008). Biodegradability and property characterizations of Methyl Cellulose: Effect of nanocompositing and chemical crosslinking. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 72, 444-455.
- Russo, M. A. L., Sullivan, C., Rounsefell, B., Halley, P. J., Truss, R. & Clarke, W. P. (2009). The anaerobic degradability of thermoplastic starch: Polyvinyl alcohol blends: Potential biodegradable food packaging materials. *Bioresource Technology*, 100, 1705-1710.
- Sanchez-Garcia, M. D., Gimenez, E. and Lagaron, J. M. (2008). Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydr Polym*, 71, 235-44.
- Saxena, A., Elder, T. J., Pan, S. and Ragauskas, A. J. (2009). Novel nanocellulosic xylan composite film. *Composites:Part B*, 40, 727-730.
- Separdar, H., Rahimi, E., Shahabi-Ghahafarrokhi, I. & Aghabarari, B. (2015). Production and investigating of physical and mechanical characterization based soy protein isolate-tragacanth. *Iranian Food Science and Technology Research*, In Press. (In Farsi).
- Shahabi-Ghahafarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Yousefi, H. (2015a). Green bionanocomposite based on kefirin and cellulose nanocrystals produced from beer industrial residues. *International Journal of Biological Macromolecules*, 77, 85-91.
- Shahabi-Ghahafarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Yousefi, H. (2015b). Effect of gamma-irradiation on the physical and mechanical properties of kefirin biopolymer film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 74, 343-350.
- Shahabi-Ghahafarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Yousefi, H. (2015c). Preparation and Characterization of Nanocellulose from Beer Industrial Residues Using Acid Hydrolysis/Ultrasound. *Journal of Fibers and Polymers*, 16(3), 529-536.
- Shahabi-Ghahafarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M. & Yousefi, H. (2015d). Preparation of UV-protective kefirin/nano-ZnO nanocomposites: Physical and mechanical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 41-46.
- Siracusa, V., Rocculi, P., RomanI, S. & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-643.
- Svagan, A. J., Hedenqvist, M. S. and Berglund, L. (2009). Reduced water vapour sorption in cellulose nanocomposites with starch matrix. *Journal of Composites science and Thechnology*, 69, 500-506.
- Tharanthan, R.N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past - present and future. *Food Science & Technology*, 14, 71-78.
- Wang, S., Cheng, Q., Rials, T.G. and Lee.S.H.(2007). Cellulose microfibril/nanofibril and its nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 201,301-308.