



بررسی اثر جریان الکتریکی بر ویژگی‌های مکانیکی و نفوذپذیری فیلم کیتوزان حاوی نانوذرات رس و نقره

نیلوفر صفری ثانی^۱، علی معتمدزادگان^{۲*}، جمشید فرمانی^۲، جعفر محمدزاده میلانی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، مازندران، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، مازندران، ایران، صندوق پستی ۵۷۸.

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ های مقاله :	<p>فیلم‌های برپایه کیتوزان خالص دارای معایب متعددی از جمله ویژگی‌های مکانیکی ضعیف و بازدارندگی کم در برابر رطوبت هستند که موجب محدودیت استفاده از آنها در بسته‌بندی‌های مواد غذایی می‌شود. در این پژوهش، به منظور بهبود ویژگی‌های این فیلم از نانو پرکننده‌هایی نظیر نانورس (M) و نانونقره (Ag) و همچنین اعمال جریان الکتریکی در طی خشک شدن فیلم‌ها بهره گرفته شد. فیلم‌های نانوکامپوزیتی برپایه کیتوزان، با افزودن چهار سطح ۰، ۱، ۳ و ۵٪ نانونقره و نانورس تهیه و به‌منظور خشک کردن فیلم‌ها از حرارت و جریان الکتریکی در چهار ولتاژ ۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ به‌طور هم‌زمان استفاده شد و خصوصیات آنها از جمله نفوذپذیری به بخار آب و اکسیژن، خواص فیزیکی و مکانیکی و ریزساختار مورد بررسی قرار گرفت. حضور نانوذرات سبب افزایش رطوبت، ضخامت و کدورت و بهبود WVP و O₂P فیلم‌های نانوکامپوزیت و همچنین خواص مکانیکی در مقایسه با فیلم کیتوزان خالص گردید. از طرفی غلظت ۳٪ در هر دو تیمار، توانست ویژگی‌های نفوذپذیری و خواص مکانیکی را نسبت به سطوح ۱ و ۵٪ بهبود بخشد. اعمال جریان الکتریکی تاثیر معنی‌داری بر درصد رطوبت، حلالیت و میزان ضخامت نداشت. در مقابل، استفاده از جریان‌های الکتریکی با ولتاژ ۳۰، سبب بهبود خواص مکانیکی، کدورت و WVP و ولتاژ ۶۰، موجب بهبود O₂P در نانوکامپوزیت‌ها شد. تصاویر حاصل از SEM نشان داد، فیلم کیتوزان خالص دارای سطحی زبر و شکاف‌های متعدد و سطح فیلم حاوی نانورس، نسبتاً صاف و فشرده بود که امکان افزایش مقاومت کششی و خواص ممانعت‌کنندگی را فراهم می‌کند. فیلم حاوی نانونقره نیز به دلیل داشتن ساختاری پر پیچ و خم و دارای شکاف، میزان کدورت و خواص مکانیکی بیشتر و خواص ممانعت‌کنندگی کمتر از نانورس را دارا بود.</p>
تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۲۹	
تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۱۷	
کلمات کلیدی:	
جریان الکتریکی، کیتوزان، نانورس، نانوکامپوزیت، نانونقره.	
DOI: 10.52547/fsct.18.03.06	
* مسئول مکاتبات: amotgan@yahoo.com	

۱- مقدمه

کیتین بعد از ضایعات سلولز، دومین بیوپلیمر فراوان موجود در طبیعت است که عمدتاً از فرآوری غذاهای دریایی، تولید شده و همچنان یک موضوع مهم زیست محیطی محسوب می‌شود. کیتین به دلیل داشتن ساختار کریستالی فراوان، در حلال‌های رایج محلول نمی‌باشد و این ویژگی به شدت امکان استفاده مجدد از این پلی‌ساکارید را محدود کرده است. اما با این وجود امکان بازیافت ضایعات غنی از کیتین وجود دارد که شامل تبدیل شیمیایی کیتینه کیتوزان، کولپلیمر تصادفی تشکیل شده از واحدهای D-گلوکوزامین و N-استیل D-گلوکوزامین، بوسیله داستیلاسیون قلیایی در دماهای بالا است. کیتوزان برخلاف کیتین به سهولت در حلال‌های اسیدی حل می‌شود [۱]. کیتوزان که یک پلیمر خطی زیست‌تخریب‌پذیر بوده، به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مناسب مانند قابلیت تشکیل فیلم شفاف، نفوذپذیری انتخابی نسبت به گازها، غیرسمی بودن و ویژگی‌های ضد میکروبی، ضد قارچی و آنتی‌اکسیدانی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده است [۲، ۳، ۴]. از طرفی طبیعت پلی‌کاتیونی کیتوزان امکان اتصال ترکیبات ضد میکروبی اضافه شده و انتشار آهسته آنها را فراهم می‌آورد [۵]. استفاده از فیلم‌های بیوپلیمری به دلیل مشکلاتی از جمله؛ حساسیت ذاتی به آب و مقاومت نسبتاً کم به ویژه در محیط‌های مرطوب [۶، ۷ و ۹] و همچنین ناکافی بودن مقاومت حرارتی و سختی، کاربرد آنها را به صورت خالص در صنعت بسته‌بندی با مشکل روبرو کرده است [۸].

استفاده از فناوری نانو در فیلم‌های بر پایه پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، علی‌رغم فراهم آوردن روشی نوین جهت بهبود خصوصیات نظیر بازدارندگی، حرارتی و مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی نسبت به پلیمر خالص، موجب کاهش هزینه‌های آنها نیز می‌شود. بهبودی حاصلدر اثر استفاده از نانوپرکننده‌ها، با اندازه نانومتری ذرات موجود در آنها که نسبت بعد، ناحیه بین سطحی و توانایی پخش بالایی دارند در ارتباط بوده و باتشکیل پیوندهای قوی با شبکه بسیار منجر به بهبود خصوصیات نانوکامپوزیت‌ها می‌شوند [۱۰].

نانوذرات فلزی در حال ظهور و دارای خواص بیولوژیکی شامل: Ag, Ti, Au, Zn, Cu هستند که در میان آنها نانو ذرات نقره (Ag) خواص ضد باکتریایی بالقوه‌ای در برابر طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا از جمله؛ باکتری‌ها،

مخمرها، قارچ‌ها و ویروس‌ها نشان دادند [۱۱]. آنها از طریق واکنش با اجزای سیتوپلاسمی و اسیدهای نوکلئیک میکروبی، آنزیم‌های زنجیره تنفسی را مهار و با دخالت در نفوذ پذیری غشا، رشد میکروارگانیسم‌ها را محدود می‌کنند [۱۲]. بسته‌بندی ضد میکروبی بر پایه نانوذرات نقره، یک شکل امیدوار کننده بسته‌بندی مواد غذایی فعال است که نقش مهمی در افزایش طول عمر مواد غذایی و کاهش خطر ابتلا به بیماری‌ها دارد [۱۱]. علاوه بر این، ترکیب نانوذرات نقره در ماتریس کیتوزان؛ خصوصیات مکانیکی و ممانعت کنندگی نسبت به بخار آبر در پوشش‌های کیتوزان بهبود می‌بخشد [۵].

نانورس (مونت‌موریلونیت) متشکل از صفحاتی به ضخامت یک نانومتر و طول ۱۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر می‌باشد که موجب نسبت منظر بسیار بالای ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ در آنها می‌شود. بنابراین از یک سو با سطح گسترده خود، به‌عنوان یک پرکننده موجب تقویت خواص پلیمرها شده [۶ و ۷] و از سوی دیگر، لایه‌های رس با ایجاد فضای پر پیچ و خم، سدی در برابر نفوذ گازها ایجاد و به‌طور موثری سبب افزایش خواص بازدارندگی آنها می‌گردد [۱۳ و ۱۴].

پیروموسوی و همکاران [۱۵] در مطالعه‌ای با افزودن ۵٪ نانو نقره به فیلم پلیمری به مدت زمان ماندگاری بیشتر رطوبت مضافتی دست یافتند. همچنین علی‌زاده و بزرگر [۱۰] بیان کردند افزودن نانوذرات رس به نانوکامپوزیت هیدروکلونید دانه اسفزه موجب بهبود خصوصیات مکانیکی و نیز نفوذپذیری نسبت به بخار آب می‌شود.

در سال‌های اخیر استفاده از میدان‌های الکتریکی در محدوده غذا علاقه‌ای جدید به خود جلب کرده است. کاربرد میدان الکتریسیته ابزار مهمی در میان محققان در زمینه پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی می‌باشد. پژوهش‌ها نیز نشان می‌دهد یک‌ارگیری میدان الکتریکی موجب بهبود قابل‌ملاحظه‌ی برخی از ویژگی‌های فیلم‌ها شده است. خصوصیات کاتیونی کیتوزان فرصت خوبی برای بهره‌گیری از واکنش الکترون با ترکیبات متعدد در طیف‌های فراهم می‌کند [۱۶]. در پژوهشی گارسیا و همکاران [۱۷] به بررسی اثر استفاده از میدان الکتریکی در طول خشک شدن بر روی ریزساختار فیلم‌های فرموله شده با غلظت‌های مختلف کیتوزان و متیل سلولز پرداختند. یافته‌های آنها نشان داد تیمار میدان الکتریکی می‌تواند جایگزین‌مناسبی

۲-۳- اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت نمونه‌ها با استفاده از یک میکرومتر با دقت mm ۰/۰۱ اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها به‌طور تصادفی در حداقل ۵ نقطه از فیلم صورت گرفت و میانگین آنها در محاسبات منظور شد [۱۹].

۲-۴- اندازه‌گیری محتوای رطوبت

جهت اندازه‌گیری مقدار رطوبت، کپسول‌های خالی به‌منظور رسیدن به وزن ثابت به مدت ۱ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. نمونه‌های فیلم به ابعاد ۳*۱ سانتی‌متر بریده، درون کپسول‌ها قرار داده و توزین شدند. سپس کپسول‌های حاوی فیلم مجدد در آون ۱۱۰ درجه سانتی-گراد قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند [۲۰]. مجموع‌هپس از خنک شدن در دسیکاتور توزین شدند. محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه (۱) محاسبه گشت:

معادله (۱)

$$MC = SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

که در این رابطه m_1 وزن اولیه نمونه و m_2 وزن نمونه بعد از خشک کردن است.

۲-۵- اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها

پس از تعیین میزان رطوبت موجود در هر نمونه، قطعات فیلم خشک شده با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت g ۰/۰۰۰۱ توزین و درون ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور و توسط دستگاه شیکر به صورت مقطعی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شدند [۲۰]. سپس مجموعه بر روی کاغذهای صافی که قبلاً خشک و توزین شده‌اند صاف شده و در نهایت کاغذ صافی‌های حاوی نمونه در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند. درصد حلالیت فیلم‌ها در آب از رابطه (۲) محاسبه گردید:

معادله (۲)

$$SW = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

در این رابطه m_1 وزن خشک اولیه و m_2 وزن خشک نهایی است.

۲-۶- اندازه‌گیری عبور نور و کدورت فیلم‌ها

کدورت بوسیله دستگاه اسپکتوفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری

برای بهبود انعطاف‌پذیری فیلم و افزایش ویژگی ممانعت کنندگی آنها در برابر بخار آب باشد.

بنابراین هدف از پژوهش حاضر، بررسی امکان بهبود خواص مکانیکی و نفوذپذیری فیلم ساخته شده از کیتوزان؛ حاوی نانوذرات نقره و رس با استفاده از جریان الکتریکی است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

کیتوزان از شرکت بیوبیسیک کانادا، نانوذرات نقره و رس از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان (خراسان رضوی) و روغن بدون آنتی‌اکسیدان از شرکت روغن نباتی غنچه (ساری) خریداری شدند. اسیداستیک و گلیسرول نیز از شرکت مرک آلمان تهیه شد. همچنین به‌منظور اعمال جریان الکتریکی در حین خشک شدن فیلم‌ها، قالبی از جنس پلکسی گلس^۲ حاوی الکترودهای مثبت و منفی طراحی و ساخته شد.

۲-۲- آماده سازی فیلم

فیلم‌های نانوکامپوزیت بر اساس روش گیاناکاس و همکاران [۱۸] با اندکی تغییر به‌صورت زیر تهیه شد. در ابتدا کیتوزان به میزان ۲ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر اسید استیک (۱٪، V/V) حل شد. سپس برای آماده سازی فیلم‌های نانوکامپوزیت، مقادیر مختلف ۰/۱، ۳٪ و ۵٪ از نانورس و نانونقره را به محلول ۲٪ کیتوزان و اسید استیک اضافه و به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۵۰۰ rpm هم زده شد. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر، پلاستیسایزر گلیسرول با غلظت ۴۰٪ به محلول آماده شده اضافه گردید و عمل هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. بعد از آماده سازی محلول تشکیل دهنده فیلم، آن را درون قالب ریخته و با اعمال ولتاژهای مورد نظر یعنی ولتاژهای ۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰، محلول نهایی در مدت زمان ۲۴ ساعت با دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد برای بدست آوردن یک ضخامت یکنواخت خشک شدند.

با توجه به اهمیت محتوای رطوبت در نتایج تست‌های بعدی جهت تعدیل رطوبتی (رسیدن به وزن ثابت) فیلم‌های تشکیل شده در دسیکاتور با رطوبت $2RH \pm 0.5\%$ و دمای 23 ± 2 درجه سانتی‌گراد تا زمان انجام آزمایش‌ها نگهداری شدند.

2. Plexiglas

غیرمستقیم با روشاوو و همکاران [۲۳] در ۳ تکرار انجام شد. نمونه‌های روغن تازه آفتابگردان بدون آنتی‌اکسیدان در فنجانک‌ها ریخته و دهانه آنها بوسیله فیلم پوشانده شد. سپس فنجانک‌ها به مدت ۱۵ روز در شرایط آزمایشگاهی (دمای 25 ± 2) درجه سانتی‌گراد، درون دسیکاتوری با رطوبت نسبی $(55 \pm 2)\%$ نگهداری شدند. در پایان زمان مذکور عدد پراکسید اندازه‌گیری و با استفاده از فرمول (۵) محاسبه شد:

$$PV = V \times N \times 1000 / M$$

که در آن، V حجم تیوسولفات مصرفی (ml)، N نرمالیت تیوسولفات (Normal/lit) و M وزن نمونه (g) می‌باشد.

۲-۹- اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها

آزمون‌های مکانیکی فیلم‌ها بر طبق روش ASTM شماره D882-00 صورت پذیرفت [۲۴]. فیلم‌ها در ابعاد $10 \times 2/5$ سانتی‌متر بریده و تحت شرایط رطوبتی مورد نظر مشروط شدند. فاکتورهایی شامل حداکثر نیرو در نقطه پاره شدن و درصد کشیدگی با استفاده از دستگاه بافت‌سنج بروکفیلد تعیین و مقاومت کششی از رابطه (۶) محاسبه شد:

$$TS = F_{\max} / A \times X$$

در این رابطه، F_{\max} حداکثر نیروی اعمال شده قبل از پاره شدن، A عرض فیلم و X ضخامت فیلم است.

۲-۱۰- بررسی ریز ساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶

سطح فیلم‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل KYKY-EM3200، چین) طبق روش تانگونچان و همکاران [۱] مورد بررسی قرار گرفت. جهت عکسبرداری، ابتدا از هر نمونه برش‌هایی در ابعاد مشخص تهیه شد و پس از تثبیت بر روی پین‌های مخصوص، در دستگاه لایه نشانی طلا قرار گرفتند. در نهایت نمونه‌ها کاملاً طلاپوش شده و به داخل دستگاه میکروسکوپ الکترونی منتقل و تصویر برداری انجام گرفت.

۲-۱۱- آنالیز آماری

تجزیه و تحلیل‌های آماری شامل آنالیز واریانس و مقایسات میانگین در قالب طرح فاکتوریل 4×4 انجام شد. به

می‌شود. نمونه‌های فیلم در ابعاد $(4 \times 1$ سانتی‌متر) بریده شده و در یک ضلع سل قرار گرفت و سل خالی به‌عنوان کنترل انتخاب شد. کدورت فیلم‌ها در طول موج 600 نانومتر با فرمول (۳) محاسبه گردید [۲۱].

معادله (۳)

$$\text{Opacity} = A_{600} / X$$

در آن، A میزان جذب در 600 نانومتر و X ضخامت فیلم (mm) می‌باشد.

۲-۷- اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب (WVP)^۳

میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب براساس روش مصوب ASTM96 در ۳ تکرار برای هر یک از نمونه‌ها انجام شد [۲۲]. برای این منظور از فنجانک‌های شیشه‌ای که هر یک حاوی 10 گرم سیلیکاژل بوده و رطوبت نسبی 10% را در داخل فنجانک ایجاد می‌کردند استفاده شد. نمونه‌های فیلم بر روی فنجانک‌ها قرار گرفته و سپس با پارافین آب‌بندی و درون دسیکاتور حاوی محلول اشباع کلرید سدیم با رطوبت نسبی 50 ± 2 و دمای 25 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در ادامه این فنجانک‌ها در بازه‌های زمانی مشخص بوسیله ترازوی دیجیتالی با دقت 0.0001 وزن شده‌ودر نهایت منحنی افزایش وزن فنجانک‌ها با گذشت زمان رسم سپس از روی معادله رگرسیون خطی، شیب خط بدست آمد. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر فنجانک به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت سرعت انتقال بخار آب (WVPR) بدست می‌آید. نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب برحسب $(\text{mm.gr/pa.day.m}^2)$ از رابطه (۴) محاسبه شد:

معادله (۴)

$$\Delta WVP = (WVPR \times L) / P$$

در معادله بالا L میانگین ضخامت فیلم و ΔP اختلاف فشار بخار آب بین داخل و خارج فنجانک‌هاست.

۲-۸- اندازه‌گیری نفوذپذیری به اکسیژن (O₂P)^۴

نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به اکسیژن، با بررسی اکسیداسیون روغن مایع برمبنای عدد پراکسید^۵ (PV) و به صورت

3. Water vapor permeability
4. Oxygen permeability
5. Peroxide Value

6. Scanning electron microscopy (SEM)

نیز فراتر رفت. این نتایج با گزارش هایکاساریگو و همکاران [۲۷] مغایرت داشت.

۳-۱-۲- حلالیت در آب

حلالیت در آب، پارامتری است که مقاومت یک نمونه فیلم نسبت به آب را تعیین می‌کند. این پارامتر یکی از شاخص‌های بسیار مهم فیلم‌های خوراکی و زیست تخریب پذیر که به عنوان پوشش مواد غذایی با فعالیت آبی بالا بکار می‌روند و یا مدت طولانی در تماس با آب هستند، مطرح می‌شود [۲۸]. مطابق با شکل ۱ (d و c)، غلظت‌های مختلف نانوذره تاثیر معنی‌داری را بر حلالیت فیلم‌ها گذاشت ($P < 0.05$) در حالیکه اعمال جریان الکتریکی اثر غیر معنی‌داری را نشان داد. در این رابطه سوزا و همکاران [۲۹] و درزی اربابی [۳۰] نتایج غیرهمسو با این نتایج را گزارش کرده است که احتمالاً دلیل آن را می‌توان به شدت جریان‌های پایین، اختلاف کم بین ولتاژهای اعمال شده در این پژوهش و همچنین حضور نانوذرات در ماتریس فیلم نسبت داد.

در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانونقره (شکل ۱-c) با افزایش غلظت از ۱٪ به ۵٪، مقدار حلالیت از ۲۴/۵۲٪ به ۲۸/۴۵٪ افزایش یافت اما همانطور که در شکل نشان داده شده است افزودن نانونقره به فیلم کیتوزان، حلالیت فیلم‌ها را در مقایسه با فیلم کیتوزان خالص بسیار کاهش داد. بنابراین به طور کلی غلظت ۱٪ نانونقره کمترین میزان حلالیت را نشان داد که با نتایج دادفر [۳۱] همسو بود.

در نمودار نانورس (شکل ۱-d) تفاوت چشمگیری بین غلظت‌های مختلف مشاهده می‌شود. برخلاف نانونقره که افزایش غلظت باعث افزایش حلالیت شد، در نانورس افزایش غلظت موجب کاهش حلالیت می‌شود. این امر عمدتاً به دلیل تعاملات قوی ایجاد شده از طریق پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل ماتریس بیوپلیمر و نانوذرات رس است که موجب بهبود انعطاف پذیری و کاهش حساسیت نانوکامپوزیت نسبت به آب می‌شود [۳۲].

منظور بررسی اثر ساده بین سطوح و ولتاژهای مختلف از آزمون آنالیز واریانس بر پایه طرح آزمایشی کاملاً تصادفی و مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح اطمینان ۵٪ بوسیله نرم افزار SAS 9.0 (SAS Institute، امریکا) انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات فیزیکی فیلم‌ها

۳-۱-۱- محتوای رطوبت

محتوای رطوبتی فیلم‌ها به کل حجم خالی اشغال شده توسط مولکول‌های آب در ماتریس پلیمر بستگی دارد [۲۶]. همانطور که در شکل ۱ (a و b) مشاهده می‌شود، هر دو نانوذره به طور معنی‌داری سبب افزایش در محتوای رطوبت فیلم‌ها شدند ($P < 0.05$) به گونه‌ای که با افزایش سطح نانوذره، مقدار رطوبت فیلم‌ها نیز افزایش یافت. این در حالی است که اعمال جریان‌های الکتریکی متفاوت، اختلاف معنی‌داری را در بین فیلم‌های تیمار شده ایجاد نکرد و این بدان معنی است که رطوبت فیلم مستقل از جریان الکتریکی بوده است.

نتایج نشان داده شده در نمودار نانونقره (شکل ۱-a)، بیان می‌کند در مقایسه با نانورس، درصد‌های مختلف نانوذره تفاوت چندانی را در بین تیمارها ایجاد نمی‌کند اما با این حال در مقایسه با غلظت صفر (نمونه تیمار نشده)، افزودن نانونقره مقدار رطوبت را کاهش داد و از طرفی مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانونقره از ۱٪ به ۵٪، مقدار رطوبت از ۳۱/۹۲٪ به ۳۴/۳۸٪ افزایش یافت.

در نمودار نانورس (شکل ۱-b)، به وضوح تاثیر غلظت‌های مختلف نانوذره بر مقدار رطوبت قابل مشاهده است. در اینجا نیز افزایش غلظت نانوذره به مراتب موجب افزایش محتوای رطوبتی شد و مقدار آن را در غلظت‌های ۱ و ۵٪، به ترتیب از ۲۴/۳۱ به ۴۱/۸۱٪ افزایش داد. علاوه بر این مشاهده می‌شود در غلظت ۵٪ نانورس مقدار رطوبت از فیلم کیتوزان خالص

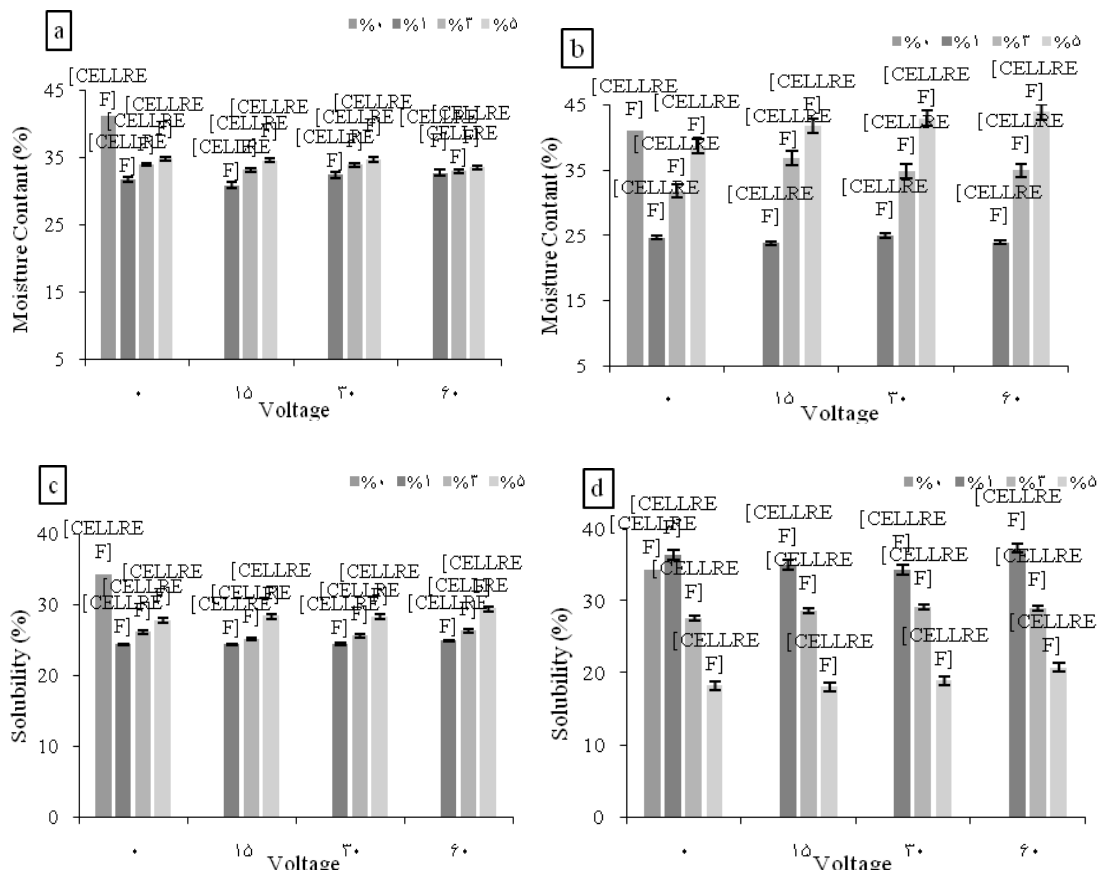


Fig 1 The effect of different voltage and concentrations of nanoparticles on moisture content and solubility of chitosan films containing nanosilver (a & c) and nanoclay (b & d). Different letters in the columns correspond to statistically different sample ($p < 0.05$).

با نتایج حاصل از پژوهش‌های تانسان و دومان [۳۳] و عبدالمهی و همکاران [۳۴] مشابهت دارد. زمانیکه نانورس با حلال تماس پیدا می‌کند به دلیل ساختار لایه‌لایه خود منبسط شده و فضای بین لایه‌های نانورس گسترش می‌یابد و این پدیده افزایش ضخامت ناشی از افزودن نانوذره را توجیح می‌کند [۳۵ و ۱۰].

۳-۱-۴- عبور نور و کدورت

برخی از مواد غذایی حساس به نور؛ طعم، رنگ و بوی آنها با حداقل اکسیداسیون حاصل از تاثیر نور دچار تغییرات شدیدی می‌شود بنابراین حفاظت از محتویات درون بسته در برابر ورود نور امری ضروری تلقی می‌شود [۳۶]. فاکتور کدورت به منظور تعیین میزان شفافیت در فیلم‌های بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به گونه‌ای است که هر چه درجه کدورت بالا باشد، شفافیت فیلم مورد نظر نیز کمتر خواهد بود [۲]. نتایج حاصل از کدورت سنجی (شکل d و c-۲)، همانگونه که انتظار می‌رفت نشان داد افزودن نانوذره موجب افزایش معنی‌داری در

۳-۱-۳- ضخامت

به‌طور کلی ضخامت فیلم‌ها بین ۰/۱۲ - ۰/۰۷ میلی‌متر متغیر بود. شکل ۲ (a و b)، نمایانگر اختلاف معنی‌دار بین تیمارهاست ($P < 0/05$) و البته باید به این نکته اشاره کرد که هیچ تغییر ضخامتی ناشی از استفاده از میدان الکتریکی وجود نداشت.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود ضخامت فیلم‌ها با افزایش درصد نانوذرات در هر دو فیلم نانوکامپوزیت، یک الگوی صعودی داشته است. در شکل (a-۲) بین نمونه صفر درصد و ۱ درصد نانوذره اختلاف زیادی مشاهده نشد اما در غلظت‌های ۳ و ۵ درصد به علت تجمع نانوذرات که منجر به افزایش ابعاد آنها می‌شود به طور قابل توجهی بر مقدار ضخامت افزوده شد.

افزودن نانورس نسبت به نانوذره، منجر به افزایش بیشتر ضخامت در فیلم‌های حاوی این نانو ذره شد (شکل b-۲) که

از سوی دیگر همانطور که در شکل (۲-d) مشاهده می‌شود نانورس در مقایسه با نانوقره تاثیر ناچیزی بر میزان کدورت داشته و مقدار آن را از ۱/۲۹ در فیلم کیتوزان خالص به ۳/۸ در نانوکامپوزیت حاوی ۰.۵ نانوقره افزایش داده است. این نتایج با یافته‌های زلفی و همکاران [۳۵]، برونا و همکاران [۳۷] و تانس و دومان [۳۳] هم‌خوانی داشت. این محققین دلیل آن را اینگونه بیان کردند "از آنجایی که نانورسیک ماده معدنیست بنابراین در محلول فیلم حل نشده و افزودن آن به ماتریس فیلم موجب کاهش شفافیت فیلم‌ها می‌شود".

از طرفی ریم [۳۲] گزارش کرد به علت حضور نانورس در غلظت‌های پایین و کوچکتر بودن لایه‌ها (ضخامت حدود ۱ نانومتر) از طول موج پرتوهای نوری، قادر به بازتاب و شکستن نور نمی‌باشند اما زمانیکه نانوذرات به‌طور کامل پراکنده نمی‌شوند، احتمالاً آگلومراسیون جزئی در اثر پیوستن نانوذرات در ماتریس پلیمر به خصوص در غلظت بالا ایجاد شده و مانع عبور نور در نتیجه افزایش کدورت می‌شوند.

کدورت فیلم‌ها بخصوص در رابطه با نانوقره شد ($P < 0.05$). از طرفی در هر دو تیمار نانوقره، کمترین کدورت مربوط به ولتاژ ۳۰ است. در این زمینه سوزا و همکاران [۲۹] بیان کردند اعمال جریان الکتریکی از ولتاژ ۵۰ به بالا موجب افزایش کدورت در پوشش کیتوزان می‌شود.

در نمودار نانوقره (شکل ۲-c)، به وضوح اثر غلظت نانوقره و اعمال جریان الکتریکی قابل مشاهده است و با افزودن نانوقره از غلظت صفر درصد تا ۵ درصد، میزان کدورت به ترتیب از ۱/۲۹ به ۸/۰۸ رسید که با نتایج ارتیزدوآرت و همکاران [۵] مطابقت داشت. دلیل افزایش کدورت این فیلم‌ها را می‌توان در ماهیت نانوذرات فلزی و عدم حلالیت آنها در ماتریس آلی دانست. بعلاوه مقادیر زیاد شکست نور نانوقره و ماهیت رنگی آن باعث کدر شدن نانوکامپوزیت‌ها حتی در محتوای کم شده است. زلفی و همکاران [۳۵] نیز دلیل این رفتار را ناشی از توزیع غیرمستقیم نانوذرات دانستند. تصاویر میکروسکوپی نیز نشانگر آشفتگی قابل تشخیص آنها در سطوح بالاست.

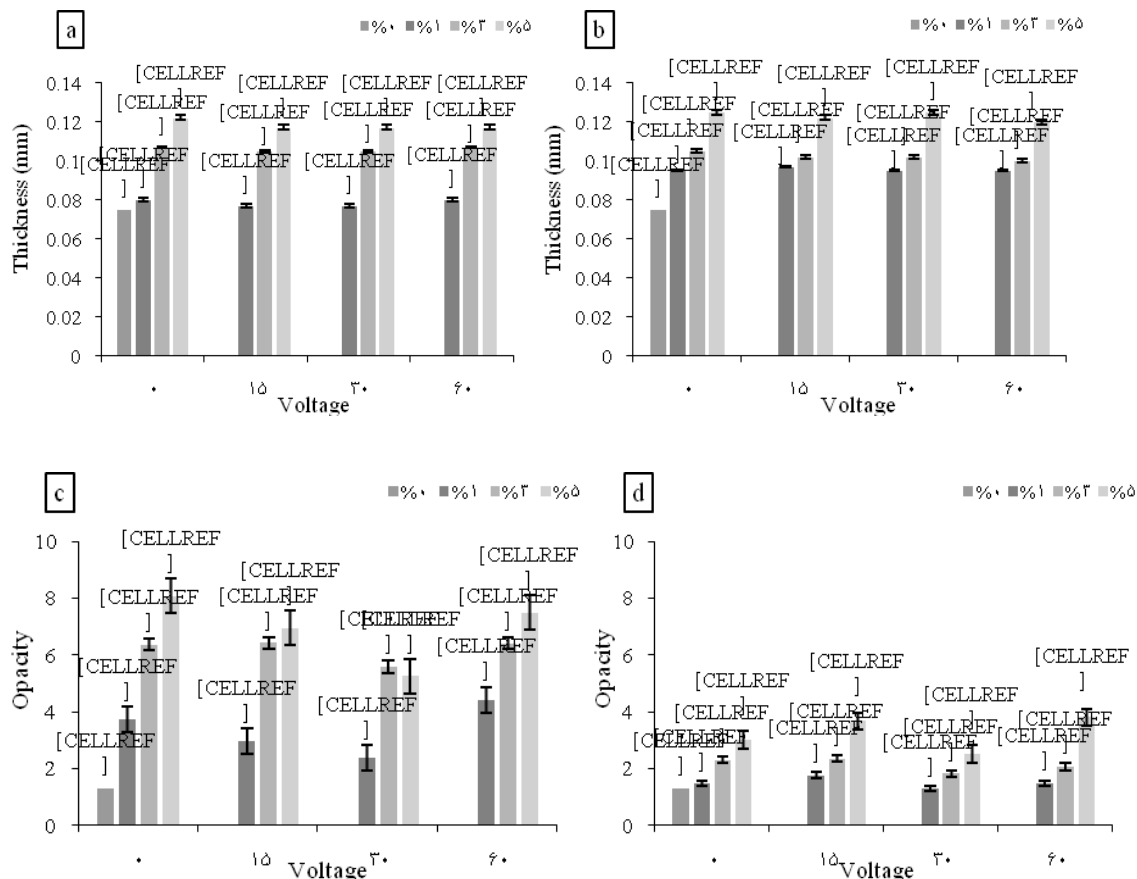


Fig 2 The effect of different voltage and concentrations of nanoparticles on the thickness and opacity of chitosan films containing nanosilver (a & c) and nanoclay (b & d). Different letters in the columns correspond to statistically different sample ($p < 0.05$).

۳-۲- بررسی خصوصیات ممانعت کنندگی در

برابر گازها

۳-۲-۱- نفوذپذیری به بخار آب

تبادلات رطوبتی بین مواد غذایی و محیط می‌تواند مشکلاتی را برای محصول بوجود آورد. بنابراین بازدارندگی فیلم‌های کامپوزیتی در برابر رطوبت از نقطه نظر نگهداری مواد غذایی بسیار حائز اهمیت است [۳۸]. بیشتر فیلم‌های خوراکی، به جز واکس‌ها و پلیمرهای طبیعی اصلاح شده، با نفوذپذیری بالای بخار آب شناخته می‌شوند که آنها را برای کاربردهای مختلف نامطلوب می‌سازد [۳۹]. نتایج ارائه شده در شکل (b و ۳-a) نشان می‌دهد که میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های کیتوزان حاوی نانوذره به طور چشمگیری کمتر از فیلم کیتوزان خالص (غلظت صفر درصد) بود ($P < 0.05$) و با افزودن نانوذره تا ۳٪ WVP به میزان زیادی کاهش یافت ($0.02 \text{ mm.gr/pa.day.m}^2$) و پس از آن با یک روند افزایشی تا ۵٪ دنبال شد که این اندک افزایش می‌تواند مرتبط با نوع نانوکامپوزیت تشکیل شده باشد. این نتایج نشان داد افزودن نانوذره به فیلم در مقادیر کم تأثیر مثبتی بر روی نفوذپذیری نسبت به بخار آب دارد. این چنین به نظر می‌رسد که پیوندهای هیدروژنی بین نانو ذره و بیوپلیمر سبب ایجاد شبکه متراکمی شده است که WVP را کاهش می‌دهد و در صورتی این نظریه صحیح می‌باشد که نانوذرات به شکل مناسبی درون ماتریس پلیمر توزیع شده باشند. از طرفی این امکان وجود دارد که نانو ذرات توزیع شده در ماتریس پلیمر مانند سد فیزیکی در مقابل بخار آب عملکرده باشد [۲۶].

بدین ترتیب در مجموع کمترین مقدار WVP در نانوکامپوزیت محتوی ۳٪ نانوذره مشاهده شد. از طرفی با افزایش جریان الکتریکی تا ولتاژ ۳۰، نفوذپذیری نیز در فیلم‌های تیمار شده کاهش معنی‌داری نشان داد و در ادامه با افزایش جریان الکتریکی تا ولتاژ ۶۰، نفوذپذیری سیر صعودی به خود گرفت. این نتایج مبین بهینه بودن ولتاژ ۳۰ در فاکتور WVP است ($P < 0.05$). یافته‌های حاصل از این تحقیق با پژوهش‌های سوزا و همکاران [۲۹] اندکی مغایرت داشت. آنها

گزارش کردند فیلم‌های کیتوزان تیمار شده تحت ولتاژ ۰ و ۵۰ تفاوت معنی‌داری را نشان ندادند اما با افزایش ولتاژ تا ۱۰۰V یا بالاتر میزان WVP کاهش یافت. علت کاهش WVP در ولتاژهای پایین پژوهش حاضر (ولتاژ ۳۰)، احتمالاً به دلیل اثر سینرژیستی نانوذرات می‌باشد چراکه نانوذرات به خودی خود سبب کاهش WVP شده‌اند.

در میان فیلم‌های حاوی نانوقره، غلظت‌های ۱ و ۵٪ در کاهش نفوذپذیری چندان موثر نبودند اما همانگونه که مشخص است غلظت ۳٪ توانست میزان نفوذپذیری را تا $0.03 \text{ (mm.gr/pa.day.m}^2)$ کاهش دهد (شکل ۳-a). در این رابطه رستمی ابوالوردی و همکاران [۴۰] به نتایج مشابهی دست یافتند. آنها دلیل این کاهش را سد ایجاد شده توسط نانوقره و افزایش بعد از آن را ناشی از آگلومره شدن نان ذرات نقره دانستند. چراکه در اثر کاهش اندازه، ذرات به شدت تمایل به آگلومره یا کلوخه‌ای شدن دارند. علاوه بر این، یوکسان و چیراچانچای [۴۱] نیز گزارش کردند پیوستن نانوذرات نقره به یکدیگر، خواص ممانعت کنندگی در برابر بخار آب یا رطوبت را در فیلم‌های بر پایه نشاسته- کیتوزان مهار می‌کند.

در رابطه با نانورس (شکل ۳-b)، تفاوت قابل توجهی بین نانوکامپوزیت‌ها و فیلم کیتوزان خالص دیده می‌شود و همانند نانوقره در غلظت ۳٪ کمترین نفوذپذیری را به خود اختصاص داد. این یافته‌ها با مطالعات قبلی هم‌خوانی خوبی داشته است؛ عبدالمهی و همکاران [۳۴] و طهماسبی و همکاران [۴۲] بیان کردند افزودن یک غلظت میانی از نانورس سبب کاهش نفوذپذیری شد.

۳-۲-۲- نفوذپذیری به اکسیژن

اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌های خوراکی به اکسیژن و دی-اکسید کربن اطلاعات مهمی را برای توسعه این فیلم‌ها فراهم می‌کند. اکسیژن به عنوان یک فاکتور کلیدی، ممکن است سبب اکسیداسیون و نیز ایجاد یک سری تغییرات ناخواسته مانند بو، رنگ، طعم و همچنین تخریب مواد مغذی شود. بنابراین فیلم‌هایی که موانع خوبی در برابر اکسیژن هستند می‌توانند به بهبود کیفیت و افزایش عمر مفید مواد غذایی کمک کنند [۲۹]. نتایج

۳، ۱ و ۵٪ نانونقره توانستند اندیس پراکسید را به ۲/۰۵، ۴/۸۷ و ۶/۰۹ (meq O₂/kg oil) کاهش دهند. یوکسان و چیراچانچای [۴۱] با بیان اینکه میزان انتقال اکسیژن با افزایش نانونقره تمایل به کاهش دارد، کاهش اندیس پراکسید را اینگونه توجیح کرد؛ افزایش طول مسیر ایجاد شده بوسیله نانوذرات نقره منجر به کند شدن حرکت مولکول‌های گاز شده است.

در مورد فیلم‌های حاوی نانورس نیز روند مشابهی بدست آمد با این تفاوت که میزان بازدارندگی نسبت به اکسیژن در این فیلم‌ها اندکی کمتر از نانونقره بود (شکل ۳-d). طهماسبی و همکاران [۴۲] با بررسی تغییرات اندیس پراکسید روغن بذر کتان نگهداری شده در بسته‌بندی نشاسته-مونت موریلونیت، دریافتند که با افزایش نانورس عدد پراکسید کاهش می‌یابد.

حاصل از آنالیز واریانس نشان داد افزودن نانوذره و اعمال جریان الکتریکی تاثیر بسزایی در کاهش اندیس پراکسید روغن داشت ($P < 0.05$). در اینجا نیز فیلم‌های کیتوزان حاوی ۳٪ نانوذره کمترین عدد پراکسید و در نتیجه کمترین نفوذپذیری به اکسیژن را به خود اختصاص دادند و پس از آن به ترتیب فیلم‌های حاوی ۱ و ۵٪ نانوذره این روند را دنبال کردند. از سوی دیگر با افزایش ولتاژ، عدد پراکسید کاهش معنی‌داری پیدا کرد و در بالاترین شدت جریان یعنی ولتاژ ۶۰، نسبت به سایر تیمارها نفوذپذیری به اکسیژن بسیار کاهش یافت که با گزارش سوزا و همکاران [۲۹] که بیان کردند افزایش جریان الکتریکی موجب کاهش O₂P می‌شود همسو بود.

همانگونه که در شکل (۳-c) دیده می‌شود به ترتیب غلظت‌های

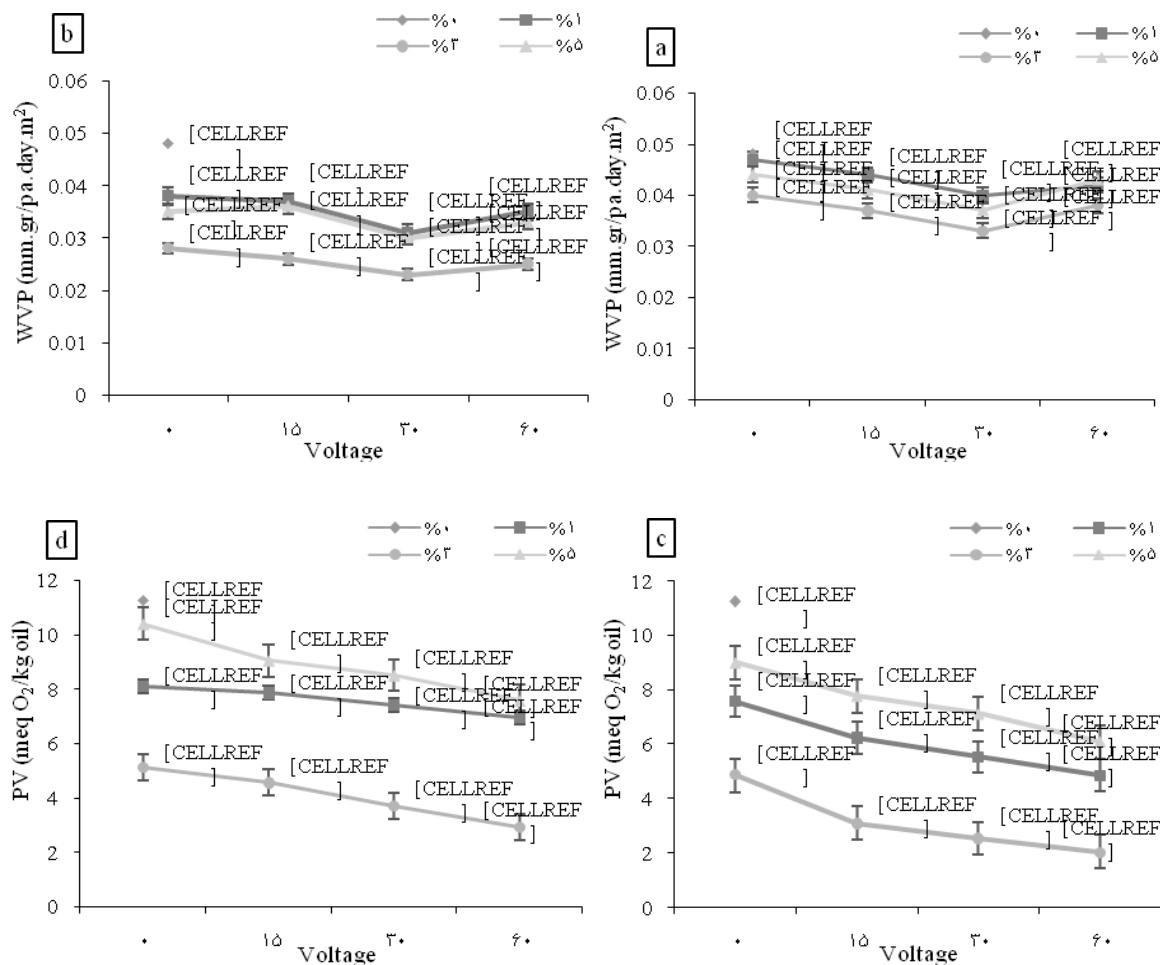


Fig 3 The effect of different voltages and concentrations of nanoparticles on water vapor permeability and peroxide index of chitosan films containing nanosilver (a & c) and nanoclay (b & d). Different letters in per chart correspond to statistically different samples ($p < 0.05$).

۳-۳- بررسی خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها

۳-۳-۱- مقاومت کششی و درصد کشیدگی

آزمون کشش قادر به اندازه‌گیری پارامترهای مهم مکانیکی نظیر مقاومت کششی و افزایش طول تا نقطه شکست (درصد کشیدگی) است. مقاومت به کشش^۷ (TS) برابر است با تقسیم حداکثر نیرویی که در طی تنش موجب گسیختگی می‌شود، بر سطح مقطع نمونه. در واقع TS بیشترین استرس کششی است که یک فیلم مقادر به تحمل آن است و درصد کشیدگی^۸ (E)، استرس کششی است که در آن اولین تغییر شکل غیرالاستیک اتفاق می‌افتد [۲۰]. مقاومت کششی و درصد کشیدگی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان با غلظت‌های مختلف ۰، ۱، ۳ و ۵٪ نانو ذره اندازه‌گیری و نتایج آن در ادامه آمده است. شکل ۴ به ترتیب نشان می‌دهد که میزان مقاومت کششی فیلم‌ها تحت تأثیر درصد‌های مختلف نانو ذره و جریان الکتریکی بود ($P < 0.05$).

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود افزودن نانونقره به کیتوزان موجب افزایش مقاومت کششی فیلم‌ها تا غلظت ۳٪ شد. اما هرچه مقدار نانونقره افزایش پیدا کرد میزان کاهش در مقاومت کششی بیشتر شد که در این خصوص گزارش‌های دادفر [۳۱] این گفته‌ها را تایید می‌کند. از طرفی با افزایش جریان الکتریکی تا ولتاژ ۳۰، مقاومت کششی به حداکثر مقدار خود رسید و پس آن در ولتاژ ۶۰ کاهش پیدا کرد. در مقابل، با اینکه درصد کشیدگی در برخی از تیمارها کاهش یافته است، اما در مقایسه با فیلم کیتوزان خالص افزایش قابل‌توجهی را نشان داد. فیلم‌های کیتوزان خشک شده در ولتاژهای بالا (۳۰ و ۶۰) کمترین درصد کشیدگی را داشتند که با نتایج سوزا و همکاران [۱۶] و گارسیا و همکاران [۱۷] مغایرت داشت. آنها نشان دادند استفاده از میدان الکتریکی در طول خشک کردن فیلم‌ها سبب بالاتر رفتن مقادیر E آنها نسبت به نمونه شاهد (شکل ۵-a) شده است و این امر بیانگر این است که تیمار الکتریکی موجب جهت‌گیری زنجیره‌ها در جهت میدان،

تسهیل کشش آنها و در نتیجه باعث افزایش انعطاف پذیری آنها می‌شود. در ولتاژهای پایین نیز بیشترین کشیدگی مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانونقره است. به‌طور کلی فیلم‌های تیمار شده با ولتاژ ۳۰، خواص مکانیکی بهتری نسبت به سایر ولتاژها نشان دادند. در تحقیقی که یوکسان و چیراچانچای [۴۱] بر روی تأثیر افزودن نانونقره به مخلوط نشاسته- کیتوزان داشتند، نتایجی مغایر با پژوهش حاضر گزارش کردند. این مغایرت می‌تواند مربوط به تفاوت ماتریس پلیمر و همچنین اعمال جریان الکتریکی در این پژوهش باشد.

در ارتباط با نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس (شکل ۴)، همانطور که دیده می‌شود در مقایسه با فیلم‌های نانونقره دارای مقاومت کششی کمتری بودند. فیلم‌های با غلظت ۳٪، بیشترین و غلظت ۱٪ نانورس کمترین مقاومت را نشان دادند. همچنین فیلم‌های تیمار شده با شدت جریان ۳۰ ولت نسبت به غلظت‌های مشابه در سایر شدت جریان‌ها بیشترین مقاومت کششی را به خود اختصاص دادند. افزودن نانورس در مقایسه با نانونقره، درصد کشیدگی را با شدت بیشتری کاهش داد و با افزایش مقاومت کششی شاهد کاهش طول بیشتری بودیم. اما این کاهش در بعضی از سطوح غلظت نسبت به کیتوزان خالص معنی‌دار نبود. این واقعیت را می‌توان به ساختار فشرده‌تر تیمار نانورس در مقایسه با نانونقره نسبت داد.

زلفی و همکاران [۳۵] بیان کردند افزایش مقدار TS می‌تواند به علت تغییر جهت‌گیری لایه‌ها، افزایش در مقاومت لایه‌ها و ناحیه سطحی، نسبت منظر بالا و همچنین توزیع‌یکنواخت این نانوذرات در ماتریس پلیمری باشد. در ادامه گزارش کردند که مقدار TS با افزایش بیشتر در مقدار مونت‌موریلونیت افزایش نمی‌یابد، زیرا حالت لایه‌ای در فیلم نانوکامپوزیت در غلظت-های بالاتر نانوذرات کاهش پیدا می‌کند. از سوی دیگر، تجمع نانوذرات در مقادیر بالا با افزایش نیروهای جاذب بین آنها در ماتریس رخ می‌دهد.

7. Tensile strength

8. Elongation-at-break

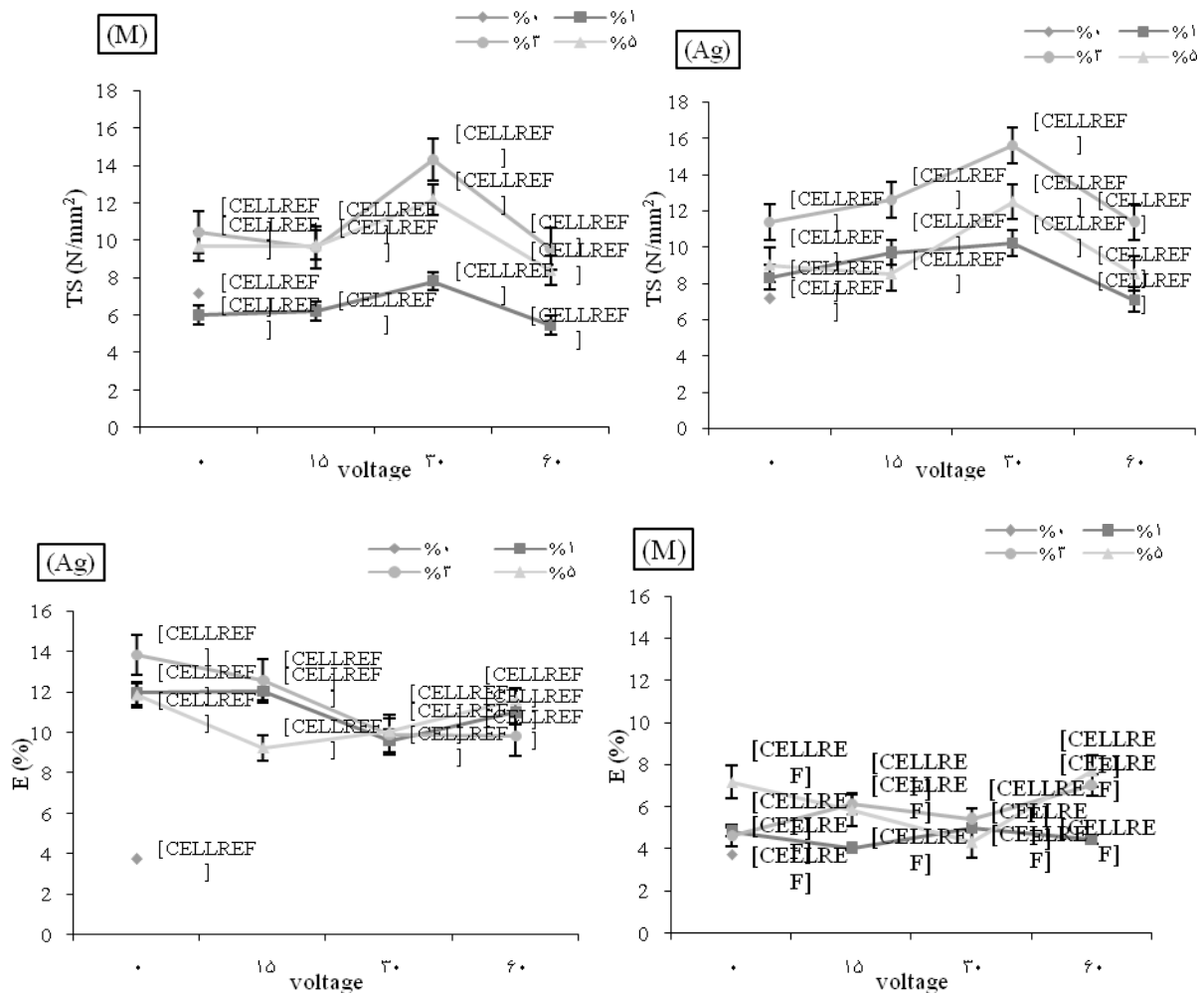


Fig 4 Mechanical properties of Pure chitosan film and nanocomposites containing various concentrations of nanosilver (Ag) and nanoclay (M) in different voltages. Different letters in per chart correspond to statistically different samples ($p < 0.05$).

کاهش کشیدگی در فیلم شده است، چراکه امکان پاره شدن هرچه سریع‌تر فیلم را فراهم می‌کنند. شکل (b-5)، نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ نانوسر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نمای سطحی بدون شکاف و منفذ و دارای بافت فشرده و نسبتاً صاف بود. در این زمینه طهماسبی و همکاران [۴۲] گزارش کردند افزودن مونت‌موریلونیت باعث کاهش زبری فیلم‌ها می‌شود. همچنین ذرات نانوسر به‌طور یکنواختی درون ماتریس پلیمری توزیع شده‌اند. همین ساختار سبب می‌شود که این نمونه در مقابل عبور گازها به‌ویژه بخار آب، نفوذپذیری کمتری داشته باشد. بافت فشرده در این نمونه این امکان را بوجود آورده است که در برابر کشیده شدن مقاومت قابل‌توجهی نشان دهد. البته لازم به ذکر است، همین ویژگی در مقابل فاکتور کشیدگی به صورت عکس عمل کرده و درصد کشیدگی را به‌طور معنی‌داری کاهش دهد.

۳-۴- بررسی خصوصیات مورفولوژیکی

۳-۴-۱- بررسی ریز ساختار با میکروسکوپ الکترونی

رویشی

با توجه به نتایج مطلوبی که در غلظت ۳٪ نانوذره و جریان الکتریکی ۳۰ ولت بدست آمد، این نانوکامپوزیت جهت بررسی ریز ساختار انتخاب شد. میکروگراف بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی رویشی فیلم‌های نانوکامپوزیت کیتوزان-نانوسر/نانوقره در شکل ۵ نشان داده شده است.

همانگونه که از شکل (a-5) پیداست فیلم کیتوزان خالص دارای شکاف‌های ریز و درشتی می‌باشد که در سطح فیلم پراکنده شده است. همین شکاف‌ها باعث می‌شود که فیلم نتواند مانع عبور گازها شود. بنابراین، این گزینه یکی از دلایل زیاد بودن نفوذپذیری فیلم کیتوزان به گازها است. از طرفی وجود این شکاف‌ها موجب کاهش مقاومت به کشش و نیز

و خم به خوبی می‌تواند از انتشار بخار آب جلوگیری کند، اما همانطور که مشاهده می‌شود خلاف آن رخ داده است که این امر ناشی از وجود شکاف‌های ریز در سطح فیلم می‌باشد. لذا این نانوکامپوزیت دارای نفوذپذیری اندکی به گازها در مقایسه نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس بودند.

در رابطه با نانوکامپوزیت حاوی نانونقره (شکل C-5) نیز باید بیان کرد که حالت غیریکنواختی و بخش‌های متراکم زیادی ایجاد شده است و همین سبب افزایش قابل توجه در میزان کدورت، مقاومت کششی و درصد کشیدگی در مقایسه با تیمار نانورس بوده است. علی‌رغم اینکه این ساختار فشرده و پر پیچ

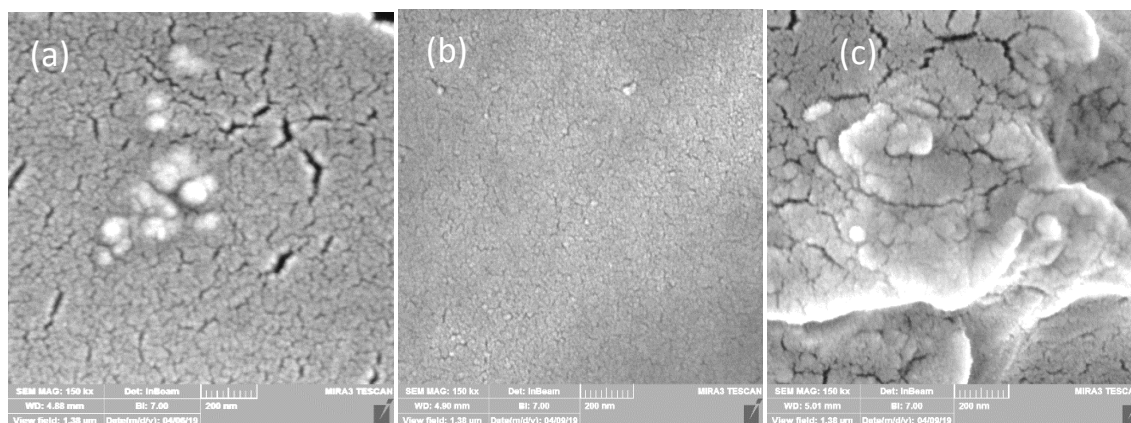


Fig 5 Scanning electron microscopy images of pure chitosan film and treated chitosan films with a voltage of 30; Containing 3% nanoclay (b) and 3% nanosilver (c).

chitosan-based films plasticized with spermidine and/or glycerol. *Food Hydrocolloids*, 87, 245-252.

- [2] Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Rezaei Mokarram, R., & Hashemi, M. (2018). Antimicrobial, Antioxidant and Physical Properties of Chitosan-Carboxymethyl Cellulose-Oleic Acid Based Films Incorporated with Cinnamon Essential Oil. *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology*, 13(1), 41-52.
- [3] Yeganmohammadi Davaji, M., Khanjari, A., Akhondzadeh Basti, A., Bokaie, S., Cheraghi, N., Fayazfar, S., Shoja Gharebagh, S., & Ghadami, F. (2016). Evaluation of the antimicrobial effect of chitosan and whey proteins isolate films containing free and nanoliposomal garlic essential oils against *Listeria monocytogenes*, *E.coli* O157:H7 and *Staphylococcus aureus*. *Iranian Journal of Medical Microbiology*, 10(5), 45-51.
- [4] Gómez-Guillén, M. C., Pérez-Mateos, M., Gómez-Estaca, J., López-Caballero, E., Giménez, B., & Montero, P. (2009). Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science & Technology*, 20(1), 3-16.
- [5] Ortiz-Duarte, G., Pérez-Cabrera, L. E., Artés-Hernández, F., & Martínez-Hernández, G. B. (2019). Ag-chitosan nanocomposites in edible coatings affect the quality of fresh-cut

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور بهبود ویژگی‌های مختلف فیلم برپایه کیتوزان، از نانورس و نانونقره به عنوان نانو پرکننده و نیز از جریان الکتریکی در حین خشک شدن فیلم‌ها استفاده شد. نتایج به وضوح نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات موجب افزایش رطوبت، ضخامت و کدورت و بهبود نفوذپذیری فیلم‌های نانوکامپوزیت به بخار آب و اکسیژن و همچنین خواص مکانیکی مانند مقاومت کششی و درصد کشیدگی در مقایسه با فیلم کیتوزان خالص گردید. در میان ۴ سطح استفاده شده از نانوذره، غلظت ۳٪ توانست ویژگی‌های نفوذپذیری و خواص مکانیکی را نسبت به سطوح ۱ و ۵٪ بهبود بخشد. همچنین مطابق با نتایج، استفاده از جریان‌های الکتریکی با ولتاژ ۳۰، موجب بهبود خواص مکانیکی، کدورت و نفوذپذیری به بخار آب و ولتاژ ۶۰، باعث بهبود نفوذپذیری به اکسیژن در نانوکامپوزیت‌ها شد.

۵- منابع

- [1] Sabbah, M., Di Pierro, P., Cammarota, M., Dell'Olmo, E., Arciello, A., & Porta, R. (2019). Development and properties of new

- electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 330-335.
- [17] Garcia, M. A., Pinotti, A., Martino, M., & Zarithzky, N. (2009). Electrically treated composite FILMS based on chitosan and methylcellulose blends. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 722-728.
- [18] Giannakas, A., Grigoriadi, K., Leontiou, A., Barkoula, N. M., & Ladavos, A. (2014). Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 108, 103-111.
- [19] Lee, J.H., Song, N.B., Jo, W.S. and Song, K.B.(2014). Effects of nano - clay type and content on the physical properties of sesame seed meal protein composite films. *International journal of food science & technology*, 49(8), pp.1869-1875.
- [20] Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A. and Yarmand, M.S.(2011). Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefiran and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49(3), pp.378-384.
- [21] Han, J.H. and Floros, J.D.(1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), pp.287-298.
- [22] ASTM (1995). Standard test methods for water vapor transmission of material, E 96-95. Annual book of ASTM, American Society for Testing and Material. Philadelphia, PA.
- [23] Ou, S., Wang, Y., Tang, S., Huang, C. & Jackson, M.G. (2005). Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate. *Journal of Food Engineering*, 70: 205-210.
- [24] ASTM, D.(2002). 882. Standard test methods for tensile, properties of thin plastic sheeting.
- [25] Tongnuanchan, P., Benjakul, S., & Prodpran, T. (2012). Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. *Food Chemistry*, 134(3), 1571-1579.
- [26] Shahabi Ghahfarrokhi, I., & Babaei Qazvini, A. (2018). Production of Biodegradable Packaging Material Based on Starch-kefiran-ZnO: Physical and Mechanical Characterization. *Iranian Biotechnology Engineering*, 49(4), 557-565.
- [27] Casariego, A. B. W. S., Souza, B. W. S., melon. *Postharvest Biology and Technology*, 147, 174-184.
- [6] Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food science*, 75(1), R43-R49.
- [7] De Azeredo, H. M. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food research international*, 42(9), 1240-1253.
- [8] Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M. and Ng, P.K.(2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(16), pp.5814-5822.
- [9] Rhim et al,2007Rhim, J.W. and Ng, P.K.(2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4), pp.411-433.
- [10] Alizadeh, V., & Barzegar, H. (2017). Effect of nanoclay particles on the physical and microstructural properties of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films. *Journal of Food Science and Technology*, 67(14), 35-44.
- [11] Carbone, M., Donia, D. T., Sabbatella, G., & Antiochia, R. (2016). Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University-Science*, 28(4), 273-279.
- [12] Costa, C. O. N. T. E., Conte, A., Buonocore, G. G., & Del Nobile, M. A. (2011). Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. *International Journal of Food Microbiology*, 148(3), 164-167.
- [13] Adame, D. and Beall, G.W.(2009). Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion. *Applied Clay Science*, 42(3), pp.545-552.
- [14] Tang, C., Chen, N., Zhang, Q., Wang, K., Fu, Q. and Zhang, X.(2009). Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), pp.124-131.
- [15] Peyro Mousavi, S. F., Heidari Nasab, A., HashemiPour, H., & Rajabalipour, A. A. (2013). The Effect of Nanofilm Coating Containing Ag on the Shelf Life of Mazafati Date. *Food Technology & Nutrition*, 10(4), 65-72.
- [16] Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Martins, J. T., Casariego, A., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Influence of

- Hashemi, M. (2014). The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran–whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate polymers*, 109, 118-125.
- [36] Oleyaei, S. A., Ghanbarzadeh, B., Moayedi, A. A., & Abbasi, F. (2017). The effects of TiO₂ and montmorillonite Nanofillers on structural, thermal and optical properties of starch based Nanobiocomposite films. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 12(5), 678-695.
- [37] Bruna, J. E., Peñaloza, A., Guarda, A., Rodríguez, F., & Galotto, M. J. (2012). Development of MtCu²⁺/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Applied clay science*, 58, 79-87.
- [38] Salarnia, M., Ganjlou, A., Emam jome, Z., & Bi makr, M. (2018). Physical, barrier and antimicrobial properties of edible film based on sodium caseinate containing cannabis oil. *Quarterly Journal of Modern Food Technology*, 5(3), 485-497.
- [39] De Moura, M. R., Mattoso, L. H., & Zucolotto, V. (2012). Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 520-524.
- [40] Rostami Abolvardi, F. Niakosari, M., Dadfar, SMM. (2015). Production of polyvinyl alcohol-hydroxy propyl methylcellulose composites containing silver nanoparticles and investigating its physicochemical and antimicrobial properties. *Specialty of Food Science and Technology*, 13(1), 229-241.
- [41] Yoksan, R., & Chirachanchai, S. (2010). Silver nanoparticle-loaded chitosan–starch based films: Fabrication and evaluation of tensile, barrier and antimicrobial properties. *Materials Science and Engineering: C*, 30(6), 891-897.
- [42] Tahmasbi, M., Beigmohammadi, F., & Rafiei, F. (2017). Production of edible film based on starch-montmorillonite containing green tea extract in order packaging of flax seed oil. *Journal of Food Industry Research*, 28(3), 69-84.
- Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Díaz, R., & Vicente, A. A. (2009). Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1895-1902.
- [28] Nouri Gharansaraie, A. (2016). Preparation of chitosan nanocomposite enriched with montmorillonite/ CuO for food packaging and evaluation its physical and mechanical properties. Master's Thesis, Faculty of Engineering Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, 122 p.
- [29] Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Casariego, A., Lima, A. M. P., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2009). Effect of moderate electric fields in the permeation properties of chitosan coatings. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2110-2115.
- [30] Darzi Arbabi, H. (2015). The effect of plasticizers with electrical current on the physical and mechanical properties of Chitosan-gelatin film. Master's Thesis, Faculty of Agricultural Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, 109 p.
- [31] Dadfar, S. M. M. (2013). Silver Nanoparticle-Loaded CMC, Gelatin and Chitosan Based Nanocomposites and Their Physicochemical and Antimicrobial Properties. Master's Thesis, Faculty of Agriculture, Shiraz University, 183 p.
- [32] Rhim, J. W. (2011). Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 86(2), 691-699.
- [33] Tunç, S., & Duman, O. (2011). Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release. *LWT-Food Science and Technology*, 44(2), 465-472.
- [34] Abdollahi, M., Rezaei, M., & Ferzi, Gh. A. (2011). Preparation and evaluation of properties of biodegradable chitosan / nanoclay nanocomposites for use in food packaging. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 7(1), 71-79.
- [35] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., &



Evaluation the effect of electricity flow on mechanical and permeability properties of chitosan film containing clay and silver nanoparticles

Safari sani, N.¹, Motamedzadegan, A.^{2*}, Farmani, J.², Mohammadzadeh Milani, J.²

1. M. Sc. Student, Department of Food Science & Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences & Natural Resources University, Sari, Mazandaran, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science & Technology, Faculty of Agricultural Engineering, Sari Agricultural Sciences & Natural Resources University, Sari, Mazandaran, Iran.

ARTICLE INFO

Article History:

Received 20 July 2019
Accepted 18 September 2019

Keywords:

Chitosan,
Electric current,
Nanoclay,
Nanocomposite,
Nanosilver.

DOI: 10.52547/fsct.18.03.06

*Corresponding Author E-Mail:
amotgan@yahoo.com

ABSTRACT

Chitosan based films have several disadvantages, such as poor mechanical properties and low moisture deterioration, which limits their use in food packaging. In this study, nanomaterials such as nanoclay (M) and nanosilver (Ag) were used to improve the properties of the film whilst applying electrical current during film drying. Nanocomposite films based on chitosan, were prepared by adding four levels 0, 1, 3 and 5% silver and clay, then heat and electricity with 0, 15, 30 and 60 Voltage were simultaneously applied to dry them, finally their characteristics like including WVP, O₂P, physical and mechanical properties, and microstructure were studied. The presence of nanoparticles in nanocomposite films increased the moisture, thickness, opacity, WVP, O₂P and improved mechanical properties, in comparison with pure chitosan film. On the other hand, the concentration of 3% in both treatments improve the permeability and mechanical properties of the 1 and 5% levels. The application of electrical current had no significant effect on moisture content, solubility and thickness. In contrast, the use of electric current with a voltage of 30, improved mechanical properties, turbidity and WVP and a voltage of 60, improved O₂P in nanocomposites. The images produced by the SEM show that the pure chitosan film has a rough surface and multiple gaps and the film surface of the nanoclay is relatively smooth and compact, which allows for increased tensile strength and inhibitory properties. The film containing nanosilver also had a more turbulent structure with a gap, turbidity and mechanical properties, and less inhibitory properties than nanoclay.