

بررسی تاثیر نانو ذرات رس بر خواص فیزیکی و ریز ساختاری فیلم نانوکامپوزیتی بر پایه هیدروکلئید دانه اسفرزه

وحید علی زاده^۱، حسن برزگر^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی رامین خوزستان

۲- استادیار گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه کشاورزی و منابع طبیعی رامین خوزستان

(تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۲۴)

چکیده

در سال‌های اخیر تمایل به مواد غذایی تازه که متحمل کمترین فرآیند شده باشند، گسترش زیادی پیدا کرده است. استفاده از بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر، روش نوینی برای نگهداری این نوع محصولات می‌باشد. هدف از پژوهش حاضر بررسی تاثیر افزودن غلظت‌های مختلف نانوذرات رس (۱، ۳ و ۵ درصد وزنی / وزنی) بر ویژگی‌های فیزیکی نانوکامپوزیت هیدروکلئید دانه اسفرزه است. با افزودن نانورس از صفر تا ۵ درصد، مقاومت کششی از ۱۱/۶۰ تا ۱۷/۰۸ مگاپاسکال افزایش یافت و درصد ازدیاد طول از ۳۰/۴۲ به ۱۹/۰۲ کاهش پیدا کرد. نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد نانورس، ۳۵/۰۴ درصد کاهش در نفوذپذیری نسبت به بخار آب را نسبت به فیلم اسفرزه خالص نشان دادند. همچنین حضور نانورس حلالیت در آب فیلم‌ها را کاهش داد. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی، توزیع یکنواخت و مناسب نانوذرات رس را در بستر هیدروکلئید اسفرزه اثبات کرد. پژوهش حاضر نشان داد که هیدروکلئید دانه اسفرزه پتانسیل خوبی برای تهیه فیلم نانوکامپوزیت با خصوصیات مطلوب دارد.

کلید واژگان: نانوکامپوزیت، هیدروکلئید دانه اسفرزه، نانورس، خواص فیزیکی

۱- مقدمه

در اثر آلودگی شدید محیط‌زیست طی سال‌های اخیر و به دنبال آن، تدوین استانداردهایی توسط سازمان‌های مسئول، مطالعات گسترده‌ای درباره توسعه فیلم‌های بر پایه بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر و همچنین بهبود عملکرد آن‌ها صورت گرفته است [۱]. بسته‌بندی‌های زیست‌سازگار^۱ بر پایه فیلم‌های خوراکی^۲، عمدتاً از پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و چربی‌ها ساخته می‌شوند [۲]. هیدروکلوئید حاصل از پوسته دانه اسفرزه به عنوان یک بسپار زیست‌تخریب‌پذیر از پتانسیل بالایی برای تولید و توسعه فیلم برخوردار است [۳]. اسفرزه (*Plantago ovate*) گیاهی یک ساله از خانواده بارهنگ^۳ است و حدود ۲۰۰ گونه از آن در مناطق معتدل جهان یافت می‌شود [۳]. هیدروکلوئید اسفرزه در صنایع داروسازی به عنوان یک پلی‌ساکارید زیست‌فعال^۴ دارویی برای درمان سرطان روده، یبوست، اسهال، کلسترول بالای خون، دیابت، بیماری التهاب روده و کولیت اولسراتیو استفاده می‌شود [۴]. علاوه بر این، هیدروکلوئید اسفرزه در صنایع غذایی برای تشکیل ژل و به عنوان قوام‌دهنده و پایدارکننده استفاده شده است [۵].

از طرفی خواص مکانیکی و ممانعت‌کنندگی ضعیف بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر، استفاده از آن‌ها را در صنعت بسته‌بندی با مشکل جدی روبرو کرده است [۶]. کاربرد نانوتکنولوژی در فیلم‌های بر پایه بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر می‌تواند روش نوینی نه تنها برای بهبود خصوصیات آن‌ها فراهم کند بلکه هزینه‌های آن‌ها را نیز کاهش دهد [۷]. استفاده از این ترکیبات باعث بهبود ویژگی‌های بازدارندگی، حرارتی و مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی نسبت به بسپار خالص می‌شود. بهبود خواص بسپارها در اثر استفاده از نانوپرکننده‌ها مربوط به اندازه نانومتری ذرات آن‌ها است که نسبت بعد^۵، ناحیه بین سطحی^۶ و توانایی پخش بالایی دارند و در نتیجه با تشکیل پیوندهای قوی با شبکه بسپار باعث بهبود خواص نانوکامپوزیت‌ها می‌شوند [۸].

مهمترین ترکیبات نانو که در تولید نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند نانورس‌ها (سیلیکات‌های لایه‌ای) می‌باشند [۹]. نانورس (مونت موریلونیت^۷) رایج‌ترین نوع سیلیکات لایه‌ای است که به دلیل دسترسی آسان، قیمت پایین و سازگاری با محیط زیست، در تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. لایه‌های رس با ایجاد فضای پر پیچ و خم به عنوان سد در برابر نفوذ بخار آب و گازها عمل می‌کنند، بنابراین افزودن آن‌ها به بسپارها موجب بهبود چشمگیر ویژگی‌های بازدارندگی آن‌ها می‌شود [۱۱].

مطالعات گوناگون نشان داده‌اند که افزودن نانوپرکننده‌ها به بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر باعث بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تولید شده می‌شود. به عنوان مثال Farahnaky و همکاران (۲۰۱۴) مشاهده کردند که افزودن نانورس به بستر ژلاتین باعث بهبود مقاومت کششی^۸ و نفوذپذیری به بخار آب^۹ فیلم‌های تولید شده می‌شود [۱۲]. همچنین Tunç و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کردند که افزودن نانورس به ماتریس فیلم‌های بر پایه متیل سلولز باعث کاهش جذب آب و درصد حلالیت فیلم‌های حاصله می‌شود [۱۳]. در تحقیقی دیگر Almasi و همکاران (۲۰۱۰) تاثیر افزودن درصدهای مختلف (۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد) نانورس را بر خواص فیزیکی و ساختاری فیلم ترکیبی نشاسته/کربوکسی متیل سلولز مورد بررسی قرار دادند. فیلم‌های حاوی ۷ درصد نانورس کمترین میزان حلالیت را به میزان ۷/۲۱ درصد از خود نشان دادند. با افزودن نانورس، مقاومت مکانیکی فیلم‌ها به طور قابل توجهی افزایش یافت اما کشش‌پذیری و جذب آب آن‌ها کاهش پیدا کرد [۱۰].

Atef و همکاران (۲۰۱۴) با مطالعه تاثیر افزودن نانوبلورهای سلولز بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم آگار نشان دادند که با افزودن نانوبلور سلولز از صفر تا ۱۰ درصد، مقاومت کششی فیلم‌ها از ۱۸/۲۱ تا ۱۹/۵۶ مگاپاسکال افزایش یافته و کشش‌پذیری فیلم‌ها از ۱۸/۹۱ تا ۲۲/۳۸ درصد افزایش پیدا کرد و فیلم حاوی ۲/۵ درصد نانو بیشترین میزان مقاومت را از خود نشان داد. نتایج نشان داد اضافه کردن نانوبلور سلولز، منجر به

1. Biocompatible
2. Edible film
3. Plantago
4. Bioactive
5. Aspect ratio
6. Interfacial area

7. Montmorillonite (MMT)
8. Tensile strength
9. Water vapor permeability

تحت هم زدن قرار گرفت. گلیسرول (به میزان ۱۵ درصد وزن اسفرزه) به عنوان نرم‌کننده به محلول اضافه و هم زدن به مدت ۱۰ دقیقه در ۸۵ درجه سانتی‌گراد ادامه یافت. درصدهای مختلف نانورس (صفر، ۱، ۳ و ۵ درصد وزن خشک اسفرزه) در آب مقطر حل شده (به مدت ۴ ساعت) و بعد از اعمال تیمار فراصوت (به مدت ۱۰ دقیقه)، محلول نانورس به آرامی به محلول اسفرزه اضافه گردید. جهت بهبود عمل تداخل فازها همزنی اولیه توسط هات‌پلیت به مدت ۱۰ دقیقه (با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه و دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت و به دنبال آن به مدت ۱۰ دقیقه دیگر در ۱۷۵۰۰ دور در دقیقه توسط دستگاه هموژنایزر التراتوراکس مدل T25 (شرکت IKA، ساخت کشور آلمان)، هموژن گردید. به منظور خروج حباب‌های هوا، محلول حاصل به کمک پمپ خلا هواگیری گردید. در ادامه، محلول تشکیل‌دهنده فیلم بر روی ظروف پلکسی‌گلاس ریخته و در دمای محیط به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. سپس فیلم‌های خشک شده در دسیکاتور حاوی محلول اشیباع نیترا منیزیم (رطوبت نسبی ۵۳ درصد و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد) برای ۴۸ ساعت ذخیره شدند [۳].

۲-۲-۳- اندازه‌گیری ضخامت

ضخامت فیلم‌ها با استفاده از میکرومتر دیجیتالی ساخت شرکت Mitutoyo کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری‌ها در حداقل ۱۰ نقطه تصادفی هر فیلم تکرار و میانگین ضخامت محاسبه شده در تعیین نفوذپذیری نسبت به بخار آب و مقاومت کششی فیلم‌ها استفاده گردید.

۲-۲-۴- اندازه‌گیری حلالیت در آب

درصد حلالیت فیلم‌ها با استفاده از روش Zolfi و همکاران (۲۰۱۴) محاسبه شد [۱۴]. ابتدا قطعات فیلم با ابعاد ۱×۴ سانتی-متر مربع در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت به منظور رسیدن به یک وزن ثابت قرار گرفتند. سپس فیلم‌های خشک شده در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر با دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به هم زده شدند. فیلم‌ها با سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۶ ساعت تحت همزنی قرار گرفتند. در نهایت قطعات فیلم را به وسیله کاغذ صافی از آب جدا کرده و پس از خشک کردن در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت،

بهبود قابل توجه پایداری حرارتی و حلالیت در آب فیلم‌های تولید شده می‌شود [۲].

با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای، تاکنون تحقیقی در مورد تاثیر افزودن نانورس بر ویژگی‌های فیلم‌های بر پایه هیدروکلوئید دانه اسفرزه صورت نگرفته است. از این رو، هدف از تحقیق حاضر، بررسی امکان بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم خوراکی هیدروکلوئید دانه اسفرزه با استفاده از نانوذرات رس می‌باشد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

دانه اسفرزه از بازار محلی شهر اهواز خریداری شد. نانورس از نوع مونت موریلونیت از شرکت (USA) Southern Clay تهیه گردید. گلیسرول، کلسیم کلرید و سدیم کلرید از شرکت مرک آلمان خریداری گردید.

۲-۲- روش‌ها

۲-۲-۱- استخراج هیدروکلوئید دانه اسفرزه

ابتدا ۱۰ گرم دانه اسفرزه با اتانول ۹۶ درصد به مدت ۱۵ دقیقه شسته شد تا مواد خارجی از قبیل گرد و خاک، سنگ و کاه از دانه‌ها به طور کامل جدا شود. سپس به منظور حذف اتانول، دانه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند و بعد از این مرحله دانه‌های تمیز شده در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد پخش شدند. سپس دانه‌ها به مدت ۱ ساعت با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد توسط همزن حرارتی (IKA WERK - RW 20 DZM، ساخت کشور آلمان) هم زده شدند و به منظور جلوگیری از کاهش آب در اثر تبخیر، در بازه‌های زمانی مختلف به دانه‌ها آب اضافه شد. قسمت‌های غیرکربوهیدراتی نامحلول با استفاده از پارچه مخصوص جدا و قسمت کربوهیدراتی با استفاده از آون خشک و در تولید فیلم استفاده شد [۳].

۲-۲-۲- تهیه فیلم

محلول اسفرزه ۱/۲ درصد (وزنی/حجمی) با پخش کردن هیدروکلوئید اسفرزه در آب مقطر تولید و با سرعت ثابت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد

شد [۱۶]. نمونه‌های فیلم قبل از انجام آزمون مکانیکی به مدت ۴۸ ساعت در رطوبت نسبی ۵۳ درصد قرار گرفتند. سپس، نمونه‌ها (با ابعاد ۱×۶ سانتی‌متر مربع) بین دو فک دستگاه قرار گرفتند. فاصله اولیه بین دو فک دستگاه ۴۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه بود. مقادیر مقاومت-کششی و درصد ازدیاد طول با استفاده از منحنی‌های تنش / کرنش محاسبه شدند و به ترتیب بر حسب مگاپاسکال و درصد گزارش گردیدند.

۲-۲-۷- اندازه‌گیری رنگ

اندازه‌گیری پارامترهای رنگی با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج^۳ سری ۴۰۰-CR، ساخت ژاپن انجام گرفت. رنگ نمونه‌ها، با استفاده از پارامترهای رنگی بر حسب روشنایی (L)، قرمزی-سبزی (a) و زردی-آبی (b) بیان شد. ارزیابی رنگ در پنج نقطه از فیلم (یکی در وسط و چهار نقطه در اطراف) محاسبه گردید.

۲-۲-۸- ریزساختار

برای بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ مدل KYKY-EM3200 ساخت کشور چین استفاده شد. قبل از تصویربرداری، نمونه‌های فیلم به مدت ۲ هفته در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. به منظور بررسی تاثیر افزودن نانورس بر روی ریزساختار نانوکامپوزیت‌های بر پایه اسفرزه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم‌ها تهیه گردید. قبل از تصویربرداری، فیلم‌ها با لایه-ای از طلا پوشانده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با شتاب ولتاژ ۲۰-۱۵ کیلووات و در بزرگنمایی ۴۰۰۰۰× صورت گرفت.

۲-۲-۹- آنالیز آماری

همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شدند. نتایج با استفاده از نرم افزار SAS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن^۵ در سطح احتمال ۵ درصد انجام شد.

توزین شدند. حلالیت در آب فیلم‌ها از تغییرات وزن فیلم بعد از غوطه‌وری در آب نسبت به وزن اولیه فیلم به دست آمد. این آزمون برای هر نمونه چهار مرتبه تکرار شد.

۲-۲-۵- اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب

برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب فیلم‌ها از روش Shojaee-Aliabadi و همکاران (۲۰۱۳) استفاده شد [۱۵]. برای این کار از فنجانک‌های مخصوصی با قطر داخلی ۳ cm و ارتفاع ۳/۵ cm استفاده گردید. سطح فنجانک‌ها به وسیله فیلم‌های بدون سوراخ و چروکیدگی پوشانده شد و سپس با استفاده از گریس و گیره فلزی درب‌بندی شدند. کلسیم کلرید که رطوبت نسبی صفر ایجاد می‌کند، در داخل فنجانک‌ها قرار داده شد. سپس فنجانک‌ها در دسیکاتور با رطوبت نسبی ۷۵ درصد که با استفاده از کلرید سدیم ایجاد شده بود، قرار گرفتند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد شیب فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. تغییرات وزن فنجانک‌ها در طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. با رسم منحنی تغییرات وزن نسبت به زمان، یک خط راست بر حسب $(R^2=0.99)$ حاصل شد. از تقسیم شیب خط مربوط به هر فنجانک به سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، نرخ انتقال بخار آب^۱ (WVPR) محاسبه گردید. نفوذپذیری به بخار آب $(g/m^2.s.MPa)$ از رابطه‌ی (۱) محاسبه گردید.

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این معادله X: ضخامت فیلم (متر) و ΔP : اختلاف فشار جزئی بین درون و بیرون فنجانک (پاسکال) است.

۲-۲-۶- اندازه‌گیری خواص مکانیکی

برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم‌ها از دستگاه سنجش بافت (Stable Micro System^۲)، مدل TA.XT.PLUS، ساخت انگلستان) مطابق روش Barzegar و همکاران (۲۰۱۴) استفاده

3. Chroma meter
4. Scanning Electron Microscopy
5. Duncan

1. Water Vapor Transmission Rate (WVTR)
2. Texture Analyzer

۳- نتایج و بحث

۳-۱ ضخامت

تأثیر افزودن نانورس بر ضخامت فیلم‌های اسفرزه در شکل ۱ نشان داده شده است. افزودن نانورس سبب افزایش معنی‌داری در ضخامت فیلم‌ها نسبت به فیلم شاهد شد. ضخامت فیلم‌ها در دامنه ۰/۰۷۱ تا ۰/۰۸۸ میلی‌متر قرار داشتند. زمانی که نانورس در

تماس با حلال قرار می‌گیرد به دلیل ساختار لایه‌لایه خود منبسط می‌شود و به دنبال آن فضای بین لایه‌های نانورس گسترش می‌یابد که این پدیده افزایش ضخامت فیلم‌های تولید شده را توجیه می‌کند [۱۷]. نتایج حاصل از پژوهش Zolfi و همکاران (۲۰۱۴) نیز نشان از افزایش ضخامت نانوکامپوزیت در اثر افزودن نانورس بود [۱۴].

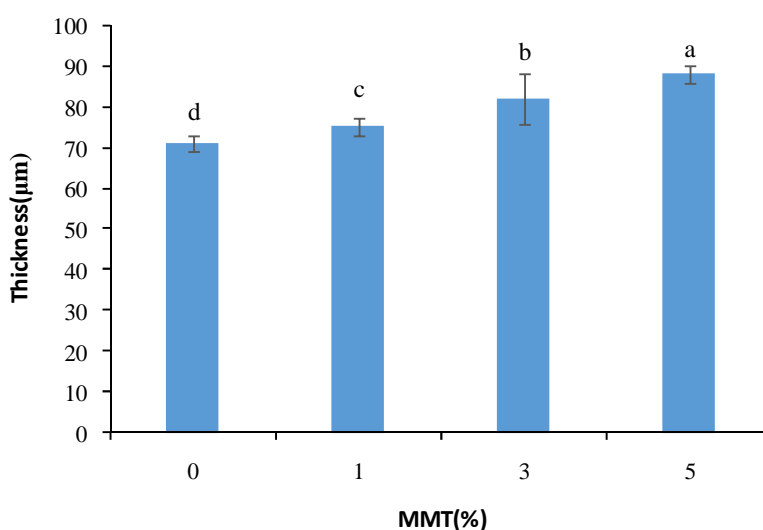


Fig 1 Thickness of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films

۳-۲- حلالیت در آب

حلالیت در آب یکی از فاکتورهای مهم برای فیلم‌های خوراکی می‌باشد. حلالیت فیلم‌ها، مقاومت در برابر آب آن‌ها را هنگامی که بر روی سطح مواد غذایی قرار می‌گیرند، نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، میزان حلالیت در آب فیلم اسفرزه شاهد برابر ۳۹/۴ درصد است که با افزودن نانورس تا ۵ درصد، مقدار آن به طور معنی‌داری تا ۲۸/۴۷ درصد کاهش می‌یابد. کاهش مشاهده شده برای حلالیت در آب فیلم‌ها به سبب تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های

هیدروکسیل بسیار و نانورس می‌باشد [۱۸]. این پیوندها باعث بهبود انسجام ماتریس بسیار و به دنبال آن کاهش حساسیت فیلم-ها نسبت به آب می‌شود و در نتیجه ملکول‌های آب قادر به شکستن این پیوندهای قوی نیستند [۱۹]. نتایج حاصل از پژوهش Almasi و همکاران (۲۰۱۰) حاکی از بهبود حلالیت در آب فیلم‌ها در نتیجه استفاده از نانوذرات رس در فیلم ترکیبی بر پایه نشاسته/کربوکسی متیل سلولز بود [۱۰]. Casariego و همکاران (۲۰۰۹) هم با افزودن نانورس به فیلم کیتوزان مشاهده کردند که حلالیت فیلم‌ها با افزایش محتوای نانورس کاهش می‌یابد [۲۰].

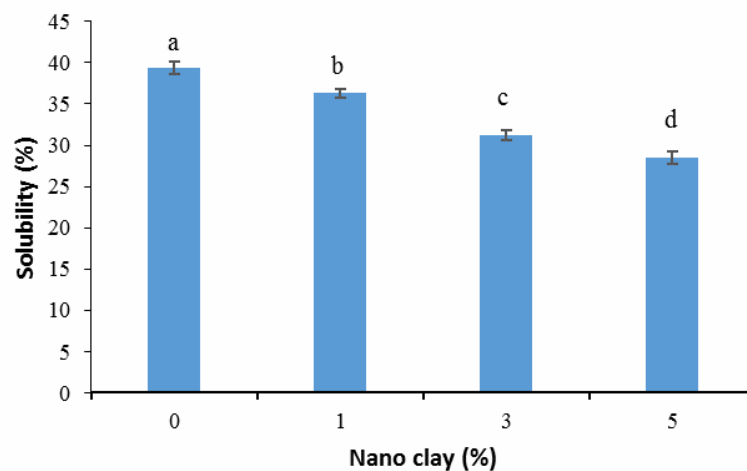


Fig 2 Solubility of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films

در فیلم آگار خالص به $1/65 \times 10^{-9} \text{ g.m/m}^2.\text{pa.s}$ در فیلم نانوکامپوزیت آگار حاوی ۵ درصد نانورس کاهش یافت و با افزایش میزان نانورس تا ۲۰ درصد WVP به صورت تدریجی کاهش پیدا کرد [۱۸]. Abdollahi و همکاران (۲۰۱۳) هم دریافتند که نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌های بر پایه آلژینات با افزودن نانورس بهبود می‌یابد [۲۱]. کاهش مشاهده شده در میزان WVP در فیلم‌های نانوکامپوزیتی به نظر می‌رسد که به دلیل نسبت منظر بالای نانورس باشد که به طور یکنواخت در ماتریس پلیمر توزیع شده است [۲۲]. همچنین فضای پر پیچ و خمی که توسط ساختار لایه‌لایه نانورس ایجاد شده است سدی در برابر انتقال بخار آب ایجاد می‌کند و یا باعث تاخیر در انتشار بخار آب از طریق بستر فیلم می‌شود [۱۹ و ۲۳].

۳-۳- نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

میزان WVP نانوکامپوزیت‌های اسفرزه / نانورس حاوی مقادیر مختلفی از نانورس در جدول ۱ نشان داده شده است. WVP برای فیلم شاهد $1/37 \times 10^{-10} \text{ g/m}^2.\text{s.MPa}$ محاسبه شده که در فیلم حاوی ۱ و ۳ درصد نانورس به ترتیب $10/95$ و $26/28$ درصد کاهش یافته است. فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد نانورس، کمترین WVP برابر با $0/89 \times 10^{-10} \text{ g/m}^2.\text{s.MPa}$ را نشان دادند. روند کاهش مشاهده شده برای WVP فیلم‌های تولید شده، با نتایج سایر محققین در مورد تاثیر نانورس بر روی WVP فیلم‌های بر پایه بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر مطابقت دارد. Rhim و همکاران (۲۰۱۱) هم نتایج مشابهی برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه آگار حاوی نانورس به دست آوردند. آن‌ها گزارش کردند که WVP از $2/20 \times 10^{-9} \text{ g.m/m}^2.\text{pa.s}$

Table 1 Physical properties of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films

Nano clay (%)	Tensile strenght (MPa)	Elongation at break (%)	WVP ($\text{g/m}^2.\text{s.MPa} \times 10^{-10}$)
0	11.60 ± 0.35^d	30.42 ± 1.45^a	1.37 ± 0.04^a
1	12.92 ± 0.70^c	27.63 ± 1.07^b	1.22 ± 0.08^b
3	15.34 ± 0.89^b	22.10 ± 0.82^c	1.01 ± 0.05^c
5	17.08 ± 0.48^a	19.02 ± 1.15^d	0.89 ± 0.05^d

Different superscripts within the same column indicate significant differences among formulations ($p < 0.05$)

۳-۴- خواص مکانیکی

جدول ۱، تاثیر افزودن درصدهای مختلف نانورس را بر مقاومت-کششی و درصد ازدیاد طول فیلم‌های نانوکامپوزیت اسفرزه/نانورس نشان می‌دهد. با افزودن نانورس از صفر تا ۵ درصد، میزان مقاومت‌کششی از ۱۱/۶۱ تا ۱۷/۰۸ مگاپاسکال افزایش یافت. نتایج این تحقیق منطبق با گزارشات Zolfi و همکاران (۲۰۱۴) بود که ثابت کردند افزودن نانورس به فیلم‌های کفیران/ایزوله پروتئین آب پنیر میزان مقاومت‌کششی را افزایش می‌دهد [۲۴]. این نتایج را می‌توان به سطح گسترده و نسبت منظر بسیار بالای نانورس و همچنین برهمکنش‌های قوی تشکیل شده از طریق پیوندهای یونی و هیدروژنی بین ماتریس بسپار و لایه‌های نانورس با مساحت سطحی بالا نسبت داد [۲۴]. در مقابل، درصد ازدیاد طول فیلم‌ها با افزایش مقدار نانورس به طور معنی‌داری کاهش پیدا کرد و مقدار آن برای فیلم حاوی ۵ درصد نانورس برابر ۱۹/۰۲ درصد بود. با توجه به نتایج مشاهده شده می‌توان گفت که با افزایش میزان نانورس، مقاومت‌کششی فیلم‌ها افزایش و کشش‌پذیری آن‌ها کاهش می‌یابد. نتایج حاصل منطبق با نتایج Abdollahi و همکاران (۲۰۱۲) و Xu و همکاران (۲۰۰۶) بود [۲۵ و ۲۱].

۳-۵- رنگ‌سنجی

نتایج حاصل از آنالیز آماری ارائه شده در جدول ۲ نشان داد که افزودن نانوذرات رس به بستر بسپار باعث کاهش پارامتر L شده است اما این تغییرات معنی‌دار نبودند. Sothornvit و همکاران (۲۰۰۹) هم نتایج مشابهی برای فیلم‌های نانوکامپوزیتی کفیران/ایزوله پروتئین آب پنیر بدست آوردند. آن‌ها بیان نمودند که به دلیل ماهیت آبدوست نانورس و سازگاری آن با بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر کفیران و پروتئین آب پنیر، تغییر معنی‌داری در روشنایی (پارامتر L) فیلم‌ها ایجاد نمی‌شود [۲۶]. نتایج پارامتر a نشان می‌دهد که با افزودن نانورس، یک کاهش معنی‌دار در این پارامتر رخ می‌دهد. پارامتر b در اثر افزودن نانوذرات، افزایش پیدا کرد که این تغییرات از ۳/۷۲ برای فیلم شاهد تا ۵/۲۳ برای فیلم حاوی ۵ درصد نانورس محاسبه شد. از نتایج به دست آمده چنین استنباط می‌شود، افزودن نانورس زردی و سبزی فیلم اسفرزه را افزایش می‌دهد اما این تغییرات به صورت ظاهری قابل مشاهده نمی‌باشند. این در حالی است که افزودن نانورس تغییر معنی‌داری را در روشنایی (پارامتر L) فیلم‌ها ایجاد نکرده است. نتایج این پژوهش با نتایج Zolfi و همکاران (۲۰۱۴) همخوانی داشت [۲۴].

Table 2 Surface color parameters of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films

Nano clay (%)	L	a	b
0	67.34 ± 0.89 ^a	-0.46 ± 0.17 ^a	3.72 ± 0.18 ^c
1	66.96 ± 1.45 ^a	-0.63 ± 0.12 ^a	4.28 ± 0.32 ^b
3	66.58 ± 1.83 ^a	-0.95 ± 0.13 ^b	4.79 ± 0.26 ^b
5	66.20 ± 1.57 ^a	-1.29 ± 0.10 ^c	5.23 ± 0.15 ^a

Different superscripts within the same column indicate significant differences among formulations ($p < 0.05$)

افزودن نانورس به فیلم‌های اسفرزه منجر به تشکیل یک ساختار فشرده و پر پیچ و خم شده که به خوبی می‌تواند از انتشار بخار آب جلوگیری کند. از آنجایی که با افزایش غلظت نانورس بخش‌های متراکم زیادی در سطح نانوکامپوزیت‌ها ایجاد نشده است، لذا تخریب ساختار آن‌ها نیز مشاهده نمی‌شود. نتایج پژوهش حاضر با نتایج Casariego و همکاران (۲۰۰۹) و Rhim و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت داشت [۲۷ و ۲۰].

۳-۶- ریزساختار

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های مختلف نانورس در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که قابل مشاهده است نمای سطحی نانوکامپوزیت‌ها فشرده بوده و حضور نانوذرات رس در تصاویر کاملاً مشخص می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر تجمع نانورس افزایش پیدا کرده اما حالت غیریکنواختی و بخش‌های متراکم زیادی ایجاد نشده است.

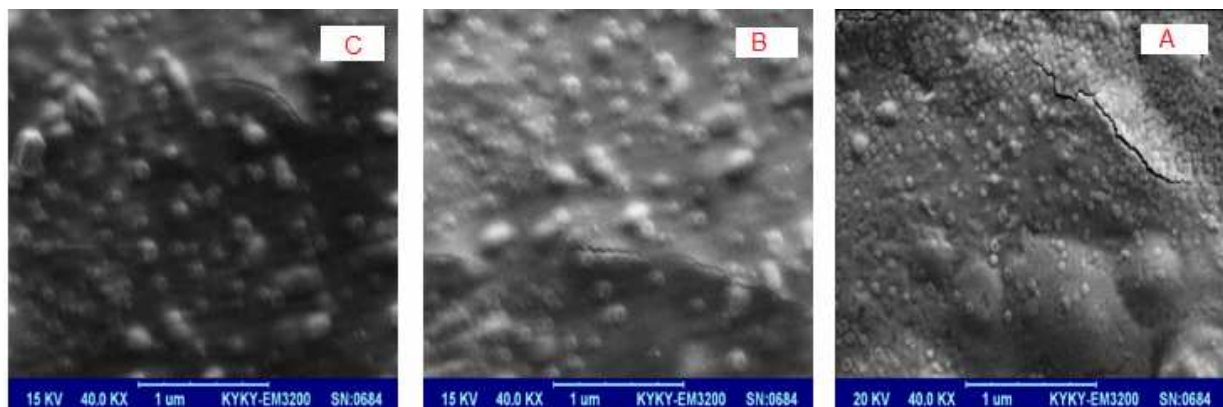


Fig 3 Scanning electron microscopy images of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films containing a: 1% nanoclay b: 3% nanoclay and c: 5% nanoclay.

۴- نتیجه‌گیری کلی

به منظور بهبود خواص بازدارندگی و مکانیکی فیلم اسفرزه، می‌توان از نانوذرات رس به عنوان تقویت‌کننده استفاده کرد. افزودن نانورس موجب می‌شود که حلالیت در آب نانوکامپوزیت‌های اسفرزه/نانورس، نسبت به فیلم اسفرزه خالص، کاهش یابد. همچنین مقاومت‌کشی فیلم‌های حاصل از هیدروکلوئید اسفرزه با افزایش غلظت نانوذرات رس در ساختار نانوکامپوزیت بهبود می‌یابد. نانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد نانورس، کمترین میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب را از خود نشان داد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی حاصل از نانوکامپوزیت‌ها، توزیع یکنواخت و مناسب نانوذرات رس را در بستر اسفرزه اثبات کرد. براساس نتایج به دست آمده، زمانیکه حفظ یکپارچگی و مقاومت در برابر آب فیلم حائز اهمیت است می‌توان از نانوکامپوزیت هیدروکلوئید اسفرزه/رس جهت نگهداری مواد غذایی استفاده کرد.

۵- منابع

- [3] Ahmadi, R., Kalbasi-Ashtari, A., Oromiehie, A., Yarmand, M. S. and Jahandideh, F. 2012. Development and characterization of a novel biodegradable edible film obtained from psyllium seed (*Plantago ovata* Forsk). *Journal of Food Engineering*, 109(4), 745-751.
- [4] Singh, B. 2007. Psyllium as therapeutic and drug delivery agent. *International Journal of Pharmaceutics*, 334(1), 1-14.
- [5] Bemiller, J. N. and Whistler, R. L. 1996. Dietary fiber and carbohydrate digestibility. *Food chemistry* (3rd ed.), University of Wisconsin-Madison-Wisconsin, 218-223.
- [6] Rhim, J. W. and Ng, P. K. 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4), 411-433.
- [7] Espitia, P. J. P., Soares, N. D. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R. S. and Medeiros, E. A. A. 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1447-1464.
- [8] Paralikar, S. A., Simonsen, J. and Lombardi, J. 2008. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science*, 320(1), 248-258.
- [9] Alexandre, M. and Dubois, P. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1), 1-63.
- [10] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A. A. 2010. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay
- [1] Choi, Y. and Simonsen, J. 2006. Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(3), 633-639.
- [2] Atef, M., Rezaei, M. and Behrooz, R. 2014. Preparation and characterization agar-based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose. *International journal of biological macromolecules*, 70, 537-544.

- Functional properties of wheat gluten/montmorillonite nanocomposite films processed by casting. *Journal of Membrane Science*, 289(1), 159-168.
- [20] Casariego, A., Souza, B. W. S., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., Cruz, L., Díaz, R. and Vicente, A. A. 2009. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1895-1902.
- [21] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Rezaei, M. and Behrooz, R. 2013. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. *Food Hydrocolloids*, 32(2), 416-424.
- [22] Sun, L., Boo, W. J., Clearfield, A., Sue, H. J. and Pham, H. Q. 2008. Barrier properties of model epoxy nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, 318(1), 129-136.
- [23] Sorrentino, A., Gorrasi, G. and Vittoria, V. 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology*, 18(2), 84-95.
- [24] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. and Hashemi, M. 2014. Characterization of the new biodegradable WPI/clay nanocomposite films based on kefiran exopolysaccharide. *Journal of Food Science and Technology*, 52(6), 3485-3493.
- [25] Xu, Y., Ren, X. and Hanna, M. A. 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4), 1684-1691.
- [26] Sothornvit, R., Rhim, J. W. and Hong, S. I. 2009. Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films. *Journal of Food Engineering*, 91(3), 468-473.
- [27] 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), 5814-5822.
- biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 46(1), 1-5.
- [11] 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), 545-552.
- [12] Farahnaky, A., Dadfar, S. M. M. and Shahbazi, M. 2014. Physical and mechanical properties of gelatin–clay nanocomposite. *Journal of Food Engineering*, 122, 78-83.
- [13] Tunç, S. and Duman, O. 2010. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science*, 48(3), 414-424.
- [14] Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M. and Hashemi, M. 2014. The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran–whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate polymers*, 109, 118-125.
- [15] Shojaee-Aliabadi, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M. A., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Ojagh, S. M. ... and Khaksar, R. 2013. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ -Carrageenan films containing satreja hortensis essential oil. *International journal of biological macromolecules*, 52, 116-124.
- [16] Barzegar, H., Azizi, M. H., Barzegar, M. and Hamidi-Esfahani, Z. 2014. Effect of potassium sorbate on antimicrobial and physical properties of starch–clay nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 110, 26-31.
- [17] Petersson, L. and Oksman, K. 2006. Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement. *Composites Science and Technology*, 66(13), 2187-2196.
- [18] 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.
- [19] Tunc, S., Angellier, H., Cahyana, Y., Chalier, P., Gontard, N. and Gastaldi, E. 2007.

Effect of nanoclay particles on the physical and microstructural properties of psyllium seed hydrocolloid based nanocomposite films

Alizadeh, V.¹, Barzegar, H.^{2*}

1. MSc Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Animal Science and Food Technology, Ramin Agriculture and Natural Resources University, Mollasani, Ahvaz
2. Assistant Prof, Department of Food Science and Technology, Faculty of Animal Science and Food Technology, Ramin Agriculture and Natural Resources University, Mollasani, Ahvaz

(Received: 2015/10/16 Accepted: 2015/12/15)

In recent years using fresh foods that have undergone minimal processing, has become widespread. The use of biodegradable packaging is a new method for preserving of these products. The current research investigated the effect of different contents (1, 3, and 5 wt %) of montmorillonite (MMT) nanoclay on the physical properties of psyllium seed hydrocolloid nanocomposites. With the addition of up to 5% MMT, the tensile strength of the nanocomposite films increased from 11.60 to 17.08 MPa and the percent of elongation decreased from 30.42% to 19.02%. At the level of 5% MMT, the nanocomposite films showed the 35.04% reduction in the water vapor permeability in comparison to pure psyllium film. In addition, water solubility decreased when MMT was incorporated into the nanocomposite films. Scanning electron microscopy images indicates a good distribution for nanoclay particles in the biopolymer matrix. This study revealed that the psyllium seed hydrocolloid had a good potential to be used in producing nanocomposite film with desirable characteristics.

Keywords: Nanocomposite, Psyllium seed hydrocolloid, Nanoclay, Physical properties.

* Corresponding Author E-Mail Address: barzegarha@yahoo.com