

بررسی ویژگی های عملکردی، مکانیکی و ساختاری فیلم سدیم کازئینات با استفاده از نانورس و اسانس خوشاریزه

رقیه اشرفی یورقانلو^{۱*}، هاله همتی^۲، فروغ محترمی^۳، احسان مقدسی کیا^۴

۱- استادیار گروه صنایع غذایی آموزشکده فنی دختران ارومیه، دانشگاه فنی و حرفه ای استان آذربایجان غربی، ارومیه، ایران

۲- گروه صنایع غذایی موسسه آموزش عالی آفاق، ارومیه، ایران

۳- استادیار گروه صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۴- استادیار گروه صنایع غذایی، دانشگاه علوم پزشکی مراغه

(تاریخ دریافت: ۹۶/۰۸/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۱۱/۲۸)

چکیده

افزایش روزافزون مشکلات زیست محیطی ناشی از پلیمرهای سنتزی به کار رفته در بسته بندی مواد غذایی، ضرورت تحقیقات گسترده در راستای گسترش بسته بندی زیست تخریب پذیر را به اثبات می رساند. هدف از این پژوهش بررسی تاثیر افزودن نانو ذرات رس (صفر تا ۱/۵ گرم) به فیلم زیست تخریب پذیر کازئینات سدیم به عنوان عامل تقویت کننده خواص آن است. به همین منظور فیلم های بیونانوکامپوزیتی بر پایه کازئینات سدیم در سطوح (صفر تا ۱/۵٪ وزنی- وزنی) و اسانس خوشاریزه در سه سطح (صفر تا ۵۰۰ppm) تهیه شدند و اثرات نانورس و اسانس خوشاریزه بر خصوصیات سطحی، مکانیکی، انحلال پذیری و آنتی اکسیدانی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، افزودن نانورس، سبب بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت ها شده است که در این رابطه، فیلم های تهیه شده از ۰/۷۵ گرم نانورس بیش ترین استحکام کششی و فیلم حاوی ۲۵٪ نانورس بیشترین درصد ازدیاد طول در نقطه شکست را داشت. بررسی تصاویر ریزساختاری فیلم نشان می دهد که افزودن نانورس سبب کاهش تراوایی فیلم ها به بخار آب و همچنین سبب کاهش تراکم فیلم ها و زیر و ناصاف شدن سطح آن ها گردید. سازگاری اسانس خوشاریزه با کازئینات سدیم به منظور تولید فیلم فعال بیونانوکامپوزیتی نیز نتایج رضایت بخشی در پی داشت به طوری که فیلم حاوی ۵۰۰ppm اسانس، فعالیت آنتی اکسیدانی به میزان ۷۸٪ را از خود نشان داد. در مجموع، نتایج به دست آمده نشان داد که نانورس می تواند اثرات مثبتی بر خصوصیات فیزیکی کازئینات سدیم داشته باشد و به بهبود خواص آن کمک کند.

کلید واژگان: اسانس خوشاریزه، فیلم بیونانوکامپوزیت، کازئینات سدیم.

* مسئول مکاتبات: r.ashrafi1@yahoo.com

۱- مقدمه

همواره بسته‌بندی‌ها نقش مهمی در نگهداری، توزیع و بازاریابی مواد غذایی داشته‌اند. به موازات پیشرفت صنعت بسته بندی، مشکلات زیست محیطی مرتبط با آن به دلیل عدم تجزیه و بازیافت مجدد مواد پلاستیکی افزایش یافته است؛ اما استفاده از فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی و زیست تخریب پذیر این مشکل را تا حدودی برطرف کرده است و می‌تواند جایگزین تعداد زیادی از این مواد پلاستیکی شود [۱]. فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی باعث افزایش کیفیت فراورده های غذایی شده و آن‌ها را در برابر آسیب های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی محافظت می‌کنند [۲]. اکثر فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی می‌توانند مانع عبور روغن‌ها، گازها و بخار آب شوند و همچنین می‌توانند به عنوان حامل ترکیبات فعالی از قبیل آنتی‌اکسیدان‌ها، ضد میکروبی‌ها، رنگ‌ها، ویتامین‌ها و مواد مغذی عمل می‌کنند [۳]. مواد اولیه فیلم‌های خوراکی شامل پروتئین، پلی ساکاریدها، و ترکیبات لیپیدی به طور مرکب یا جداگانه است. پروتئین‌های که در ساخت فیلم‌های خوراکی در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شوند عبارت‌اند از: پروتئین غلات، گلوتن گندم، پروتئین سویا، پروتئین آب‌پنیر، کازئین شیر، کلاژن و ژلاتین [۴]. فیلم‌های کازئینی کاملاً در آب محلول می‌باشند در حالیکه آن‌ها دارای محتوای اسید آمینه غیرقطبی بالایی (۳۵-۴۰٪ از کل اسید آمینه) بوده و در دمای بالای 0°C ۲۰ می‌توانند تهیه شوند. وجود ساختار و ترکیب اسید آمینه های کازئینی احتمال ایجاد پیوند هیدروژنی و باندهای الکتروستاتیک و نیروهای آبریز در شکل‌گیری فیلم‌های خوراکی تهیه شده از کازئین موثر می‌باشند [۵]. فیلم‌های کازئینی واضح و شفاف هستند و خواص ممانعت‌کنندگی در برابر اکسیژن آن‌ها بسیار بالا و نفوذپذیری به بخار آب آن‌ها زیاد است. کازئینات سدیم پایداری حرارتی بسیار خوبی در $\text{pH}=6.5$ از خود نشان می‌دهد. و همچنین در pH نزدیک به نقطه ایزوالکتریک کازئین ($\text{pH}=4.6$) حل پذیری بسیار کمی دارد [۶]. یکی از مهمترین انواع فیلم‌های کازئینی، فیلم‌های بر پایه کازئینات سدیم می‌باشد. کازئینات سدیم به میزان زیادی محلول است و می‌تواند خیلی سریع در یک مخلوط آبی پخش شود و در حضور روغن و یا چربی همگن گردد [۷]. نانوکامپوزیت‌ها نوعی از کامپوزیت‌ها هستند که در آن‌ها جزء زمینه که ممکن است بسپار، سرامیک، فلز و ...

باشد، توسط تقویت کننده‌هایی که در یک یا چند بعد و اندازه‌هایی در محدوده یک تا صد نانومتر دارد، تقویت شده است. نانوکامپوزیت‌ها بهبود قابل توجهی در خواص نشان می‌دهند. این بهبود خواص شامل بالاتر رفتن مدول الاستیک، افزایش استحکام و مقاومت حرارتی، کاهش نفوذپذیری نسبت به گازها و آتش‌گیری، همچنین افزایش زیست تخریب پذیری در بسپارهای زیست تخریب پذیر است [۸]. نانورس‌ها مهمترین و پرکاربردترین موادی می‌باشند که در تولید نانوکامپوزیت‌های زیست بسپاری مورد استفاده قرار می‌گیرند این دسته از نانومواد نسبت به سایر مواد دارای دو ویژگی منحصر به فرد می‌باشند که باعث گسترش استفاده از آن‌ها در تولید نانوکامپوزیت‌ها گردیده است: ۱) توانایی نانورس‌ها در پخش شدن به صورت لایه‌های مجزا از هم و قابلیت تغییر در خواص سطحی این مواد و ایجاد سازگاری با انواع بسپارها و زیست بسپارها. ۲) تولید آسان‌تر و در نتیجه قیمت پایین‌تر [۲]. مونت موریلونیت^۱ (MMT) پرکاربردترین سیلیکات لایه‌ای است که به دلیل زیست‌سازگاری، دسترسی آسان و قیمت پایین بطور گسترده در تولید نانوکامپوزیت‌های زیست بسپاری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹].

خوشاریزه گیاهی با نام علمی (*Echinophorapltyloba*) است که از خانواده (*Umbelliferae*) و دارای چهار گونه بومی در ایران است که شامل *E. Echinophora*، *platyloba*، *E. sibthorpiana*، *E. orientalis* و *E. cinerea* می‌باشد و در فارسی خوشاریزه، خوشاروزه، تیغ توراغ و کشندر نامیده می‌شود. قسمت‌های اصلی استفاده شده خوشاریزه اندام‌های هوایی آن است که معطر بوده و طعم دلپذیری دارد و سبب تحریک بعضی از ریز زنده‌های تخمیری می‌شود. این گیاه با نام محلی تروغوتی به عنوان چاشنی در غذا استفاده می‌شود و در طب سنتی به منظور تقویت معده از آن استفاده می‌شود. مهمترین ترکیبات تشکیل دهنده خوشاریزه روغن‌های فرار، فلاوونوئیدها، ساپونین و آلکالوئیدها می‌باشد. مهمترین ترکیبات تشکیل دهنده خوشاریزه روغن‌های فرار، فلاوونوئیدها، ساپونین و آلکالوئیدها می‌باشد. کومارین، پلی‌استیلین‌ها، فلاوونوئیدها، سزکویی ترپن‌ها، ساپونین و آلکالوئید هم از جمله ترکیبات شیمیایی مهم این گیاه می‌باشد [۱۰]. تاکنون تحقیقات زیادی

1. Montmorillonite (MMT)

سدیم و دیسپرسیون مونت موریلونیت با همدیگر مخلوط شده و اسانس خوشاریزه به میزان تعیین شده (صفر تا ۵۰۰ ppm) و گلیسرول به میزان ۵۰٪ پایه فیلم به فرمولاسیون اضافه گردیدند. محلول آماده شده را به ظروف شیشه‌ای مستطیلی شکل در ابعاد ۱۲×۲۰ و ارتفاع ۱ سانتی متر ریخته و به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط گذاشته شد تا فیلم‌ها خشک شوند.

۲-۴- ضخامت فیلم

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر با دقت ۰/۰۱ mm استفاده شد. اندازه‌گیری از ۵ نقطه‌ی مختلف فیلم انجام گرفت و سپس میانگین آن‌ها محاسبه گردید. میانگین این نقاط برای تعیین دیگر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها استفاده شد.

۲-۵- رطوبت

برای اندازه‌گیری رطوبت، ابتدا نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (دمای ۲۵°C و RH: ۵۲/۸۹٪) به مدت ۴۸ ساعت مشروط شدند. ۰/۲ گرم از هر نمونه در آون با دمای ۱۰۵°C خشک و پس از گذشت ۶ ساعت از آون خارج و توزین شد. وزن نهایی بر اساس اختلاف دو توزین متوالی تعیین و ثبت گردید. میزان رطوبت طبق رابطه زیر محاسبه گردید [۱۵].

معادله (۱)

$$MC_{wb} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100$$

۲-۶- انحلال پذیری

برای اندازه‌گیری حلالیت در آب تکه‌هایی از فیلم پس از توزین در دمای ۱۰۵°C به مدت ۶ ساعت خشک و سپس وزن گردید (W_1)، در مرحله بعدی فیلم در میلی‌لیتر ۵۰ آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵°C با دور ۲۵۰ rpm به هم زده شد. سپس محلول از کاغذ صافی واتمن شماره ۴ عبور داده شد و در آخر وزن (W_2) آن بعد از خشک کردن در آون به دست آمد [۱۵].

درصد حلالیت با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید:

$$\% \text{ Solubility} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

معادله (۲)

۲-۷- خصوصیت آنتی‌اکسیدانی

توانایی از دست دادن اتم هیدروژن توسط ترکیبات فنولیک یا میزان بی‌رنگ کردن کردن محلول بنفش ۲ و ۲- دی فنیل-۱-پیکریل-هیدرازیل عصاره متانولی فیلم‌ها مورد سنجش قرار

روی فیلم‌های کازئینی انجام شده است. به طور مثال ویژگی‌های فیزیکی، حرارتی، و سدکنندگی فیلم‌های خوراکی کازئینی حاوی موم [۱۱]، خواص مکانیکی و ساختاری فیلم حاصل از فراکسیون β -کازئین را تحقیق کردند [۱۲].

تاکنون هیچ مطالعه‌ای درباره‌ی اثر اسانس خوشاریزه و نانورس بر فیلم حاصل از سدیم کازئینات گزارش نشده است، بنابراین هدف از انجام این تحقیق بررسی تأثیر اسانس خوشاریزه و نانورس روی خصوصیات آنتی‌اکسیدانی فیلم کازئینات سدیم و امکان سنجی تولید فیلمی زیست تخریب پذیر در قالب بررسی ویژگی‌های نفوذپذیری در برابر بخار آب، خواص فیزیکی و مکانیکی، و تغییرات ریزساختار فیلم‌های تولیدی بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این پژوهش از پودر کازئینات سدیم (شرکت لبن پودر میلاد خراسان)، مونت موریلونیت و DPPH (۲ و ۲- دی فنیل بتا پیکریل هیدرازیل) (شرکت سیگما)، گلیسرول و کلرید کلسیم (مرک آلمان) و اسانس خوشاریزه تهیه شده در دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه استفاده شد.

۲-۲- استخراج اسانس

برای استخراج اسانس از روش تقطیر با آب با استفاده از دستگاه کلونجر به مدت ۳ ساعت استفاده شد. اسانس به دست آمده با سولفات سدیم بدون آب خشک شده و در دمای ۵°C ۴-۵ تا زمان انجام آزمایش مربوطه در شیشه‌های تیره رنگ که با فویل آلومینیومی پوشیده شده بود، نگهداری شد [۱۳].

۲-۳- روش تهیه فیلم

به منظور تهیه فیلم ابتدا ۴ گرم از کازئینات سدیم به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ۵°C $\pm$ ۶۰ اضافه گردید و با دور ۵۰۰ rpm تحت همزنی قرار گرفت. پس از اینکه کازئینات سدیم به طور کامل حل شد، دما تا ۵°C $\pm$ ۸۰ افزایش داده شد. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در این دما و شرایط نگهداری شد [۱۴]. مقادیر مختلف مونت موریلونیت (صفر تا ۱/۵ گرم) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر پخش شده و به مدت یک شبانه‌روز روی همزن مغناطیسی گذاشته شد تا یک محلول یکنواخت و زرد رنگ به دست آید. سپس محلول کازئینات

معادله (۵)

ضخامت اولیه فیلم $\times$ عرض اولیه فیلم

= مساحت مقطع عرضی اولیه فیلم

معادله (۶)

= درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی

طول اولیه نمونه بین دو فک / مقدار اتساع تا لحظه پارگی

۲-۹- آزمون SEM²**میکروسکوپ الکترونی روبشی**

بررسی ریزساختار فیلم های تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan Vegan-3 موجود در پژوهشگاه متالورژی تهران انجام گرفت. به منظور بررسی تاثیر نانو ذرات مونت موریلنت بر روی ریزساختارهای فیلم تولید شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح فیلم ها تهیه گردید. ابتدا فیلم ها به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه ها در یک دستگاه پوشش دهنده/ پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شده و به مدت پنج دقیقه با طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی با کاربری ۲۰ کیلووات و در بزرگنمایی ۲μm انجام پذیرفت [۱۶].

۲-۱۰- اندازه گیری رنگ سطحی فیلم ها

برای اندازه گیری رنگ سطحی از دستگاه رنگ سنج (Colorimeter Minolta model CR-410 Japan) موجود در گروه باغبانی دانشکده کشاورزی دانشگاه ارومیه استفاده شد ابتدا دستگاه توسط صفحه سفید استاندارد کالیبره شد. سپس فیلم ها بر روس یک پلیت سفید قرار گرفته و میزان رنگ آن ها با استفاده از دستگاه رنگ سنج اندازه گیری شد. این دستگاه چهار طول موج در محدوده امواج ناحیه مرئی را اندازه می گیرد. نتایج شامل اندازه سه بعد رنگ با شاخص های کمی L^* , a^* و b^* می باشد، که به ترتیب نمایانگر روشنایی از $L=0$ برای سیاه تا $L=100$ برای سفید، سبز تا قرمز ($a=60$ برای سبز تا $a=60$ برای قرمز) و آبی تا زرد (از -60 تا $b=60$ آبی تا $b=60$ زرد) می باشند. با استفاده از روابط زیر مقادیر اختلاف کل رنگ و سفیدی محاسبه گردید [۱۵].

گرفت. در این آزمون از DPPH به عنوان ترکیبات رادیکالی پایدار استفاده گردید. به منظور تعیین ظرفیت آنتی اکسیدانی فیلم ها از طریق قدرت خشتی کنندگی رادیکال آزاد DPPH از روش سیرپاتراوان و همکاران استفاده شد. برای این منظور ابتدا ۰/۵ گرم از نمونه فیلم حاوی اسانس داخل فالكون دارای ۴ میلی لیتر از محلول 90 میکرو مولار DPPH مخلوط گردید و به مدت 60 دقیقه در تاریکی و در دمای اتاق قرار داده شدند. میزان جذب نوری محلول های حاصله و نمونه شاهد (حاوی همان مواد شیمیایی به جز فیلم)، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV-2100 ساخت آمریکا در طول موج ۵۱۷ nm خوانده شد. ظرفیت آنتی اکسیدانی فیلم ها به صورت درصد بازدارندگی DPPH با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید [۱۶].

$$\text{معادله (۳)} \quad \% \text{ DPPH radical scavenging activity} = \frac{(\text{Abs}_{\text{DPPH}} - \text{Abs}_{\text{film extract}})}{\text{Abs}_{\text{DPPH}} \times 100}$$

Abs_{DPPH} : میزان جذب نمونه شاهد

$\text{Abs}_{\text{film extract}}$: میزان جذب نمونه حاوی اسانس

۲-۸- اندازه گیری خواص مکانیکی

آزمون تنش-کرنش یکی از پرکاربردترین آزمون های تعیین رفتار مکانیکی فیلم ها می باشد. آزمون های کشش با استفاده از دستگاه بافت سنج مدل TA.XT Plus, Stable Micro Systems UK و طبق استاندارد ASTM [91-22] D882 اندازه گیری شد. قبل از انجام آنالیز نمونه ها در دسیکاتور حاوی نیترات منیزیم (دمای ۲۵ و ۵۲/۸۹ °C) به مدت ۲۴ ساعت مشروط شدند. سپس از هر فیلم نمونه ای به شکل دمبل با ابعاد ۸×۰/۵ cm بریده شد و در بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۳۰ mm و ۰/۸۳۳ mm معین و داده ها به کمک رایانه ثبت شد. فاکتورهای اندازه گیری شامل مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول تا نقطه پارگی می باشد. مقاومت کششی نمایانگر حداکثر قدرت مقاومتی یک فیلم در برابر تنش کششی اعمال شده می باشد که با استفاده از حداکثر تنش در منحنی تنش-کرنش طبق رابطه زیر محاسبه می شود [۱۶].

معادله (۴)

= مقاومت کششی

مساحت مقطع عرضی اولیه فیلم / حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن

معادله (۷)

ΔP : اختلاف فشار بخار آب نسبی بر حسب پاسکال بین دو

طرف فیلم

A: سطح فیلم (m^2)

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

معادله (۸)

۱۲-۲ طرح آماری مورد استفاده و روش

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^*^2 + b^*^2}$$

معادله (۹)

آنالیز نتایج

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

۱۱-۲ نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

در این مطالعه برای بررسی متغیرهای نانو رس (۱ تا ۵/۱٪) و اسانس خوشبویزه (صفر تا ۵۰۰ ppm) از طرح آماری مرکب مرکزی CCD و مدل های مناسب آماری برازش شد. برای بررسی اثر خطی و بر همکنش متغیرها از نرم افزار Minitab استفاده گردید. سطوح معنی داری داده ها در سطح احتمال ۵٪ ($P < 0.05$) لحاظ گردید.

Table1 The Statistical design

Nano clay	Essential oil	Sample
0/75	250	1
1/5	250	2
0	250	3
1/30	70	4
0/75	250	5
0/75	250	6
0/75	0	7
0/20	70	8
1/30	420	9
0/75	500	10
0/20	420	11
0/75	250	12
0/75	250	13
0	0	14

اندازه گیری انتقال بخار آب طبق روش ASTM E96-92 استفاده شده در تحقیق Casariego و همکاران (۲۰۰۹) صورت گرفت. برای این کار از فالكون های مخصوص با قطر ۲ cm استفاده شد. ۱۰ میلی لیتر آب مقطر داخل فالكون ها ریخته شد. قطعه ای از فیلم بریده شده روی درپوش فالكون قرار گرفته و درب وyal بسته شد. سپس فالكون ها توزین شده و درون دسیکاتور حاوی سلیکاژل در دمای $20^{\circ}C$ ، صفر٪ RH= با فشار بخار آب صفر پاسکال قرار گرفتند. به مدت ۱۰ ساعت هر ۲ ساعت یک بار وزن فالكون ها اندازه گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم ها از روی کاهش وزن فالكون تعیین شد. منحنی کاهش وزن فالكون با گذشت زمان رسم شد و پس از محاسبه ی رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم شیب خط کاهش وزن مربوط به هر وyal به سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت، آهنگ انتقال بخار آب WVTR و نفوذپذیری به بخار آب WVP طبق روابط زیر محاسبه گردید [۱۸].

معادله (۱۰)

$$WVTR = \text{slope}/A$$

معادله (۱۱)

$$WVP = (WVTR^3 \times L) / \Delta P$$

$WVTR^3$: آهنگ انتقال بخار آب ($kg/m^2 s$)

L: ضخامت فیلم (m)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ضخامت

ضخامت از جمله مهم ترین عوامل تاثیرگذار بر خواص فیزیکی نانوکامپوزیت می باشد. ضخامت فیلم ها بین ۰/۲۱-۰/۱۴ میلی متر متغیر بود. فیلم های به دست آمده ضخامت کمی داشته و به آسانی از سطح پلیت ها جدا شدند. ضخامت فیلم ها در اثر افزایش درصد نانورس در محلول فیلم به طور معنی داری افزایش یافت ($P < 0.05$). ایجاد برهمکنش درون مولکولی بین زنجیره های پروتئینی کازئینات سدیم- نانورس و اسانس احتمالا دلیل افزایش دانسیته ی فیلم و عاملی برای افزایش ضخامت فیلم ها بود [۱۹]. افزایش ضخامت فیلم در اثر افزودن عامل فعال آنتی اکسیدانی توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۱۸]، [۲۰]، [۲۱].

3. Water Vapor Transmission Rate

کاهش بیشتر میزان حلالیت آبی و درصد رطوبت فیلم گردید. ترکیب MMT و اسانس خوشاریزه به کازئینات سدیم حلالیت آبی فیلم را به میزان ۱۶٪ کاهش داد. پایین ترین میزان حلالیت آبی برای نانو کامپوزیت حاوی ۱/۵٪ وزنی نانورس و ۲۵۰ ppm اسانس مشاهده شد. دلیل این امر را می توان ایجاد پیوندهای عرضی بین محتوای اسانس و کازئینات سدیم دانست. اتصالات عرضی ایجاد شده در کاهش میزان حلالیت فیلم و تولید فیلم مقاوم در برابر آب بسیار موثر است [۲۴]. ایجاد این اتصالات منجر به کاهش گروه های هیدروکسیل و آمین آزاد موجود در شبکه فیلم می شود. بر این اساس می توان گفت افزودن اسانس گیاهی به ماتریس فیلم پروتئینی، میزان اتصالات هیدروژنی موجود بین مولکول های آب و گروه های عاملی زنجیرهای پلیمری را کاهش داد که در نهایت کاهش اتصالات هیدروژنی منجر به کاهش میزان رطوبت فیلم های حاوی اسانس شد.

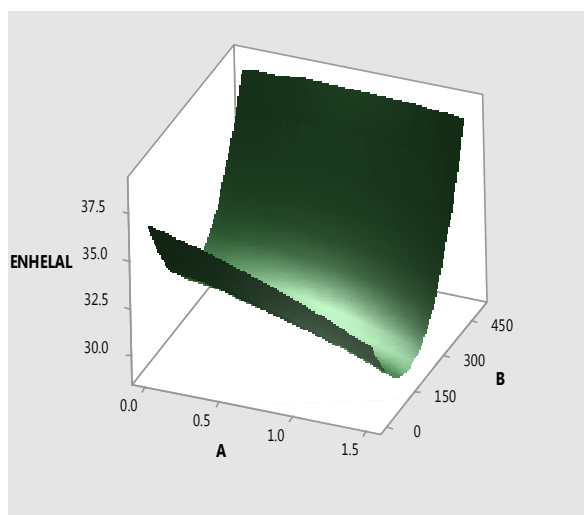


Fig 2 The simultaneous effect of nano-clay and essential oil on film solubility

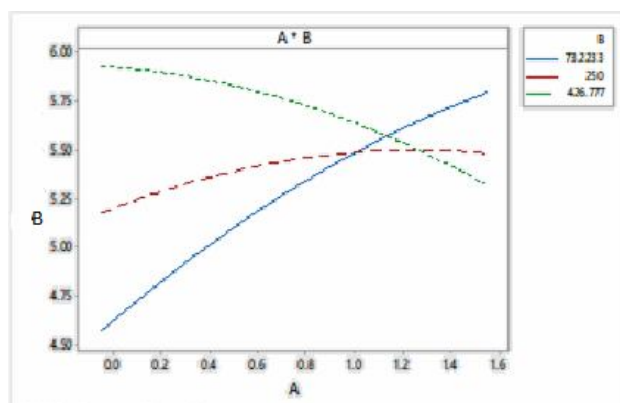


Fig 3 The simultaneous effect of nano-clay (A) and essential oil (B) on the moisture

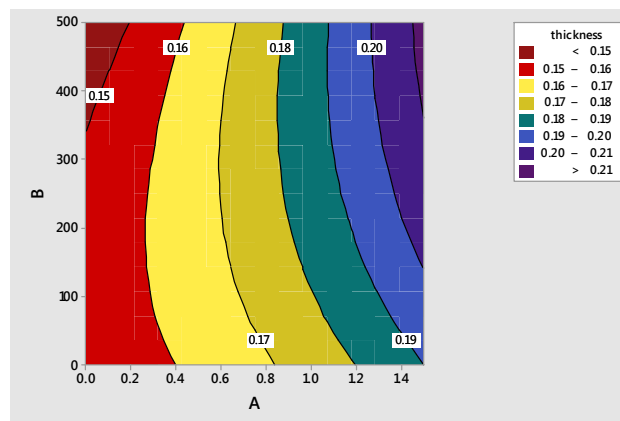


Fig 1 The simultaneous effect of nano-clay (A) and essential oil (B) on the film thickness

۲-۳- بررسی رطوبت و انحلال پذیری (مقاومت آبی - حلالیت)

مقاومت در برابر آب یکی از ویژگی های مهم فیلم های زیست تخریب پذیر و خوراکی به شمار می رود زیرا بیانگر کارایی آن ها در حفاظت از مواد غذایی با فعالیت آبی بالا و یا مواد تازه و یخ زده می باشد [۲۲]. با توجه به نتایج به دست آمده فیلم کازئینات سدیم حلالیت پائینی در حدود ۲۸/۵٪ را از خود نشان داد [۲۳]. در اثر افزودن نانورس میزان حلالیت به صورت معنی داری کاهش یافت ($P < 0.05$). دلیل این کاهش را می توان افزایش خواص ممانعتی کازئینات سدیم در اثر افزودن افزودن نانورس به دلیل ساختار دیسک مانند نانورس و یا فعل و انفعالات ناشی از تشکیل پیوند بین نانورس و کازئینات سدیم و تثبیت ساختار فیلم در نتیجه آن بیان کرد. به عبارت دیگر آب به اندازه کافی قادر به شکستن پیوند هیدروژنی بین لایه های MMT و کازئینات سدیم نبوده که این موضوع موجب کاهش حلالیت در نانو کامپوزیت می گردد [۲۴]. با افزودن نانو ذرات MMT و افزایش غلظت آن در ماتریس، درصد رطوبت فیلم ها به طور معنی داری کاهش نشان داد ($P < 0.05$). نتایج به دست آمده با نتایج گزارش شده Song و همکاران (۲۰۱۳) مطابقت دارد. افزودن نانورس از طریق پیوندهای هیدروژنی و کووالانسی با شبکه پروتئینی موجب کاهش گروه های هیدروژنی آزاد در دسترس جهت تشکیل پیوندهای آب دوست با آب و نهایتاً موجب کاهش فعالیت آبی و رطوبت فیلم های پروتئینی شده است [۲۳]. ترکیب اسانس خوشاریزه به ماتریس نانو کامپوزیت نیز باعث

۳-۳- بررسی خاصیت آنتی اکسیدانی

اسانس خوشبویزه ویژگی آنتی اکسیدانی بالایی را از خود نشان داد. فیلم حاوی ۵۰۰ ppm، حدود ۷۸/۲۵٪ قدرت به دام اندازی رادیکال دی فنیل پیکریل هیدرازیل (DPPH) را دارا می باشد که به عنوان معیاری برای بررسی قدرت آنتی اکسیدانی می باشد. اساس این تست بر پایه احیاء و تغییر رنگ رادیکال DPPH به رنگ زرد در حضور مواد آنتی اکسیدانی می باشد. در این تست وجود آنتی اکسیدان باعث تبدیل رادیکال DPPH به یک ترکیب زرد رنگ به نام دی فنیل هیدرازیل می گردد که شدت این واکنش بستگی به توانایی اهدای هیدروژن مادهی آنتی اکسیدانی می باشد. سرانجام کاهش رنگ موجب کاهش در میزان جذب اسپکتروفتومتری می گردد. نتایج این آزمون حاکی از افزایش خاصیت آنتی اکسیدانی با افزایش غلظت اسانس خوشبویزه در ماتریس نانو کامپوزیت می باشد ($P < 0.05$). نتایج تحقیقات دیگری نیز حاکی از افزایش قدرت آنتی اکسیدانی در اثر افزودن اسانس و عصاره گیاهی به ماتریس پروتئینی فیلم ها می باشد [۱۳]، [۱۶].

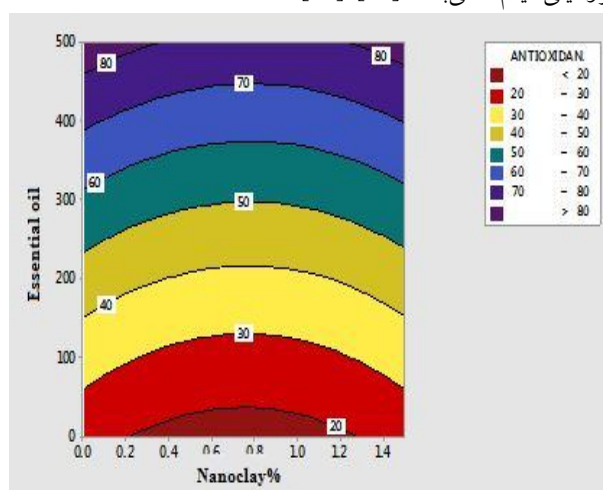


Fig 4 Effect on essential oil on the antioxidant of films

۳-۴- بررسی خواص مکانیکی

نتایج مربوط به درصد ازدیاد طول و مقاومت کششی نشانگر افزایش TS و ازدیاد طول در نقطه شکست در اثر افزودن نانورس به درون ماتریس پروتئینی می باشد ($P < 0.05$). نمونه فیلم خالص کازئینات سدیم میزان مقاومت کششی کمتری نسبت به نانو کامپوزیت دارا می باشد. TS و ازدیاد طول در نقطه شکست در اثر افزودن MMT به ماتریس پلیمری افزایش یافت. بیشترین مقدار TS و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست به ترتیب مربوط به فیلم با میزان ۰/۷۵٪ نانورس، ۰٪ اسانس و فیلم ۰/۲۵٪ نانورس و ۰٪ اسانس می باشد. افزایش سفتی

فیلم ها بیانگر اثر تقویت کنندگی نانو ذرات و گواهی بر رفتار شکننده نانو کامپوزیت در اثر افزودن پرکننده یا فیلر به نانو کامپوزیت ها است. افزایش در استحکام کششی ممکن است است به استحکام و سفتی ذاتی زنجیره نانورس، توزیع یکنواخت نانو پرکننده ها در بستر ماتریس پروتئینی و سازگاری بالا بین ذرات نانو و شبکه پروتئینی به دلیل مساحت سطح بالا و برهمکنش های ایجاد شده بین نانو رس و شبکه پروتئینی مربوط شود و کاهش آن ها در سطوح بالاتر می تواند به دلیل تجمع احتمالی نانو ذرات رس و عدم توزیع یکنواخت نانوذرات در بستر پروتئینی باشد. کاهش در استحکام کششی و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست در سطوح بالاتر نانورس در فیلم های کامپوزیتی کیتوزان، ژلاتین و پلی وینیل الکل نیز گزارش شده است [۲۵].

افزایش TS فیلم در اثر افزودن مقدار بسیار اندک MMT را می توان به چند عامل نسبت داد:

پراکندگی یکنواخت نانو ذرات MMT در ماتریس پروتئینی کازئینات سدیم، برهمکنش قوی بین کازئینات سدیم و سطح گسترده سیلیکات لایه ای نانورس از طریق پیوندهای هیدروژنی و یا یونی و اثر تقویت کنندگی نانو رس در نتیجه انتقال تنش موثر از طریق سطح مشترک به صفحات نانو رس.

کاهش در میزان TS در اثر افزایش درصد نانورس از یک حد معین ممکن است به دلیل تغییر در نوع ساختار نانو کامپوزیت از پراکنشی به اینترکالانی و یا تجمع یافتن ذرات MMT در اثر افزایش میزان قدرت جذب نانو ذرات و عدم توزیع یکنواخت نانوذرات در بستر پلیمری باشد. رفتار مشابهی در مورد اثر افزودن نانو ذرات به سایر نانو کامپوزیت های پلیمری همچون نشاسته، آگار و پروتئین سویا گزارش شده است [۲۶]، [۲۷]، [۱۳].

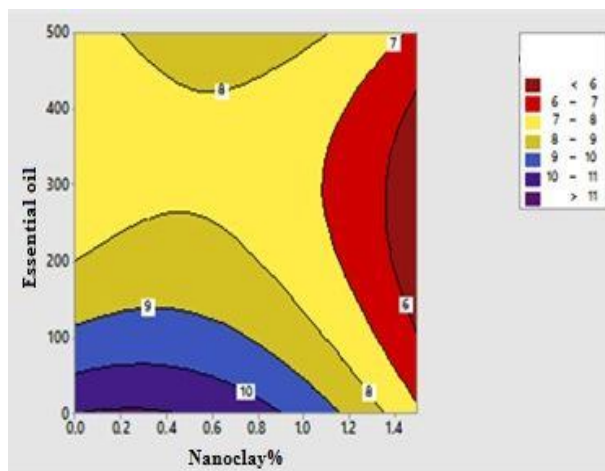


Fig 5 The simultaneous effect of nano-clay and essential oil on the Tensile strength

و ۰/۷۵ درصد نانورس در شکل نشان داده شده است. همان طور که در تصویر نیز مشخص است سطح فیلم شاهد تقریباً صاف بوده و فاقد ترک و حفره می باشد. اندکی زبری که در سطح فیلم شاهد مشاهده می شود و برجستگی هایی که در قسمت هایی از فیلم وجود دارد به احتمال زیاد، به دلیل وجود گرانول های پروتئینی می باشد [۲۹]. تراکم مناسب فیلم شاهد به دلیل برقراری اتصالات محکم بین ترکیبات کازئینات سدیم آب دوست هنگام خشک شدن فیلم ها می باشد. با افزودن نانورس به شبکه پروتئینی سطح کامپوزیت ناصاف و زبرتر و تراکم آن ها کم تر می شود. در نمونه دو (۰/۷۵٪ نانورس) با افزایش نانورس حالت صافی شبکه از بین رفته و غیر یکنواختی بیشتری نسبت به فیلم شاهد مشاهده می شود، این غیر یکنواختی با افزایش نانورس به مقدار ۱/۵٪ منجر به ایجاد صفحات سیلیکاتی بر روی فیلم می گردد.

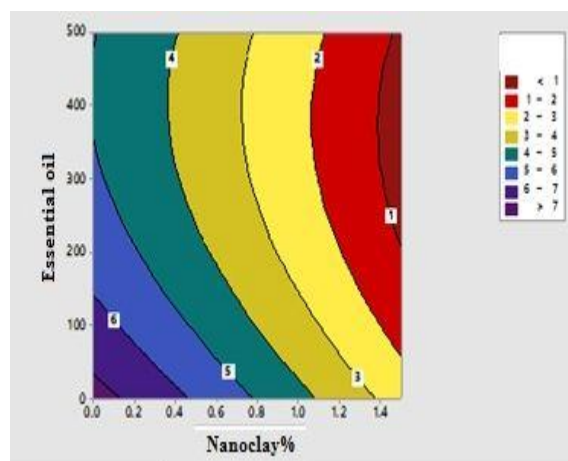


Fig 6 The simultaneous effect of nano-clay and essential oil on the Elongation at break

۳-۵- بررسی آزمون میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM)

تصویر میکروسکوپی SEM گرفته شده از سطح فیلم شاهد (کازئینات سدیم خالص) و فیلم نانوکامپوزیتی حاوی ۱/۵

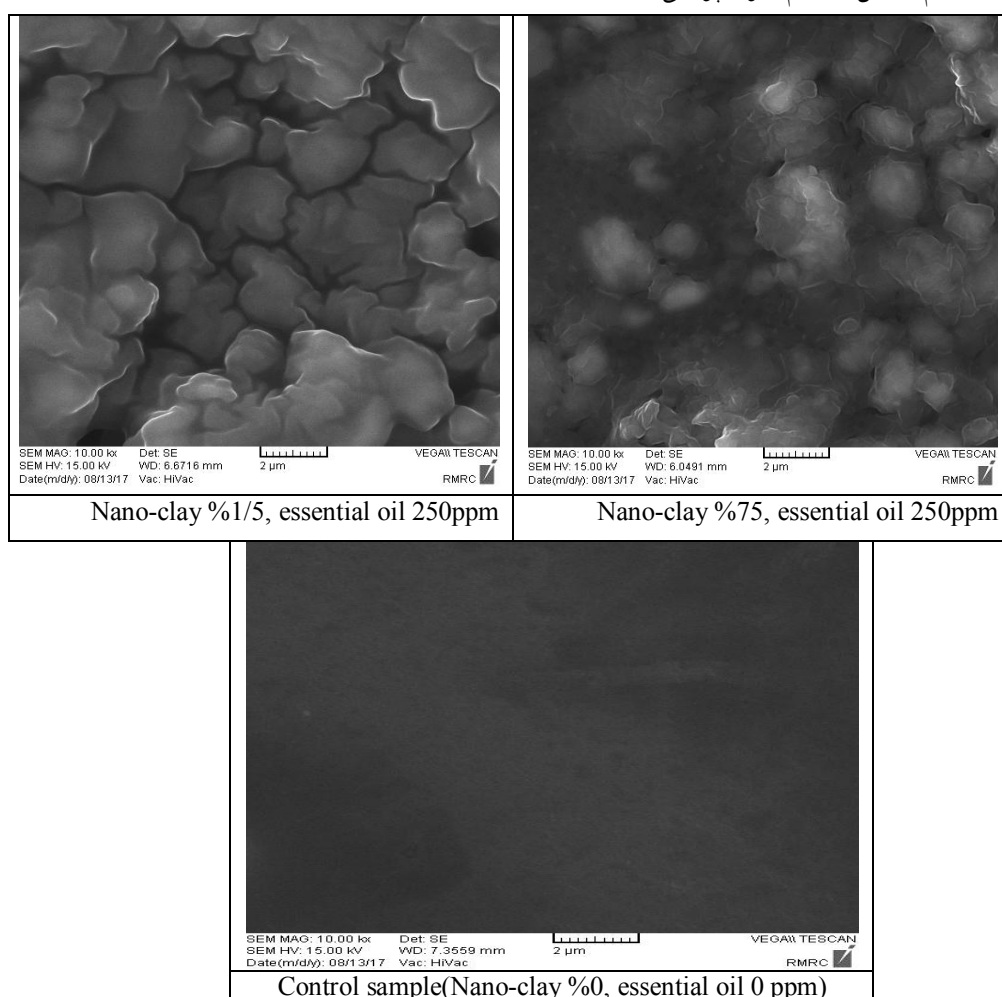


Fig 7 the effect of nano-clay and essential oil on the Scanning Electron Microscope

ترک ها و حفره هایی که در نمونه فیلم های ۷۵٪ نانورس و ۱/۵٪ مشاهده می شود ممکن است ناشی از کاهش نیروی بین سطحی ماتریس و نانورس، عدم پخش یکنواخت در سطح شبکه و کاهش چسبندگی بین نانورس و شبکه پروتئینی باشد [۳۰].

Song و همکاران (۲۰۱۳)، طی گزارشی اعلام نمودند که افزودن نانوذرات رس به فیلم های پروتئینی سبب می شود که فیلم های نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات رس از غیر یکنواختی بیش تری نسبت به فیلم شاهد برخوردار باشد و دلیل آن را قرار گرفتن نانو ذرات در میان شبکه به هم پیوسته پروتئین و تخریب پیوستگی شبکه بیان نمودند.

۳-۶- بررسی رنگ سطحی فیلم ها

رنگ و شفافیت فیلم بسته بندی یکی از عوامل مهم و تاثیرگذار از لحاظ مقبولیت مصرف کننده می باشد [۳۱]. جدول ۲ پارامترهای ΔE^* , L^* , a^* , b^* , WI, C^* اندازه گیری شده برای نمونه ها را نشان می دهد. به طور کلی با افزودن نانو رس

فاکتور L^* و b^* افزایش یافته است. همان طور که ملاحظه می شود کاهش در مقدار فاکتور L معنی دار نبوده که این می تواند ناشی از خاصیت آب دوستی نانورس و سازگاری آن با شبکه پروتئینی باشد [۲۴]. کاهش فاکتور a^* و افزایش فاکتور b^* بیانگر افزایش رنگ سبز و زرد در نانو کامپوزیت های حاصله است. همچنین افزایش نانورس باعث افزایش ΔE و کاهش WI شده است. Zolfi و همکاران [۳۲]، که به بررسی اثر مونت مورولینت بر خصوصیات فیلم ترکیبی کفیران - پروتئین آب پنیر پرداختند، به نتایج مشابهی دست یافته اند. کروما بیانگر میزان تفاوت از رنگ خاکستری می باشد و به صورت معیار خلوص تعریف می شود. محاسبه میزان کروما در نمونه ها نشان می دهد با افزایش غلظت نانورس میزان C^* افزایش یافته که به علت افزایش درصد ناخالصی در فیلم ها می باشد. نتایج حاصل با Sothornvit و همکاران (۲۰۱۰) مطابقت داشت.

Table 2 Colorimetric results of nano composite Films

Nano-clay	essansiol	L^*	a^*	b^*	ΔE	WI	C^*
0/75	250	77/5a±1/12	-4/38a±0/34	26/53a±0/91	83/54a±0/54	64/94a±0/24	26/88a±0/44
1/5	250	85/2b±1/64	-5/98b±0/17	34/69b±0/54	92/18b±0/88	61/81b±0/97	35/20b±0/61
0	250	77/8ag±1/2	-1/69c±0/24	15/22c±0/87	62/69c±1/29	57/92c±1/52	15/31 c±0/52
1	250	80/2g±1/53	-5/51d±0/49	23/29d±0/79	83/69ac±1/16	65/03d±0/71	28/93 ac1/11
0/75	250	77/8ac±1/49	-4/6ade±0/46	26/87e±0/92	82/43ac±0/89	64/84ad±1/23	27/26 d±1/49
0/75	250	79/9ac±1/23	-4/78ade±0/4	26/83a±0/73	84/42a±0/59	66/14ad±0/74	27/25 c±0/84
0/75	0	76/8a±1/54	-4/2e±0/54	27/69a±0/1	81/74c±1/04	63/63ad±1/15	28/00 ad±0/54
1	500	82/4c±1/23	-5/6bd±0/23	24/78a±0/83	86/22e±1/23	65/80ad±1/23	28/40 f±0/53
0/75	500	70/5e±0/98	-4/81ade±0/69	28/06a±1/07	76/03f±0/94	59/00ad±0/84	28/46 ±f1/07
0/75	250	77/2b±1/09	-4/24e±0/59	26/47a±0/93	81/72c±0/79	64/81ad±1/20	26/80 b±1/1
0/75	250	77/5ac±1/53	-4/48ae±0/51	26/56a±0/73	82/04ac±1/25	64/90ad±0/95	26/93 ad±0/79
0	0	58/3f±1/62	-1/42c±0/1	14/35c±0/39	60/05c±1/36	55/88f±1/03	14/42b±0/1

۷-۳- بررسی میزان نفوذپذیری فیلم ها در برابر بخار آب (WVP)

نفوذپذیری به بخار آب یک روش ساده برای اندازه گیری مقدار نفوذ و عبور رطوبت به داخل یک ماده است. انتقال بخار آب از فیلم ها به دو فاکتور حلالیت و نفوذپذیری مولکول های آب در ماتریکس فیلم بستگی دارد. WVP یکی از پارامترهای مهم فیلم های زیست تخریب پذیر به شمار می رود. این پارامتر به منظور بررسی اثر ترکیبی نانورس و اسانس خوشایزه بر روی خواص ممانعتی فیلم کازئینات سدیم مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ارائه شده نشان می دهد که میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم های نانوکامپوزیتی به طور معنی داری کمتر از فیلم شاهد می باشد ($P < 0.05$). نفوذپذیری به بخار آب در فیلم های نانو کامپوزیتی با افزایش غلظت نانو رس از صفر تا ۰/۷۵٪ وزنی نانورس افزایش و پس از آن با افزایش غلظت نانورس به میزان ۱/۵٪ وزنی، نفوذپذیری به بخار آب روند کاهشی پیدا کرد. در مجموع کمترین میزان نفوذپذیری در نانو کامپوزیت حاوی ۱/۵٪ نانورس مشاهده شد. بهبود خصوصیت ممانعتی فیلم سدیم کازئینات به دلیل غیرمستقیم شدن مسیر عبور بخار آب توسط ذرات نانورس غیرقابل نفوذ و پراکنده شده در شبکه پروتئینی می باشد. این ذرات طول مسیر انتشار مولکول های بخار آب را با پر پیچ و خم کردن مسیر عبورشان افزایش می دهند و از این رو سبب کاهش نفوذپذیری به بخار آب فیلم ها می شوند [۱۶]. نتایج حاصل با نتایج [۱۷] و [۳۳] مطابقت دارد.

کاهش مشاهده شده در میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم های نانو کامپوزیتی به نظر می رسد که به دلیل حضور نانورس با نسبت منظر بالا بوده باشد که به طور یکنواختی در ماتریکس پلیمری پراکنده شده اند. میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب نانو کامپوزیت های پراکنشی کمتر از نانو کامپوزیت های ایتترکالاتی می باشد. افزایش طول مسیر دیفوزیون درون نانو کامپوزیت پراکنشی نسبت به کامپوزیت یکی دیگر از دلایل کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب و افزایش خواص بازدارندگی فیلم به شمار می آید [۳۳]. افزودن اسانس به صورت معنی داری باعث کاهش میزان WVP نسبت به نمونه شاهد گردید ($P < 0.05$). با افزودن اسانس تا ۲۵۰ ppm به فیلم، نفوذپذیری به بخار آب افزایش یافت. Park و همکاران (۲۰۰۴)، افزایش اسانس خوشایزه از مقدار

۲۵۰ ppm به بالاتر منجر به کاهش شدید نفوذپذیری به بخار آب می گردد که روند کاهش مشابهی مربوط به محتوای آبی و WVP فیلم کیتوزان را در اثر افزودن مواد معدنی گزارش و دلیل آن را افزایش برهمکنش بین مولکولی ساختار پلیمری و مواد معدنی و ویتامینی اعلام کردند. Sothornvit و همکاران (۲۰۰۹)، کاهش دسترسی گروه های هیدروژنی در نتیجه ایجاد برهمکنش بین ماتریس پروتئینی و در نهایت کاهش اتصالات هیدروژنی بین کازئینات سدیم و آب را عاملی برای کاهش WVP و محتوای آبی فیلم های بیوپلیمری بیان کرد.

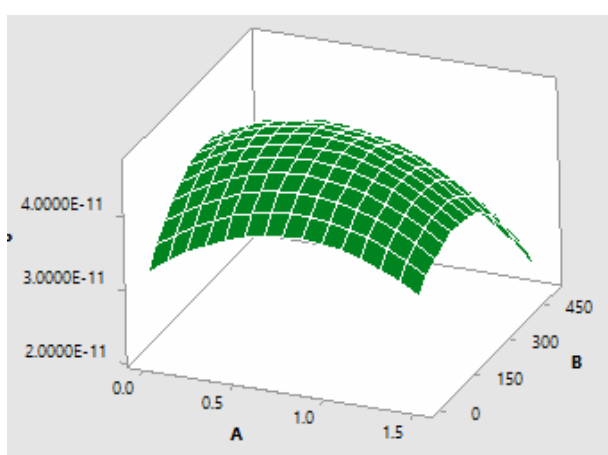


Fig 8 The simultaneous effect of the concentration of nano clay(A) and balsam essential oil(B) on the film

۴- نتیجه گیری کلی

فناوری نانو پتانسیل بالایی برای ارائه تغییرات مهم در بخش بسته بندی مواد غذایی از خود نشان داده است. بکارگیری نانو تقویت کننده های نانورس باعث بهبود عملکرد کلی کازئینات سدیم و عاملی برای گسترش استفاده از آن به عنوان بسته بندی زیست تخریب پذیر می باشد. با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده از این پژوهش ترکیب مقدار اندک نانورس به ماتریس شبکه پروتئینی باعث بهبود قابل ملاحظه ای در خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم گردید. تعامل مناسب بین ماتریس پروتئینی و نانورس به عنوان عامل اصلی کاهش WVP و حساسیت آبی و بهبود خواص مکانیکی فیلم کازئینات سدیم بیان شد. با افزایش نانورس خصوصیات ممانعتی بهبود یافت، شفافیت فیلم ها تحت تاثیر غلظت نانو رس کاهش یافت و با توجه به نتایج آزمون SEM سطح فیلم های کامپوزیتی غیریکنواخت

- caseinate. *Carbohydrate Polymers*, 151 : 947-956.
- [9.] Xu, Y., Ren, X., and Hanna, M. A. 2006. Chitosan/clay nanocomposit Kalantar Film preparation characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1684-169.
- [10.] Avjigan, M., Saadat, M., NilfrooshZadeh, M. A. and Hafizi M, 2006. Anti-fungal effect of Enchinophoraplatyloba extract on some common Dermatophytes. *Journal Herbal Drugs*, 5(18): 10-16 .
- [11] Chick, J., and Hernandez, R. J. 2002. Physical, thermal, and barrier characterization of casein- wax- based edible films. *Journal of food science*, 67:1073-1079.
- [12] Mauer, L. J., Smith, D.E. and Labuza, T. P. 2000. Water vapor permeability, mechanical, and tructural properties of edible B- casein- films. *International dairy journal*, 10: 353-358.
- [13] Moradi, M & Tajik, H, Razavi Rohani, Oromiehie, A & Malekinejad, H, Aliakbarlu, Hadian, . 2012. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT - Food Science and Technology*. 46. 477-484.
- [14] Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Hamed, M., Razavi, S.H., Antimicrobial, 2001. water vapour permeability, mechanical and thermal properties of casein based Zataria multiflora Boiss. Extract containing film. *LWT-Food Science and Technology*. 44(10): p. 2316-2323.
- [15] Penge, Y., Wu, Y., and Li, Y. 2013. Development of tea extracts and chitosan composite Films For active packaging materials. *International journal of biological macromolecules*, 59, 282-289.
- [16] Abdollahi. M., Rezaei, M., and Farzi, G. 2012. A novel bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanolay into chitosan. *Juornal of food Engineering*, 111, 343-350.
- [17] Casariego, A., Souza, B., Cerqueira. m M., Texeira, J., Cruz, Diaz, R., and Vicente, A. 2009. Chitosan/clay films properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticales concentration. *Food Hydrocolloids*, 23, 1895- 1902.
- [18] Rhim, j. W., Lee, S. B., and Hong, S. I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite Films: the effect af شد. بررسی سازگاری اسانس خوشاریزه با کازئینات سدیم به منظور تولید فیلم فعال بیونانوکامپوزیتی نتایج رضایت بخشی در پی داشت و ترکیب اسانس قدرت آنتی اکسیدانی خوبی به فیلم ها بخشید.
- ### ۵- منابع
- [1] Alexander, B, langevin , D., Mederic, P., Aubry, T., Couderc, H., Nguyen, Q., Saiter, A., and., Marais, S, 2009. Water barrier properties of polyamide montmorillonite nanocomposite membranes : structure and volume fraction effect. *Journal of Membrane Science*, 328, 186- 204.
- [2] Rimdusit, S., ingjid, S., Damrongsakkul, S., Tiptipakorn, S. and Takeichi, T, 2008. Biodegradability and property characterizations of methyl cellulose. Effect of nanocomposites and chemical cross linking. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 72: 444-455.
- [3] Yu. L. 2009. Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. Wiley publications. *New Jersey. Pp*, 369-389.
- [4] Gutierrez, F. j., Mussons, M. L., Gaton, P., and Rojo, R, 2011. Nanotechnology food Industry. Scientific, Health and Social Aspects of the food Industry. *In Europe, Rijeka, Croatia*, 95-128.
- [5] Avena Bustillos, R., Krochta, J., 1993. Water Vapor Permeability of Caseinate Based Edible Films as Affected by pH, Calcium Crosslinking and Lipid Content. *Journal of food science*,. 58(4): p. 904-907.
- [6] Kumar, P., Sandeep, K. P., Alavi, S., Truong, V.D., and Gorga, (2010). R. Effect Type and Content of Modified Montmorillonite on the structure and properties of B Nanocomposite Films Based on Soy Protein Isolat and Montmorillonite. *Journal Food Science* 75, N46-N56.
- [7] Luo. J. J., and Daniel, I. M, 2003. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Scienes and Technology*, 63: 1607-1616.
- [8]. Eghbala, N., Yarmanda, M., Mousavia, M., Degraev, P, 2016. Complex coacervation for the development of composite edible films based on LM pectin and sodium

- antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT - Food Science and Technology*. 46. 477–484. 10.
- [27] Rhim, j. W., Lee, S. B., and Hong, S. I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite Films: the effect of clay type. *Journal of food science*, 76, N40-N48.
- [28]. Kumar, P., Sandeep, K. P., Alavi, S., Truong, V.D., and Gorga, 2010. R. Effect Type and Content of Modified Montmorillonite on the structure and properties of B Nanocomposite Films Based on Soy Protein Isolat and Montmorillonite. *Journal Food Science*, 75, N46-N56.20.
- [29] Kowalczyk, D., Baraniak, B. 2011. Effect of plasticizers, pH and heating of film-forming solution on the properties of pea protein isolate films. *Journal of applied polym science*, 99, 170-176.
- [30] Pereda, M., Amica, G., Racez, I., Marcovich, N.E. 2011. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. *Journal. Food Eng*, 103, 76-83
- [31] Banerjee, R. and Chen, H. 1995. Functional Properties of Edible films Using Whey Protein Concentrate. *Journal. Dairy science*, 78:1673-1683.
- [32] 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.
- [33] Rhim, J. W. and Kirn. Y. T. 2014. Chapter 17 – Biopolymer-Based Composite Packaging Materials with Nanoparticles. In *Innovations in Food Packaging (Second Edition)* pp. 413-442.
- clay type. *Journal of food science*, 76, N40-N48.
- [19] Hosseini, M., Razavi, S., & Mousavi, M. A. 2009. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils. *Journal of Food Process and preservation*. 33(6), 727-743.
- [20]. Lim, G. O., Jang, S., and Song. K. B. 2010. Physical and antimicrobial properties of elidium corneum/nano-clay composite film containing grapefruit seed extract or thymol. *Journal Food Engineering*, 98, 415-420.
- [21] Siripatrawan. U., and Harte. B. R. 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24, 770-775.
- [22] Boutoom, T., and Chinnan, M. S. 2008. Preparation and properties of rice starch chitosan blend biodegradable Film. *LWT – Food Science and Technology* 41, 1633-1641.
- [23] Song, N.B., Jo, W.S., Song, H.Y., Chung, K.S., Won, M., Song, K.B. 2013. Effect of plasticizers and nano-clay content on physical properties of chicken feather protein composite films. *Food Hydrocolloid.*, 31, 340-345.
- [24] Sothornvit, R., Rhim, j., Hong, s., 2009. Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite films, *Journal of Food Engineering*, 91 : 468–473.
- [25] Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., Miraki, R. (2013). Plasticizers for zein: their effect on tensile properties and water absorption of zein films. *Cereal chemistry* 81, 1-5.
- [26]. Moradi, M & Tajik, H, Razavi Rohani, Oromiehie, A & Malekinejad, H, Aliakbarlu, Hadian, . 2012. Characterization of

Evaluation of Functional, Mechanical and Structural Properties of Film Based Sodium Caseinate-Nanoclay and *Echinophora Platyloba* Essential Oil

Ashrafi, R. ^{1*}, Hemmati, H. ², Mohtarami, F. ³, Moghaddaskia, E. ⁴

1. Assistant Professor Department of Food Science & Technology Technical & Vocational University, Urmia, Iran
2. Msc of Food Science & Technology, Afagh Higher University, Urmia, Iran
3. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran
4. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Maragheh University of Medical Sciences, Maragheh, Iran

(Received: 2017/10/28 Accepted: 2018/02/17)

The increasing environmental problems caused by synthetic polymers used in food packaging demonstrate the need for extensive research into the development of biodegradable packaging. The aim of this study was to investigate the effect of adding clay nanoparticles to sodium caseinate biofilm as a factor enhancing its properties. For this purpose, composite films based on caseinat sodium with 0 to 1.5% nanoclay and 0 to 500 ppm *Echinophora platyloba* essential oil. The effects of nanoclay and essential oil on surface properties, transparency, mechanical properties, water vapor permeability and antioxidant properties were studied. The results showed that the addition of nanoclay has improved the mechanical properties of composites. In this regard, films made of 75 % of nanoclay have the highest tensile strength. The film containing 25% of nanoclay had the highest percentage of elongation at break point. The study of the microstructure of the film shows that the addition of nanoclay reduced the permeability of films to water vapor and also reduced the density of films and Causing their surface to become uneven. The compatibility of *Echinophora Platyloba* Essential Oil with caseinat sodium also produced satisfactory results in order to produce an active film of bionanocomposite. The film containing 500 ppm of essential oil showed an antioxidant activity of 78%. Overall, The results showed that nanoclay can have positive effects on the physical properties of sodium caseinate and help to improve its properties.

Keywords: *Echinophora Platyloba* Essential Oil, Bio-nanocomposite film, Sodium caseinate.

*Corresponding Author E-Mail Address: r.ashrafi1@yahoo.com