

Production of Biodegradable Packaging Material Based on Starch-kefiran-ZnO: Physical and Mechanical Characterization

IMAN SHAHABI GHAFARROKHI^{1*}, AMIN BABAEI QAZVINI²

1. Assistant Professor, Department of Food Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan, Iran
2. Graduated MS Student, Islamic Azad University, Tehran Branch, Tehran, Iran
(Received: Sep. 16, 2017- Revised: June. 3, 2018- Accepted: July. 1, 2018)

ABSTRACT

In this study, biodegradable film based on starch-kefiran-ZnO was made by casting method. The produced films contain different content of nano ZnO (ZN) (1%, 3%, and 5% wt.). Also ZN dispersed by ultrasonic homogenizer and added to the starch-kefiran solution. Surface characteristics, thickness, moisture content, water vapor permeability and mechanical properties were investigated. In the images of water droplets, it was observed that the contact angle of starch-kefiran was 89.67 degrees. By increasing the amount of zinc oxide nanoparticles up to 1%, the contact angle increased significantly to 95.63 degrees, which means improving the surface properties and hydrophobicity. The water vapor permeability for starch-kefir film ($\times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) was 3.12, which was increased to 2.03 ($\times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) by increasing the concentration of zinc oxide up to 3%. Tensile strength and Young's modulus of the specimens were increased by increasing ZN content up to 3%. On the other hand, elongation at break of the nanocomposites was decreased, simultaneously. It is obvious that, ZN was improved some of the packaging properties of the starch-kefiran film.

Keywords: Starch, Kefiran, ZnO, Nanocomposite

* Corresponding Author's Email: shahabi@znu.zc.ir

تولید مواد بسته‌بندی زیست تخریب پذیر بر پایه‌ی نشاسته-کفیران-نانو اکسید روی: خواص فیزیکی و

مکانیکی

ایمان شهابی قهفرخی^{۱*}، امین بابائی قزوینی^۲

۱. استادیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۲۵ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۳/۱۳ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۴/۱۰)

چکیده

در این پژوهش، فیلم زیست تخریب پذیر نشاسته-کفیران-اکسید روی به روش قالب گیری ساخته شد. فیلم های تولید شده، حاوی (۰.۱٪-۰.۳٪-۰.۵٪) از نانو ذرات اکسید روی بودند که توسط هموزنانیزر اولتراسونیک به صورت یکنواخت در آمده و سپس به محلول نشاسته-کفیران افزوده شد. ویژگی های سطحی، ضخامت، محتوای رطوبت، نفوذ پذیری به بخار آب و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت. در تصویر قطرات آب مشاهده شد که زاویه تماس نمونه‌ی نشاسته-کفیران ۸۹/۶۷ درجه است. با افزایش مقدار نانو اکسید روی تا ۰.۱٪ زاویه تماس به طور معناداری به ۹۵/۶۳ درجه افزایش پیدا کرد و این به معنای بهبود خواص سطحی و آبریزی تلقی می گردد. نفوذپذیری به بخار آب برای فیلم نشاسته-کفیران ($10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) ۳/۱۲ بوده است، که با افزایش غلظت اکسید روی تا ۰.۳٪ به ۲/۰۳ ($10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$) رسید. نتایج آزمون مکانیکی نشان داد که با افزایش مقدار نانوذره تا ۰.۳٪، استحکام کششی و مدول یانگ نمونه ها افزایش یافته و ازدیاد طول در نقطه پاره شدن کاهش می‌یابد. در نهایت می توان گفت، نانوذرات اکسید روی، برخی خواص فیلم نشاسته-کفیران را بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: نشاسته، کفیران، اکسید روی، نانوکامپوزیت

مقدمه

امروزه بخش بزرگی از مواد به کار رفته در بسته‌بندی مواد غذایی از مشتقات نفتی حاصل شده اند. این مواد زیست تخریب پذیر نیستند و باعث آلودگی زیستی محیطی می‌شوند (Goudarzi et al., 2017). تا اواسط قرن بیستم مواد پلاستیکی به دلیل قیمت تمام شده پایین، سهولت استفاده، فرآیند پذیری خوب و خصوصیات مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی، در مقایسه با سایر مواد به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گرفتند. تجزیه شدن در یک زمان معقول و بدون ایجاد مشکلات زیستی پس از عمر مفید، یک ویژگی مطلوب برای بسته‌بندی‌ها می‌باشد (Tharanathan, 2003). نتیجه بررسی‌ها نشان می‌دهد که فیلم‌های ساخته شده بر پایه کربوهیدرات‌هایی مانند نشاسته (Goudarzi et al., 2017)، پولولان (Hassannia-Kolae et al., 2016)، سلولز (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2015b)، کفیران (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2015c)، به طور نسبی انتقال رطوبت را کنترل می‌کنند و از جذب آب تا حدودی جلوگیری می‌کنند و نسبت به مواد سنتزی استفاده شده در

بسته‌بندی‌های مواد غذایی، زیست تخریب پذیری بالاتری از خود نشان می‌دهند.

نشاسته یک منبع طبیعی تجدید پذیر با قیمت پایین و با قابلیت دسترسی فراوان است. علاوه بر این نشاسته دارای قابلیت تشکیل فیلم نازک با ظاهری شبیه به پلیمرهای سنتزی می باشد (Baldwin et al., 1995). با این وجود خواص مکانیکی ضعیف، مقاومت حرارتی نامناسب و حساسیت نشاسته به آب، مانع استفاده از این بیوپلیمر در صنایع بسته‌بندی می‌شود (Averous and Boquillon, 2004).

کفیران اگزوپلی ساکارید میکروبی حاصل از فلور میکروبی دانه‌های کفیر است که به دلیل خصوصیات بافت دهنده ژله‌ای کنندگی ممتاز، توجه زیادی را به خود معطوف نموده است (Piermaria et al., 2008). اخیراً خاصیت ضد سرطانی و ضدباکتریایی در بیوپلیمر کفیران مورد بحث قرار گرفته است و این پلیمر علاوه بر خواص زیست تخریب‌پذیری بالا قابلیت تولید فیلم‌هایی با خواص فیزیکی و مکانیکی قابل توجهی دارد که این خواص قابل مقایسه با سایر پلیمرهای سنتزی است (Piermaria et al., 2009).

ترکیب کردن بیوپلیمرها راه کار امید بخشی برای بهبود خواص فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی است. بیوکامپوزیت‌ها با

شده است با استفاده از نانو اکسید روی، خصوصیات کاربردی آن به عنوان یک ماده بسته بندی به خصوص حساسیت آن به رطوبت و خواص مکانیکی آن بهبود داده شود.

مواد و روش‌ها

مواد

نشاسته گندم (۱۱ تا ۱۳٪ رطوبت) از شرکت خوشه زرین تهیه شد. نیترات منیزیم و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. کلرید سدیم و کلرید کلسیم از شرکت دکتر مجللی (ایران) تهیه شد.

آماده سازی دانگ کفیر

از دانگ‌های کفیر به منظور استخراج کفیران استفاده گردید. در ابتدا دانگ‌ها از یک فروشنده در شهر زنجان خریداری شد و سپس به منظور رشد و تکثیر در شیر تازه کم چرب نگهداری شدند. دانگ‌ها در مدت زمان کشت، در دمای ۲۱ درجه سلسیوس نگهداری می‌شدند. به منظور حفظ زنده مانی دانگ‌ها، هر ۴۸ ساعت شیر آن‌ها تعویض گردید.

جداسازی و خالص سازی کفیران

اگزوپلی ساکارید موجود در دانگ کفیر به وسیله روش Piermaria استخراج گردید (Piermaria et al., 2009). به طور خلاصه، مقادیر مشخص دانه کفیر به مدت ۱ ساعت در آب جوش هم زده شدند. سپس مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه با شتاب گرانشی $10000 \times g$ در دمای $20^\circ C$ سانتریفیوژ گردید. به منظور رسوب پلی ساکاریدهای مترشحه موجود در نمونه به مایع شفاف رویی حاصل از سانتریفیوژ، اتانول ۹۶٪ سرد افزوده شد. آنگاه به منظور جداسازی کربوهیدرات‌های رسوب یافته از سانتریفیوژ با شتاب گرانشی $10000 \times g$ در دمای $4^\circ C$ استفاده شد.

تهیه فیلم

محلول ۵ درصد وزنی نشاسته در آب مقطر تهیه گردید. این محلول به مدت ۶۰ دقیقه در دمای $80^\circ C$ هم زده شد. محلول ۲٪ کفیران نیز به طور هم زمان آماده گردید. آنگاه کامپوزیت نشاسته-کفیران با مخلوط کردن دو محلول با نسبت ۱:۱ آماده گردید. سپس ۴۰٪ (wt%) گلیسرول نسبت به ماده خشک کل به عنوان پلاستیسایزر به محلول اضافه گردید. سپس محلول آماده شده به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. آنگاه سوسپانسیون نانو اکسید روی در آب در سه سطح (۱، ۳ و ۵٪ وزنی-وزنی نسبت به ماده خشک) توسط همزن به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. جهت یکنواختی و اطمینان حاصل کردن از پخش شدن

روش‌های مختلفی آماده می‌شوند که معمول ترین آن‌ها ترکیب دو یا سه بیوپلیمر با یکدیگر است (Famá et al., 2009). ولی با توجه به حساسیت بیوپلیمرها به آب و ضعف در خصوصیات مکانیکی به عنوان مشکلات مشترک بین این مواد، روش‌های جایگزین و کمکی دیگر برای جلوگیری از مشکلات فوق الذکر انجام شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمر (Zolfi et al., 2014a, b)، ایجاد اتصالات عرضی (Wihodo and Moraru, 2013)، استفاده از پرتوهای یونیزه کننده مانند فرابنفش (Sionkowska et al., 2005)، پرتو الکترونی (Zhao et al., 2003) و پرتو گاما (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2015a) اشاره کرد.

اکسید روی یک نیمه هادی با شکاف باند^۱ پهن در حدود $3/3 \text{ eV}$ است که در مقایسه با ذرات در اندازه میکرون دارای کاربردهای ویژه است. از جمله کاربردهای آن می‌توان به استفاده در پمادهای سوختگی، درمان‌های ضد میکروبی، کرمهای ضد آفتاب به عنوان جذب کننده قوی پرتوی UV، ساخت ترانزیستورها، دیودها و صفحات نمایش اشاره کرد (Hamedani and Farzaneh, 2006). علاوه بر این اکسید روی به عنوان کاتالیست و فوتوکاتالیست در دندان پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Huang et al., 2005).

در سال‌های اخیر نانو ساختارهای اکسید روی به دلیل قیمت کم، در دسترس بودن و زیست سازگاری مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. این نانو ساختارها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارند. از جمله می‌توان به جذب شدید اشعه‌ی فرابنفش یا فعالیت آنتی باکتریال آنها در pH حدود ۷-۸ (حتی در غیاب نور) اشاره کرد (Zhang et al., 2007).

همان طور که در بالا ذکر شد. هر چند کفیران دارای ویژگی‌های منحصر به فرد چه از لحاظ عملکردی و چه از لحاظ خصوصیات کاربردی به عنوان بسته بندی مواد غذایی است (Piermaria et al., 2009; Zolfi et al., 2013; Motedayen et al., 2014b). ولی هزینه‌های بالای تولید آن در حال حاضر باعث شده تا راه کارهایی در جهت استفاده عملی از آن برداشته شود. یکی از راه کارها در این راستا، مخلوط کردن کفیران با بیوپلیمرهای ارزان قیمت مانند نشاسته است (Motedayen et al., 2013).

هدف از این مطالعه، تولید فیلم‌های زیست تخریب پذیر، ارزان قیمت بر پایه نشاسته-کفیران است. در این پژوهش تلاش

$$MA = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times 100 \quad (\text{رابطه ۳})$$

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP^۱)

آزمون نفوذ پذیری به بخار آب مطابق روش 1995-method ASTM (E96) به صورت وزن سنجی انجام شد. برای انجام آزمایش، درون ویال‌هایی با قطر ۱۳ mm و ارتفاع ۴۵ mm، کلرید کلسیم خشک ریخته شد. نمونه فیلم‌ها به صورت گرد بریده و در دهانه ویال به وسیله چسب دو طرفه چسبانده شد. به این ترتیب درون ویال‌ها رطوبت نسبی صفر درصد وجود داشت. آنگاه ویال‌ها درون دسیکاتور حاوی کلرید سدیم اشباع با رطوبت نسبی ۷۵٪ و دمای ۲۵ °C قرار گرفتند. به این ترتیب اختلاف فشار بخار آب ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال در دو سمت فیلم ایجاد شد. در بازه زمانی ۲۴ ساعت، هر ساعت یک بار ویال‌ها به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ g وزن شد. آنگاه نمودار افزایش وزن ویال در برابر زمان رسم شد. با استفاده از رابطه های ۴ و ۵ به ترتیب آهنگ عبور بخار آب (WVTR^۲) و نفوذ پذیری به بخار آب (WVP) محاسبه شد.

$$WVTR = \frac{S}{A} \quad (\text{رابطه ۴})$$

$$WVP = \frac{WVTR \times X}{\Delta P} \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در اینجا S شیب منحنی افزایش وزن ویال در برابر زمان، A مساحت دهانه ویال، X میانگین ضخامت فیلم و ΔP اختلاف فشار بخار در دو سوی فیلم معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال است.

تعیین خواص مکانیکی فیلم‌ها

ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های فیلم از طریق آزمون‌های کششی با استفاده از یک دستگاه ارزیابی مکانیکی (STM-250، سنتام، ایران) و بر اساس روش استاندارد ASTM D882 تعیین شد. ابتدا فیلم‌ها به شکل مستطیل با طول ۱۰۰ mm و عرض ۱۰ mm بریده شدند. نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ به مدت حداقل ۴۸ ساعت مشروط سازی شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ mm و سرعت حرکت فک‌ها ۱۰ mm/min انتخاب شد. فاکتورهای استحکام کششی (TS)^۳، درصد ازدیاد طول (EB)^۴، مدول یانگ (YM)^۵ با استفاده از روابط ۶-۸ به دست آمدند.

$$TS = \frac{F_{max}}{A_{min}} \quad (\text{رابطه ۶})$$

نانو ذرات، سوسپانسیون مذکور به مدت ۴۵ دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک پروب دار (Dr. Hielscher، آلمان) یکنواخت شد. آنگاه محلول نانو اکسید روی به محلول نشاسته-کفیازان اضافه گردید و به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. به منظور تولید نانوکامپوزیت‌ها، مقدار مشخصی از محلول فیلم سازی روی قالبهای پلی استایرنی قالب گیری و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک گردید.

اندازه گیری ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌ها به وسیله یک میکرومتر دستی (QLR، چین) با دقت ۰/۰۱ mm در ۱۰ نقطه تصادفی اندازه گیری شد. میانگین ضخامت نقاط مختلف هر فیلم در محاسبات خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب مورد استفاده قرار گرفت.

اندازه گیری محتوای رطوبت

محتوی رطوبت نمونه‌ها در سه تکرار بر اساس مقدار افت وزن نمونه مشخصی از فیلم در طی خشک کردن در آون آزمایشگاهی در دمای ۱۰۵ °C به کمک رابطه ۱ اندازه گیری شد (Piermaria et al., 2011).

$$MC = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

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

اندازه گیری حلالیت فیلم‌ها

قطعات ۲×۲ cm² از هر فیلم در دمای ۱۰۵ °C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_3). فیلم‌های خشک شده در ۵۰ ml آب مقطر غوطه‌ور و به مدت ۶ ساعت در دمای ۲۵ °C به آرامی هم زده شد. سپس باقیمانده فیلم‌ها در دمای ۱۰۵ °C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند (m_4). مقدار حلالیت فیلم در آب (SW) با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شد (Piermaria et al., 2011).

$$SW = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

اندازه گیری جذب آب

آزمون اندازه گیری جذب آب بر اساس اختلاف وزن نمونه‌ها قبل و بعد از مشروط سازی در رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ تعیین شد. قطعات ۲×۲ cm² فیلم‌ها تا رسیدن به وزن ثابت (m_5) در دسیکاتور حاوی کلرید کلسیم با رطوبت نسبی صفر درصد نگهداری شد. آنگاه نمونه‌ها در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی ۵۵-۵۰٪ تا رسیدن به وزن ثابت (m_6)، نگهداری شد. میزان جذب آب نمونه‌ها (MA) به کمک رابطه ۳ محاسبه شد (Piermaria et al., 2011).

1. Water Vapor Permeability (WVP)
1. Water Vapor Transfer Rate (WVTR)
3. Tensile strength (TS)
4. Elongation at break (EB)
5. Young's modulus (YM)

محتوای رطوبتی فیلم‌ها به کل حجم خالی اشغال شده توسط مولکولهای آب در ماتریس پلیمر وابسته است (Li *et al.*, 2011). همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است رطوبت فیلم‌های نمونه مستقل از مقدار اکسید روی بوده است. یکی از مشکلات مهم در استفاده از بیوپلیمرها، تمایل به جذب آب بالا در آن‌ها است. بنابراین ایجاد راهکاری برای افزایش مقاومت بیوپلیمرها نسبت به آب، بسیار مهم است (Tang *et al.*, 2008). اما جذب رطوبت فیلم‌ها (جدول ۱) نشان می‌دهد که افزایش نانوذره در فیلم تولیدی سبب هیچ تغییر چشمگیری در جذب آب نشد. این نتایج با پژوهش‌های پیش از این همخوانی خوبی دارد (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2015c).

میزان حلالیت در تعیین نوع کاربرد فیلم اهمیت زیادی دارد. مقاومت بیوپلیمرهای خوراکی و زیست تخریب‌پذیر در برابر حلالیت در آب جهت محافظت از مواد غذایی با فعالیت آبی بالا، یک ویژگی مهم می‌باشد. از طرف دیگر حلالیت فیلم‌ها در آب در مواقعی که از فیلم‌های خوراکی و زیست تخریب‌پذیر جهت نگهداری مواد محلول در آب استفاده می‌شود؛ از اهمیت بالایی برخوردار است (Li *et al.*, 2011). همان‌طور که از جدول ۱ قابل مشاهده است، با افزایش مقدار نانو اکسید روی از صفر به ۱٪، انحلال پذیری نانوکامپوزیت‌های نشاسته-کفیران-اکسید روی در آب به طور معنی داری از ۳۵/۴٪ به ۲۹/۳٪ کاهش یافت. سپس با افزایش مقدار نانوذرات از ۳٪ تا ۵٪ انحلال پذیری نمونه‌ها در آب بطور معنی داری از ۳۱/۹۱ به ۳۳/۵۸ افزایش یافت. علت این افزایش می‌تواند به دلیل تجمع ذرات اکسید روی در سطح ۵٪ باشد. مطالعات صورت گرفته در گذشته نتایج متفاوتی را نشان می‌دهند (Shahabi-Ghahfarrokhi *et al.*, 2015b). در این مطالعات، پژوهشگران برای بهبود مشخصات وابسته به آب در بیوپلیمرها، از نانوذرات استفاده کرده‌اند (Shahabi-Hassannia-Kolaei *et al.*, 2016; Ghahfarrokhi *et al.*, 2015b; Zolfi *et al.*, 2014a). البته تفاوت در نتایج می‌تواند به دلیل تفاوت در نوع پلیمر استفاده شده، نانوذرات و روش آماده‌سازی فیلم نیز باشد. بطور کلی عدم توزیع یکنواخت و تجمع نانوذرات که منجر به افزایش ابعاد نانوذرات می‌شود، می‌تواند تاثیر عکس روی خواص نانو کامپوزیت داشته باشد (Wacharawichanant *et al.*, 2008).

تعیین خصوصیات کشش سطحی از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس می‌تواند یک معیار مناسب برای تعیین میزان حساسیت به رطوبت فیلم‌های بیوپلیمری باشد (Péroval *et al.*, 2002). سطوح آب دوست معمولاً زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه دارند و باعث پهن شدن قطره‌ی آب روی سطح می‌شوند.

$$EB = \frac{L_{max}}{L_0} \times 100 \quad (\text{رابطه ۷})$$

$$YM = \frac{Stress}{Strain} \quad (\text{رابطه ۸})$$

که در این روابط، F_{Max} حداکثر نیروی اعمال شده قبل از پاره شدن، A_{Min} حداقل سطح مقطع نمونه، L_{Max} طول نمونه در لحظه پاره شدن، L_0 طول اولیه نمونه، Stress مقدار تنش اعمال شده در محدوده خطی، Strain مقدار کرنش در محدوده خطی است.

اندازه‌گیری زاویه تماس

به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها از روش قطره چسبنده^۱ که یک روش رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد می‌باشد استفاده شد. ۵ میکرولیتر آب مقطر به صورت یک قطره بر روی سطح نمونه‌ها قرار داده شد و از زاویه تماس قطره با فیلم، با دوربین (Dino-Light, AM2111، تایوان) عکس گرفته شد. برای محاسبه زاویه تماس قطره آب با فیلم از نرم-افزار (ImageJ 1.40g نسخه Java 1.6.0_05) استفاده شد. زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خطی که در راستای سطح فیلم رسم می‌شود نشان دهنده زاویه تماس است.

تجزیه و تحلیل آماری

در این مطالعه، به منظور تجزیه و تحلیل داده‌ها از روش ANOVA در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده و به منظور مقایسه میانگین داده‌ها از روش دانکن در سطح احتمال ۰/۰۵ استفاده شد. برای آنالیز داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد.

نتایج و بحث

خصوصیات فیزیکی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضخامت، محتوای رطوبت، حلالیت در آب و جذب آب فیلم نشاسته-کفیران و فیلم نشاسته-کفیران-نانواکسید روی در جدول ۱ نشان داده شده است. ضخامت نمونه فیلم‌ها با افزایش مقدار نانوذرات کاهش یافت. در مطالعات مشابه نتایج مختلفی راجع به مقدار نانوذره و ضخامت فیلم تولیدی گزارش شده است. بعضی از آنها کاهش ضخامت پلیمر با افزایش مقدار نانو ذرات را نشان داده اند (Nakayama and Hayashi, 2007) اما در برخی دیگر مقدار ضخامت با افزایش سطح نانوذرات کاهش یافته یا ثابت باقی مانده است (Bilbao-Sainz *et al.*, 2011). به نظر می‌رسد؛ این تغییرات به نوع پلیمر و نانوذرات بستگی دارد.

مقدار زاویه تماس نیز بطور معنی داری تغییر کرده است (EI-Wakil et al., 2015). با توجه به اینکه در سطح ۱٪ توزیع نانوذرات اکسید روی در ماتریس پلیمر به خوبی رخ داده است، این عامل باعث شده نانوذرات اکسید روی میزان انرژی سطحی پلیمر را بطور قابل توجهی کاهش دهند و در نتیجه زاویه تماس افزایش یابد (Ghanbarzadeh et al., Feng et al., 2004, 2007). علاوه بر این به نظر می رسد خاصیت آب گریزی نانو اکسید روی در افزایش زاویه تماس موثر بوده است. یافته های مشابهی نیز توسط سایر محققین (Anitha et al., 2012) گزارش شده است. به هر حال ممکن است زاویه تماس روی سطح بیوپلیمر تحت شرایط مختلف تغییر کند. به نظر می رسد این تفاوت به دلیل تفاوت در نوع پلیمر، نوع نانو ذره، ابعاد نانوذرات، انرژی سطحی نانوذرات و روش آماده سازی فیلم می باشد.

افزایش زاویه تماس قطره آب با فیلم نشان دهنده افزایش خصوصیات آب گریزی سطح فیلم ها می باشد. به این ترتیب می توان گفت: چنین فیلمی برای بسته بندی مواد غذایی مناسب تر می باشد. انرژی آزاد سطح ارتباط معکوسی با زاویه تماس قطره در سطوح دارد (Ghanbarzadeh et al., 2007)، بطوری که نانوذرات اکسید روی به تنهایی دارای انرژی آزاد سطح پایینی هستند و میتوانند سطوحی فوق آبگریز ایجاد نمایند (Feng et al., 2004). جدول ۱ زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم ها را نشان می دهد. در تصویر قطرات آب مشاهده شد که زاویه تماس نمونه‌ی نشاسته-کفیران ۸۹/۶۷ درجه است. با افزایش مقدار نانو اکسید روی تا ۱٪ زاویه تماس به طور معناداری به ۹۵/۶۳ درجه افزایش پیدا کرد. نتایج آماری نشان دادند که بین مقادیر مختلف نانوذرات (۱٪-۳٪-۵٪) اختلاف معنی داری وجود ندارد ($P > 0.05$). اما در برخی مطالعات با افزایش درصد نانو ذره

جدول ۱. تاثیر مقادیر مختلف نانوذره اکسید روی بر روی خواص فیزیکی و زاویه‌ی تماس نشاسته-کفیران و نانوکامپوزیت های نشاسته-کفیران-اکسید روی^{۲،۱}

اکسید روی (%)	ضخامت (mm)	رطوبت (%)	جذب رطوبت (%)	انحلال پذیری در آب (%)	زاویه‌ی تماس (درجه)
۰	۰/۱۴±۰/۰۰ ^a	۳۰/۰۶±۱/۲۹ ^a	۱۲/۷۴±۰/۲۴ ^a	۳۵/۶۴±۰/۵۳ ^a	۸۹/۴۷±۲/۵۲ ^b
۱	۰/۱۳±۰/۰۰ ^a	۲۷/۴۴±۱/۸۷ ^a	۱۱/۷۱±۰/۱۰ ^a	۲۹/۳۰±۰/۷۵ ^b	۹۵/۶۳±۱/۵۷ ^a
۳	۰/۱۲±۰/۰۱ ^b	۲۸/۲۱±۱/۷۷ ^a	۱۱/۷۵±۰/۳۰ ^a	۳۱/۹۱±۰/۱۹ ^b	۹۴/۴۷±۳/۰۶ ^a
۵	۰/۱۱±۰/۰۱ ^b	۳۱/۹۲±۱/۸۰ ^a	۱۲/۹۱±۰/۰۹ ^a	۳۳/۵۸±۰/۲۰ ^a	۹۴/۰۷±۲/۰۶ ^a

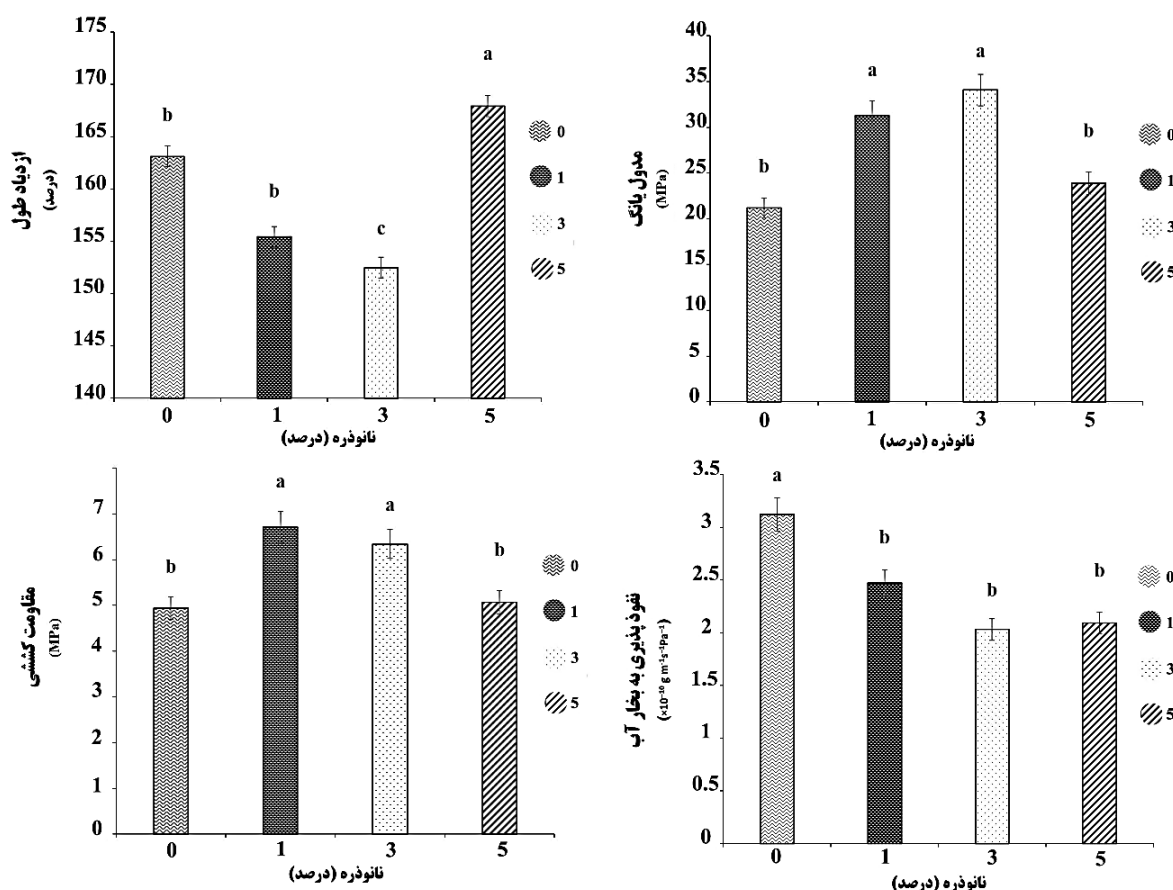
در هر ستون، مقادیر با حروف متفاوت بر اساس آزمون دانکن در سطح ۵٪ اختلاف معنادار با هم دارند.

میانگین داده‌ها ± انحراف معیار زاویه‌ی تماس

مشخصات مکانیکی

پایداری مکانیکی بسته بندی عامل مهمی برای حفاظت غذا از تنش های محیطی از مزرعه تا سفره است. تأثیر مقدار نانو اکسید روی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های نشاسته-کفیران-اکسید روی در شکل ۱ نشان داده شده است. با افزایش مقدار نانوذرات تا ۳٪، مقدار استحکام کششی و مدول یانگ افزایش ازدیاد طول در نقطه پاره شدن نمونه ها کاهش یافت. این نتایج با مطالعات پیش از این هم خوانی خوبی دارد (Shahabi-Shahabi et al., 2009; Xiong et al., 2003; Yu et al., Ghahfarrokhi et al., 2015c). این تغییرات به برهمکنش های سطحی بین نانوذرات اکسید روی و ماتریس نشاسته-کفیران بستگی دارد. برهمکنش سطحی بین نانوذرات و ماتریس به شدت خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ها را تحت تاثیر قرار می دهد (Shahabi-Shahabi et al., 2015c). اما با افزایش مقدار نانو اکسید روی از ۳٪ تا ۵٪، خواص مکانیکی در جهت عکس تغییر کرد.

به نظر می رسد که دلیل اصلی این پدیده مجتمع شدن نانوذرات و بهم ریختن ماتریس پلیمر است. اگر ذرات نانو اکسید روی به خوبی در بین زنجیره های پلیمر نشاسته-کفیران پخش شود، تنش های حاصله به صورت یکنواخت در نانوکامپوزیت توزیع می شود و به این ترتیب از تمرکز تنش در یک نقطه جلوگیری می شود (Metin et al., 2004). به نظر می رسد نانوذرات اکسید روی بواسطه ماهیت و ساختار کروی که دارند؛ زمانی که در بین زنجیره های پلیمر بطور نامناسب پخش می شوند؛ همانند بولبرینگ باعث افزایش تحرک زنجیره ها می شوند (Shahabi-Shahabi et al., 2015c). به این ترتیب یک اثر شبه پلاستیسایزری روی پلیمر خواهند داشت. این نتایج هم خوانی خوبی با مشاهدات سایر محققین دارد (Shahabi-Shahabi et al., 2015c).



شکل ۱. تاثیر مقادیر مختلف نانوذره اکسید روی بر روی خواص مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب نشاسته-کفیران و نانوکامپوزیت‌های نشاسته-کفیران-اکسید روی

بیوپلیمر، تأثیر مثبتی روی نفوذپذیری به بخار آب آن دارد. این نتایج با مطالعات قبلی هم خوانی خوبی داشته است (Shahabi-Ghahfarrokhi et al., 2016; Hassannia-Kolae et al., 2016). به نظر می‌رسد که پیوند هیدروژنی بین نانوساختارها و بیوپلیمر باعث ایجاد یک شبکه‌ی متراکم می‌شود که نفوذپذیری به بخار آب را کاهش می‌دهد. اما این نظریه در صورتی صحیح است که نانوذرات به شکل مناسبی توزیع شده باشند (Shahabi-Almasi et al., 2010; Ghahfarrokhi et al., 2015c). علاوه بر این ممکن است نانو ذرات توزیع شده در ماتریس پلیمر همانند یک سد فیزیکی در برابر بخار آب عمل کرده باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، فیلم‌های بیونانو کامپوزیت بر پایه‌ی نشاسته-کفیران-اکسید روی با مقادیر مختلف نانوذرات اکسید روی و با استفاده از روش قالب‌گیری محلول ساخته شدند. نتایج نشان داد که برخی از ویژگی‌های این فیلم‌ها (خصوصیات مکانیکی، نفوذپذیری به بخار آب، انحلال‌پذیری در آب و زاویه تماس) به

نفوذپذیری به بخار آب

نفوذپذیری به بخار آب به منظور بررسی انتقال رطوبت در داخل فیلم استفاده می‌شود. اهمیت این ویژگی به دلیل تأثیر قابل توجه تبادل رطوبت بین ماده‌ی غذایی و هوای اطرافش بر کیفیت و ماندگاری مواد غذایی است (Phan et al., 2005). بر خلاف خواص ممانعتی بیوپلیمرها نسبت به اکسیژن و سایر گازها، خواص ممانعتی آن‌ها به رطوبت به دلیل خصوصیت آبدوستی آن‌ها، ضعیف است. ممانعت از جذب رطوبت علاوه بر اثرات یاد شده، از کلوخه‌ایی شدن طی بسته‌بندی، نگهداری و حمل و نقل جلوگیری می‌کند. ممانعت به عبور بخار آب با شاخص نفوذپذیری به بخار آب (WVP) سنجیده می‌شود (Anker et al., 2002). مقادیر نفوذپذیری به بخار آب نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد اضافه کردن اکسید روی باعث کاهش مقادیر نفوذپذیری به بخار آب شده است. نفوذپذیری به بخار آب برای فیلم نشاسته-کفیران $(3/12 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ بوده است. که با افزایش غلظت اکسید روی تا ۳٪ به $(2/03 \times 10^{-10} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$ رسید. این نتایج نشان می‌دهند که افزودن نانو اکسیدروی در مقادیر کم به

گفت که میزان نانوذره اکسید روی در مقادیر کم، تاثیر بهبود دهنده گی بیشتری روی نمونه‌های نانوکامپوزیت گذاشت. به نظر میرسد که علت این امر پراکندگی مناسب نانوذره و عدم تجمع آن در ماتریس پلیمر باشد. با توجه به نتایج حاصل از این پژوهش به نظر می‌رسد این بسته بندی برای محصولات غذایی با رطوبت زیاد نامناسب باشد.

شدت تحت تاثیر مقدار نانوذرات هستند. در حالی که بعضی دیگر (محتوای رطوبتی و جذب رطوبت) هیچ وابستگی به مقدار نانو ذره ندارد. برهمکنش قوی و چسبندگی بین نانوذرات اکسید روی و ماتریکس نشاسته-کفیران نیز باعث بهبود خواص بیونانوکامپوزیت ها شده است. مشخصات مکانیکی، فیزیکی و مقادیر نفوذ پذیری به بخار آب نمونه فیلم‌ها نیز با افزودن نانوذره در مقادیر کم (۰.۱٪) بهبود یافتند. به طور کلی می‌توان

REFERENCES

- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., Entezami, A.A., (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules* (46), 1-5.
- Anitha, S., Brabu, B., Thiruvadigal, D.J., Gopalakrishnan, C., Natarajan, T., (2012). Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. *Carbohydrate polymers* (87), 1065-1072.
- Anker, M., Berntsen, J., Hermansson, A.-M., Stading, M., (2002). Improved water vapor barrier of whey protein films by addition of an acetylated monoglyceride. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* (3), 81-92.
- Averous, L., Boquillon, N., (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate polymers* (56), 111-122.
- Baldwin, E., Nisperos-Carriedo, M., Baker, R., (1995). Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables. *HortScience* (30), 35-38.
- Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Sénechal, T., Orts, W., (2011). HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. *Carbohydrate polymers* (86), 1549-1557.
- El-Wakil, N.A., Hassan, E.A., Abou-Zeid, R.E., Dufresne, A., (2015). Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate polymers* (124), 337-346.
- Famá, L., Gerschenson, L., Goyanes, S., (2009). Starch-vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydrate polymers* (75), 230-235.
- Feng, X., Feng, L., Jin, M., Zhai, J., Jiang, L., Zhu, D., (2004). Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films. *Journal of the American Chemical Society* (126), 62-63.
- Ghanbarzadeh, B., Musavi, M., Oromiehie, A., Rezayi, K., Rad, E.R., Milani, J., (2007). Effect of plasticizing sugars on water vapor permeability, surface energy and microstructure properties of zein films. *LWT-Food Science and Technology* (40), 1191-1197.
- Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Babaei-Ghazvini, A., (2017). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules* (95), 306-313.
- Hamedani, N.F., Farzaneh, F., (2006). Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave irradiation. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran* (17), 231-234.
- Hassannia-Kolaei, M., Khodaiyan, F., Pourahmad, R., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., (2016). Development of ecofriendly bionanocomposite: Whey protein isolate/pullulan films with nano-SiO₂. *International journal of biological macromolecules* (86), 139-144.
- Huang, W.-J., Fang, G.-C., Wang, C.-C., (2005). A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2, 4, 6-trichlorophenol in water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (260), 45-51.
- Li, Y., Jiang, Y., Liu, F., Ren, F., Zhao, G., Leng, X., (2011). Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film. *Food Hydrocolloids* (25), 1098-1104.
- Metin, D., Tihminlioğlu, F., Balköse, D., Ülkü, S., (2004). The effect of interfacial interactions on the mechanical properties of polypropylene/natural zeolite composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (35), 23-32.
- Motedayen, A.A., Khodaiyan, F., Salehi, E. A., (2013). Development and characterisation of composite films made of kefir and starch. *Food Chemistry* (136), 1231-1238.
- Nakayama, N., Hayashi, T., (2007). Preparation and characterization of poly (l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer degradation and stability* (92), 1255-1264.
- Péroval, C., Debeaufort, F., Despré, D., Voilley, A., (2002). Edible arabinoxylan-based films. 1. Effects of lipid type on water vapor permeability, film structure, and other physical characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (50), 3977-3983.
- Phan, T.D., Debeaufort, F., Luu, D., Voilley, A., (2005). Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (53), 973-981.

- Piermaria, J., Bosch, A., Pinotti, A., Yantorno, O., Garcia, M.A., Abraham, A.G., (2011). Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy. *Food Hydrocolloids* (25), 1261-1269.
- Piermaria, J.A., Mariano, L., Abraham, A.G., (2008). Gelling properties of kefiran, a food-grade polysaccharide obtained from kefir grain. *Food Hydrocolloids* (22), 1520-1527.
- Piermaria, J.A., Pinotti, A., Garcia, M.A., Abraham, A.G., (2009). Films based on kefiran, an exopolysaccharide obtained from kefir grain: Development and characterization. *Food Hydrocolloids* (23), 684-690.
- Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Yousefi, H., (2015a). Effect of γ -irradiation on the physical and mechanical properties of kefiran biopolymer film. *International journal of biological macromolecules* (74), 343-350.
- Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Yousefi, H., (2015b). Green bionanocomposite based on kefiran and cellulose nanocrystals produced from beer industrial residues. *International journal of biological macromolecules* (77), 85-91.
- Shahabi-Ghahfarrokhi, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Yousefi, H., (2015c). Preparation of UV-protective kefiran/nano-ZnO nanocomposites: Physical and mechanical properties. *International journal of biological macromolecules* (72), 41-46.
- Sionkowska, A., Wisniewski, M., Skopinska, J., Vicini, S., Marsano, E., (2005). The influence of UV irradiation on the mechanical properties of chitosan/poly (vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer degradation and stability* (88), 261-267.
- Tang, S., Zou, P., Xiong, H., Tang, H., (2008). Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers* (72), 521-526.
- Tharanathan, R.N., (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology* (14), 71-78.
- Wacharawichanant, S., Thongyai, S., Phuthaphan, A., Eiamsam-ang, C., (2008). Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites. *Polymer Testing* (27), 971-976.
- Wihodo, M., Moraru, C.I., (2013). Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. *Journal of food engineering* (114), 292-302.
- Xiong, M., Gu, G., You, B., Wu, L., (2003). Preparation and characterization of poly (styrene butylacrylate) latex/nano-ZnO nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* (90), 1923-1931.
- Yu, J., Yang, J., Liu, B., Ma, X., (2009). Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource Technology* (100), 2832-2841.
- Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M., York, D., (2007). Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *Journal of Nanoparticle Research* (9), 479-489.
- Zhao, L., Mitomo, H., Zhai, M., Yoshii, F., Nagasawa, N., Kume, T., (2003). Synthesis of antibacterial PVA/CM-chitosan blend hydrogels with electron beam irradiation. *Carbohydrate polymers* (53), 439-446.
- Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Hashemi, M., (2014a). Development and characterization of the kefiran-whey protein isolate-TiO₂ nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules* (65), 340-345.
- Zolfi, M., Khodaiyan, F., Mousavi, M., Hashemi, M., (2014b). The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran-whey protein by nanoparticle incorporation. *Carbohydrate polymers* (109), 118-125.