مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران
سال یازدهم، شماره 3، پاییز 1395، صفحات 83-75

مقایسه تأثیر نانوپرکننده‌های آلی و معدنی بر خواص مکانیکی و ممانعتی فیلم نانوکامپوزیتی ایزوله پروتئین آب‌پنیر

زینب غضنفرزاده[1]، فریماه سیف[1]، مهدی کدیور[2]

1- دانش آموخته کارشناسی ارشد علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران
2- نویسنده مسئول: استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران، پست الکترونیکی: kadivar@cc.iut.ac.ir

تاریخ دریافت: 94/6/11 تاریخ پذیرش: 94/9/23

چکیده

سابقه و هدف: فیلم‌های بر پایه پلیمرهای طبیعی به دلیل معایبی از جمله خصوصیات مکانیکی و ممانعتی ضعیف، کاربردشان در بسته‌بندی محدود شده است. یکی از راه حل‌ها جهت غلبه بر این مشکل، تولید نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. در این رابطه، می‌توان از نانوذرات معدنی و آلی بهره گرفت. هدف از انجام این پژوهش مقایسه تأثیر نانوذرات آلی سلولز و معدنی نانورس بر خواص فیلم ایزوله پروتئین آب‌پنیر بود.

مواد و روش‌ها: نانوبلور سلولز از پوسته یولاف و نانورس سپیولایت از معادن یزد استخراج و به مخلوط سازنده فیلم پروتئین آب‌پنیر در غلظت‌های مختلف (2، 4 و 6% وزنی) افزوده شدند و تأثیر آن‌ها روی ضخامت، خواص مکانیکی، نفوذپذیری به بخار آب، حلالیت و شفافیت فیلم‌ها بررسی شد.

یافته‌ها: هر دوی این نانوذرات نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها را کاهش دادند اما در این رابطه نانوبلورسلولز عملکرد بهتر و معنی‌داری نشان داد. نانوبلور سلولز به دلیل ماهیت آبدوستی حلالیت فیلم‌ها را افزایش ولی نانوذرات رس به دلیل ساختار صفحه‌ای حلالیت را کاهش دادند. استحکام کششی و مدول الاستیسیته فیلم‌های دارای نانوبلور سلولز افزایش یافت، اما نانوذرات رس تأثیر معنی‌داری روی استحکام کششی نداشتند و تنها در غلظت 4% افزایش معنی‌داری روی مدول الاستیسیته داشتند. کشش‌پذیری و شفافیت فیلم‌ها توسط هر دو نانو ذره کاهش و ضخامت فیلم‌ها افزایش یافت.

نتیجه‌گیری: نانوبلور آلی سلولز علاوه بر توانایی ایجاد نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیستی و نوشونده، می‌توانند خواص مکانیکی و ممانعتی پلیمرهای پروتئینی را در مقایسه با پرکننده معدنی نانو رس بهتر بهبود بخشند.

واژگان کلیدی: فیلم ایزوله پروتئین آب پنیر، نانوبلور سلولز، نانورس، نانوکامپوزیت، بسته‌بندی

• مقدمه

امروزه به دلیل افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای در جهت کاهش مضرات مواد بسته‌بندی، در کنار افزایش کیفیت و عمر انبارداری مواد غذایی صورت گرفته است و سبب تولید بسته‌های بر پایه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر شده است (1). عمده مواد پلیمری طبیعی که در ساخت فیلم‌ها و پوشش‌ها به کار می‌روند شامل پلی‌ساکاریدها، لیپیدها، پروتئین‌ها و یا ترکیبی از آن‌ها هستند. در این بین، اکثر فیلم‌های پروتئینی سبب بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص مکانیکی و ممانعتی نسبت به سایر فیلم‌های زیست پلیمری نظیرشان شده‌اند (2).

پروتئین‌های آب‌پنیر به دلیل توانایی ایجاد پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی با مقاومت بسیار خوب در برابر نفوذپذیری به اکسیژن، مواد معطر و روغن‌ها نسبت به سایر فیلم‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی توجه بسیاری از محققین را به خود جلب نموده‌اند و می‌توانند به عنوان حامل برای افزودنی‌ها، مواد ضدمیکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها و غیره عمل کنند (3). اما به دلیل خصوصیات مکانیکی و نفوذپذیری به بخار آب ضعیف، کاربردشان در حضور رطوبت محدود شده است. یکی از راه‌های بهبود ویژگی‌های فیلم‌های پروتئینی، استفاده از ترکیبات نانوپرکننده جهت تولید نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد که می‌تواند

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

موانع کاربرد پلیمرها را در بسته‌بندی موادغذایی برطرف سازد (4). به پرکننده‌هایی با حداقل یک بعد در مقیاس نانو، نانوذرات و به ترکیب آن‌ها با پلیمرهای طبیعی بیونانوکامپوزیت گفته می‌شود (5). در این رابطه، نانوذرات معدنی مانند نانورس NC (Nano Clay) و یا پرکننده‌های آلی مانند نانوبلورهای سلولز CNC (Cellulose Nano Crystal) می‌توانند در بستر پلیمرهای طبیعی مختلف جهت تولید نانوکامپوزیت‌ها با هدف بهبود خصوصیات آن‌ها گنجانیده شوند.

در میان نانوذرات معدنی مختلف، NC به دلیل مقادیر کم مورد استفاده، هزینه پایین، فراوانی طبیعی، شفافیت و خصوصیات تقویت‌کنندگی خوب، یک ماده مهم و کاربردی برای استفاده در نانوکامپوزیت محسوب می‌شود و تحقیقات نشان داده‌اند این نانوذرات توانایی بهبود خصوصیات پلیمرهای طبیعی را دارند (6) اما یکی از خصوصیات بارز رس میل شدید آن به جذب آب به دلیل وجود کاتیون‌های فلزی از قبیل Na^+ و K^+ در ساختارش می‌باشد. همین خاصیت سبب می‌شود که رس با ترکیب‌های آلی مثل پلیمرها سازگار نباشد. برای برطرف کردن این نقیصه معمولاً از روش اصلاح سطحی استفاده می‌شود که با استفاده از عوامل جفت‌کننده، کاتیون‌های آلی‌دوست را بر روی سطوح کانی‌ها جایگزین و سطح رس را به سطحی ضدآب تبدیل می‌کنند (7). به همین منظور در این تحقیق سطح NC با سورفکتانت ستیل‌پریدینیوم‌کلرید اصلاح شد. همچنین، در تولید نانوکامپوزیت‌های برپایه پلیمرهای طبیعی، باید توجه ویژه‌ای به نانوتقویت‌کننده‌ها شود تا اطمینان حاصل شود که محصول نهایی زیست‌تخریب‌پذیر و منحصراً برپایه منابع نوشونده است. NC مواد معدنی طبیعی می‌باشد، اما زیست‌تخریب‌پذیر و نوشونده نمی‌باشند. پرکننده‌های آلی مانند CNC می‌توانند نانوکامپوزیت‌های کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر و نوشونده تولید کنند. سلولز یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی است که طی واکنش با اسید هیدرولیز شده و ذراتی با ابعاد نانو بر جای می‌گذارد. این ذرات بسیار بلورین، میله‌ای شکل و آب‌دوست می‌باشند و در مقایسه با سایر نانوذرات، ارزان، فراوان، سازگار با طبیعت و نوشونده می‌باشد. همچنین دارای چگالی کم، نسبت بعد بالا (Aspect ratio)، ویژگی‌های مکانیکی مطلوب، توانایی تشکیل و تقویت‌کنندگی شبکه می‌باشند (8).

تاکنون پژوهش‌های بسیاری در مورد بیوپلیمرهای تقویت‌شده با NC و CNC صورت گرفته است، اما گزارشی مبنی بر مقایسه تأثیر این دو نانوذره بر خصوصیات فیلم‌های پروتئینی در مقادیر یکسان نبوده است. بنابراین، هدف از این پژوهش مقایسه خصوصیات مکانیکی و ممانعتی فیلم‌های نانوکامپوزیتی ایزوله پروتئین آب‌پنیر در سطوح مختلف نانوپرکننده‌های آلی و معدنی و در شرایط یکسان آماده‌سازی بود.

• مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق از پوسته جدا شده رقم بومی یولاف کشت شده در اصفهان به منظور تهیه CNC و از رس سپیولایت معادن یزد جهت تهیه NC استفاده شد. مواد شیمیایی شامل ستیل پریدنیوم کلرید، سدیم کلریت، اسید استیک، پتاسیم هیدروکسید، اسید سولفوریک، گلیسرول و کلسیم کلرید از شرکت مرک آلمان و ایزوله پروتئین آب‌پنیر (92% پروتئین) از شرکت کارن خریداری شدند.

تهیه نانوبلورسلولز: در این پژوهش CNC از پوسته یولاف استخراج شد. پوسته یولاف پس از شستشو به پودر تبدیل شد و به منظور حذف لیگنین در محلول 1/4% سدیم کلریت که pH آن با اسید استیک به 4-3 رسیده بود در دمای 70°C به مدت 5 ساعت تحت هم‌زدن مداوم تیمار شد. جهت حذف همی‌سلولز، نمونه‌های بدون لیگنین، در محلول 5% پتاسیم هیدروکسید به مدت 24 ساعت در دمای اتاق و بعد از آن به مدت 2 ساعت در دمای 90°C همزده شدند و پس از آن جهت حذف محلول قلیایی سانتریفوژ و شسته شدند. سوسپانسیون نمونه منجمد و نمونه‌ها توسط خشک کن انجمادی (مدل FD-5003-BT، دنا وکیوم)خشک و به پودر سلولز تبدیل شدند (9). جهت تهیه CNC، عمل هیدرولیز اسیدی با استفاده از اسید سولفوریک 65-64% وزنی با نسبت اسید به سلولز 8/75 میلی‌لیتر به 1 گرم در دمای 45°C به مدت 45 دقیقه و تحت شرایط هم زدن مداوم انجام شد. جهت توقف عمل هیدرولیز، سوسپانسیون با آب سرد مخلوط شد و عمل سانتریفوژ با سرعت 9400g به مدت 15 دقیقه انجام شد. سپس سوپرناتانت تخلیه و با آب مقطر جایگزین شد و عمل سانتریفوژ تا رسیدن pH سوپرناتانت به بالای 5 چندین بار تکرار شد و سپس در کیسه دیالیز در برابر آب مقطر تا رسیدن به pH حدود 6 قرار گرفت. سوسپانسیون به دست آمده به مدت 30 دقیقه توسط دستگاه اولتراسونیک (مدل CNR-01003-F7Q9V3، آدیکو) تحت امواج فراصوت با توان اسمی 100 وات و فرکانس 20 کیلوهرتز در فواصل زمانی 10 دقیقه در حمام یخ قرار گرفت. در نهایت سوسپانسیون حاصل منجمد و توسط خشک‌کن انجمادی به پودر تبدیل شد (10).

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

تهیه نانورس اصلاح شده: خاک رس سپیولایت از معادن یزد استخراج شد و عمل خالص‌سازی خاک با تهیه سوسپانسیون 3% وزنی از رس و با حذف ذرات ناخالص و درشت‌تر از ته ظرف و جمع‌آوری سرریز سوسپانسیون در چندین تکرار صورت گرفت و سپس در محیط آزمایشگاهی خشک شدند. پس از آن سوسپانسیون 2% وزنی رس خالص به بافر استاتی اسیداستیک و سود با pH 5/7-3/6 با نسبت برابر افزوده گردید و به مدت نیم ساعت در دمای 70°C و سپس 8 ساعت در دمای محیط همزده شدند و سپس بافر رویی سرریز شد و قسمت ته‌نشین شده سانتریفوژ و در دمای 50-60°C در آون خشک گردید. جهت سدیم‌دار شدن، خاک رس به محلول 1 مولار سدیم کلرید با غلظت 1/2% افزوده شد و به مدت 24 ساعت همزده شد و جهت حذف کلر از خاک عمل شستشو با آب مقطر انجام شد و سپس خاک رس در دمای 50-60°C کاملاً خشک شد. پس از آن محلول 1/9% ستیل پریدینیوم کلراید به محلول 1/25% وزنی رس به نسبت 1 به 4 در دمای 80°C اضافه و به مدت 1 ساعت همزده شدند. سپس عمل سانتریفوژ صورت گرفت و جهت حذف کلر با مخلوط آب و اتانول با نسبت برابر عمل شستشو انجام شد و در نهایت پس از خشک شدن با دستگاه آسیاب نانو (RETSCH gmbh, Germany) خاک‌های رس به مدت 4 ساعت آسیاب شدند (11).

تهیه فیلم نانوکامپوزیتی: فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر اساس روش Rhim و Ng تهیه شدند (12). جهت تهیه محلول سازنده فیلم شاهد، 10 گرم ایزوله پروتئین آب‌پنیر در 100 میلی‌لیتر آب مقطر حل و جهت هیدراته شدن بهتر پروتئین‌ها به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس گلیسرول به نسبت 50% وزنی ماده خشک به محلول افزوده شد و جهت انحلال بیشتر پروتئین‌ها pH محلول فیلم توسط هیدروکسید سدیم 1 مولار به 9 رسانده شد. محلول فیلم به مدت 20 دقیقه در حمام آبی با دمای 80°C هم‌زده شد و پس از سرد شدن به منظور خروج هوای حبس شده در محلول از امواج فراصوت استفاده شد. حجم مناسبی از محلول فیلم با پیپت در پلیت‌های پلاستیکی با قطر 100میلی‌متر ریخته شد و پلیت‌ها بر روی یک سطح صاف قرار داده شدند و پس از 24 تا 48 ساعت در دمای 22±2°C خشک شدند. فیلم‌های نانوکامپوزیتی به تعداد 6 تیمار در سطوح 2، 4 و 6% وزنی/وزنی CNC و NC و در 3 تکرار و در مجموع به همراه فیلم شاهد به تعداد 21 نمونه تهیه شدند. جهت تهیه این فیلم‌ها ابتدا مقادیر مشخص CNC و NC در 100 میلی‌لیتر آب مقطر هم‌زده شدند و سپس به مدت 15 دقیقه تحت تیمار فراصوت با توان اسمی 100 وات و فرکانس 20 کیلوهرتز قرار گرفتند و پس از آن سایر مراحل مطابق با روش گفته شده برای فیلم شاهد انجام شد.

بررسی میکروسکوپی نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): این آزمون جهت بررسی قطر CNC و NC انجام شد. بدین منظور نمونه‌ها با پوششی از طلا جهت رسانا شدن آماده‌سازی شدند و سپس با میکروسکوپ الکترونی با بزرگ‌نمایی حدود 36000 برابر و با اختلاف پتانسیل الکتریکی 20 کیلوولت مورد بررسی قرار گرفتند و تصاویر با استفاده از نرم‌افزار آنالیزگر تصویر (Digimizer) ارزیابی شدند.

ضخامت فیلم‌ها: جهت انجام این آزمون از یک میکرومتر دیجیتالی (مدل DC-516 با دقت 0/01 میلی‌متر) استفاده شد. ضخامت فیلم‌ها در 5 نقطه به صورت تصادفی بر روی هر نمونه فیلم اندازه‌گیری و میانگین ضخامت این نقاط در محاسبات مربوطه مورد استفاده قرار گرفت.

حلالیت فیلم‌ها: در این آزمون نمونه‌های فیلم به شکل مربع‌های 4×4 سانتی‌متر بریده شدند و در دمای 105°C به مدت 24 ساعت جهت اندازه‌گیری ماده خشک اولیه فیلم‌ها خشک شدند. سپس فیلم‌ها به مدت 24 ساعت در 50 میلی‌متر آب مقطر در دمای اتاق همزده شدند و از کاغذ صافی جهت حذف آب سطحی عبور داده شدند و در نهایت جهت محاسبه ماده خشک نهایی پس از انحلال در آب مقطر در دمای 105°C به مدت 24 ساعت خشک شدند و درصد حلالیت آن‌ها (%WS) طبق رابطه زیر محاسبه شد (13):

$$\%\,WS = \frac{S0-S}{S0} \times 100$$

در این فرمول S_0، ماده خشک اولیه و S میزان ماده خشک نهایی فیلم پس از غوطه‌وری است.

شفافیت فیلم‌ها: به منظور تعیین شفافیت فیلم‌ها از دستگاه اسپکتروفتومتر uv-vi در طول موج 600 نانومتر مطابق با استاندارد ASTM D1746 استفاده شد. بدین منظور برای هر نمونه، قطعاتی از فیلم با ابعاد 10×40 میلی‌متر بریده و درون سل اسپکتروفتومتر قرار داده شد. در این آزمون هوا به عنوان مرجع در نظر گرفته شد.

شفافیت فیلم‌ها (T_{600}) مطابق با رابطه زیر محاسبه شد:

$$T_{600} = \frac{(LOG\ \%T)}{b}$$

که در این فرمول T_{600} میزان شفافیت فیلم در طول موج 600 نانومتر و b ضخامت فیلم (میلی‌متر) است (14).

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

خواص مکانیکی: برای بررسی خواص مکانیکی فیلم‌ها، نمونه‌ها به صورت نوارهایی با ابعاد 80×25 میلی‌متر تهیه و آزمون مکانیکی طبق استاندارد ASTM D882-91 و با دستگاه آزمون مکانیکی مدل Zwick انجام شد (15). نمونه‌ها قبل از آزمایش به مدت 24 ساعت در دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیترات منیزیم با رطوبت نسبی 5±50% قرار داده شدند. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 میلی‌متر و 5 میلی‌متر/دقیقه تعیین شد و ویژگی‌های استحکام کششی TS (Tensile Strength)، ازدیاد طول در نقطه پارگی EB (Elongation at break) و مدول الاستیسیته ME (Modulus of elasticity) فیلم‌ها محاسبه شد.

نفوذپذیری به بخار آب: میزان نفوذپذیری به بخار آب WVP (Water vapor permeability) بر اساس استاندارد ASTM E96 و به روش وزن‌سنجی تعیین شد (16). ابتدا فیلم‌ها به مدت 24 ساعت در دسیکاتور حاوی محلول نیترات منیزیم با رطوبت نسبی 5±50% مشروط شدند. برای این آزمایش از ظروف شیشه‌ای به قطر و ارتفاع 2/5 و 8 سانتی‌متر که روی درپوش این ظروف منفذی به قطر 8 میلی‌متر تعبیه شده بود، استفاده گردید و قطعه‌ای از فیلم مشروط شده در این منفذ قرار داده شد. 3 گرم کلرید کلسیم که رطوبت نسبی معادل صفر ایجاد می‌کند در داخل ظرف‌ها قرار داده شد. ظروف شیشه‌ای همراه با محتویات آن‌ها توزین شدند و درون دسیکاتور حاوی 1 لیتر آب که رطوبت نسبی حدود 98% ایجاد می‌کند قرار گرفتند و تغییرات وزن طی زمان به مدت یک هفته و با فواصل زمانی 24 ساعت جهت تعیین سرعت انتقال بخار آب (WVTR) از میان فیلم اندازه‌گیری شد. WVTR از تقسیم شیب خط مربوط هر ظرف به سطح کل فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشت محاسبه شد و WVP از رابطه زیر به دست آمد:

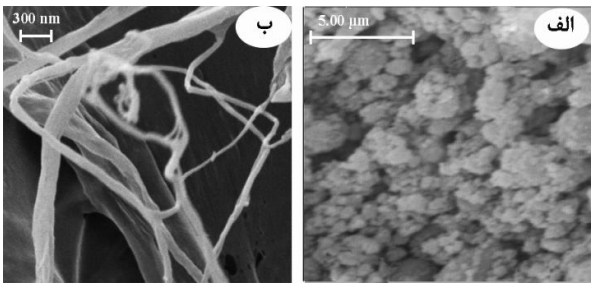
$$WVP=\frac{WVTR}{P(R1-R2)} \times X$$

در این معادله X ضخامت فیلم (m)، P فشار بخار آب خالص در دمای محیط (Pa)، R_1 رطوبت نسبی درون دسیکاتور و R_2رطوبت نسبی درون ظروف شیشه‌ای است.

تحلیل آماری: اثر CNC و NC بر ویژگی‌های فیلم‌های پروتئینی آب‌پنیر، با آزمون فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی در سه تکرار بررسی شد و تیمارها با آزمون مقایسه میانگین با روش چند دامنه‌ای دانکن در سطح احتمال 5% ($P<0/05$) مقایسه شدند. برای انجام تحلیل‌های آماری از نرم‌افزار آماری SPSS19 استفاده شد.

• یافته‌ها

نتایج بررسی میکروسکوپی نانوذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): شکل 1 تصویر گرفته شده از CNC و NC را توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد. CNC عمدتاً به حالت رشته‌ای و متمایل به تجمع با یکدیگر و تشکیل رشته‌های بلند مشاهده شد. بررسی عرض رشته‌ها با نرم‌افزار آنالیزگر تصویر نشان داد رشته‌ها دارای عرضی بین 300-10 نانومتر هستند. NC برخلاف CNC به شکل ذرات تقریباً کروی مشاهده شدند. این ذرات دارای قطری در محدوده 120-60 نانومتر بودند.



شکل 1. تصاویر SEM، الف) NC و ب) CNC

نتایج ضخامت فیلم‌ها: ضخامت فیلم‌ها در جدول 1 نشان داده شده است. افزودن CNC و NC در کلیه غلظت‌ها سبب افزایش معنی‌دار ضخامت فیلم‌ها نسبت به فیلم شاهد گردید، به طوری که غلظت‌های مختلف CNC و NC تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% با یکدیگر نشان ندادند.

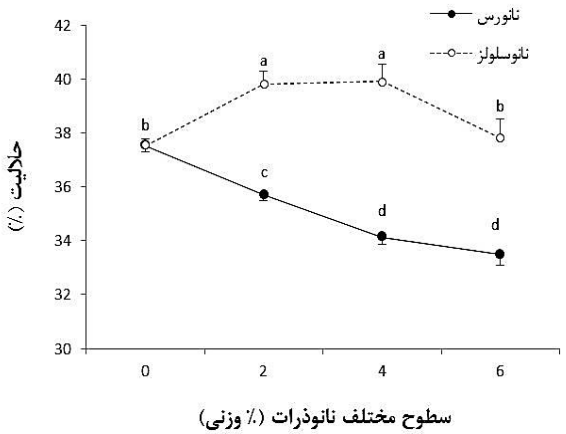
جدول 1. مقایسه مقدار میانگین ± انحراف معیار ضخامت فیلم‌های نانوکامپوزیتی

نوع فیلم	درصد وزنی	ضخامت (میلیمتر)
شاهد		0/0767±0/ 002 [a]
حاوی نانوسلولز	2	0/0782±0/0007 [b]
	4	0/0788±0/001 [b]
	6	0/0791±0/0002 [b]
حاوی نانورس	2	0/0783±0/003 [b]
	4	0/0790±0/0007 [b]
	6	0/0794±0/0001 [b]

میانگین‌هایی که در یک حرف لاتین مشترک‌اند، تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن ندارند

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

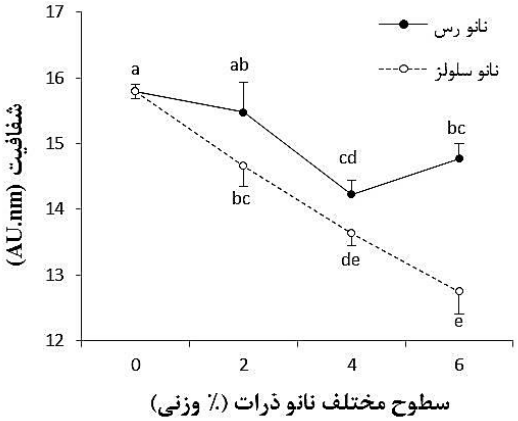
نتایج حلالیت فیلم‌ها: شکل 2 حلالیت فیلم‌ها را نشان می‌دهد. حلالیت فیلم شاهد 37/54% بود که با افزودن CNC در غلظت‌های 2 و 4% حلالیت به طور معنی‌داری در سطح احتمال 5% افزایش یافت و در غلظت 6% CNC، حلالیت نانوکامپوزیت‌ها روند کاهشی نشان داد و در این غلظت، حلالیت تفاوت معنی‌داری با نمونه شاهد نداشت. در مقابل، افزودن ذرات NC به فیلم‌ها باعث کاهش معنی‌دار حلالیت در سطح احتمال 5% شد و در بالاترین غلظت NC کمترین حلالیت مجموع فیلم‌ها (33/49%) به دست آمد. همچنین تفاوت معنی‌داری در حلالیت بین غلظت‌های 2 و 4% CNC و بین غلظت های 4 و 6% NC مشاهده نشد.



شکل 2. مقایسه اثر سطوح متفاوت CNC و NC بر حلالیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی

(میانگین‌هایی که در یک حرف لاتین مشترک‌اند، تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن ندارند)

نتایج شفافیت فیلم‌ها: شفافیت فیلم‌ها در شکل 3 نشان داده شده است. شفافیت فیلم‌های حاوی CNC در کلیه غلظت‌ها به طور معنی‌داری در سطح احتمال 5% با افزایش مقدار نانوپرکننده کاهش یافت و شفافیت فیلم‌های حاوی NC با افزودن این نانوذره معدنی روند منظمی نشان نداد، به طوری که تا غلظت 4% شفافیت فیلم‌ها کاهش یافت و این کاهش شفافیت تنها برای غلظت 4% NC نسبت به نمونه شاهد معنی‌دار بود. با افزایش بیشتر غلظت NC شفافیت فیلم‌ها افزایش یافت و شفافیت در غلظت 6% NC با غلظت‌های 4 و 2% NC و غلظت 2% CNC تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% نشان نداد.

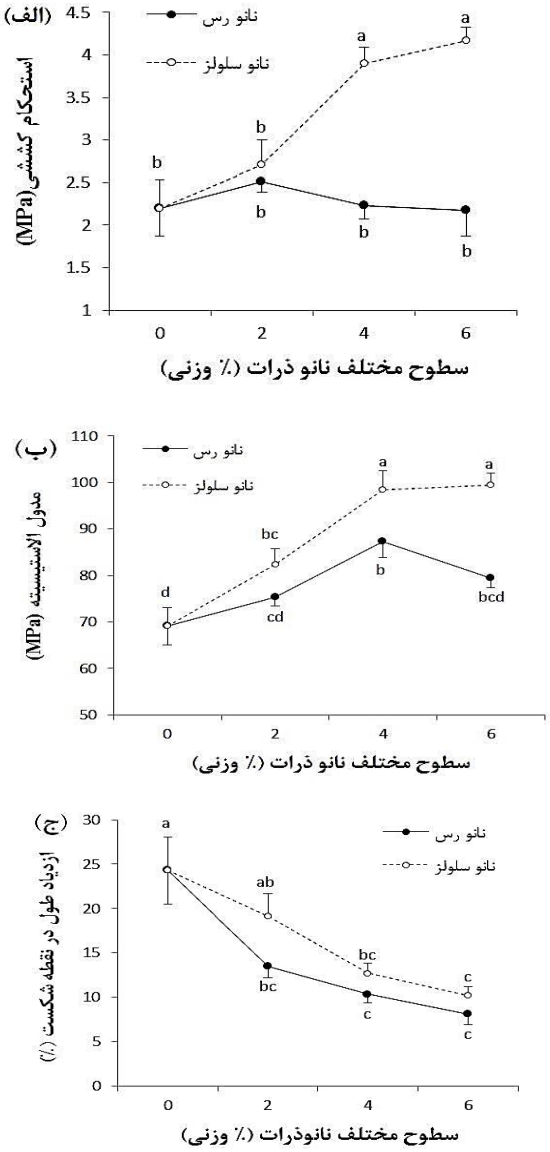


شکل 3. مقایسه اثر سطوح متفاوت CNC و NC بر شفافیت فیلم‌های نانوکامپوزیتی

(میانگین‌هایی که در یک حرف لاتین مشترک‌اند، تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن ندارند)

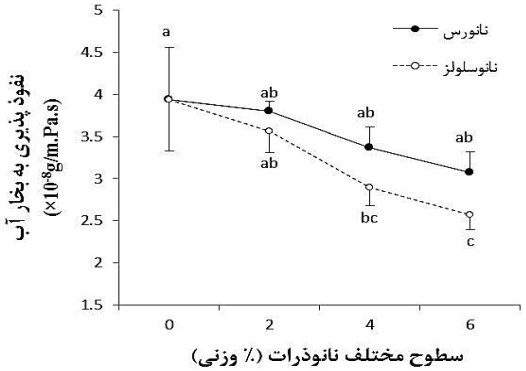
نتایج خواص مکانیکی: خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها در شکل 4 نشان داده شده است. TS فیلم شاهد 2/19 MPa بود و این ویژگی با افزودن CNC در کلیه غلظت‌ها افزایش یافت، اما تنها در غلظت‌های 4 و 6% CNC افزایش TS نسبت به نمونه شاهد در سطح احتمال 5% معنی‌دار بود و این دو غلظت نسبت به هم تفاوت معنی‌داری نداشتند. با افزودن NC در غلظت 2% افزایش جزئی در TS مشاهده شد، اما در کلیه غلظت‌های NC تغییر معنی‌داری در سطح احتمال 5% در این ویژگی مشاهده نشد (شکل 4.الف). E فیلم شاهد 69/06 MPa بود و در کلیه غلظت‌های CNC به طور معنی‌داری افزایش و بهبود یافت اما دو غلظت 4 و 6% CNC تفاوت معنی‌داری را نسبت به هم نشان ندادند. E نانوکامپوزیت‌های حاوی NC، تنها در غلظت 4% افزایش معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد نشان داد و سایر غلظت‌ها تفاوت معنی‌داری با نمونه شاهد نداشتند .در مجموع E نانوکامپوزیت‌های دارای CNC در کلیه غلظت‌ها بالاتر از نانوکامپوزیت‌های حاوی NC بود (شکل 4.ب). بالاترین TS و E در غلظت 6% نانوپرکننده آلی مشاهده شد که به ترتیب 90 و 43% نسبت به نمونه شاهد افزایش یافتند. همچنین، صرف‌نظر از نوع نانوپرکننده، EB نانوکامپوزیت‌ها (شکل 4. ج) در کلیه غلظت‌ها با افزودن نانوپرکننده‌ها نسبت به نمونه شاهد کاهش یافت و به جز غلظت 2% CNC، این کاهش در سایر غلظت‌ها در سطح احتمال 5% معنی‌دار بود و کمترین مقدار در بالاترین سطح نانوپرکننده‌ها به دست آمد.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]



شکل 4. مقایسه اثر سطوح متفاوت CNC و NC بر: الف) استحکام کششی، ب) مدول الاستیسیته و ج) ازدیاد طول در نقطه شکست
(میانگین‌هایی که در یک حرف لاتین مشترک‌اند، تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن ندارند)

نتایج نفوذپذیری به بخار آب: WVP فیلم‌های نانوکامپوزیتی در شکل 5 نشان داده شده است. افزودن هر دو نانوپرکننده آلی و معدنی سبب کاهش در WVP فیلم‌ها نسبت به فیلم شاهد گردید که این کاهش تنها برای فیلم دارای 4 و 6% CNC در سطح احتمال 5% معنی‌دار بود و سایر سطوح تفاوت معنی‌داری با یکدیگر و نمونه شاهد نشان ندادند. WVP فیلم شاهد ($\times10^{-8}$ g/m.Pa.s) 3/94±0/61 بود که در حدود 35 و 22% به ترتیب برای کامپوزیت‌های حاوی 6% CNC و NC کاهش یافت و کمترین مقدار برای WVP فیلم‌های کامپوزیتی در بالاترین غلظت نانوپرکننده‌ها مشاهده شد.



شکل 5. مقایسه اثر سطوح متفاوت CNC و NC بر نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های نانوکامپوزیتی
(میانگین‌هایی که در یک حرف لاتین مشترک‌اند، تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال 5% بر اساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن ندارند)

• بحث

در تصاویر میکروسکوپی، CNC گاها دارای عرض بیشتر از 100 نانومتر بود که این امر به تجمع این الیاف‌ها نسبت داده می‌شود. در گزارشی مشابه توسط Lu و Hsieh که جهت استخراج CNC از کاه برنج صورت گرفت، میانگین قطر CNC را پس از فرایند خشک کردن انجمادی و بررسی با SEM، حدود 386 نانومتر گزارش نمودند که این مقدار 35 برابر بیشتر از میانگین قطر CNC در حالت سوسپانسیون بود. تجمع این الیاف‌ها می‌تواند به دلیل پیوندهای هیدروژنی قوی، ساختار هندسی فشرده و کریستالیزاسیون احتمالی باشد و این پدیده پس از تبدیل نانوبلورهای سلولز به حالت سوسپانسیون از بین می‌رود (9). احتمال وقوع این پدیده برای ذرات NC هم وجود دارد.

ضخامت فیلم‌های کامپوزیتی در کلیه غلظت‌های دو نانو ذره نسبت به فیلم شاهد بیشتر بود و این امر می‌تواند به دلیل ماهیت ذره‌ای نانورس و قرار گرفتن در میان فضای خالی شبکه پروتئینی و ماهیت هیدروفیلی سلولز باشد که با جذب آب و تورم فیلم سبب افزایش ضخامت فیلم می‌گردد. افزایش ضخامت فیلم‌های کامپوزیتی در اثر افزودن نانو ذرات توسط Rhim و همکاران (17) و Li و همکاران (18) در فیلم‌های کامپوزیتی NC و پلی لاکتیک اسید و فیلم اکسید تیتانیوم و پروتئین آب‌پنیر نیز گزارش شد.

افزایش حلالیت نانوکامپوزیت‌های حاوی CNC تا سطح 4% با توجه به ماهیت آبدوست CNC و افزایش قابلیت جذب آب به وسیله نانوکامپوزیت‌ها قابل توجیه می‌باشد. در

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

غلظت‌های بالاتر CNC، احتمالاً به دلیل پرکردن فضاهای خالی شبکه پروتئینی و افزایش قابلیت سدکنندکی برابر نفوذ آب در ساختار نانوکامپوزیت سبب اثر معکوس بر روی حلالیت می‌شود. در مقابل، کاهش حلالیت فیلم‌ها به دلیل افزودن NC می‌تواند به دلیل کاهش خواص آبدوستی NC در اثر اصلاح سطحی، قرارگیری ذرات بین رشته‌های پلیمری و تشکیل پیوندهای هیدروژنی وسیع با ماتریکس و عدم تخریب این پیوندها توسط مولکول‌های آب توجیه شود. عدم کاهش معنی‌دار حلالیت در غلظت‌های بالاتر NC می‌تواند به دلیل تجمع احتمالی این ذرات با یکدیگر و کاهش مقدار مؤثر آن‌ها جهت کاهش حلالیت و همچنین ایجاد حفره‌هایی در شبکه پروتئینی برای به دام انداختن مولکول‌های آب باشد. افزایش جذب آب و حلالیت توسط CNC در نانوکامپوزیت CNC/کازئینات سدیم (8) و کاهش حلالیت توسط NC در نانوکامپوزیت آگار/NC (19) نیز گزارش شد.

فیلم‌های کامپوزیتی داری NC نسبت به فیلم‌های دارای CNC فیلم‌های شفاف‌تری را تشکیل دادند و این امر می‌تواند به دلیل سازگاری بیشتر CNC و پروتئین آب‌پنیر و در نتیجه تشکیل پیوندهای بیشتر بین آن‌ها در حین خشک‌کردن فیلم‌ها باشد. در غلظت‌های بالاتر NC، احتمالاً کلوخه‌ای شدن این ذرات دارای انرژی سطحی بالا، سبب ایجاد مسیرهای ترجیحی برای عبور نور از بستر پلیمری و درنتیجه افزایش شفافیت فیلم‌ها می‌شود. این نتایج با مشاهدات سایر محققین در نانوکامپوزیت‌های کازئینات‌سدیم/CNC (8)، آگار/NC (19) و متیل‌سلولز/NC (20) مطابقت داشت.

تفاوت‌های مشاهده شده در TS و E بین دو نانوپرکننده می‌تواند به دلیل تفاوت در برهمکنش‌های ایجاد شده بین نانوپرکننده و ماتریکس پلیمری باشد. ساختار ماتریکس و نتایج رقابت ایجاد شده بین برهمکنش‌های پلیمر/پرکننده و پرکننده/پرکننده مهم‌ترین فاکتورها جهت تعیین اثرات تقویت‌کنندگی نانوپرکننده‌ها می‌باشد (21). افزایش در TS و E در نانوکامپوزیت‌های حاوی CNC، ممکن است به استحکام و سفتی ذاتی زنجیره CNC، مساحت سطح بالا، سازگاری بالا بین ذرات نانو و شبکه پلیمری به دلیل ساختار آلی و برهمکنش‌های ایجادشده بین آن‌ها مربوط شود (22). همچنین در سطوح کمتر NC، لایه‌های رس که به خوبی در ماتریکس توزیع شده‌اند، با ایجاد برهمکنش‌های ضعیف‌تر با ماتریکس، TS و E نانوکامپوزیت‌ها را کمی افزایش می‌دهد. اما در غلظت بالا به دلیل سطوح واکنش‌پذیر بیشتر، احتمالاً واکنش این ذرات با یکدیگر و کلوخه‌ای شدن در شبکه پلیمر، سبب کاهش اثر تقویت‌کنندگی آن‌ها می‌شود. کاهش EB فیلم‌ها با افزودن نانوپرکننده‌ها، می‌تواند به دلیل برهمکنش‌های ایجاد شده بین پرکننده و ماتریکس باشد که کشش و تحرک ماتریکس را محدود می‌کند. عبدالهی و همکاران در گزارش مشابهی بیان نمودند که نانوکامپوزیت‌های آلژیناتی دارای CNC نسبت به نانوکامپوزیت‌های حاوی NC، TS و E بالاتری داشتند و EB کامپوزیت‌های حاوی هر دو نانوذره کاهش یافت (13).

بهبود خصوصیت ممانعتی در نانوکامپوزیت‌ها اساساً به دلیل غیر مستقیم شدن مسیر عبور بخار آب توسط ذرات غیر قابل نفوذ و پراکنده در شبکه پروتئینی می‌باشد. این ذرات طول مسیر انتشار مولکول‌های بخار آب را با پر پیچ و خم کردن مسیر عبورشان افزایش می‌دهند و از این رو سبب کاهش WVP فیلم‌ها می‌شوند (21). در این رابطه CNC همان‌طور که اشاره شد به دلیل ماهیت آبدوست و سازگاری بیشتر با پلیمرهای آبدوست با ایجاد یک ساختار متراکم و پیوسته نسبت به NC در کاهش WVP مؤثرتر می‌باشد. نتایج مشابه توسط عبدالهی و همکاران در فیلم نانوکامپوزیتی آلژینات حاوی CNC و NC نیز گزارش شد (13).

به طور کلی، نانوذرات آلی سلولز توانستند در بهبود خواص مکانیکی و ممانعتی پلیمرهای پروتئینی در مقایسه با نانوذرات معدنی رس عملکرد بهتری را داشته باشند.

References

1. Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. Trends Food Sci. Tech. 2007; 18: 84-95.
2. Gennadios A. Protein-Based Films and Coatings. 1th ed. Florida: CRC Press 2000.
3. Han JH. Antimicrobial Food Packaging. Canada: The University of Manitoba 2000. P. 50–70.
4. Wang L, Auty MAE, Kerry JP. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. J. Food Eng. 2010; 96: 199-206.
5. Azeredo H. Nanocomposites for food packaging applications. Food Res. Int. 2009; 42(9): 1240-53.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

6. Rhim JW, Hong SI, Ha CS. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nano clay composite films. LWT-Food Sci. Technol. 2009; 42: 612-17.

7. Basurto FC, García-López D, Villarreal-Bastardo N, Merino JC, Pastor JM. Nanocomposites of ABS and sepiolite: Study of different clay modification processes. Composites. 2012; 4: 2222-9.

8. Pereda M, Amica G, Rácez I, Marcovich NE. Structure and properties of nanocomposite films based on sodium caseinate and nanocellulose fibers. J. Food Eng. 2011; 103: 76-83.

9. Lu P, Hsieh YL. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. Carbohydr. Polym. 2012; 87: 564-73.

10. Fan G, Wang M, Liao C, FangT, Li J, Zhou R. Isolation of cellulose from rice straw and its conversion into cellulose acetatecatalyzed by phosphotungstic acid. Carbohydr. Polym. 2013; 94: 71-6.

11. Bakhtiary S, Shirvani M, Shariatmadari H.Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. Micropor. Mesopor. Mat. 2013; 168: 30-6.

12. Rhim JW, Ng PKW. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. Crit. Rev. Food Sci. 2007; 47: 411-33.

13. Abdollahi M, Alboofetileh M, Rezaei M, Behrooz R. Comparing physico-mechanical and thermal properties of alginate nanocomposite films reinforced with organic and/or inorganic nanofillers. Food Hydrocolloid. 2013; 32: 416-24.

14. Guilbert S, Cuq JL. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. J. Food Sci. 1992; 57(1): 190-6.

15. ASTM, Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D882-91. Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials; 1996.

16. ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. E 96-00. Annual Book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials; 2000.

17. Rhim JW,Hong S, Ha C. Tensil, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. LWT- Food Sci. Technol. 2009; 42:612-7.

18. Li Y, Jiang Y, Liu F, Ren F, Zhao G. Leng X. Fabrication and characterization of TiO2/whey protein isolate nanocomposite film. Food Hydrocolloid. 2011; 25: 1098-104.

19. Rhim JW. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. Carbohydr. Polym. 2011; 86(2): 691-9.

20. Tun S, Duman O. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. Appl. Clay Sci. 2010; 48(3): 414-24.

21. Azizi Samir AS, Alloin F, Dufresne A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. Biomacromolecules. 2005; 6(2): 612-26.

22. Abdollahi M, Alboofetileh M, Behrooz R, Rezaei M, Miraki R. Reducing water sensitivity of alginate bio-nanocomposite film using cellulose nanoparticles. Int. J. Biol. Macromol. 2013; 45:166-173.

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]

Comparison of the Effect of Organic and Inorganic Nano Fillers on the Mechanical and Barrier Properties of Whey Protein Isolate Bionanocomposite Films

Qazanfarzadeh Z[1], Seif F[1], Kadivar M[3]*

1- M.Sc in Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

*2-*Corresponding author: Prof, Dept. of Food science and Technology, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. E-mail: kadivar@cc.iut.ac.ir*

Received 2 Sept, 2015 **Accepted 14 Dec, 2015**

Background and Objectives: Application of biopolymers-based films because of disadvantages such as poor mechanical and barreir properties han been limited in the packaging. One of the solutions to overcome this problem is production of nanocomposites. In this way, inorganic and organic fillers can be used. The aim of this study was to compare the effect of organic celloluse nanocrystal (CNC) and inorganic nanoclay (NC) on the properties of the whey protein isolate (WPI) film.

Materials & Methods: CNC and NC (sepiolite) were extracted from oat husk and mines in Yazd, respectively, and incorporated to the WPI film forming blend in various loading contenets (2, 4 and 6 wt%). Then their effect on mechanical properties, water vapor permeability (WVP), solubility and transparency of the films was investigated.

Results: Both of these nano-particles decreased the WVP of the films, but in this case, CNC showed better performance. The CNC increased solubility in water of the fimls due to the hydrophilic nature, but addition of NC decreased solubility in water due to disc structure. The tensile strength (TS) and modulus of elasticity (E) of the nanocomposite films containing CNC increased. However, NC had no significant effect on TS, and only in concentration of 4% increased significantly on E. Elongation at break and transpareny of films were decreased by both of CNC and NC.

Conclusion: Organic CNC, in addition to its ability to make a fully renewable and natural nanocomposites, may also improve the mecanical and barreir properties of protein-based polymers compared to inorganic NC fillers.

Keywords: Whey protein isolated film, Cellulose nanocrystal, Nanoclay, Nanocomposite, Packaging

[Downloaded from nsft.sbmu.ac.ir on 2026-11-01]