

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده کشاورزی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی صنایع غذایی

بررسی برخی خواص فیزیکی و ضد میکروبی فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان

نگارنده : الهام مجدزاده

استاد راهنما

دکتر احمد رجایی

اساتید مشاور

دکتر حسین میرزایی مقدم

دکتر محمدهادی موحدنژاد

بهمن ۱۳۹۵

شماره: ۳۹۹۱
 تاریخ: ۲۵ / ۲ / ۱۳۹۸
 ویرایش:



مدیریت تحصیلات تکمیلی
 فرم شماره (۶)

بسمه تعالی

فرم صورت جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) نتیجه ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای الهام مجدزاده به شماره دانشجویی ۹۳۱۵۰۱۴ رشته مهندسی کشاورزی گرایش صنایع غذایی تحت عنوان بررسی برخی خواص فیزیکی و ضد میکروبی فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان که در تاریخ ۹۵/۱۱/۱۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه : عالی - امتیاز ۱۹.۵۷) دفاع مجدد مردود

- ۱- عالی (۲۰ - ۱۹)
- ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹ - ۱۸)
- ۳- خوب (۱۷/۹۹ - ۱۶)
- ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹ - ۱۴)
- ۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	احمد رجایی	استادیار	
۲- استاد مشاور	حسین میرزایی مقدم	استادیار	
۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	محمد هادی موحدنژاد	استادیار	
	حسن قربانی قوزدی	دانشور	
۴- استاد ممتحن	حمیدرضا صمدلونی	استادیار	
۵- استاد ممتحن	کامبیز جهان بین	استادیار	

رئیس دانشکده: دکتر محمد رضا عامریان
 امضاء

تقدیم به ستاره‌های آسمان زندگی ام

پدر بزرگوارم اسوه باشکوه تلاش و بزرگواری، پاسخی به زحمات بی‌دریغش و بوسه‌ای بردستان پرتوانش، آن کوه بردباری که دانشم مدیون هستی اوست

مادر مهربانم که وجودم همه برای اوست، الگوی صبر و ایثار که در تمام مراحل زندگی یار و مددکارم بوده است، آن نادر وجود که هر چه دارم مدیون گذشت و

بزرگواری اوست

همسر عزیزم که فروغ محاکمش و گرمی کلامش سرمایه جاودانگی زندگی من است

تقدیم به تمام کسانی که دوستان دارم

باتقدیر و تشکر از:

استاد فریخته جناب آقای دکتر جانی که با نکته های دلاویز و گفته های بلند، صحیفه های سخن را علم پرور نمود و همواره راهنما و راهگشای من در اتمام و تکمیل این پایان نامه بوده است.

از اساتید گرامی ام جناب آقای دکتر میرزایی مقدم و دکتر موحد نژاد بسیار سپاسگذارم چرا که بدون یاری ها و مشاوره های بی- چشمداشت آن هائین این پایان نامه بسیار مشکل می نمود.

تعهد نامه

اینجانب الهام مجدزاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی برخی خواص فیزیکی و ضد میکروبی فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان تحت راهنمایی احمد رجایی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

امروزه به دلیل آلودگی‌های زیست‌محیطی، استفاده از بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر در تولید مواد بسته‌بندی، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از کاربردهای بالقوه این زیست‌بسپارها، تولید بسته‌بندی‌های فعال حاوی مواد ضد میکروبی می‌باشد. در این پژوهش، فیلم‌های امولسیون‌ی بر پایهٔ پکتین به روش قالب‌ریزی، تهیه شدند و اثرات نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (در غلظت‌های ۰/۵، ۱، ۲ و ۳٪) و موم کارنوبا به طور هم‌زمان، بر روی خواص مکانیکی و خاصیت ضد میکروبی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که میزان نفوذپذیری به رطوبت فیلم‌ها تحت تأثیر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بود و با افزایش میزان نانوذرات نفوذپذیری به بخار آب کاهش پیدا کرد. ویژگی حلالیت در آب و میزان جذب رطوبت فیلم‌ها با افزایش غلظت نانوذرات و همچنین پوشش‌دهی با موم کارنوبا کاهش یافت. آزمایشات مکانیکی صورت گرفته بر روی فیلم‌ها نشان داد که با افزودن موم کارنوبا بر روی فیلم‌های پکتینی، مقاومت کششی (مقدار نیروی وارد بر واحد سطح) فیلم‌ها نسبت به فیلم شاهد، کاهش پیدا کرد. اما با اضافه کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به میزان ۱٪ استحکام کششی فیلم‌ها بهبود یافت. همچنین موم کارنوبا باعث افزایش کشسانی (میزان کشیدگی تا نقطه شکست) فیلم‌ها شد ولی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بالعکس، باعث کاهش کشسانی فیلم‌ها شدند. نتایج مدول یانگ (نسبت تنش به کرنش) نشان داد که موم کارنوبا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هر دو باعث کاهش معنی‌دار این شاخص شدند. در مورد ویژگی‌های ظاهری فیلم‌ها نتایج نشان داد که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و کارنوبا در ساختار زیست‌بسپار، شفافیت و روشنایی فیلم‌ها را کاهش داده و میزان تیرگی آن‌ها را افزایش داد. در مورد شاخص زردی، موم کارنوبا باعث افزایش زردی و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش زردی شدند. همچنین در مورد شاخص سفیدی، موم کارنوبا باعث کاهش ولی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باعث افزایش شاخص سفیدی شدند. نتایج آزمون ضد میکروبی نشان داد که با افزایش میزان نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اثر بازدارندگی فیلم‌ها در مقابل باکتری اش‌ریشیا

کلی بیشتر شد و غلظت ۳٪ بیشترین اثر بازدارندگی را از خود نشان داد. همچنین فیلم‌های خوراکی از نظر ریخت‌شناسی، چگونگی توزیع نانوذرات و کریستاله شدن نانوذرات TiO_2 با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD)، بررسی شدند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات میزان تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات افزایش یافت.

کلمات کلیدی: فیلم نانوکامپوزیتی، دی‌اکسید تیتانیوم، پکتین، موم کارنوبا، خواص فیزیکی، بسته‌بندی فعال، اش‌ریشیا کلی

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

۱- بررسی خاصیت ضد میکروبی و مکانیکی فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوذرات تیتان

۲- بررسی ویژگی‌های فیزیکی فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوذرات تیتان

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: کلیات
۲	۱-۱- بسته‌بندی مواد غذایی و اهمیت آن
۳	۲-۱- بسته‌بندی‌های نوین در صنایع غذایی
۳	۱-۲-۱- بسته‌بندی‌های فعال
۴	۲-۲-۱- بسته‌های هوشمند
۴	۳-۱- انواع بسته‌بندی‌ها به تفکیک نوع مواد اولیه
۴	۱-۳-۱- فلزات
۵	۲-۳-۱- شیشه
۵	۳-۳-۱- کاغذ
۶	۴-۳-۱- بسپارها
۶	۱-۴-۳-۱- بسپارهای مصنوعی
۷	۲-۴-۳-۱- زیست‌بسپارها
۷	۴-۱- بسته‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی
۸	۱-۴-۱- پوشش‌های خوراکی
۸	۲-۴-۱- فیلم‌های خوراکی
۹	۱-۲-۴-۱- فیلم‌های خوراکی و نقش آن‌ها به عنوان بسته‌های فعال
۱۰	۲-۲-۴-۱- مکانیسم عمل فیلم‌های خوراکی به عنوان بسته‌بندی فعال
۱۱	۳-۲-۴-۱- روش‌های ساخت فیلم
۱۳	۴-۲-۴-۱- استفاده از پکتین در تولید فیلم‌های خوراکی
۱۵	۵-۲-۴-۱- موم کارنوبا و کاربرد آن در فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر
۱۸	۵-۱- فناوری نانو
۱۸	۱-۵-۱- تعریف فناوری نانو

۱۹	۱-۵-۲- خصوصیات نانو ذرات
۲۰	۱-۵-۳- نانو کامپوزیت ها و بیونانو کامپوزیت ها
۲۲	۱-۵-۴- کاربردهای فناوری نانو در بسته بندی فرآورده های غذایی
۲۳	۱-۵-۴-۱- استفاده از دی اکسید تیتانیوم در بسته بندی مواد غذایی
۲۸	۱-۵-۵- مخاطرات فناوری نانو
۳۱	فصل دوم: مروری بر پژوهش های پیشین
۳۲	۲-۱- فیلم های زیست تخریب پذیر
۳۹	۲-۲- فیلم های نانو کامپوزیتی
۴۵	فصل سوم: مواد و روش ها
۴۶	۳-۱- مواد و وسایل مورد استفاده
۴۶	۳-۱-۱- مواد مورد استفاده
۴۶	۳-۱-۲- دستگاه های مورد استفاده (شرکت سازنده/ کشور)
۴۷	۳-۲- روش های مورد استفاده
۴۷	۳-۲-۱- تهیه فیلم دولایه پکتین- موم کارنوبا به همراه نانوتیتان
۴۹	۳-۲-۲- اندازه گیری ضخامت فیلم ها
۴۹	۳-۲-۳- اندازه گیری رطوبت فیلم ها
۴۹	۳-۲-۴- اندازه گیری میزان حلالیت در آب
۵۱	۳-۲-۵- اندازه گیری میزان جذب رطوبت
۵۱	۳-۲-۶- اندازه گیری نفوذ پذیری به بخار آب
۵۲	۳-۲-۷- اندازه گیری خواص رنگی
۵۴	۳-۲-۸- اندازه گیری خواص مکانیکی
۵۶	۳-۲-۹- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)
۵۷	۳-۲-۱۰- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۸	۳-۲-۱۱- بررسی فعالیت ضد میکروبی فیلم ها

۶۰	۱۲-۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری
۶۱	فصل چهارم: بحث و نتایج
۶۲	۱-۴- بررسی خصوصیات فیلم‌های پکتین و موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم
۶۲	۱-۱-۴- ضخامت
۶۳	۲-۱-۴- رطوبت فیلم‌ها
۶۵	۳-۱-۴- حلالیت در آب
۶۸	۴-۱-۴- میزان جذب رطوبت
۶۹	۵-۱-۴- نفوذپذیری نسبت به بخار آب
۶۲	۶-۱-۴- رنگ سنجی
۷۸	۷-۱-۴- خواص مکانیکی
۸۳	۸-۱-۴- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)
۸۵	۹-۱-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۸۷	۱۰-۱-۴- آزمون میکروبی
۹۰	۱۱-۱-۴- نتیجه‌گیری
۹۱	۱۲-۱-۴- پیشنهادات
۹۳	منابع

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی اسید پلی گالاکتورونیک	۱۴
شکل (۲-۱): قسمتی از ساختمان پکتین	۱۴
شکل (۳-۱): نواحی خطی و مارپیچ در ساختار پکتین	۱۴
شکل (۴-۱): موم کارنوبا	۱۷
شکل (۵-۱): مقایسه روش بالا به پایین و روش پایین به بالا	۱۹
شکل (۶-۱): نانوکامپوزیت‌های زمینه بسیاری حاوی نانوذرات	۲۱
شکل (۷-۱): ساختارهای بلوری آناتاز (الف)، روتایل (ب) و بروکیت (ج)	۲۴
شکل (۸-۱): استفاده از خصلت خود تمیزشوندگی کاتالیزور نوری برای تمیز کردن نمای خارجی ساختمان‌ها	۲۶
شکل (۱-۳): فیلم‌های پکتینی	۴۷
شکل (۲-۳): پوشش‌دهی با موم کارنوبا	۴۸
شکل (۳-۳): پوشش‌دهی با محلول نانودی‌اکسید تیتانیوم و موم کارنوبا	۴۸
شکل (۴-۳): تست حلالیت در آب	۵۰
شکل (۵-۳): تست نفوذپذیری به بخار آب	۵۲
شکل (۶-۳): دستگاه هانترلب	۵۴
شکل (۷-۳): دستگاه اسپکتروفتومتر	۵۴
شکل (۸-۳): دستگاه بافت‌سنج	۵۶
شکل (۹-۳): دستگاه پراش پرتو ایکس	۵۷
شکل (۱۰-۳): دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی	۵۸
شکل (۱۱-۳): محلول‌های تهیه شده نانودی‌اکسید تیتانیوم	۵۹
شکل (۱۲-۳): قرار دادن نمونه‌ها در زیر نور NUV	۶۰
شکل (۱-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان رطوبت فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)	۶۴

شکل (۲-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان انحلال‌پذیری در آب فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۶۵

شکل (۳-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۶۸

شکل (۴-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۷۰

شکل (۶-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان اختلاف رنگ فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۷۴

شکل (۷-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان شاخص زردی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۷۵

شکل (۸-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان شاخص سفیدی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۷۶

شکل (۹-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان شفافیت فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۷۷

شکل (۱۰-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان استحکام کششی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۸۰

شکل (۱۱-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان کرنش فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۸۰

شکل (۱۲-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا مدول یانگ فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۸۱

شکل (۱۳-۴): نمودار پراش پرتو ایکس برای نانوتیتان و فیلم دو لایه پکتین-کارنوبا با درصدهای مختلف از نانوتیتان ۸۴

شکل (۱۴-۴): تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مربوط به فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان با غلظت ۱٪ (الف: بزرگنمایی $2000\times$ ، ب: بزرگنمایی $8000\times$ و ج: بزرگنمایی $16000\times$) ۸۶

شکل (۱۵-۴): تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مربوط به فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان با غلظت ۳٪ (الف: بزرگنمایی $2000\times$ ، ب: بزرگنمایی $8000\times$ و ج: بزرگنمایی $16000\times$) ۸۶

شکل (۴-۱۶): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 بر خاصیت ضد میکروبی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین- کارنوبا در مقابل باکتری *اشریشیا کلی* در ساعت ۶ گرمخانه گذاری شده (T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۸۸

شکل (۴-۱۷): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر خاصیت ضد میکروبی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین- کارنوبا در مقابل باکتری *اشریشیا کلی* در ساعت ۲۴ گرمخانه گذاری شده (T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم) ۸۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): چند نوع موم و مقایسه محتوای اسیدچرب و الکل‌هایشان	۱۷
جدول (۲-۱): برخی از خصوصیات دی‌اکسید تیتانیوم	۲۳
جدول (۱-۴): تجزیه واریانس رطوبت فیلم‌ها	۶۴
جدول (۲-۴): تجزیه واریانس حلالیت در آب فیلم‌ها	۶۵
جدول (۳-۴): تجزیه واریانس جذب رطوبت فیلم‌ها	۶۸
جدول (۴-۴): تجزیه واریانس نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها	۶۹
جدول (۵-۴): تجزیه واریانس رنگ‌سنجی فیلم‌ها	۷۳
جدول (۶-۴): تجزیه واریانس خواص مکانیکی فیلم‌ها	۷۸
جدول (۷-۴): تجزیه واریانس آزمون میکروبی	۸۷

مقدمه

امروزه آلودگی‌های شیمیایی ناشی از وارد شدن مواد بسته‌بندی سنتزی و پلاستیک‌ها به محیط زیست یکی از بزرگترین خطراتی است که زندگی بشر را تهدید می‌کند. از این رو پژوهشگران همیشه به دنبال راه‌حلی برای این مشکل مهم و اساسی بوده‌اند. در سال‌های اخیر استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر در بسته‌بندی مواد غذایی و محصولات کشاورزی و برخی صنایع دیگر مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین استفاده از فیلم‌های خوراکی و پوشش‌های قابل تجزیه از مواد بیولوژیک و بسپارهای طبیعی روشی جایگزین به منظور حل مشکل تجمع زباله‌های دیرتجزیه‌پذیر در طبیعت می‌باشد [Dash et al, 2011].

فیلم‌های خوراکی براساس ماده ساختاری به سه گروه پلی‌ساکاریدی، پروتئینی و لیپیدی تقسیم می‌شوند. فیلم‌های پلی‌ساکاریدی آب‌دوست‌اند و بازدارندگی مناسبی را در برابر روغن‌ها و چربی‌ها فراهم می‌آورند، اما ویژگی‌های بازدارندگی آن‌ها در برابر رطوبت ضعیف است. فیلم‌های پروتئینی عمدتاً ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی بهتری در مقایسه با فیلم‌های پلی‌ساکاریدی دارند اما این فیلم‌ها نیز مانند فیلم‌های پلی-ساکاریدی نسبت به رطوبت مقاومت کمی دارند. لیپیدها بازدارندگی خوبی در برابر رطوبت داشته اما در رابطه با پایداریشان (به ویژه اکسیداسیون)، بافت و کیفیت ارگانولپتیکی (آزمون شفافیت و مومی بودن) معایبی دارند. در سال‌های اخیر استفاده از فیلم‌های چندلایه به منظور بهبود بسیاری از ویژگی‌های عملکردی فیلم‌های تک‌لایه رونق داشته است. در فیلم‌های چندلایه، لایه‌های بیرونی دارای ویژگی‌های خوب مکانیکی و ممانعتی نسبت به آب بوده حال آنکه لایه‌های درونی نسبت به گاز نفوذناپذیر هستند [قنبرزاده و الماسی، ۱۳۸۸].

اگرچه روش‌های حرارتی معمول باعث اطمینان مصرف‌کنندگان از سلامت و افزایش ماندگاری محصولات غذایی و کشاورزی می‌شود، اما در عین حال سبب کاهش فاکتورهای کیفی و کمی آن‌ها نیز خواهد شد. بنابراین علاوه بر طراحی بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر، ابداع بسته‌بندی‌های ضد میکروبی و ایمن نیز

بسیار حائز اهمیت است. فیلم‌های خوراکی می‌توانند به عنوان یک حامل برای افزودنی‌ها و ترکیبات مختلف مانند مواد ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدان‌ها، عوامل طعم‌دهنده و غیره عمل کنند که در این حالت به آن‌ها بسته‌بندی فعال گفته می‌شود [Vermeiren et al, 1999].

در این میان نانوفناوری و تولید نانوکامپوزیت‌ها با ایده‌های جدید راه را برای پوشش نقایص صنعت بسته‌بندی هموارتر کرده است. هدف استفاده از این مواد، افزایش مدول و پایداری بالاتر فیلم‌ها و مقاومت بیشتر در برابر حلال‌ها و نفوذ گازها می‌باشد. نانوکامپوزیت‌ها سیستم‌های دو فازی هستند که از ماتریس و پرکننده تشکیل شده‌اند که حداقل یکی از ابعاد فاز پرکننده بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد [فروغی و همکاران، ۱۳۹۰].

با توجه به مطالب ذکر شده هدف این پژوهش تولید فیلم زیست تخریب پذیر پکتین و موم کارنوبا به همراه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی برخی از خواص فیزیکی و ضد میکروبی فیلم‌های تولیدی می‌باشد.

فصل اول: کلیات

۱-۱- بسته‌بندی مواد غذایی و اهمیت آن

به طور کلی اهداف اصلی از بسته‌بندی مواد غذایی عبارت‌اند از:

- حفاظت و نگهداری: بسته‌بندی با حفاظت از غذا در برابر تأثیرات خارجی، شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی می‌تواند به تأخیر انداختن فساد، حفظ اثرات مثبت فرآیند، افزایش مدت زمان نگهداری^۱، حفظ و افزایش کیفیت و ایمنی غذا را موجب شود [ایرانمنش، ۱۳۷۹].
- در حفاظت شیمیایی، تغییرات ساختاری وابسته به عوامل محیطی، نظیر در معرض گازها قرار گرفتن (برای مثال اکسیژن)، رطوبت (جذب یا دفع) یا نور (مرئی، فروسرخ و فرابنفش) توسط بسته‌بندی به حداقل رسانده می‌شود. در ایجاد حفاظت بیولوژیکی، سدی در برابر میکروارگانیسم‌ها (پاتوژن‌ها و عوامل فساد)، حشرات و موش‌ها و دیگر جانوران فراهم شده و از بروز بیماری و فساد جلوگیری می‌شود. در حفاظت فیزیکی توسط بسته‌بندی، غذا در برابر آسیب‌های مکانیکی حفظ شده و لایه‌ای محافظ در برابر شوک و صدمات حاصله در زمان توزیع ایجاد می‌شود. انتخاب بسته‌بندی مناسب باعث می‌شود تا مواد غذایی بدون هیچ ایرادی به مقصد مورد نظر برسند، بنابراین سرمایه‌گذاری در بخش بسته‌بندی می‌تواند سهم بازار را افزایش دهد [میرنظامی ضیابری، ۱۳۸۵].
- بهبود حمل و نقل، انبارداری و عرضه محصول
- بازاریابی: ظاهر یک محصول در فروش آن بسیار تأثیرگذار است. یک بسته‌بندی خلاقانه می‌تواند فروش محصول در یک محیط رقابتی را بالا ببرد.
- اطلاع‌رسانی: بسته‌بندی اطلاعاتی مانند ارزش تغذیه‌ای، اجزاء تشکیل‌دهنده، وزن خالص، تاریخ انقضاء و تولید کالا، نام تجاری محصول، و قیمت محصول را به خریدار می‌دهد [ایرانمنش، ۱۳۷۹].

^۱ Shelf life

۱-۲- بسته‌بندی‌های نوین در صنایع غذایی

تمایل در به حداقل رساندن فرآیند فرآورده‌های غذایی، حفظ کیفیت و همچنین ممانعت از شیوع بیماری‌ها و فسادهای ناشی از فرآورده‌های غذایی و الزامات سختگیرانه در ارتباط با سلامت مصرف‌کننده باعث شده که راه‌های جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها و استفاده از مواد ضد میکروبی در بسته‌بندی محصولات غذایی توسعه زیادی پیدا کند. بسته‌بندی‌های نوین شامل دو گروه بسته‌های فعال^۱ و بسته‌های هوشمند^۲ می‌باشند [Suppakul et al, 2003].

۱-۲-۱- بسته‌بندی‌های فعال

بسته‌بندی فعال یکی از روش‌های بسته‌بندی بسیار کارآمد در حفظ کیفیت و ایمنی مواد غذایی است. بسته‌های فعال با طراحی خاص و با استفاده از مواد تشکیل‌دهنده فعال که عمدتاً در مواد بسته و یا فضای آزاد بسته تعبیه می‌شوند، موجب کنترل واکنش‌های نامطلوب در محصول می‌گردد. بسته‌بندی‌های فعال، نقش پویایی در حفظ و نگهداری مواد غذایی ایفا می‌کنند و این اجازه را می‌دهند که بسته‌ها با غذا و محیط در تعامل باشند. بسته‌بندی فعال فرآیندهای مختلفی را که در تعیین عمر مفید غذاهای بسته‌بندی شده نقش دارند مانند: فرآیندهای فیزیولوژیکی^۳ (مانند تنفس میوه‌های تازه و سبزیجات)، شیمیایی (مانند اکسیداسیون لیپیدها)، فیزیکی (مانند کم‌آبی) و همچنین جنبه‌های میکروبیولوژیکی را تنظیم می‌کنند [Vermeiren et al, 1999].

مواد ضد میکروبی فراوانی در بسته‌های مواد غذایی استفاده می‌شوند که هر یک از این مواد، ویژگی‌ها و مکانیسم اثر خاص خود را دارند. این مواد بر حسب عواملی چون نوع ماده غذایی، نوع میکروارگانیسم‌های

¹ Active packaging

² Intelligent packaging

³ Physiological

موجود و سرعت رشد آن‌ها، فعالیت و گستردگی اثر ماده ضد میکروبی، ترکیب شیمیایی ماده ضد میکروبی و عوامل دیگر انتخاب شده و به کار می‌روند. مواد ضد میکروبی مورد استفاده در این بسته‌ها، باید حتی‌الامکان اثر گسترده‌ای روی میکروارگانیسم‌ها داشته باشند و در اندازه و مقدار معینی استفاده شوند که هم بتوانند به عمق ماده غذایی رسیده و اثر کنند و هم اثرات منفی روی مصرف‌کننده نداشته باشند [Kerry et al, 2006].

۱-۲-۲- بسته‌های هوشمند

در این نوع از بسته‌ها نوعی فناوری به کار می‌رود که اطلاعاتی درباره تاریخچه و کیفیت محصول توسط نشانگرهای بسته‌بندی هوشمند که بر روی بسته تعبیه شده است، نمایش داده می‌شود. این نشانگرها شامل نشانگرهای دما-زمان^۱، شاخص مواد فرار و گاز^۲ و شناساگر فرکانس رادیویی^۳ می‌باشند [Yam et al, 2005].

۱-۳-۱- انواع بسته‌بندی‌ها به تفکیک نوع مواد اولیه

اکثر موادی که برای بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند متعلق به یکی از موارد زیر و یا ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری از این مواد هستند.

۱-۳-۱- فلزات

بسته‌بندی‌های فلزی برای محصولات غذایی جهت تحویل ایمن محصول سالم باید یکسری خصوصیات داشته باشند که از آن جمله می‌توان به مقاومت فلز در برابر محیط شیمیایی فرآورده غذایی، مقاومت در

¹ Time-Temperature integrators (TTI)

² Gas and volatile indicators

³ Radio Ferquency indentification (RFID)

برابر شرایط محیط خارجی، شکل‌پذیری ساده، قابلیت بازیافت و غیره اشاره کرد. از مزایای ظروف فلزی تحمل حرارت‌های بالا، تحمل فشار و مقاومت در برابر ضربات مکانیکی است. امکان تغییر شکل قوطی‌ها بر اثر ضربات مکانیکی و خوردگی علل اصلی نگرانی در خصوص استفاده از این مواد در صنعت بسته‌بندی است [Coles et all, 2003].

۱-۳-۲-شیشه

مزایای استفاده از ظروف شیشه‌ای در بسته‌بندی مواد غذایی شامل شفافیت، عدم تأثیر بر مواد غذایی و اثرناپذیری از pH ماده غذایی و سایر ترکیبات موجود در آن، نفوذناپذیری، قابلیت رویت مواد غذایی محتوای آن توسط مصرف‌کننده، شکل‌پذیری و تحمل محدوده خاصی از درجه حرارت است، اما سختی و شکنندگی و وزن بالای شیشه حمل و نقل آن را سخت و مصرف آن در صنعت بسته‌بندی را تا حدودی محدود می‌کند [Mahalik and Nambiar, 2010].

۱-۳-۳-کاغذ

از مزایای استفاده از کاغذ، هزینه پایین، فراوانی و در دسترس بودن، وزن کم، سهولت چاپ و مقاومت مکانیکی مطلوب و عدم آزاد کردن مونومرهای مضر به درون فرآورده غذایی است. از معایب استفاده از کاغذ حساسیت بالای آن به رطوبت، نفوذپذیری بالا به بخار آب و گازها و عطر و طعم فرآورده غذایی، حساسیت نسبت به حلال‌های آلی و مواد شیمیایی و عدم تحمل حرارت‌های بالا است، بنابراین در موارد مصرف خاص، قرار دادن لایه‌ای دیگر از مواد غیرقابل نفوذ بر روی سطح داخلی یا خارجی بسته‌های کاغذی یا مقوایی الزامی است [Valsanen et all, 1991].

۱-۳-۴-بسیارها

با توجه به مصارف چند منظوره و هزینه پایین، بسیارها مهم‌ترین مواد بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی به شمار می‌آیند. بسیارها به دو دسته بسیارهای مصنوعی یا سنتزی^۱ و بسیارهای طبیعی (زیست‌بسیارها)^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند [Coles et al, 2003].

۱-۳-۴-۱-بسیارهای مصنوعی

مزایای استفاده از پلاستیک‌ها (بسیارهای مصنوعی یا سنتزی)، شکل‌پذیری ساده آن‌ها، دارا بودن مقاومت در برابر شکستگی، خنثی بودن از نظر شیمیایی، وزن سبک، هزینه پایین، قابلیت تغییر رنگ و شفافیت است. اما پلاستیک‌ها ممکن است برخی ترکیبات فرآورده‌های غذایی مانند روغن‌ها و چربی‌ها را جذب کنند و مونومرهای آن‌ها به درون ماده غذایی مهاجرت کنند. از طرفی گازها از جمله اکسیژن، دی‌اکسید کربن به همراه بخار آب و حلال‌های آلی از پلاستیک‌ها نفوذ می‌کنند، بنابراین برای موارد خاص در بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند، از طرف دیگر به دلیل عدم تجزیه زیستی آن‌ها و مشکلات زیست‌محیطی که ایجاد می‌کنند بهتر است که مصرف آن‌ها محدودتر شود. پلاستیک‌های مورد استفاده در صنایع غذایی انواع مختلفی دارند از جمله: پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌استر (PET)، پلی‌استایرن (PS)، پلی‌آمید (PA)، پلی‌وینیل کلرید (PVC)، اتیلن وینیل‌الکل (EVOH) [Hager et al, 2015].

¹ Synthetic polymer

² Biopolymer

۱-۳-۴-۲-زیست‌بسپارها

زیست‌بسپارها یا پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر، موادی هستند که حداقل یک مرحله از فرآیند تجزیه آن‌ها به صورت طبیعی توسط موجودات زنده (ارگانیسم‌ها) انجام می‌شود. این مواد تحت شرایط رطوبتی و دمای مناسب و وجود اکسیژن کافی، تجزیه شده و بدون اینکه باقی مانده سمی یا مضر از خود به جا بگذارند، به مونومرهای سازنده خود تبدیل می‌شوند. بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر بر اساس منبعشان به سه دسته تقسیم می‌شوند:

- بسپارهای طبیعی (پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها، لیپیدها)
- بسپارهای تولید شده به روش شیمیایی با به کارگیری مونومرهای قابل تجدید
- بسپارهای تولید شده توسط میکروارگانیسم‌ها یا باکتری‌های تغییر یافته ژنتیکی (پلی‌هیدروکسی بوتیرات، سلولزهای باکتریایی، زانتان) [Petersen et al, 1999].

۱-۴-بسته‌های زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی

بیش از دو دهه است که توجه صاحبان صنایع به مواد قابل بازیافت، زیست‌تخریب‌پذیر و خوراکی به دست آمده از ضایعات کشاورزی معطوف شده است. این مواد خام تجدیدپذیر بوده و پس از مصرف قابل بازیافت می‌باشند. سازمان بین‌المللی استاندارد^۱، پلاستیک‌های زیست‌تخریب‌پذیر را موادی معرفی می‌کند که "تحت شرایط خاص محیطی، ساختار شیمیایی آن‌ها دستخوش تغییرات اساسی می‌شوند و در نتیجه این تغییرات خصوصیات فیزیکی و مکانیکی آن ماده از دست می‌رود" [Dash et al, 2011].

^۱ International Standards Organization (IOS)

طراحی این بسته‌ها اغلب به صورت کامپوزیتی از مواد بسپاری به عنوان ماتریس اصلی و به صورت فاز غالب اطراف یک پرکننده را احاطه کرده، می‌باشد. ماده پرکننده در مقیاس کمتر و به‌منظور بهبود خصوصیات مکانیکی و کاهش هزینه‌های تولید افزوده می‌شود. پلاستیک‌های متداول در مقابل تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و میکروارگانیزم‌های موجود در خاک نمی‌توانند آن‌ها را تجزیه و مصرف کنند. اما این ترکیبات زیست‌تخریب‌پذیر توسط موجودات زنده مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها تجزیه می‌شوند و یا ممکن است نور، اکسیداسیون و یا رطوبت عامل تجزیه آن‌ها باشد. بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر را می‌توان به دو دسته فیلم‌های خوراکی^۱ و پوشش‌های خوراکی^۲ تقسیم‌بندی کرد [Middleton and Tipton, 2000].

۱-۴-۱- پوشش‌های خوراکی

برای این منظور محلول‌های تهیه شده مستقیماً بر روی مواد غذایی قرا می‌گیرند که در این صورت پوشش غذایی نامیده می‌شوند. از روش‌هایی که با استفاده از آن می‌توان یک پوشش غذایی را بر سطح یک ماده غذایی قرار داد، استفاده از قلم‌مو، اسپری کردن، پوشش‌دهی توسط یک سیستم ریزش محلول و غوطه‌ورسازی را می‌توان نام برد [Ribeiro et al, 2007].

۱-۴-۲- فیلم‌های خوراکی

این پوشش‌ها با استفاده از یک محلولی که از پیش تهیه شده، ساخته می‌شوند و پس از شکل‌گیری و خشک شدن کامل بر سطح ماده غذایی قرار می‌گیرند که در این صورت پوشش، فیلم نامیده می‌شود. فیلم خوراکی به لایه نازکی از مواد خوراکی گفته می‌شود که به عنوان یک لایه محافظ پیرامون مواد غذایی استفاده می‌شود. برخی از خصوصیات عملکردی آن‌ها شامل محافظت از محصول در برابر صدمات مکانیکی، فیزیکی،

^۱ Edible films

^۲ Coating

شیمیایی و فعالیت‌های میکروبی می‌باشد. استفاده از آن‌ها برای نگهداری مواد غذایی، به ویژه محصولات که سریع فاسد می‌شوند، بر اساس برخی خواص ویژه از جمله قیمت، در دسترس بودن، خصوصیات عملکردی، خصوصیات مکانیکی (انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر کشش)، خصوصیات نوری (شفافیت و براقیت)، اثرات محافظتی در برابر گازها، مقاومت ساختاری در برابر آب و میکروارگانیسم‌ها و قابلیت پذیرش از نظر خصوصیات حسی صورت می‌گیرد [Gontadr et all, 1992].

۱-۲-۴-۱- فیلم‌های خوراکی و نقش آن‌ها به عنوان بسته‌های فعال

فیلم‌های خوراکی با خصوصیت ضد میکروبی یک ایده نوین در زمینه بسته‌بندی‌های فعال هستند که به منظور کاهش رشد یا جلوگیری و متوقف ساختن رشد میکروارگانیسم‌ها در سطح غذا، توسعه یافته‌اند. در بیشتر محصولات تازه یا فرآیند شده آلودگی میکروبی بیشتر در سطح محصول یافت می‌شود، بنابراین یک سیستم مؤثر جهت کنترل رشد این جانوران ضروری است. برای این منظور، عوامل ضد میکروبی را می‌توان به طور مستقیم به غذا افزود، اما ممانعت از فعالیت این مواد توسط ترکیبات مختلف محصول اجتناب‌ناپذیر است که می‌تواند منجر به کاهش عملکرد آن‌ها شود. در این موارد به کار بردن فیلم‌های حاوی افزودنی‌های ضد میکروبی برای بسته‌بندی محصولات غذایی مؤثرتر خواهد بود [Campos et all, 2011].

عوامل فساد و بیماری‌زا را می‌توان با استفاده از افزودن عوامل ضد میکروبی به داخل فیلم‌های خوراکی کاهش داد. برخی از این ترکیبات افزوده شده به داخل فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر خوراکی شامل: اسید سوربیک، اسید بنزوئیک، سدیم بنزوات، اسید سیتریک، پتاسیم سوربات و باکتریوسین‌هایی مانند نایسین یا پدیوسین و نانوذراتی مانند نقره، اکسید روی و... هستند، که توانایی اثرگذاری مضاعف بر جلوگیری از رشد کپک‌ها و مخمرها را دارند [Falguera et all, 2011].

۱-۴-۲-۲- مکانیسم عمل فیلم‌های خوراکی به عنوان بسته‌بندی فعال

فیلم‌های خوراکی می‌توانند سرعت انتشار مواد ضد میکروبی در سطح فرآورده غذایی را طی زمان کنترل کنند. در فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی حاوی عوامل ضد میکروبی، این مواد با غلظت کنترل شده‌ای در طی زمان انتشار یافته و در طی مدت ماندگاری از رشد میکروارگانیسم‌های مورد نظر جلوگیری می‌کند. این امر با انتخاب مواد بسته‌بندی و ضد میکروبی مناسب و سازگار با مواد بسته‌بندی امکان‌پذیر می‌باشد [Aldana et al, 2015].

آب یکی از ترکیبات مهم مواد غذایی است. همچنین یک ماده غذایی، حاوی کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، چربی‌ها و نمک‌های معدنی می‌باشد. به این ترتیب یک ماده غذایی محیطی بسیار مناسب جهت رشد باکتری‌ها می‌باشد. پوشش‌های ضد میکروب مورد استفاده برای بسته‌بندی، پتانسیل بالایی جهت کنترل رشد بیماری‌زایی که در غذا رشد می‌کنند، مانند کمپیلوباکتر^۱، لیستریا مونوسی‌توزنز^۲، اشریشیا کلی^۳ و سالمونلا تیفی‌موریوم^۴ از خود نشان داده‌اند [Appendini and Hotchkiss, 2002].

این عوامل ضد میکروبی به طیف وسیعی از ترکیبات آلی-معدنی، اسانس‌های روغنی، ترکیبات پروتئینی ساخته شده توسط باکتری‌ها با خاصیت ضد میکروبی (باکتریوسین‌ها)، آنزیم‌ها و عصاره میوه‌ها تعلق دارند و در جلوگیری از رشد میکروب‌ها در محصولات غذایی بسیار کارآمد هستند. با این حال افزایش مقاومت باکتری‌ها نسبت به آنتی‌بیوتیک‌های رایج سبب شده که تحقیقات در خصوص یافتن ترکیبات جدید از بین برنده باکتری‌ها که به شکل مؤثری اثرات مضر میکروارگانیسم‌ها را کاهش می‌دهند، انجام شود. با ظهور

¹ Campylobacter

² Listeria monocytogenes

³ Esherichia coli

⁴ Salmonella typhimuyium

نانوتکنولوژی، تحقیقات در جهت یافتن عوامل باکتری کش مؤثر، بر توسعه نانو ساختارهای فلزی مانند نقره، تیتانیوم، مس، روی و طلا تمرکز کرده است (طلا و به مقدار کمتری نقره، به علت قیمت بالایی که دارند، در مقیاس صنعتی نمی‌توانند مورد استفاده قرار گیرند) [Espitia et all, 2014].

۱-۴-۲-۳- روش‌های ساخت فیلم

معمولاً برای ساخت فیلم از دو روش اکستروژن^۱ و روش حلال استفاده می‌شود.

- اکستروژن: این روش شامل دو روش اکستروژن بادی و اکستروژن با قالب شکافی است. در روش اکستروژن بادی، فیلم به صورت یک تیوپ خالی از اکستروژر خارج و با کمک فشار هوا به درون آن تزریق می‌گردد و به صورت لوله بزرگی در می‌آید. روش اکستروژن با قالب شکافی به دو صورت اکستروژن با استفاده از حمام آب و اکستروژن با استفاده از غلطک‌های فلزی سرد انجام می‌شود. در هر دو روش فیلم پس از سرد شدن به صورت ورق جمع‌آوری می‌شود [Vibroben et all, 2000].

- روش حلالی: در این روش ابتدا محلولی شفاف و یکنواخت با فرمولاسیون مشخص تهیه شده سپس این محلول به صورت لایه‌ای نازک بر روی سطحی پخش شده تا خشک شود. در تهیه محلول مورد نظر یکسری نکات با توجه به اجزای مورد استفاده باید رعایت شود، مانند: جنس و غلظت بسپار فیلم‌ساز، pH محلول، دما، زمان، قدرت یونی محلول فیلم‌ساز، نوع و مقدار افزودنی‌های مورد استفاده، نوع فیلم (ساده، ترکیبی یا چند لایه)، حضور الکترولیت‌ها و جزئیات مربوط به خواص شیمیایی هر یک از اجزای فیلم‌ساز [Gontadr et all, 1992].

^۱ Extrusion

اجزای این محلول عبارتند از:

۱- حلال مناسب

۲- بسپارهایی با وزن مولکولی بالا: این بسپارها باید قادر به ایجاد ساختار شبکه‌ای با استحکام بالا و پیوستگی کافی باشند. بعضی از مواد پرکاربرد مورد استفاده در تهیه فیلم‌های خوراکی عبارتند از:

پروتئین‌ها: کلاژن، کازئین، پروتئین آب پنیر، زئین ذرت، گلوتن گندم، پروتئین سویا، پروتئین سفیده تخم مرغ، پروتئین سورگم، کراتین

پلی‌ساکاریدها: نشاسته، آلژینات، کاراگینان، پکتین، پلوان، کیتوزان، صمغ ژلان و زانتان

لیپیدها: موم‌ها مانند موم زنبور عسل، پارافین، کارنوبا، کندلیلا^۱، اسیدهای چرب، روغن‌های مختلف مانند روغن زیتون، آفتاب‌گردان [Petersen et al, 1999]

۳- نرم‌کننده‌ها^۲ (شکل‌پذیرکننده‌ها): اکثر فیلم‌های خوراکی به دلیل وجود نیروهای بین مولکولی شدید مثل پیوندهای هیدروژنی، نیروهای الکترواستاتیک، پیوندهای هیدروفوبیک و پیوندهای دی‌سولفیدی کاملاً شکننده هستند. برای غلبه بر این مشکل، در تولید اکثر فیلم‌های خوراکی از مواد نرم‌کننده (شکل‌پذیرکننده) استفاده می‌شود. نرم‌کننده‌ها با کاهش نیروهای بین مولکولی و افزایش تحرک زنجیره‌های بسپار، انعطاف‌پذیری و خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها را بهبود می‌بخشند. اکثر مواد نرم‌کننده (پلی‌ال‌هایی مانند گلیسرول و سوربیتول) ماهیت آبدوستی بالایی دارند و باعث افزایش نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های خوراکی می‌شوند. از طرفی نرم‌کننده‌ها با افزایش تحرک زنجیره‌ها و افزایش فضای خالی، نفوذپذیری فیلم‌ها را در برابر رطوبت، اکسیژن و آروما افزایش می‌دهند [Dich et al, 2015].

¹ Candelilla wax

² Plasticizers

۱-۴-۲-۴-استفاده از پکتین در تولید فیلم‌های خوراکی

پکتین نوعی هتروپلی‌ساکارید و یکی از بسپارهای طبیعی و غیرنشاسته‌ای محلول است. این ترکیبات در لایه وسطی دیواره سلولی گیاهان وجود دارند و حدود یک سوم ماده خشک دیواره سلولی گیاهان پیشرفته را تشکیل می‌دهند و باعث ایجاد استحکام و چسبندگی در بافت‌های گیاهی می‌شوند [Espitia et al, 2014]. در محصولات نارس، پکتین به سلولز متصل است که در این صورت به آن پروتوپکتین^۱ گفته می‌شود و به صورت نامحلول می‌باشد، در واقع پکتین از تجزیه پروتوپکتین به دست می‌آید. اگر پروتوپکتین را در شرایط اسیدی حرارت دهیم در این صورت سلولز از ساختار آن جدا شده و پکتین به صورت محلول درمی‌آید. این عمل در هنگام رسیدن میوه‌ها توسط آنزیمی به نام پروتوپکتیناز^۲ صورت می‌گیرد و در نتیجه میوه از حالت سفتی خارج می‌شود [Espitia et al, 2014].

پکتین یک ترکیب هیدروفیل است که از واحدهای اسید گالاکتورونیک^۳ با اتصالات آلفا ۱ به ۴ ساخته شده است. همچنین پلی‌ساکاریدهایی مانند آرابان^۴، گزیلان^۵، گالاکتان^۶ و مونوساکاریدی مانند رامنوز^۷ در ساختار پکتین شرکت دارند و به موقعیت‌های ۲ و ۳ اسید گالاکتورونیک متصل‌اند [فاطمی، ۱۳۸۷]. در شکل‌های (۱-۱) و (۲-۱) ساختار اسید پلی‌گالاکتورونیک و پکتین نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱-۳)، رامنوز سبب می‌شود زنجیره حالتی مارپیچ به خود بگیرد.

¹ Protopectin

² Protopectinase

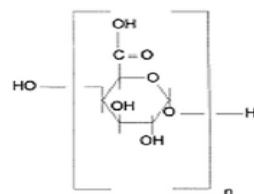
³ D-Galacturonic acid

⁴ Arabin

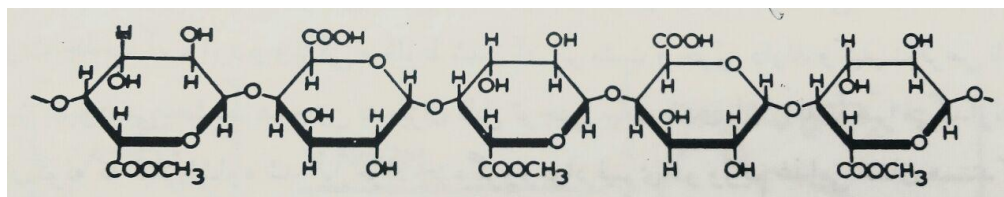
⁵ Xylan

⁶ Galactan

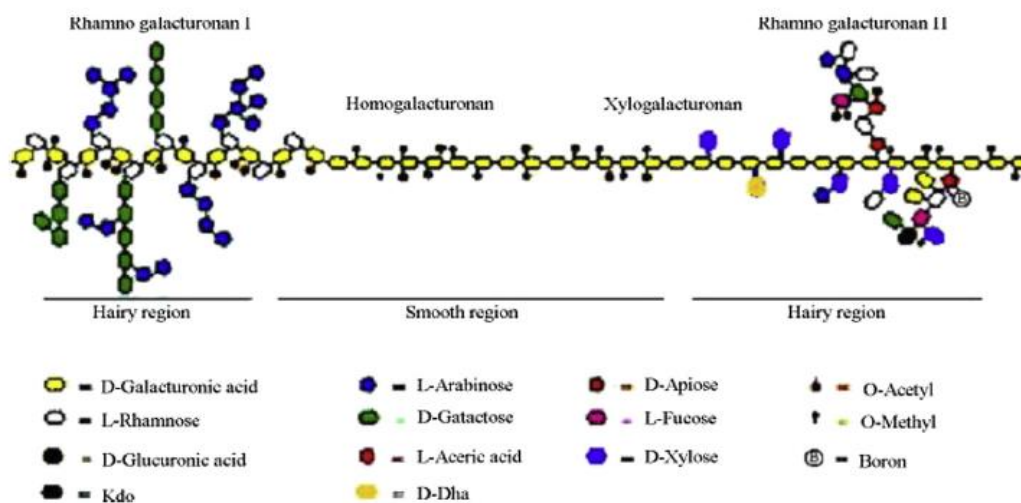
⁷ Raminose



شکل (۱-۱): ساختار شیمیایی اسید پلی گالاکتورونیک [Espitia et al, 2014]



شکل (۲-۱): قسمتی از ساختمان پکتین [فاطمی، ۱۳۸۷]



شکل (۳-۱): نواحی خطی و مارپیچ در ساختار پکتین [Espitia et al, 2014]

در ساختار پکتین تعدادی از عوامل کربوکسیل زنجیره اسید پلی گالاکتورونیک با متانول استری شده و متوکسیل تشکیل می دهند. اگر از زنجیره پکتینی توسط عمل آنزیم پکتین متیل استراز (پکتاز)^۱ و یا اثر

^۱ Pectin methylesterase

قلیا، تمام گروه‌های متوکسیل جدا شوند در این صورت ترکیبی نامحلول تحت عنوان اسید پکتیک^۱ به وجود می‌آید. اگر فقط برخی از گروه‌های متوکسیل از زنجیره جدا شوند، اسید پکتینیک^۲ حاصل می‌شود. به این ترتیب می‌توان گفت که پکتین یک نام عمومی برای پوشش دادن دسته‌ای وسیع از اسیدهای پکتینیک است که اختلافشان با هم در درجه استری شدن آن‌ها است [فاطمی، ۱۳۸۷].

میزان پکتین در ترکیبات گیاهی مختلف متفاوت می‌باشد، مثلاً در پالپ چغندر قند به میزان ۱ تا ۲۰٪ و در پوست مرکبات به میزان ۳ تا ۳۵٪ پکتین وجود دارد. در واقع میوه‌هایی مانند سیب و پرتقال دارای مقادیر بیشتر و میوه‌های نرم از جمله گیلان و توت‌فرنگی مقدار کمتری پکتین دارند. اما مهم‌ترین منبع تجاری استحصال پکتین، تفاله و پوست مرکبات و تفاله سیب می‌باشند [Penhasi and Meidan, 2014]. در صنایع غذایی از پکتین به عنوان پایدارکننده و تشکیل‌دهنده ژل در محصولاتمانند مربا استفاده می‌شود، در تهیه آب‌میوه‌ها و نوشیدنی‌های اسیدی، محصولات کم‌کالری و بستنی و خیلی زمینه‌های دیگر نیز کاربرد دارد. همچنین از پکتین به عنوان یک ترکیب زیست‌بسپاری مناسب در ساخت فیلم‌های خوراکی می‌توان استفاده کرد [Cabello et al, 2015].

۱-۴-۲-۵- موم کارنوبا و کاربرد آن در فیلم‌های زیست‌تخریب پذیر^۳

از نظر شیمیایی موم‌ها از استری شدن اسیدهای چرب طویل زنجیر با الکل‌های چرب مونوهیدریک (R-OH) با وزن مولکولی بالا تشکیل شده‌اند. این الکل‌ها دارای ساختار خطی و طویل زنجیر هستند و تعداد اتم‌های کربن آن‌ها معمولاً بیشتر از ۱۰ است مانند: ستیل الکل (C₁₆H₃₃OH)، استئاریل الکل (C₁₈H₃₇OH). اسیدهای چرب شرکت‌کننده در ساختار موم‌ها عمدتاً اشباع بوده در نتیجه این ترکیبات در برابر اتواکسیداسیون مقاوم هستند. موم‌ها در برار فشارهای مکانیکی و حرارت معمولاً پایداری ندارند ولی در برابر

¹ Pectic acid

² Pectinic acid

³ Carnauba wax

رطوبت مقاوم هستند [فاطمی، ۱۳۸۷]. از زمان‌های قدیم تا به الان از موم استفاده‌های زیادی به عنوان

چسب، مات‌کننده، لایه محافظ، مقاوم‌سازی، قالب‌گیری و مدل‌سازی شده است [Melo et al, 2012].

موم‌ها را می‌توان به چهار دسته طبقه‌بندی کرد:

موم‌های گیاهی: کارنوبا، کندلیلا، موم آفتاب‌گردان، جوجوبا

موم‌های حیوانی: موم زنبور عسل، لانولین، اسپرماستی^۱

موم‌های معدنی: پارافین، وازلین، آزوکریت

موم‌های سنتزی: آکراواکس، کاربوواکس [Milanovic et al, 2000]

موم کارنوبا از دسته موم‌های گیاهی است که موم برزیلی^۲ یا موم نخل^۳ نیز نامیده می‌شود. این موم از

برگ‌های نخلی به نام کوپرنیکیا سریفرا^۴ به دست می‌آید که به آن ملکه موم‌ها^۵ گفته می‌شود، این نخل یک

گیاه بومی است که فقط در مناطق شمال شرقی برزیل رشد می‌کند. همان‌طور که در شکل (۱-۴) مشخص

است، کارنوبا به صورت فلس‌های زرد و قهوه‌ای رنگ می‌باشد. این فلس‌ها پس از جمع‌آوری برگ‌های نخل

کارنوبا، شکستن و خرد کردن آن‌ها، پالایش و رنگ‌بری، به دست می‌آیند [Chiumarelli and Hubinger,

2012].

¹ Spermacti

² Brazil wax

³ Palm wax

⁴ Copernicia cerifera

⁵ Queen of waxes



شکل (۱-۴): موم کارنوبا

ساختار کارنوبا تشکیل شده از: استرهای آلیفاتیک^۱ (۴۰ درصد وزنی)، دی استرهای مانند ۴-اسید هیدروکسی سینامیک^۲ (۲۱ درصد وزنی)، W-اسید هیدروکسی کربوکسیلیک^۳ (۱۳ درصد وزنی) و الکل اسیدهای چرب^۴ (۱۲ درصد وزنی). این موم سخت ترین موم طبیعی شناخته شده است و نقطه ذوب این موم ۸۶-۸۲ °C است در آب و اتیل الکل نامحلول است [Melo et all, 2012]. در جدول (۱-۱) ساختار موم کارنوبا، موم زنبور عسل و اسپرم استی نشان داده شده است

جدول (۱-۱): چند نوع موم و مقایسه محتوای اسیدچرب و الکل هایشان [Talens and Krochta, 2005]

موم	الکل	اسیدچرب
موم کارنوبا	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$
موم زنبور عسل	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
موم اسپرم استی	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

¹ Aliphatic esters

² 4-hydroxycinnamic acids

³ W-hydroxycarboxylic acids

⁴ Fatty acid alcohols

موم کارنوبا را می‌توان برای براق کردن و برق انداختن به عنوان مثال در واکس خودرو و واکس کفش استفاده کرد. در محصولات غذایی در تهیه بعضی شیرینی‌ها و در پولیش دادن میوه‌ها استفاده می‌شود. همچنین برای پولیش دادن مبلمان، اسباب و وسایل و کف به ویژه هنگامی که موم با تربانتین مخلوط می‌شود کاربرد دارد. واکس کارنوبا به دلیل خواص ضد حساسیتی و نرم‌کنندگی و همچنین درخشندگی به عنوان یک عنصر اصلی در بسیاری از لوازم آرایشی و بهداشتی از آن استفاده می‌شود. موم کارنوبا بسیار شکننده است به همین دلیل اغلب در ترکیب با موم‌های دیگر (معمولاً موم زنبور عسل) استفاده می‌شود. در بسیاری از محصولات چرم به عنوان یک ضد آب استفاده و دوام و سختی این محصولات را افزایش می‌دهد. همچنین در صنعت داروسازی به عنوان یک پوشش بر روی قرص‌ها استفاده می‌شود، اضافه کردن کارنوبا باعث می‌شود عملیات بلع قرص‌ها توسط بیماران راحت‌تر انجام شود [Milanovic et al, 2000].

یکی از موارد کاربرد موم‌ها از جمله موم کارنوبا به عنوان یک ترکیب لیپیدی در ساخت فیلم‌های زیست-تخریب‌پذیر خوراکی است. در ساختار فیلم‌های دولایه، لایه لیپیدی به عنوان یک لایه فرعی روی لایه پروتئینی یا پلی‌ساکاریدی قرار می‌گیرند و یا مواد لیپیدی در ماتریکس پروتئینی و یا پلی‌ساکاریدی پخش می‌شوند و به صورت فیلم امولسیون در می‌آید [Talens and Krochta, 2005].

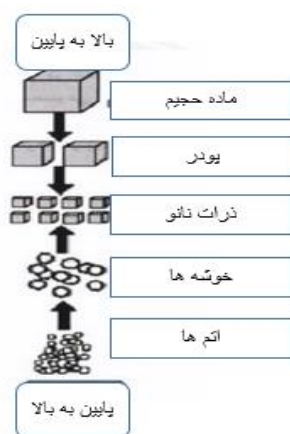
۱-۵- فناوری نانو^۱

۱-۵-۱- تعریف فناوری نانو

اصطلاح "نانو" یک واژه یونانی و به معنی "کوئوله" است. نانوفناوری هنر دستکاری مواد در مقیاس اتمی یا مولکولی (بیانگر ذراتی با ابعاد نانومتری (10^{-9}) است. در ساده‌ترین حالت دانش نانو، مطالعه اصول بنیادین مولکول‌ها و ساختارها با حداقل ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است [Bouwmeester et al, 2009]. در این مقیاس

^۱ Nanotechnology

شناسایی و درک خواص عملکردی مواد افزایش می‌یابد و به دلیل کاهش اندازه، نسبت سطح مؤثر به سطح کل ذرات افزایش یافته و اثرات سطحی قوی‌تر شده و خواص جدیدی در مواد ایجاد می‌شود [Kang, 2010]. همان‌طور که در شکل (۱-۵) مشخص است، در فناوری نانو از دو روش جهت رسیدن به موادی با ابعاد نانومتری استفاده می‌شود. روش بالا به پایین^۱ و روش پایین به بالا^۲. برای تولید نانومواد در مقیاس تجاری، معمولاً از روش پایه‌ای بالا به پایین استفاده می‌شود.



شکل (۱-۵): مقایسه روش بالا به پایین و روش پایین به بالا [Augustin and Sunguansri, 2009]

۱-۵-۲- خصوصیات نانوذرات

یک نانوذره یک ذره بسیار ریز و دارای اندازه‌ای در مقیاس نانومتر است. نانوذرات از ده‌ها یا صدها اتم یا مولکول و با اندازه و مورفولوژی مختلف (آمورف، کریستالی، کروی، سوزنی، قلبی، ورقه‌ای، شاخه‌ای، لوله‌ای و میله‌ای) ساخته شده‌اند. اغلب نانوذرات که به طور تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند، به شکل پودر

^۱ Top-down

^۲ Bottom-up

خشک و یا به صورت مایع می‌باشند. البته نانوذرات ترکیب شده (آمیخته شده) در یک محلول آلی یا آبی که به شکل سوسپانسیون یا خمیری شکل است نیز مورد توجه می‌باشند [De Azeredo, 2009].

افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد [Bocconi et al, 2008].

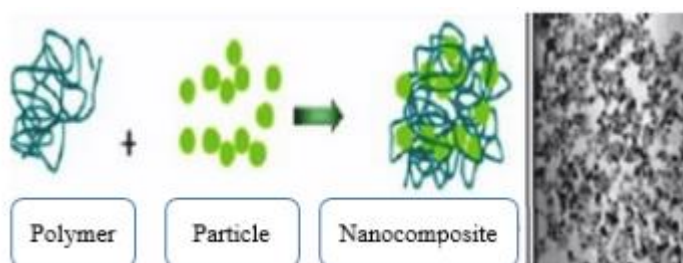
این ذرات به دلیل داشتن سطح بزرگ‌تر نسبت به حجمشان، اتم‌های سطحی بیشتری در مقایسه با میکروساختارهای مشابه دارند و در نتیجه واکنش‌پذیری آن‌ها به شدت افزایش می‌یابد. علاوه بر این افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد و این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیرگذار است. [De Azeredo, 2009].

۱-۵-۳- نانوکامپوزیت‌ها و بیونانوکامپوزیت‌ها^۱

استفاده از بسپارهای زیستی به علت خواص مکانیکی و عملکردی ضعیف آن‌ها (مانند شکنندگی، خواص ممانعتی ضعیف در برابر عبور گازها و رطوبت) و قیمت نسبتاً بالایی که دارند، محدود است. این مشکل را می‌توان با استفاده از افزودن ترکیبات تقویت‌کننده (پرکننده) به کامپوزیت‌ها بهبود بخشید. بیشتر مواد تقویت‌کننده‌ای که مورد استفاده قرار می‌گیرند، برهم‌کنش ضعیفی با مواد زمینه‌ای (ماتریس اصلی) دارند که برای بهبود آن ابعاد پرکننده را کاهش می‌دهند [Falguera et al, 2011].

^۱ Bionanocomposites

با توجه به شکل (۱-۶)، نانوکامپوزیت ترکیبی از مواد مختلف است که این مواد می‌توانند یا بسپارهای سنتزی و جامدات غیر آلی بوده و یا از بسپارهای طبیعی در ترکیب با جامدات آلی با ابعاد نانو تهیه شده باشند که به آن‌ها بیونانوکامپوزیت گفته می‌شود. به عبارتی دیگر استفاده از پرکننده‌هایی که ابعادی در مقیاس نانو (نانوذرات) دارند، تولید نانوکامپوزیت می‌کند. [Asgustin and Sanguansri, 2009].



شکل (۱-۶): نانوکامپوزیت‌های زمینه بسپاری حاوی نانوذرات [Serrano et al, 2009]

نانوذرات به تناسب سطح بزرگ‌تری که در مقایسه با ذرات مشابه در مقیاس میکرومتری دارند، برهم‌کنش مناسبی بین مواد زمینه‌ای و پرکننده ایجاد کرده و کارایی مواد حاصله را افزایش می‌دهند. از طرف دیگر نانو تقویت‌کننده‌هایی که به صورت نانوذرات در تولید کامپوزیت‌ها به بسپار افزوده می‌شوند، می‌توانند عملکردهای دیگری از جمله فعالیت ضد میکروبی، جلوگیری از عمل آنزیم‌ها و حسگر زیستی را ایجاد کنند. پراکندگی منظم نانوذرات پرکننده درون فضای خالی ماتریس مواد زمینه‌ای، تحرک مولکولی و در نتیجه خواص حرارتی و مکانیکی مواد را تغییر می‌دهد. پرکننده‌هایی که نسبت بالاتری از ذرات کوچک‌تر را نسبت به ذرات درشت‌تر دارند، به علت سطح مخصوص زیادی که ایجاد می‌کنند اثرات تقویتی بهتری را فراهم خواهند کرد [De Azeredo, 2009].

۱-۵-۴- کاربردهای فناوری نانو در بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی

به طور کلی از مزایای استفاده از نانوذرات در بسته‌بندی‌های مواد غذایی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

نانوپرکننده‌ها: پرکننده‌های معدنی مانند نانوذرات رس، سیلیکا، تالک و... را می‌توان به مقدار ۵۰-۱۰۰٪ وزنی/وزنی به منظور کاهش قیمت و یا در برخی موارد جهت بهبود عملکرد فیلم، به مواد سازنده فیلم اضافه کرد. افزودن نانوذرات رس در سطح وسیعی باعث بهبود خصوصیات مکانیکی و فیزیکی فیلم در مقایسه با فیلم‌های تهیه شده از بسپارهای خالص یا کامپوزیت‌های معمولی می‌شود [Falguera et al, 2011].

بسته‌های فعال و مولد عطر و طعم: انتقال و آزاد شدن ترکیبات فعال مختلف (آنتی‌اکسیدان‌ها، طعم‌دهنده‌ها، ترکیبات ضد قهوه‌ای شدن و ترکیبات ضد میکروب، ویتامین‌ها و آنزیم‌ها) یکی از مهم‌ترین جنبه‌های آتی مصرف فیلم‌های خوراکی است [فروغی و همکاران، ۱۳۹۰]. این ترکیبات می‌توانند به صورت نانو وارد ساختار بسته شده و یا درون بسته جاسازی شوند. نانوذرات فلزی به منظور بهبود خصوصیات مکانیکی و ممانعتی به داخل بسپارهای در تماس با مواد غذایی وارد می‌شوند [Falguera et al, 2011].

افزایش مدت زمان ماندگاری محصولات مستعد فساد: یکی از مهم‌ترین مصارف فیلم‌های خوراکی حاوی نانومواد تمرکز بر افزایش مدت زمان ماندگاری محصولات مختلف است. از خصوصیات مرتبط، در بسته‌های فعال مواد غذایی، مانند قابلیت اکسیداسیون اتیلن یا تمیز کردن اکسیژن^۱ می‌تواند جهت طولانی کردن مدت زمان ماندگاری فرآورده‌های غذایی مورد استفاده قرار گیرد و این خصوصیات با بهره‌گیری از فناوری نانو محقق شده است.

جوانب اقتصادی استفاده از فناوری نانو در بسته بندی: استفاده تجاری از فیلم‌های خوراکی به علت مشکلات وابسته به خصوصیات مکانیکی و ممانعتی ضعیفشان در مقایسه با بسپارهای سنتزی محدود است.

^۱ Oxygen scavenger

نانوکامپوزیت‌های مختلفی با استفاده از افزودن ترکیبات تقویت‌کننده (نانوپرکننده‌ها-نانوفیلرها) به بسپارهای زیستی تهیه شده‌اند که سبب بهبود خصوصیات فیلم و بالا بردن بازده و کاهش قیمت تمام شده محصول می‌شوند [فروغی و همکاران، ۱۳۹۰].

۱-۴-۵-۱- استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم^۱ در بسته‌بندی مواد غذایی

دی‌اکسید تیتانیوم یا به عبارتی دیگر تیتانیا یکی از اکسیدهای فلزی که امروزه در زندگی روزمره کاربرد فراوانی دارد. در جدول (۲-۱) برخی از خصوصیات این ماده آمده است.

جدول (۲-۱): برخی از خصوصیات دی‌اکسید تیتانیوم [Chen and Mao, 2007]

۷۹/۸۶۶ g/mol	جرم مولی
۱۸۵۴ °C	نقطه ذوب
۲۹۷۲ °C	نقطه جوش
۴/۲۳ g/cm ³	چگالی
جامد و سفید رنگ	شکل ظاهری
TiO ₂	فرمول شیمیایی
دارای فازهای کریستالی آناتاز، روتایل و بروکیت	ساختار فضایی
در آب و اسیدهای آلی و محلول‌های رقیق قلیایی حل نمی‌گردد، اما در اسید سولفوریک گرم و HF حل می‌شود.	قابلیت انحلال

دی‌اکسید تیتانیوم در سه شکل ساختمانی آناتاز^۲، روتایل^۳ و بروکیت^۴ وجود دارد، در واقع این ماده با این سه فاز اصلی (فاز کریستالی) در طبیعت یافت می‌شود. از نظر فضایی فازهای روتایل و آناتاز، تتراگونال^۵

¹ Titanium Dioxide

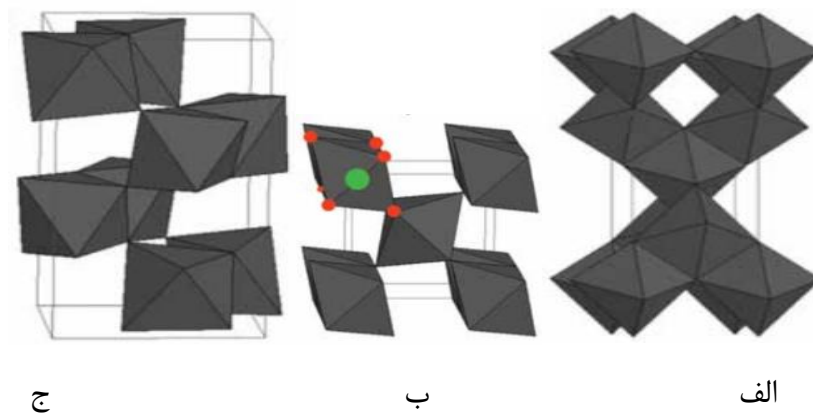
² Anatase

³ Rutile

⁴ Brookite

⁵ Trtragonal

هستند و بروکیت، اورتورومبیک^۱ است. در شکل (۷-۱)، سه شکل ساختمانی آناتاز، روتایل و بروکیت نشان داده شده است. در بین این سه فاز، فاز روتایل پایدارتر است و دو فاز آناتاز و بروکیت در اثر حرارت به فاز روتایل تبدیل می‌شوند. تحقیقات نشان داده است که فاز کریستالی آناتاز به علت دارا بودن انرژی باند شکاف^۲ بیشتر (حدود ۳/۲ الکترون ولت) و انرژی فتوکاتالیستی بالاتر می‌تواند امواج فرابنفش را جذب کند و نسبت به فازهای دیگر بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال فاز آناتاز بیشتر به عنوان جاذب نور فرابنفش در کرم‌های ضد آفتاب در رنگ‌های حساس نوری و کاتالیزور نوری و فاز روتایل بیشتر در دی-الکترونیک‌ها و حسگرهای اکسیژن با دمای بالا استفاده می‌شوند [Xiao et al, 2009].



شکل (۷-۱): ساختارهای بلوری آناتاز (الف)، روتایل (ب) و بروکیت (ج) [Watson et al, 2004]

این ماده دارای دو خاصیت بسیار مهم و شاخص است که آن را بسیار مفید و پرکاربرد ساخته و باعث شده که امروزه از این ماده استفاده‌های زیادی شود. این دو خاصیت عبارتند از:

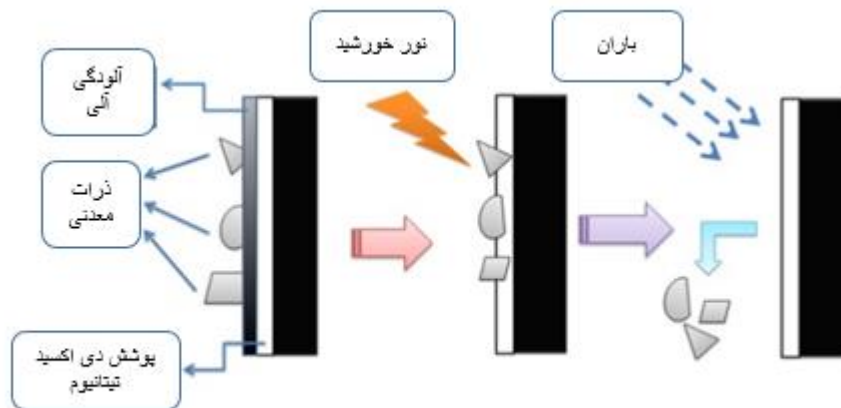
^۱ Orthorhombic

^۲ Band Gap

خاصیت فتوکاتالیستی^۱: این کلمه از دو بخش "فتو" و "کاتالیست" تشکیل شده. فتو به معنای نوردهی و کاتالیست (کاتالیزور)، ماده‌ای است که اگر به مخلوط شیمیایی افزوده شود، سرعت واکنش شیمیایی را تا لحظه رسیدن به حالت تعادل افزایش می‌دهد. معمولاً کاتالیزورها را می‌توان بدون آنکه دچار تغییرات شیمیایی شده باشند در پایان واکنش به دست آورد (ممکن است که از نظر فیزیکی تغییر کرده باشند). فتوکاتالیست‌ها به کاتالیزورهایی گفته می‌شود که در حضور نور فعال می‌شوند. فتوکاتالیست‌ها معمولاً اکسیدهای جامد نیمه رسانا هستند که با جذب فتون‌ها یک جفت الکترون-حفره در آن‌ها ایجاد می‌شود، این الکترون-حفره می‌توانند با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش دهند. پس در این حالت در اثر برخورد این مواد با مواد آلوده‌کننده در آب، هوا و خاک که معمولاً مولکول‌های آلی کربنی هستند، آن‌ها را تجزیه کرده و به مواد غیر آلی مثل CO₂، آب و آمیون‌هایی که بی‌ضرر هستند تبدیل کنند. [Simonsen et al, 2008]. در شکل (۸-۱) این کاربرد نشان داده شده است.

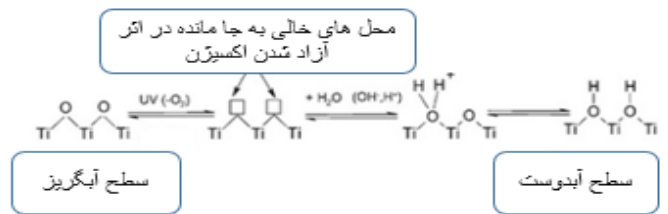
به علت ویژگی‌های جالب فتوکاتالیستی که کریستال‌های دی‌اکسید تیتانیوم از خود نشان داده‌اند، امروزه استفاده تجاری از این ماده به عنوان یک فتوکاتالیست در زمینه‌هایی چون تصفیه آب، تصفیه فاضلاب‌های کشاورزی و خاک‌های آلوده، حذف آلودگی‌های صنایع پتروشیمی و پساب‌های صنعتی، پاکسازی هوا و استرلیزه کردن یا ضد عفونی کردن در دنیا فراگیر شده است. همان‌طور که قبلاً گفته شد اگر لایه‌ای نازک از این مواد بر روی سطوح قرار گیرد، این مواد در تماس با نور ماوراءبنفش فعال شده و مواد آلی را تجزیه می‌کند. علاوه بر این این مواد در معرض نور ماوراءبنفش می‌توانند باکتری‌ها و ویروس‌ها را از بین ببرند [Chen and Mao, 2007].

¹ Photocatalyst



شکل (۸-۱): استفاده از خصلت خود تمیزشوندگی کاتالیزور نوری برای تمیز کردن نمای خارجی ساختمانها [Mori, 2005]

خاصیت فوق آبدوستی: قابلیت خیس شدن یک سطح با زاویه تماس آب و سطح سنجیده می‌شود. هر چه اندازه این زاویه کمتر باشد، چسبندگی آب بر روی سطح بیشتر و به اصطلاح سطح آبدوست‌تر است. با توجه به شکل (۹-۱)، بعد از تابش بر کاتالیزور نوری، زاویه تماس کاتالیزور با آب به تدریج کاهش می‌یابد تا این که سطح خاصیت فوق آبدوستی پیدا می‌کند. در این هنگام حفره‌های ایجاد شده، پیوند تیتانیوم-اکسیژن را سست می‌کنند و اکسیژن آزاد می‌شود. در مجاورت آب، در محل‌های خالی ایجاد شده گروه‌های هیدروکسیل قرار می‌گیرند. افزایش گروه‌های هیدروکسیل باعث جذب هر چه بیشتر مولکول‌های آب و ایجاد پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها می‌شود و در نتیجه آب به آسانی به صورت یکنواخت روی سطح پخش می‌شود. پس همان‌طور که در شکل (۱۰-۱) مشاهده می‌کنید چنین سطحی نمی‌تواند آب را دفع کند و آب روی سطح، قطره تشکیل نمی‌دهد، بلکه به صورت یک لایه یکنواخت آب روی سطح ایجاد می‌شود [Carp et al, 2004]. پس یکی از کاربردهای مهم دی‌اکسید تیتانیوم که مربوط به خاصیت آبدوستی آن می‌شود، خاصیت ضد مه‌گرفتگی است. می‌توان انواع مختلف شیشه، آینه و عینک را با استفاده از این فناوری ضد مه کرد [Carp et al, 2004].



شکل (۹-۱): نحوه ایجاد سطوح فوق آیدوست [Carp et all, 2004]



الف: قبل از تابش نور بر سطح دی اکسید تیتانیوم (ایجاد قطره)



ب: بعد از تابش نور بر سطح دی اکسید تیتانیوم (ایجاد لایه یکنواخت)

شکل (۱۰-۱): خاصیت آیدوستی سطح تیتانیوم دی اکسید و تشکیل لایه یکنواخت آب (عدم تشکیل قطره) [Carp et all, 2004]

پژوهش‌ها نشان داده است که تمام خصوصیات دی اکسید تیتانیوم در نانو اکسید تیتانیوم نیز وجود دارد، با این تفاوت که در نانو اکسید تیتانیوم اندازه ذرات بسیار کوچک است و در نتیجه تأثیرگذاری بیشتری دارند. همانطور که قبلاً گفته شد در حالت نانو اندازه ذرات بسیار کوچک می شود و در این حالت نسبت سطح به حجم افزایش یافته، مساحت سطح مؤثر افزایش می یابد و در نتیجه کارایی ذره بالا می رود. به عنوان مثال در نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خاصیت فتوکاتالیستی بسیار قوی تر است [Sawhney et all, 2008]. همان طور که در شکل (۱۱-۱) مشاهده می کنید نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به صورت پودری سفید رنگ می باشد.



شکل (۱-۱۱): نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در صنعت بسته‌بندی و تهیه فیلم‌های خوراکی نیز کاربرد دارند. کاربرد این نانوذره در سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)^۱ به عنوان ترکیبی غیرسمی برای استفاده در غذای انسان، داروها، مواد آرایشی تأیید شده است [Chen and Mao, 2007]. استفاده از این نانوذرات در بسته‌بندی مواد غذایی می‌تواند باعث از بین رفتن لکه‌های رنگی، ترکیبات بدبو، فساد میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا و عوامل آلرژی‌زا در حضور تابش پرتوهای فرابنفش گردد. همچنین این نانوذرات می‌توانند با گاز اتیلن واکنش داده و آن را تجزیه کنند و به این ترتیب باعث افزایش عمر انبارداری میوه و سبزیجات شوند [Xiao-e et al, 2004]. همچنین افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به فیلم‌های خوراکی خواص مکانیکی و فیزیکی شیمیایی آن‌ها را بهبود می‌بخشد در نتیجه این ماده به عنوان یک ماده بسیار کارآمد و مفید در زمینه بسته‌بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گرفته است [Zhou et al, 2009].

۱-۵-۵- مخاطرات فناوری نانو

فلزات و آلیاژهای فلزی به شکل سنتی به عنوان مواد در تماس با غذا، در ظروف آشپزخانه، مخازن و تجهیزات فرآیند، قوطی‌ها و ورقه‌های بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گرفتند. این فلزات زمانی که به صورت

^۱ Food and Drug Administration

سنتی برای جدا کردن غذا از محیط استفاده می‌شدند، نقش سوئی در سلامت ایفا نمی‌کردند [Llorens et al., 2012].

اندازه کوچک نانوذرات که به آن‌ها اجازه می‌دهد وارد سلول‌ها شده و نهایتاً در بافت‌های بدن تجمع یابند، نگرانی‌های زیادی در خصوص استفاده از فناوری نانو در صنایع مختلف، خصوصاً صنایع غذایی به وجود آورده است. اگرچه خصوصیات و امنیت مصرف این مواد در حالت معمولی و با اندازه بزرگ ابعاد ذرات سازنده، به خوبی شناخته شده است، نانوذرات در بسیاری از مواقع خصوصیات متفاوتی از آنچه در مقیاس بزرگ نمایان می‌سازند، از خود نشان می‌دهند، که این امر پیش‌بینی اثرات مسمومیت‌زایی احتمالی آن‌ها را محدود می‌کند. بنابراین قبل از اینکه بسته‌بندی‌های دارای نانوساختار برای فرآورده‌های غذایی به مرحله تجاری برسند، کسب اطلاعات صحیح در خصوص اثرات نانوذرات بر سلامت انسان ضروری است [Sozer and Kokini, 2009].

در واژه‌شناسی بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی، مهاجرت^۱ عموماً برای بیان انتقال مواد از بسته به ماده غذایی استفاده می‌شود و موادی که در نتیجه تماس یا واکنش بین محصول و بسته منتقل می‌شوند، مواد مهاجر^۲ نامیده می‌شوند. مهاجرت از دو جنبه مورد بررسی قرار می‌گیرد:

- مهاجرت عام یا کلی که عبارت است از مجموع مواد منتقل شده از بسته به فرآورده غذایی (اعم از مواد شناخته شده و شناخته نشده)
- مهاجرت خاص یا ویژه که عبارت است از اندازه‌گیری انتقال یک ترکیب خاص و شناخته شده از بسته به فرآورده غذایی

¹ Migration

² Migrant

مهاجرت مواد از بسته به فرآورده غذایی از قوانین کلی انتقال جرم تبعیت کرده و مهم‌ترین فرآیند در روی دادن آن، پدیده انتشار^۱ است. یک افزودنی برای مصرف در بسته‌بندی مواد غذایی، زمانی مجاز می‌باشد که مقدار دریافت روزانه قابل قبول آن (ADI)^۲ مورد توجه قرار گیرد، چنانچه سطح مهاجرت یافته، توسط روش‌های استاندارد، زیر ADI محاسبه شده برای انسان باشد، افزودنی برای استفاده در موارد بسته‌بندی مواد غذایی مناسب می‌باشد [Tankhiwale and Bajpai, 2012].

¹ Diffusion

² Acceptable Daily Intake

فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱- فیلم‌های زیست تخریب پذیر

کابلو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۵، اثرات دو نرم‌کننده گلیسرول (GLY) و پلی اتیلن گلیکول^۲ (PEG) را بر روی ساختار فیلم‌های پکتینی مطالعه کردند. نتایج نشان داد که گلیسرول به عنوان یک نرم‌کننده داخلی عمل می‌کند. گلیسرول باعث می‌شود که در ساختار فیلم، قسمت‌های آمورف غالب شوند، زیرا در این حالت جاذبه بین مولکولی کاهش یافته و در نتیجه باعث تخریب و ایجاد یک تحول ساختاری در حلقه گالاکتورونان می‌شود. بنابراین گلیسرول فیلم‌های تغییرشکل یافته‌تر و ضعیف‌تری تولید کرد. همچنین گلیسرول باعث شد که شاخص تورم^۳ (SI) و میزان نفوذپذیری به بخار آب^۴ (WVP) در فیلم‌ها افزایش یابد. زمانی که PEG به عنوان یک نرم‌کننده در فیلم‌ها استفاده شد مجدداً فیلم‌ها نسبت به فیلم‌های پکتینی بدون نرم‌کننده، ضعیف‌تر شدند و مدول یانگ^۵ کمتری نشان دادند. مطالعات ریزساختاری نشان داد که PEG به عنوان یک فاز جداگانه در ماتریس پکتین قرار می‌گیرد و بنابراین فاز پکتین فشرده‌تر شده و نسبت به بخار آب نفوذپذیری کمتری نشان دادند، همچنین این فیلم‌ها به دلیل ساختار فشرده‌تر کمتر دچار تغییر شکل شدند. این نتایج نشان داد که PEG به عنوان یک نرم‌کننده خارجی عمل کرده است [Cabello et al, 2015].

در سال ۲۰۱۲، ملو^۶ و همکاران در طی پژوهشی الیاف کارنوبای به دست آمده از برگ‌های نخل کارنوبا به روش‌های شیمیایی اصلاح کردند و در کامپوزیت‌های زیست تخریب‌پذیر به کار برده و این کامپوزیت‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در واقع برای بهبود باندهی بین فیبرها و ماتریس اصلی، تیمارهایی بر روی فیبرها مانند استفاده از قلیا، پراکسید، پرمنگنات پتاسیم و استیلاسیون انجام شد. برای تهیه این کامپوزیت‌های

¹ Cabello

² Polyethylene glycol

³ Swelling Index

⁴ Water Vapor Permeability

⁵ Young's Modulus

⁶ Melo

زیست تخریب پذیر از الیاف کارنوبا و پلی هیدروکسی بوتیرات^۱ (PHB) به عنوان ماتریس کامپوزیت استفاده شد. سپس خواص مکانیکی این فیلم‌ها با الیاف کارنوبا بررسی شد، نتایج به دست آمده نشان داد که فیبرهای تیمار شده با پراکسید نسبت به فیبرهای تیمار نشده و دیگر فیبرهای تیمار شده از استحکام کششی^۲ (TS) بالاتری برخوردار هستند در نتیجه این اصلاحات سطحی بر روی فیبرها به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت-ها کمک کرد. همچنین آنالیز مکانیک دینامیک حرارتی، بهبود در مدول ذخیره سازی^۳ کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف کارنوبا نسبت به نمونه‌های بدون این الیاف را نشان داد [Melo et al, 2012].

واریانن^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۰، مطالعاتی بر روی اثرات نانوذرات مونت‌موریلونیت^۵ بر روی خواص ممانعتی فیلم‌های تهیه شده از پکتین چغندر قند انجام دادند. در این تحقیق فیلم‌های پکتینی با غلظت نانورس^۶ ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ توسط روش قالب‌ریزی ساخته شدند. نتایج نشان داد که در این فیلم‌های نانوکامپوزیتی ساخته شده از پکتین و مونت‌موریلونیت، خواص ممانعتی در برابر اکسیژن و بخار آب بهبود پیدا کرد، همچنین این فیلم‌ها کاملاً نسبت به گریس نفوذناپذیر بودند [Vartiainen et al, 2010].

در پژوهشی تلنس^۷ و کروچتا^۸ در سال ۲۰۰۵، اثرات نرم‌کنندگی موم زنبور عسل (موم ویسکوالاستیک) و موم کارنوبا (موم الاستیک) را بر روی خواص کششی و نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های تهیه شده از ایزوله پروتئین آب پنیر (WPI^۹) مورد مطالعه قرار دادند. در این تحقیق، سه گروه فیلم با نسبت‌های مختلف از

¹ Polyhydroxybutyrate

² Tensile Strength

³ Storage modulus

⁴ Vartiainen

⁵ Montmorillonite

⁶ Nanoclay

⁷ Talens

⁸ Krochta

⁹ Whey Protein Index

گلیسرول و WPI تهیه شد. یک گروه از فیلم‌ها بدون اضافه کردن موم ساخته شدند، به گروه دوم موم کارنوبا و به گروه بعدی موم زنبور عسل اضافه شد. اندازه ذرات چربی، نفوذپذیری به بخار آب، خواص کششی و ضخامت این سه گروه فیلم‌ها اندازه‌گیری و آنالیز شدند. نتایج نشان داد که اختلاط موم زنبور عسل در فیلم‌های WPI اثرات نرم‌کنندگی ایجاد می‌کند، در حالی که موم کارنوبا اثرات ضد نرم‌کنندگی از خود نشان داد. برای هر دو گروه از فیلم‌های محتوای موم زنبور عسل و کارنوبا خواص ممانعتی در برابر رطوبت و خاصیت آبریزی بهبود یافت [Talens and krochta, 2005].

جو^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۵، از پکتین و ژلاتین فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر به روش قالب‌ریزی تهیه کردند. محلول تهیه شده برای تولید این فیلم‌ها با دزهای مختلفی از اشعه گاما، ۰ (نمونه شاهد)، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ kGy پرتودهی شدند و اثر آن روی خواص مکانیکی فیلم‌ها بررسی شد. فیلم‌های پرتودیده با تابش ۳۰ kGy بالاترین میزان استحکام کششی و پایین‌ترین مقادیر در کشیدگی تا نقطه شکست^۲ (E_b %)، نفوذپذیری به بخار آب و نسبت تورم را نشان دادند. در رنگ‌سنجی مشاهده شد با افزایش میزان دز تابش، پارامترهای L و a کاهش و پارامتر b افزایش یافت. همچنین در فیلم‌های پرتودیده با تابش ۱۰ kGy، کل کربن آلی تولید شده توسط باکتری‌هایی مانند پلی‌میکسا پائین‌باسیلوس^۳ و سودوموناس آئروژینوزا^۴ نسبت به فیلم‌های دیگر کمترین مقدار را داشت. پس نتیجه گرفتند که پرتودهی فیلم‌ها با دز تابش ۱۰ kGy بر روی خواص مکانیکی و ضد میکروبی فیلم‌ها اثرات مثبتی داشت [Jo et all, 2005].

¹ Jo

² Elongation-at-break

³ Paenibacillus polymyxa

⁴ Pseudomonas aeruginosa

در پژوهشی مشابه دیگر توسط کنگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۵، با استفاده از پکتین استحصال شده از مرکبات فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر تهیه کردند. سپس تیمارهایی بر روی فیلم‌ها با استفاده از دزهای مختلفی از اشعه گاما ۰ (نمونه شاهد)، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ kGy و غوطه‌وری در CaCl_2 (۰، ۵ و ۱۰٪) انجام دادند. در فیلم‌های تیمار شده با ۵٪ CaCl_2 و پرتودیده با دز ۲۰ kGy، استحکام کششی بالاترین مقدار را داشت. به طور کلی فیلم‌های تیمار شده با CaCl_2 نسبت به فیلم‌های تیمار نشده با CaCl_2 ، از استحکام کششی بالاتری برخوردار بودند. همچنین فیلم‌های تیمار شده با ۵٪ CaCl_2 ، نفوذپذیری به بخار آب کمتری نسبت به فیلم‌های تیمار شده با پرتو گاما نشان دادند. در این پژوهش نیز محتوای کربن آلی تولید شده توسط باکتری‌های پلی‌میکسا پاین‌باسیلوس و سودوموناس آئروژینوزا در فیلم‌های پرتودیده با دز ۲۰ kGy، نسبت به فیلم‌های شاهد و فیلم‌های پرتودیده با دز ۱۰ و ۳۰ kGy کمترین مقدار را داشت. به طور کلی نتایج نشان داد که فیلم‌های تیمار شده با ۵٪ CaCl_2 و پرتودیده با دز ۲۰ kGy خواص ضد میکروبی و مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر پکتینی را بهبود بخشید [Kang et al, 2005].

در سال ۲۰۰۳، مارینیلو^۲ و همکاران از آرد سویا و پکتین به عنوان ماده اولیه برای تولید فیلم‌های خوراکی هیدروکلوئید استفاده کردند. در مرحله بعد به فیلم‌های ساخته شده از پکتین و آرد سویا آنزیم ترنس-گلوتامیناز^۳، که قادر به تولید باندهای ایزوپپتید در میان زنجیره‌های بسپاری است اضافه کردند. مطالعات ریزساختاری بر روی فیلم‌ها در حضور آنزیم، سطحی صاف و همگن‌تر را نشان داد. همچنین مطالعات بر روی خواص مکانیکی نشان داد که آنزیم ترنس‌گلوتامیناز استحکام فیلم‌ها را افزایش و انعطاف‌پذیری آن‌ها را کاهش داد [Mariniello et al, 2003].

^۱ Kang

^۲ Mariniello

^۳ Transglutaminase

دبیاپورت^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۰، از متیل سلولوز به عنوان ماده اصلی فیلم‌ساز و مخلوطی از چربی‌ها برای تهیه فیلم‌های خوراکی دولایه استفاده کردند. هدف از ایجاد لایه چربی بر روی فیلم‌ها مقاوم ساختن فیلم‌ها در برابر رطوبت بود. نتایج نشان داد که ضخامت لایه چربی تأثیر کمی بر روی خواص مکانیکی فیلم‌ها داشت. پس بدون در نظر گرفتن ماهیت و محتوای مواد جامد لایه چربی، مقاومت مکانیکی فیلم‌ها عمدتاً به ماتریس متیل سلولوز نسبت داده شد. همچنین گزارش داده شد وقتی که ضخامت فیلم‌ها به بیش از $100 \mu\text{m}$ افزایش می‌یابد، سرعت انتقال بخار آب کاهش اساسی پیدا کرد. در این فیلم‌ها با ایجاد لایه دوم لیپیدی میزان نفوذپذیری به بخار آب به طور قابل توجهی کاهش یافت. ولی از نتایج مورد توجه این تحقیق این بود که در مخلوط چربی که به عنوان لایه دوم استفاده شد هر چقدر نسبت بخش مایع در فاز چربی کمتر باشد، میزان نفوذپذیری به بخار آب به میزان $1/5$ تا $2/5$ برابر کاهش می‌یابد. این مخلوط چربی شامل روغن پارافین، واکس پارافین، روغن پالم هیدروژنه، تری‌اولئین و گلیسرول مونواستئارات بود.

پاولاث^۲ و همکاران در سال ۱۹۹۹، فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیری با استفاده از پکتین ساختند. پکتین محلول در آب است بنابراین فیلم‌های ساخته شده از آن در مدت زمان $10-20 \text{ min}$ در آب حل می‌شوند. هدف از این پژوهش افزایش مدت زمان حلالیت این فیلم‌ها در آب با استفاده از محلول‌های کاتیونی بود. در هنگام نفوذ آب به درون فیلم‌ها، نیروی جاذبه بین زنجیره‌های بسپاری سست شده و شروع به حل شدن می‌کنند. در فیلم‌های تیمار شده با محلول‌های کاتیونی، کاتیون‌ها به درون فیلم نفوذ کرده و مجدداً باعث افزایش برقراری اتصال بین زنجیره‌های بسپاری می‌گردند، در نتیجه باعث تقویت پیوندها و افزایش مدت زمان حلالیت فیلم‌ها در آب می‌شوند. غوطه‌ورسازی این فیلم‌ها در محلول‌های کاتیونی برای 30 min مدت زمان حلالیت این فیلم‌ها را بسته به نوع کاتیون افزایش داد. به عنوان مثال فیلم‌های تیمار شده با Ca^{++} حتی

¹ Debeaufort

² Pavlath

پس از دو هفته در آب حل نشدند، کاتیون‌های Zn^{++} و Cu^{++} نیز اثرات مثبتی داشتند اما Mg^{++} تأثیر قابل توجهی بر روی زمان حلالیت نداشت [Pavlath et al, 1999].

ولر^۱ و همکاران در سال ۱۹۹۸، فیلم‌های تک‌لایه از زئین و فیلم‌های دولایه از زئین-لیپید ساختند و خواصی مانند استحکام کششی، ازدیاد طول تا نقطه شکست، نفوذپذیری به بخار آب و رنگ نمونه‌ها (با استفاده از پارامترهای هانتربل بر حسب L ، a و b) اندازه‌گیری شدند. فیلم‌های زئینی به صورت محلول آبی با اتانول در دمای $60^{\circ}C$ قالب‌ریزی شدند، در این محلول از گلیسرول و پلی‌اتیلن گلایکول به عنوان نرم‌کننده استفاده شد. فیلم‌های دولایه، از طریق پوشش دادن فیلم‌های زئین خشک شده به وسیله روغنی با تری-گلیسیریدهای زنجیره متوسط^۲ (MCT)، موم سورگوم^۳ (SW)-روغن MCT و موم کارنوبا^۴ (CW)-روغن MCT تهیه شدند. نسبت وزن SW/oil یا CW/oil در لایه چربی که در واقع مخلوطی از wax/MTC oil است، ۲۵/۳:۱، ۱۱/۵:۱ یا ۷/۴:۱ در نظر گرفته شد. استفاده از یک لایه لیپید بر روی فیلم‌های زئین، نفوذپذیری به بخار آب را به طور قابل توجهی کاهش داد (از ۹/۰۷ تا ۰/۱۱۵ $g^{-1} mm^2/h^{-1}/k^{-1}/pa$). میانگین مقادیر استحکام کششی فیلم‌های زئین (۱/۰۵ Mpa) و فیلم‌های زئین-لیپید (۰/۸۲-۱/۵۴ Mpa) به دست آمد که خیلی هم با هم تفاوت نداشتند. در بررسی رنگ نمونه‌ها مشخص شد که لایه چربی در فیلم‌های زئینی باعث می‌شود که پارامترهای b (زردی کمتر) و L (کدورت بیشتر) کاهش یابند. در نسبت‌های ۱۱/۵:۱ و ۷/۴:۱ wax/oil در لایه چربی، مشاهده شد که موم سورگوم نسبت به موم کارنوبا مقادیر L پایین‌تر (کدورت بیشتر) و زردی کمتری (مقادیر b کمتر) دارند [Weller et al, 1998].

¹ Weller

² Medium Chain Triglyceride oil

³ Sorghum wax

⁴ Carnauba wax

گنتارد^۱ و همکاران در سال ۱۹۹۵، فیلم‌های خوراکی از گلوتن گندم (به عنوان یک لایه ساختاری) و یک لایه چربی (به عنوان یک مانع رطوبتی) ساختند. لیپیدهای مورد استفاده در این تحقیق لیپیدهای جامد مثل موم زنبور عسل و موم پارافین بودند. این لیپیدها به حالت مذاب درآمده و به عنوان یک لایه ثانویه بر روی فیلم‌های اصلی که متشکل از گلوتن گندم، گلیسرول و اسید دی‌استیل تارتاریک بود قرار گرفتند. سپس میزان نفوذپذیری به بخار آب این فیلم‌ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که میزان نفوذپذیری به بخار آب در این فیلم‌ها از $1/0.5 \text{ g mm m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1} 24\text{h}^{-1}$ در نمونه‌های شاهد به 24h^{-1} $0/0.76 \text{ g mm m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ در نمونه‌های پوشش‌دار شده با موم کاهش یافت [Gontard et al, 1995].

گرینر^۲ و فنما^۳ در سال ۱۹۸۹، فیلم‌های خوراکی بر پایه متیل سلولز ساختند، سپس موم زنبور عسل را یکبار در ترکیب (فیلم ترکیبی) و یکبار به صورت پوشش بر روی فیلم (فیلم دولایه) استفاده کردند. سپس میزان نفوذپذیری به بخار آب و نفوذپذیری به اکسیژن را در این فیلم‌ها بررسی کردند. مقدار WVP برای فیلم‌های دولایه و ترکیبی به ترتیب $0/5 \pm 0/0.5 \text{ g mil m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ و $1/6 \pm 0/4 \text{ g mil m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$ گزارش شد. میزان نفوذپذیری به اکسیژن نیز برای فیلم‌های دولایه و ترکیبی به ترتیب $10^{-12} \text{ mmHg cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ و $0/0.21 \pm 0/0.02 \text{ mmHg cm cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ اعلام شد. تصاویر به دست آمده از توپوگرافی سطح نیز مشخص کرد که فیلم‌های دولایه نسبت به فیلم‌های ترکیبی دارای سطح صاف‌تری هستند [Greener and Fennema, 1989].

کمپر^۴ و فنما در سال ۱۹۸۴، فیلم‌هایی از هیدروکسی پروپیل متیل سلولز ساختند و از اسید پالمیتیک و اسید استئاریک به عنوان یک پوشش بر روی این فیلم‌ها استفاده کردند. در نهایت میزان نفوذپذیری به بخار

¹ Gontard

² Greener

³ Fennema

⁴ Kamper

آب در این فیلم‌ها را تحت شرایط دمایی و رطوبتی مختلف مورد بررسی قرار دادند. میزان نفوذپذیری به بخار آب ($\text{g mil m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$) در دمای 40°C ، $0/5$ دمای 25°C ، $0/3$ دمای 5°C ، $1/7$ و دمای 19°C ، $0/6$ بود. نتایج نشان داد که این فیلم در رطوبت نسبی زیر 90% و محدوده دمایی بین 40°C تا 19°C بهترین عملکرد را داشت [Kamper and Fennema, 1984].

۲-۲- فیلم‌های نانوکامپوزیتی

وجدان^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶، فیلم‌های دولایه ژلاتین/ آگار حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات TiO_2 ($0/5$ ، 1 و $2 \text{ g}/100\text{g}$) ساختند. این فیلم‌ها با پخش کردن نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با فاز آنتاز در لایه ژلاتین ماهی به دست آمدند و سپس از لحاظ ریزساختاری، فیزیکی، مکانیکی و نوری مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که میزان نفوذپذیری به بخار آب پس از افزودن نانوذرات TiO_2 به میزان $100\text{g}/\text{g}$ ۲ به بیش از 30% کاهش یافت. استحکام کششی فیلم‌های دولایه با افزایش محتوای TiO_2 از 0 به $0/5$ ($100\text{g}/\text{g}$) از $10/8 \text{ MPa}$ به $13/91 \text{ MPa}$ افزایش پیدا کرد ولی با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات استحکام کششی کاهش پیدا کرد. علاوه بر این نانوذرات در غلظت‌های پایین‌تر به طور قابل توجهی خواص ممانعتی فیلم‌ها در برابر نور را بهبود داد. اما افزایش غلظت نانوذرات میزان کدورت فیلم‌ها افزایش پیدا کرد که این ویژگی به حفظ مواد غذایی حساس به نور کمک می‌کند [Vejdan et all, 2016].

عرب و همکاران در سال ۱۳۹۴، در پژوهشی فیلم‌های امولسیون‌ی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز^۲ (CMC) به روش قالب‌ریزی تهیه کردند و اثرات نانوذرات نقره و دی‌اکسید تیتانیوم با فاز آنتاز به طور هم‌زمان بر روی خواص فیزیکی و ضد میکروبی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. این نانوذرات در غلظت‌های $0/5$ تا $0/10 \text{ TiO}_2$ -

¹ Vejdan

² Carboxymethyl cellulose

۰/۵٪ نقره، ۱٪ TiO_2 - ۱٪ نقره و ۲٪ TiO_2 - ۲٪ نقره به ساختار زیست‌بسپار اضافه شدند. حلالیت در آب^۱ (S)، میزان نفوذپذیری به بخار آب و میزان جذب رطوبت فیلم‌ها با افزایش غلظت نانوذرات کاهش یافت. به منظور بررسی خواص مکانیکی از آزمون کششی استفاده شد و نتایج نشان داد با افزایش غلظت نانوذرات از صفر به ۲٪، استحکام کشش نهایی به ترتیب از ۱۰۲/۴ Mpa به ۱۱۴/۲ Mpa افزایش و کرنش تا نقطه شکست از ۳۶/۵۸٪ به ۶۲/۶۵٪ افزایش می‌یابد. حضور این نانوذرات در ساختار زیست‌بسپار، شفافیت و روشنایی فیلم‌ها را کاهش داد و میزان تیرگی و زردی آن‌ها را افزایش داد. جهت بررسی ویژگی‌های ضد باکتریایی فقط از فیلم‌های ۰/۵٪ TiO_2 - ۰/۵٪ نقره و از آزمون شمارش میکروبی به روش کشت در پلیت استفاده شد. این نانوذرات فعالیت ضد میکروبی قوی در برابر باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس) و گرم منفی (اشریشیا کلی) نشان دادند. به طوری که بعد از ۲۴ h، ۶۳/۶۳٪ از باکتری‌های اش‌ریشیا کلی و ۸۳/۸۳٪ از باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس نسبت به نمونه شاهد کاهش پیدا کردند [عرب و همکاران، ۱۳۹۴].

جمشیدی کلجگاهی و همکاران در سال ۱۳۹۳ در طی پژوهشی، فیلم‌هایی از نشاسته اصلاح‌شده-پلی‌وینیل الکل^۲ (PVOH) تهیه و برای بهبود ویژگی‌های این فیلم از نانوکریستال سلولز^۳ (CNC) و TiO_2 به صورت توأم استفاده کردند. سپس تأثیر استفاده از این دو نانوذره و گلیسرول (GLY) را بر خواص فیزیکی فیلم‌ها توسط روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، اثر غلظت CNC و GLY به صورت خطی بر میزان استحکام کششی معنی‌دار و استفاده توأم CNC و TiO_2 باعث بهبود خواص آبدوستی سطحی شد که در این رابطه تأثیرگذاری TiO_2 بیشتر از CNC بود. همچنین مطالعات اسپکتروسکوپی مرئی-فرابنفش (UV-vis)، در طول موج ۸۰۰-۲۰۰ nm نشان داد که با افزودن CNC و TiO_2 به فیلم نشاسته-PVOH،

¹ Solubility

² Polyvinyl alcohol

³ Cellulose Nanocrystals

میزان عبور نور کاهش و کدورت افزایش و با افزودن گلیسرول میزان نور افزایش و کدورت کاهش می‌یابد [جمشیدی کلجگاهی و همکاران، ۱۳۹۳].

در سال ۲۰۱۳ نصیری و محمدی نافچی، فیلم‌هایی از ژلاتین گاوی به همراه ذرات نانو اکسید تیتانیوم تهیه کردند و نفوذپذیری به بخار آب، نفوذپذیری به اکسیژن و خواص ضد میکروبی این فیلم‌ها را مورد بررسی قرار دادند. نانوذرات به وسیله اولتراسونیک، همگن شده و به محلول ژلاتین گاوی در غلظت‌های مختلف (۳،۲،۱) و ۵ درصد نسبت به وزن خشک ژلاتین) اضافه شد. نتایج نشان داد که نفوذپذیری فیلم‌ها به بخار آب و اکسیژن به طور قابل توجهی کاهش یافت، همچنین این فیلم‌ها فعالیت ضد میکروبی بسیار عالی در برابر *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشریشیا کلی* از خود نشان دادند. این پژوهش نشان داد که TiO_2 را می‌توان به عنوان یک پرکننده مناسب در فیلم‌های ژلاتینی به کار برد و از این فیلم نانوکامپوزیتی در صنایع غذایی و داروسازی به عنوان یک بسته‌بندی فعال استفاده کرد [Nassiri and MohammadiNafchi, 2013].

امین در سال (۲۰۱۲)، نانوکامپوزیت‌هایی از کیتوزان-نقره و کیتوزان- TiO_2 ساخت و خواص مکانیکی، نفوذپذیری در برابر آب و حلالیت در آب آن‌ها را مورد بررسی قرار داد نتایج نشان داد که خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها با اضافه کردن TiO_2 و نقره بهبود پیدا کرد و افزایش قابل توجهی در مدول یانگ (از ۲۵ Mpa تا ۳۰۰ Mpa)، استحکام کششی (از ۶ Mpa تا ۳۵-۱۸ Mpa) و سختی (از $1/3 \text{ J g}^{-1}$ تا 8 J g^{-1}) دیده شد. میزان نفوذپذیری در برابر بخار آب برای هر دو ماده مشابه بود و در حدود $413 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (۷) به دست آمد. با گنجاندن هر دو نانوذره نقره و TiO_2 در نانوکامپوزیت‌ها، حلالیت در برابر آب بهبود پیدا کرد اما نانوذره TiO_2 اثر بیشتری و قابل توجه‌تری ایجاد کرد [Amin, 2012].

در سال ۱۳۹۱، سعادت‌مند و همکاران نانوکامپوزیتی از کیتوزان- TiO_2 تهیه و اثر ضد میکروبی این نانوکامپوزیت روی باکتری‌های *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* ارزیابی شد. نانوکامپوزیت کیتوزان- TiO_2 با ترکیب کیتوزان 4 mg/ml و دی‌اکسید تیتانیوم به غلظت ۲٪ تشکیل شد و در نهایت مشاهده

گردید که این نانوکامپوزیت نزدیک به ۱۰۰٪ از رشد باکتری‌ها جلوگیری کرد و در حضور این ماده هیچ باکتری رشد نکرد. بنابراین این نانوکامپوزیت برای استفاده روی گازهای استریل بیمارستانی پیشنهاد شد [سعادت‌مند و همکاران، ۱۳۹۱].

در سال ۲۰۱۱ لی^۱ و همکاران، فیلم‌های نانوکامپوزیتی از ایزوله پروتئین آب پنیر و TiO_2 تهیه کردند. در هنگام تشکیل این فیلم‌ها سه فرآیند به طور هم‌زمان اتفاق می‌افتد، در واقع یک خودگردهمایی^۲ از پروتئین-پروتئین، TiO_2 - TiO_2 و پروتئین- TiO_2 به وجود می‌آید و همه این فرآیندها با تنظیم غلظت TiO_2 کنترل می‌شود. خودگردهمایی مولکول‌های پروتئین-پروتئین، شبکه اصلی فیلم کامپوزیتی را تشکیل می‌دهد. مشاهده شد در غلظت‌های پایین TiO_2 (کمتر از ۰/۲۵٪)، نانوذرات TiO_2 به خوبی در ماتریس پروتئینی پراکنده می‌شوند و ارتباط پروتئین- TiO_2 تقویت می‌شود. توانایی جذب UV کاهش و خواص کششی فیلم‌ها افزایش می‌یابد. در مقابل در غلظت‌های بالای TiO_2 (بیشتر از ۰/۲۵٪)، باعث تجمع و کلوخه شدن (خودگردهمایی) نانوذرات TiO_2 - TiO_2 می‌شود همچنین خواص کششی و نفوذپذیری به بخار آب کاهش پیدا کرد [Li et al, 2011].

در سال ۲۰۱۱، یون^۳ و همکاران فیلم‌های ترکیبی بر پایه نشاسته به همراه نانوذرات پلی متیل متاکریلات-کوآکریل آمید^۴ (PMMA-co-AM) و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) تهیه کردند. هدف از این مطالعه بهبود خواص فیزیکی این فیلم‌ها در جهت گسترش کاربرد نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر بود. فیلم‌های ترکیبی بر پایه نشاسته با استفاده از نشاسته ذرت، پلی‌ونیل الکل (PVA)، نانوذرات (PMMA-co-AM)، نانوذرات (TiO_2 /PMMA-co-AM) و افزودنی‌های دیگر مانند گلیسرول و اسید سیتریک (AC) ساخته

¹ Li

² Self-assembly

³ Yun

⁴ Poly methyl methacrylate-co-acrylamide

شدند. نانوذرات PMMA-co-AM با روش پلیمریزاسیون امولسیون و نانوذرات TiO_2 با روش سل-ژل ساخته شدند. سپس مورفولوژی و کریستاله شدن نانوذرات TiO_2 و PMMA-co-AM با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)، پراش اشعه ایکس^۲ (XRD) و گروه‌های عاملی نانوذرات و به وسیله روش اسپکتروفتومتری IR^۳ (FTIR) مشخص شد. استحکام کششی، افزایش طول تا نقطه شکست، میزان تورم و حلالیت فیلم‌های بر پایه نشاسته ارزیابی شدند و مشخص شد که اضافه کردن نانوذرات تا حد زیادی خواص فیزیکی فیلم‌ها را بهبود بخشیده است [Yun et al, 2011].

در پژوهشی دیگر ژو^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۹، فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیری از ایزوله پروتئین آب پنیر (WPI) به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به روش قالب‌ریزی تهیه کردند. نتایج آزمایشات پراش اشعه X ، طیف UV-vis^۵ و طیف فلورسانس^۶ اختلاط موفق این نانوذرات را در ماتریس WPI و تعامل WPI / TiO_2 به خوبی نشان داد. آزمون‌های مکانیکی اثرات ضد انعطاف‌پذیری^۷ نانوذرات TiO_2 روی فیلم‌های WPI / TiO_2 نشان داد. افزودن مقدار کمی از این نانوذرات (کمتر از ۱٪) افزایش قابل توجهی را در خواص کششی فیلم‌ها نشان داد اما خواص ممانعتی در برابر رطوبت را کاهش داد. اضافه کردن مقدار بیشتری TiO_2 (بیشتر از ۱٪) خواص ممانعتی در برابر رطوبت را بهبود بخشید اما باعث کاهش خواص کششی فیلم‌ها شد [Zhou et al, 2009].

¹ Scanning electron microscope

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ IR spectrophotometry

⁴ Zhou

⁵ UV-vis spectra

⁶ Fluorescence spectra

⁷ Antiplasticizing

فصل سوم: مواد و روش ها

۳-۱-مواد و وسایل مورد استفاده

۳-۱-۱-مواد مورد استفاده

پکتین (پکتین سیب، شرکت سیلوا^۱، محصول ایتالیا)، موم (واکس میوه کارنوبا مدل M14، کمپانی سازنده International XED، فرانسه)، گلیسرول (شرکت مرک^۲ آلمان)، نانوتیتان (دگوسا P25، سیگما آلمان)، نیتريت کلسیم و سولفات کلسیم (خریداری از شرکت مرک آلمان)، محیط کشت پلیت کانت آگار^۳ و نوترینت براث^۴ از شرکت مرک آلمان، باکتری/شریشیا کلی تهیه شده از مؤسسه رازی تهران

۳-۱-۲-دستگاه‌های مورد استفاده (شرکت سازنده / کشور)

هیتر-استیرر (جنوی^۵ / انگلستان)، ترازوی آزمایشگاهی (سارتوریوس^۶ / کانادا)، آون (بهداد/ ایران)، انکوباتور شیکردار (لبنت^۷ / آمریکا)، اولتراسوند (راش^۸ / اتحادیه اروپا)، تکسچرآنالایزر (بروکفیلد^۹ / آمریکا)، میکرومتر (آلتون^{۱۰} / چین)، هانتربل (ولکالرفلکس^{۱۱} / آمریکا)، هود میکروبی (لامینار هود^{۱۲} / ایران)، اسپکتروفوتومتر

¹ Silva

² Merck

³ Plate count agar

⁴ Nutrient broth

⁵ Jenway

⁶ Sartorius

⁷ Labnet

⁸ Rosh

⁹ Brookfield

¹⁰ Alton

¹¹ Colorflex EZ

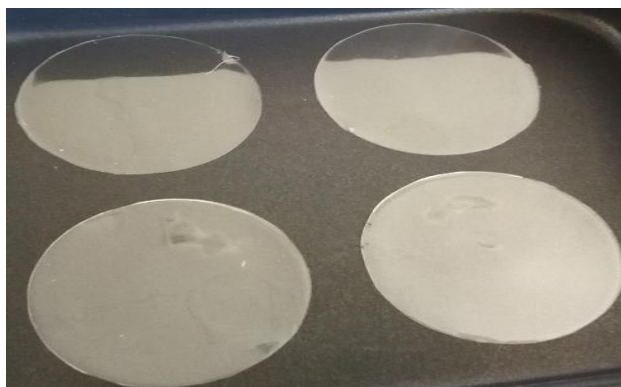
¹² Laminarhood

(یونیکو^۱/ آمریکا)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (فیلیپس^۲/ هلند)، دستگاه پراش پرتو ایکس (فیلیپس/ هلند)

۳-۲- روش‌های مورد استفاده

۳-۲-۱- تهیه فیلم دولایه پکتین- موم کارنوبا به همراه نانوتیتان

برای تهیه فیلم های پکتینی از روش پاولاث و همکاران با ایجاد اصلاحاتی استفاده شد [Pavlath et al, 1999]. به همین منظور، ابتدا پکتین را (۵٪ وزنی/حجمی) به آب مقطر اضافه کرده، سپس گلیسرول نیز به عنوان یک پلاستیسایزر (۵٪ حجمی/حجمی) اضافه شد و در دمای °C ۶۵ به مدت ۳۰ min بر روی همزن مغناطیسی تحت هم زدن مداوم قرار داده شد، بعد از اینکه ژل شفاف تشکیل شد، محلول در پلیت‌های یکبار مصرف به ضخامت ۱ cm ریخته شد و سپس و در دمای محیط (°C ۲۵) و به مدت ۳ الی ۴ روز قرار گرفت تا خشک شوند. در نهایت همان‌طور که در شکل (۳-۱) مشخص است فیلم‌های شفاف به ضخامت به دست آمد.



شکل (۳-۱): فیلم‌های پکتینی

¹ Unico

² Philips

در مرحله بعد تعدادی از فیلم‌های پکتینی با استفاده از امولسیون موم کارنوبا، به روش غوطه‌وری پوشش‌دار شد. همچنین با استفاده از موم کارنوبا محلول‌هایی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (با درصدهای ۰/۵، ۱، ۲ و ۳) تهیه شد. برای اطمینان بهتر از پخش شدن ذرات نانو در امولسیون موم کارنوبا از اولتراسوند به مدت ۵ دقیقه استفاده شد و به این ترتیب فیلم‌های پکتینی به دست آمده در مرحله قبل با استفاده از محلول‌های نانو به دست آمده با درصدهای مختلف به روش غوطه‌وری پوشش‌دار شد. برای این منظور نیز از روش ولر و همکاران با اندکی اصلاحات استفاده شد [Weller et al, 1998]. نمونه‌هایی از فیلم‌های پوشش‌دار شده با موم کارنوبا و دی‌اکسید تیتانیوم به همراه موم کارنوبا در شکل‌های (۲-۳) و (۳-۳) نمایش داده شده است



شکل (۲-۳): پوشش‌دهی با موم کارنوبا



شکل (۳-۳): پوشش‌دهی با محلول نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و موم کارنوبا

۳-۲-۲-اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر Alton M820-25 با دقت ۰/۰۱ استفاده شد. در ۳ نقطه مختلف از فیلم‌ها ضخامت اندازه‌گیری شد و ضخامت میانگین برای تعیین مقاومت کششی و نفوذپذیری به بخار آب محاسبه شد [عرب و همکاران، ۱۳۹۴].

۳-۲-۳-اندازه‌گیری رطوبت فیلم‌ها^۱

برای اندازه‌گیری میزان رطوبت فیلم‌ها، ابتدا نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی نیتريت کلسیم در دمای °C ۲۵ و رطوبت نسبی RH = %۵۵ به مدت ۲۴ h واجد شرایط شدند. سپس مقدار مشخصی از نمونه‌ها را وزن کرده و هر کدام از نمونه‌های فیلم در آون °C ۱۰۵ تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند. میزان رطوبت از فرمول (۱-۳) محاسبه گردید [قنبرزاده و الماسی، ۱۳۸۸].

$$\%MC = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \times 100 \quad \text{فرمول (۱-۳)}$$

MC: میزان رطوبت W₀: وزن اولیه قبل از خشک شدن W₁: وزن نمونه پس از خشک شدن

۳-۲-۴-اندازه‌گیری میزان حلالیت در آب^۲

حلالیت در آب عبارت است از درصد انحلال‌پذیری فیلم‌ها که پس از ۲۴ h غوطه‌وری در آب مقطر به حالت محلول در می‌آیند. آزمایش به این صورت است که وزن اولیه نمونه‌های فیلم (۴×۴ cm)، پس از خشک شدن در دمای °C ۱۰۵ تعیین شد و سپس نمونه‌های فیلم در ظروف حاوی ۵۰ ml آب مقطر قرار گرفت.

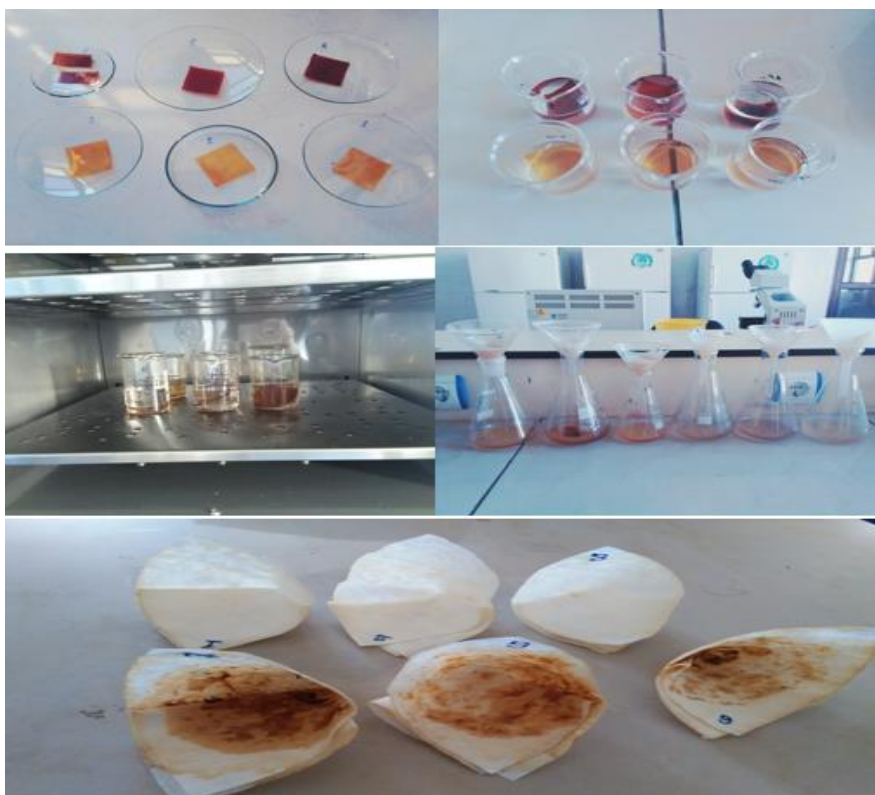
¹ Moisture Content

² Water Solubility

ظروف به مدت ۲۴ h روی شیکر با سرعت ۱۰۰ r/min قرار گرفتند. پس از این مدت نمونه‌ها به وسیله کاغذ صافی، صاف شدند و مجدداً در دمای ۱۰۵ °C خشک شدند تا به وزن ثابت رسیدند. درصد کل ماده محلول از فرمول (۲-۳) محاسبه گردید [Hosseini et al, 2009]. مراحل این آزمایش در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.

$$\%WS = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \times 100 \quad \text{فرمول (۲-۳)}$$

WS: میزان حلالیت W₀: وزن اولیه نمونه‌ها W₁: وزن نهایی نمونه‌ها پس از خشک شدن



شکل (۳-۴): تست حلالیت در آب

۳-۲-۵- اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت^۱

برای انجام این آزمون ابتدا نمونه‌ها در ابعاد ۲×۲ cm آماده شدند و در دسیکاتور حاوی سولفات کلسیم (RH=٪۰) به مدت ۲۴ h قرار گرفتند تا عمل مشروط سازی صورت بگیرد. پس از توزین اولیه نمونه‌ها، آن‌ها را به دسیکاتور حاوی محلول اشباع نیتريت کلسیم (RH=٪۵۵) منتقل کرده و در دمای °C ۲۵ قرار گرفتند سپس وزن نمونه‌ها در زمان‌های مختلف تا رسیدن به وزن ثابت، اندازه‌گیری شده و میزان جذب رطوبت از فرمول (۳-۳) محاسبه گردید [Angles and Dufrense, 2000].

$$\%MA = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100 \quad \text{فرمول (۳-۳)}$$

MA: میزان جذب رطوبت W₀: وزن فیلم خشک اولیه W₁: وزن فیلم پس از گذشت زمان

۳-۲-۶- اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب

آزمون نفوذپذیری به بخار آب (WVP) فیلم‌های تولیدی طبق روش شماره E 96-95 مصوب ASTM انجام شد. همان‌طور که در شکل (۳-۵) مشخص است، برای انجام این آزمون از فنجانک‌هایی با قطر داخلی cm ۳ و ارتفاع cm ۳/۵ استفاده شد. فنجانک‌ها محتوی ۸ ml آب مقطر بودند که می‌توانست رطوبت ٪۱۰۰ را در فضای فنجانک‌ها ایجاد کند، در این حالت رطوبت داخل فنجانک‌ها از رطوبت بیرون بیشتر است. نمونه‌های فیلم را بر روی دهانه فنجانک‌ها قرار داده و با کمک یک واشر، گریس و گیره محکم و آب‌بندی شدند. فنجانک‌ها را درون یک دسیکاتور محتوی سیلیکاژل قرار داده و هر ۱۲ h یک بار توزین شده و میزان افت

¹ Moisture Absorption

وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ به دست آمد. میزان نفوذپذیری به بخار آب با استفاده از رابطه (۳-۴) به دست آمد [ASTM, 1995].

$$WVP = \frac{\Delta m \times X}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad \text{فرمول (۳-۴):}$$

Δm = افت وزنی مربوط به فنجان ΔP = اختلاف فشار جزئی (kPa)، بین درون و بیرون

X = ضخامت (m) فنجان A = سطح در معرض

Δt = زمان (S)



شکل (۳-۵): تست نفوذپذیری به بخار آب

۳-۲-۷- اندازه‌گیری خواص رنگی

جهت تعیین رنگ نمونه‌ها از دستگاه رنگ‌سنج هانتربل^۱ (Hunterlab Colorflex EZ ساخت USA) استفاده شد. با استفاده از رنگ‌سنج هانتربل پارامترهای L^* ، a^* و b^* اندازه‌گیری شد. مدل رنگی Lab، مرکب

^۱ Hunter Lab colorimeter

از جزء روشنایی (مقدار L دامنه‌ای از صفر تا ۱۰۰ دارد که صفر=رنگ سیاه و ۱۰۰=رنگ سفید) و دو جزء رنگی دامنه‌ای از ۱۲۰- تا ۱۲۰+ دارند، شامل جزء a (-a = سبزی و +a = قرمزی) و جزء b (-b = آبی و +b = زردی). در مورد هر نمونه، ۳ نقطه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت و میانگین در ۳ تکرار محاسبه شد. اختلاف رنگ کلی (ΔE)، شاخص زردی^۱ (YI) و شاخص سفیدی^۲ (WI) و شفافیت فیلم‌ها، با استفاده از فرمول‌های (۵-۳)، (۶-۳)، (۷-۳) و (۸-۳) محاسبه شدند [Ojagh et al, 2010]. در شکل‌های (۳-۶) و (۳-۷)، دستگاه‌های هانتربل و اسپکتروفوتومتر مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است.

$$\Delta E = \sqrt{(L_{standard} - L_{sample})^2 + (a_{standard} - a_{sample})^2 + (b_{standard} - b_{sample})^2} \quad \text{فرمول (۵-۳)}$$

$L_{standard}$ ، $a_{standard}$ و $b_{standard}$ پارامترهای رنگی استاندارد ($L=92/35$ ، $a=0/99$ و $b=1/84$)

L_{sample} ، a_{sample} و b_{sample} پارامترهای رنگی نمونه‌ها

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L_{sample})^2 + a^2 + b^2} \quad \text{فرمول (۶-۳)}$$

$$YI = \frac{42/86 b}{L} \quad \text{فرمول (۷-۳)}$$

¹ Yellowness Index

² Whiteness Index

$$\text{فرمول (۳-۸):} \quad \text{شفافت} = \frac{A_{600}}{b}$$

در رابطه مربوط به شفافیت، A مربوط به میزان جذب فیلم‌ها در طول موج ۶۰۰ نانومتر، اندازه گیری شده توسط اسپکتروفوتومتر و b ضخامت فیلم می‌باشد.



شکل (۳-۶): دستگاه هانترلب



شکل (۳-۷): دستگاه اسپکتروفوتومتر

۳-۲-۸- اندازه‌گیری خواص مکانیکی

آزمایشات مکانیکی چنانچه در شکل (۳-۸) مشخص است، با استفاده از دستگاه بافت سنج^۱ ساخت شرکت بروکفیلد آمریکا انجام شد. برای انجام آزمایشات مکانیکی فیلم‌ها به شکل مستطیل با ابعاد ۵×۲ cm بریده

^۱ Texture analyzer

شدند. فاصله بین دو فک دستگاه ۴۰ mm و سرعت دو فک ۲ mm/s تنظیم گردید. مهم‌ترین شاخص‌های سنجش خواص مکانیکی فاکتورهای استحکام کششی و درصد کشش (تغییر طول نمونه تقسیم بر طول اولیه) در نقطه پارگی و مدول یانگ هستند که از روی منحنی‌های تنش-کرنش به دست آمدند. وقتی ماده‌ای در مقابل کشش یا فشارهای خطی مقاومت می‌کند، در واقع استحکام ارتجاعی و کشسانی از خود نشان می‌دهد و مقدار این استحکام با مدول یانگ نشان داده می‌شود که عبارتست از نسبت تنش به کرنش (جوانمرد و بصیری، ۱۳۸۵). از فرمول‌های (۹-۳)، (۱۰-۳) و (۱۱-۳) برای محاسبه درصد کشش، استحکام کششی و مدول یانگ استفاده شد [Zhoh et al, 2009].

$$E_b \% = \frac{L\Delta}{L_0} \times 100 \quad \text{فرمول (۹-۳)}$$

$E_b \% =$ میزان کشیدگی تا نقطه شکست $\Delta L =$ تغییر طول نمونه در نقطه پارگی $L_0 =$ طول اولیه نمونه

$$TS \text{ (MPa)} = \frac{F}{A} \quad \text{فرمول (۱۰-۳)}$$

$TS =$ استحکام کششی $F =$ حداکثر نیرو در لحظه پارگی

$A =$ سطحی که به آن نیرو وارد می‌شود (عرض فیلم \times ضخامت فیلم)

$$Y_m \text{ (MPa)} = \frac{F}{A} / \frac{L\Delta}{L_0} \quad \text{فرمول (۱۱-۳)}$$



شکل (۳-۸): دستگاه بافت‌سنج

۳-۲-۹- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش اشعه ایکس روشی برای مطالعه ساختار مواد بلوری است. این روش بر پایه خاصیت موجی اشعه ایکس استوار است. هسته اتم‌ها در یک شبکه کریستالی به فاصله کمی در حدود چند آنگستروم از یکدیگر قرار گرفته‌اند. بازتابش اشعه ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر امواج ایکس می‌شود. در صورتی که امواج، تداخل سازنده داشته باشند با استفاده از فرمول (۳-۱۲) که فرمول براگ نام دارد می‌توان فاصله صفحات کریستالی و در نتیجه اندازه و نوع سلول واحد را به دست آورد (Figueiro et al, 2004).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{فرمول (۳-۱۲):}$$

d = فاصله بین صفحات کریستالی θ = زاویه برخورد پرتو تابشی λ = طول موج پرتو ایکس

در این پژوهش از دستگاه پراش اشعه ایکس فیلیپس ساخت کشور هلند، مدل XPert Pro MDP همان طور که در شکل (۳-۹) نشان داده شده است، واقع در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شد. گستره زاویه اندازه‌گیری این دستگاه ۱۵۷-۰/۶ درجه بود.



شکل (۳-۹): دستگاه پراش پرتو ایکس

۳-۲-۱۰- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

از میکروسکوپ الکترونی روبشی معمولاً برای مطالعه ساختار نمونه‌های حجیم در سطح یا نزدیک به سطح استفاده می‌شود. اساس کار آن بر مبنای بمباران نمونه به وسیله الکترون و بازگشت آن و تبدیلش به سیگنال است. نمونه‌ها را با روکشی از طلا می‌پوشانند تا سطح رسانایی داشته باشد و تصویر مناسبی از مورفولوژی سطح به دست آید. در این پژوهش به جهت بررسی و مطالعه تغییرات سطحی فیلم‌ها و چگونگی توزیع ذرات در سطح فیلم‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد [Zhou et al, 2009]. در این قسمت نیز از دستگاه SEM فیلیپس ساخت کشور هلند، مدل XL30، واقع در دانشکده مواد دانشگاه صنعتی اصفهان استفاده شد که در شکل (۳-۱۰) نمایش داده شده است. بزرگ‌نمایی عددی این دستگاه برابر با

۱۵X تا ۲۰۰,۰۰۰X و تفکیک‌پذیری عددی ۲nm بود. ولتاژ شتاب‌دهنده این دستگاه ۱-۳۰ کیلو الکترون ولت بود.



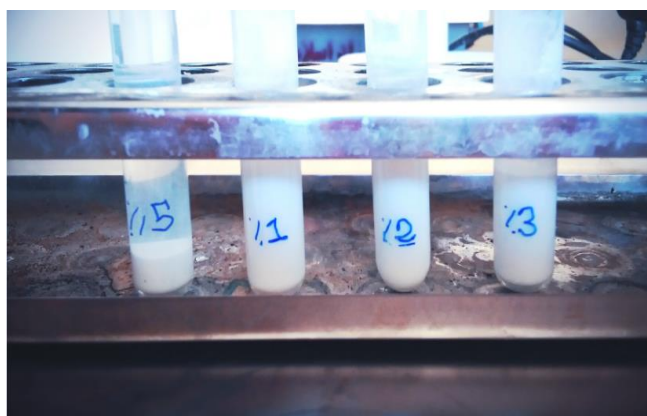
شکل (۳-۱۰): دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

۳-۲-۱۱- بررسی فعالیت ضد میکروبی فیلم‌ها

به منظور بررسی ویژگی ضد میکروبی فیلم‌های پکتین- موم کارنوبا به همراه نانو دی‌اکسید تیتانیوم از آزمون شمارش میکروبی به روش کشت در پلیت و میکروب‌اشریشیا کلی، در ساعت‌های ۶ و ۲۴ گرمخانه- گذاری شده (دمای °C ۳۷) استفاده شد. در ابتدای کار محلول‌هایی از نانو دی‌اکسید تیتانیوم (۰ شاهد)، ۰/۵٪، ۱٪، ۲٪ و ۳٪ تهیه شد که در شکل (۳-۱۱) نشان داده شد است. گام بعدی فعال‌سازی میکروب بود، به این منظور مقداری از میکروب را به درون محیط کشت نوترینت برات^۱ پاساژ داده و به مدت ۲۴ h در انکوباتور شیکردار در دمای °C ۳۷ قرار داده شد تا میکروب رشد کند، رشد میکروب‌ها باعث ایجاد کدورت

^۱ Nutrient broth

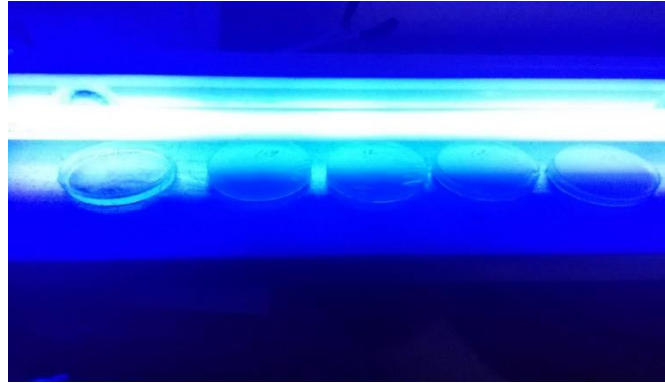
در محیط کشت گردید، میزان کدورت با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد، جذب بین 0.4 تا 0.7 نشان دهنده تعداد میکروب‌ها در حدود نیم مک‌فارلند ($10^6 \times 1/5$) بود [Rangelovae et all, 2014].



شکل (۳-۱۱): محلول‌های تهیه شده نانودی‌اکسید تیتانیوم

به تعداد هر نمونه چهار لوله آزمایش قرار داده و عملیات رقت‌سازی تا 10^{-4} انجام شد. سپس از هر نمونه فیلم به رقت‌های 10^{-4} اضافه شد. در مرحله بعدی رقت‌های 10^{-4} هر نمونه را درون پلیت‌هایی ریخته و درب آن‌ها با سلوفان بسته و چنانچه در شکل (۳-۱۲) مشخص است به مدت 2 h در زیر نور NUV^1 قرار داده، بعد از 2 h نمونه‌ها را برداشته و در انکوباتور شیکردار با دور 70 rpm و دمای 37 C° به مدت 24 h قرار داده شد، در ساعت‌های 6 و 24 از نمونه‌ها مقدار مشخصی به محیط کشت نوترینت آگار منتقل شده و پس از گرمخانه‌گذاری در 37 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت تعداد کلنی‌ها شمارش شد. کاهش سلول‌ها طبق فرمول (۳-۱۳) محاسبه شد [Rangelova et all, 2014].

¹ Near Ultra Violet



شکل (۳-۱۲): قرار دادن نمونه‌ها در زیر نور NUV

فرمول (۳-۱۳):

$$\text{درصد کاهش سلول} = \frac{\text{تعداد میکروب در شاهد} - \text{تعداد میکروب در نمونه}}{\text{تعداد میکروب در شاهد}}$$

۳-۲-۱۲- تجزیه و تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها، برای هر تیمار در ۳ تکرار صورت پذیرفت. نوع آزمایش طرح کاملاً تصادفی بود و داده‌ها با استفاده از نرم افزارهای EXCEL و SPSS، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و در نهایت مقایسه میانگین به روش دانکن با سطح اطمینان ۹۵٪ انجام شد.

فصل چهارم: بحث و نتیجه

در این تحقیق، فیلم‌هایی از پکتین ساخته شده سپس با موم کارنوبا و نسبت‌های مختلفی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم پوشش داده شدند، در زیر نتایج برخی از ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی و ضد میکروبی به دست آمده ارائه گردیده است. استفاده از حروف (P)، (P+C)، (T0/5)، (T1)، (T2) و (T3) در اشکال به ترتیب به معنی فیلم پکتین، فیلم پکتین-موم کارنوبا، فیلم پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۰/۵٪، فیلم پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۱٪، فیلم پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۲٪ و فیلم پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۳٪ می‌باشد.

۴-۱- بررسی خصوصیات فیلم‌های پکتین و موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

۴-۱-۱- ضخامت

ضخامت فیلم‌های تهیه شده جهت بسته‌بندی مواد غذایی یکی از عوامل مهم است که بر خصوصیات بیولوژیکی و عمر ماندگاری محتوای بسته مستقیماً اثر می‌گذارد. اثربخشی فیلم‌ها در بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی در درجه اول به ضخامت فیلم بستگی دارد، زیرا میزان نفوذپذیری، مقاومت و ظاهر بسته‌ها نسبت به ضخامت فیلم متغیر است. یکی از مشکلات استفاده از روش ریخته‌گری در تهیه فیلم‌های خوراکی، یکسان نبودن ضخامت فیلم پس از خشک شدن به علت مواردی چون تراز نبودن ظرف محتوای محلول سازنده، پخش غیریکنواخت محلول سازنده فیلم در داخل ظرف، ثابت نبودن دما در بخش‌های مختلف محفظه خشک‌کننده و در نتیجه خشک شدن سریع‌تر قسمت‌هایی از فیلم و مواردی از این قبیل است. ضخامت به دست آمده برای فیلم‌ها تحت تأثیر خصوصیات محلول سازنده فیلم از جمله دانسیته، ویسکوزیته و کشش سطحی آن است در حالیکه روش تهیه فیلم نیز بی‌تأثیر نیست [Tapia-Blacido et al, 2005]. ضخامت

یک فاکتور بسیار مهم در بررسی خواص مکانیکی و اندازه‌گیری نفوذپذیری به بخار آب، بنابراین باید سعی شود تا حد امکان فیلم‌های تهیه شده از نظر ضخامت یکنواخت باشند.

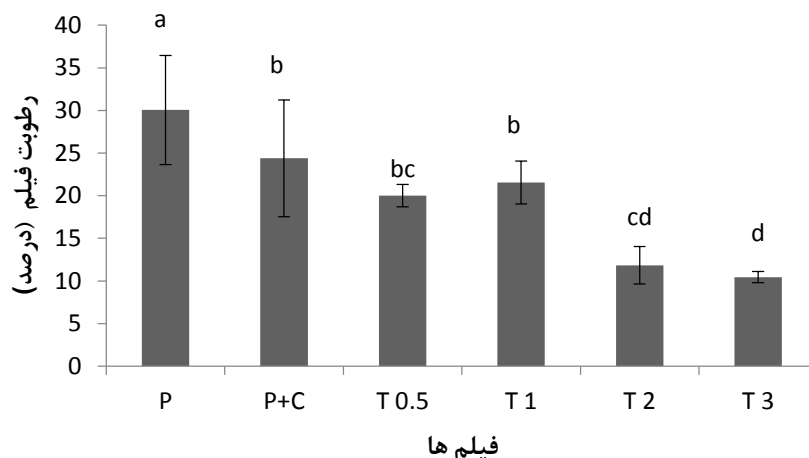
۴-۱-۲-رطوبت فیلم‌ها

محتوای رطوبت فیلم‌های خوراکی، حجم کل فضاها ی خالی میکروساختارهای شبکه هتروپلی ساکاریدی می‌باشد که توسط مولکول‌های آب اشغال شده است. محتوای رطوبت فیلم‌های خوراکی یکی از عوامل تعیین‌کننده رفتار فیلم در شرایط متفاوت است. از آنجایی که کربوهیدرات‌ها از نظر تغذیه‌ای محیطی مناسب برای رشد میکروارگانیسم‌ها محسوب می‌شوند چنانچه محتوای رطوبتی فیلم‌ها از حد مشخصی بالاتر باشد مشکلاتی از قبیل فساد فیلم خوراکی به علت رشد و تولید متابولیت‌های میکروارگانیسم‌ها، نرم شدن بیش از حد فیلم و در نتیجه ایجاد مشکل در جداسازی فیلم از سطحی که روی آن تشکیل شده است و افت خصوصیات مکانیکی و ممانعتی فیلم اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر رطوبت فیلم‌ها از حد مشخصی نیز نباید کمتر باشد، در این صورت فیلم تهیه شده بسیار سخت و شکننده بوده و علاوه بر ایجاد مشکل در جداسازی فیلم از سطحی که بر روی آن شکل گرفته، جذب آب شدید از ماده غذایی که با آن در تماس است و تضعیف خصوصیات ظاهری را در پی خواهد داشت [Ramnath and Gajalakshmi, 2013]. فیلم‌های پکتینی برخلاف مقاومت خوبی که در برابر نفوذ گازها دارند، به علت ماهیت آبدوست آن‌ها، نسبت به رطوبت حساسیت بالایی از خود نشان می‌دهند. پس ساختار پکتین به علت دارا بودن قطبیت بالا سبب شده که فیلم‌های تهیه شده از آن حساسیت بالایی نسبت به رطوبت داشته باشند [Espitia et all, 2014]. نتایج حاصل از آزمایش اندازه‌گیری رطوبت فیلم‌ها در جدول (۴-۱) و شکل (۴-۱) آمده است.

جدول (۴-۱): تجزیه واریانس رطوبت فیلم‌ها

میانگین مربعات	درجه آزادی	تیمار
۱۴۸/۰۱**	۵	بین تیمار
۱۶/۸۱	۱۲	خطا

** معنی‌داری در سطح ۰.۹۹٪، * معنی‌داری در سطح ۰.۹۵٪، ns عدم معنی‌داری در سطح ۰.۹۵٪



شکل (۴-۱): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان رطوبت فیلم‌های نانویوکامپوزیت بر پایه پکتین (p): پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

در این پژوهش موم کارنوبا با درصدهای متفاوتی از TiO_2 به عنوان پوشش بر روی سطح فیلم قرار گرفتند، نتایج حاکی از آن است که هر دو عامل کارنوبا و نانوتیتان به طور معنی‌داری باعث کاهش رطوبت فیلم‌ها شده‌اند. استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش محسوس رطوبت فیلم‌ها به خصوص در غلظت‌های بالا شد. با توجه به اینکه محتوای رطوبت معیاری از میزان حفره‌های خالی موجود در شبکه فیلم است [Li et al, 2011]. این کاهش محتوای رطوبت احتمالاً در نتیجه قرار گرفتن نانوذرات در حفره‌های موجود در روی شبکه فیلم است که باعث کاهش میزان محتوای رطوبت فیلم‌ها شده است.

لی و همکاران در سال ۲۰۱۱، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را در ساختار فیلم حاصل از پروتئین آب پنیر به کار بردند. این محققین گزارش کردند که استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در غلظت های زیر ۲٪ برای تغییر محتوای رطوبت فیلم کافی نیست [Li et al, 2011].

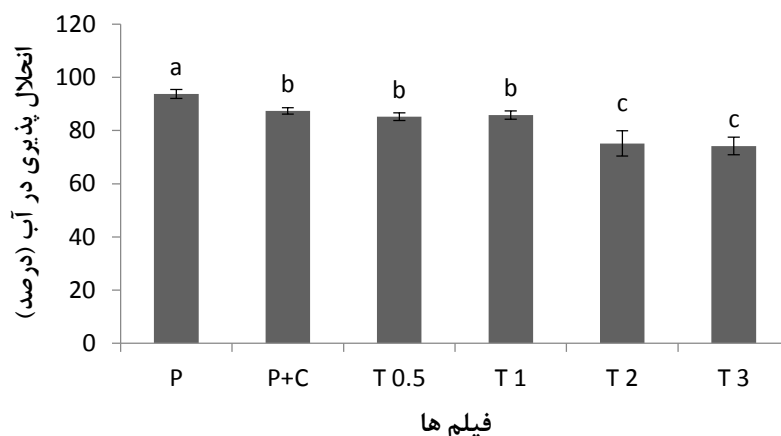
۳-۱-۴-حلالیت در آب

نتایج حاصل از حلالیت در آب فیلمها در جدول (۲-۴) و شکل (۲-۴) آورده شده است.

جدول (۲-۴): تجزیه واریانس حلالیت در آب فیلمها

درجه آزادی		تیمار	
میانگین مربعات	۴۰۵/۸۶**	بین تیمار	حلالیت در آب
	۱۸/۷۳	خطا	

** معنی داری در سطح ۰/۰۱، * معنی داری در سطح ۰/۰۵، ns عدم معنی داری در سطح ۰/۰۵



شکل (۲-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان انحلال پذیری در آب فیلمهای نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p) پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی اکسید تیتانیوم

نتایج نشان می دهد که پوشش کارنوبا روی فیلم پکتینی باعث کاهش معنی دار ($p < 0.05$) انحلال پذیری نسبت به نمونه شاهد شده است. این کاهش میزان انحلال پذیری را می توان به ماهیت آبریزی موم کارنوبا نسبت داد. هنگام اضافه کردن توأم مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا، حلالیت در آب فیلمها کاهش پیدا کرد که این کاهش نسبت به حالت فیلم پکتینی معنی دار بود. همان گونه که در شکل (۴-۲) مشاهده می شود بین فیلم پکتین-کارنوبا (p+c) و فیلم پکتین-کارنوبا به همراه نانوذرات TiO_2 با غلظت های ۰/۵ و ۱٪ اختلاف معنی داری مشاهده نمی شود ولی غلظت های بالاتر اختلاف معنی داری را نشان می دهد. این نتیجه نشان می دهد که نانوذرات TiO_2 در غلظت های پایین اثری بر انحلال پذیری ندارند ولی در غلظت های بالاتر باعث کاهش انحلال پذیری می شوند. علت آن را می توان این طور بیان کرد که پوشش سطح فیلم های پکتینی که ترکیبی از موم کارنوبا و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با نسبت های مختلف است در واقع خاصیتی غیرقطبی و آبریز دارد و به عنوان یک سد یا مانع از فیلم پکتینی که نسبت به آب و رطوبت حساس است حفاظت کرده و باعث کاهش انحلال پذیری فیلمها می شوند.

نرم کننده به واسطه اثری که بر کاهش برهم کنش های درون مولکولی دارد، سبب کاهش پیوندها درون شبکه پکتین شده و افزایش آن موجب افزایش انحلال پذیری فیلمها خواهد شد [Gontard and Guilbert, 1992].

ویروبن^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۰، غلظت های ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰٪ نرم کننده به فیلم های پروتئینی خودفرنگی اضافه کرده و گزارش کرد که کمترین مقدار انحلال فیلمها در غلظت ۳۰٪ از نرم کننده به دست آمد. همچنین در این تحقیق گزارش شد که استفاده از گلیسرول به عنوان نرم کننده نسبت به سایر نرم کننده ها، اثر کمتری بر میزان انحلال پذیری دارد و علت آن احتمالاً کوچک تر بودن مولکول های گلیسرول در مقایسه با سایر نرم کننده ها و در نتیجه ایجاد اختلال کمتر در زنجیره های شبکه پکتینی تشکیل شده، بیان کردند [Viroben et all, 2000].

¹ Viroben

از طرف دیگر نوع ماتریس اصلی فیلم که در اینجا پکتین است نیز مهم است. پکتین دارای ساختار قطبی و آبدوست است پس در نتیجه میزان انحلال پذیری بالایی در آب دارد. از دیگر عوامل مؤثر بر انحلال پذیری فیلم‌های خوراکی ضخامت فیلم است، فیلم‌هایی با ضخامت بیشتر ظرفیت بالاتری برای نگهداری آب داشته و انحلال پذیری بالاتری دارند. میلر^۱ و کروچتا^۲ در سال ۱۹۹۷ گزارش کردند که میزان نفوذپذیری مولکول‌های آب درون شبکه پروتئینی با افزایش ضخامت و تحت تأثیر گروه‌های قطبی موجود در ساختار بسیار افزایش می‌یابد [Miller and Krochta, 1997].

لی و همکاران در سال ۲۰۱۱، گزارش کردند افزودن درصد کمی (۰.۱-۰.۲۵٪) از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به فیلم پروتئینی تهیه شده از ایزوله پروتئینی آب پنیر سبب مقداری کاهش در انحلال پذیری فیلم‌ها می‌شود، اما مقادیر بالاتر (حدود ۰.۲٪) اثر معنی‌داری نسبت به فیلم حاوی ۰٪ نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ایجاد نمی‌کند. به طور کلی در مقادیر بالاتر نانوذرات، انحلال پذیری فیلم‌ها نسبت به فیلم شاهد افزایش می‌یابد که علت آن می‌تواند قرار گرفتن ذرات نانو در فضای بین رشته‌های پروتئینی در شبکه فیلم و تخریب ساختار شبکه باشد. همچنین در سطوح بالاتر نانوذرات، احتمال به هم چسبیدن آن‌ها افزایش یافته و به علت قرار گرفتن ذرات درشت داخل شبکه احتمال نفوذ آب درون آن بیشتر می‌شود [Li et al, 2011]. در کار حاضر با توجه به اینکه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در سطح فیلم و نه درون ساختار استفاده شده است در غلظت‌های بالا نیز توانسته انحلال پذیری را کاهش داده و از طرف دیگر اثر تخریبی بر ساختار درونی فیلم نداشته است.

¹Miller

²Krochta

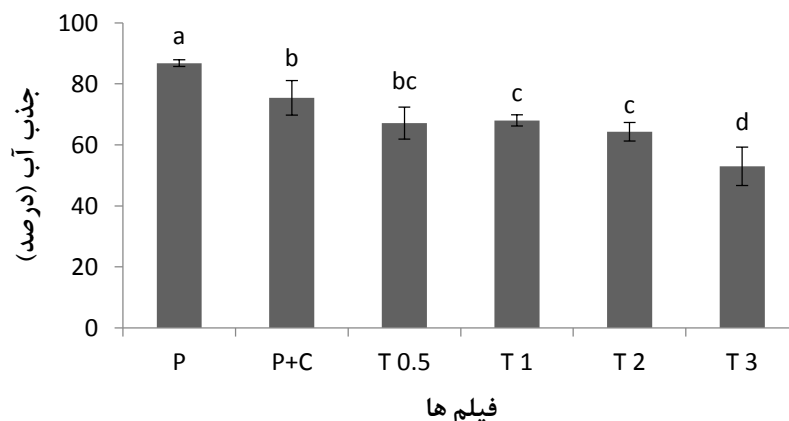
۴-۱-۴- میزان جذب رطوبت

نتایج حاصل از آزمایشات مربوط به جذب رطوبت فیلم‌ها در جدول (۳-۴) آمده است.

جدول (۳-۴): تجزیه واریانس جذب رطوبت فیلم‌ها

میانگین مربعات	درجه آزادی	تیمار
۱۵۰/۸۷**	۵	بین تیمار
۷/۱۳	۱۲	خطا

** معنی‌داری در سطح ۰.۹۹٪، * معنی‌داری در سطح ۰.۹۵٪، ns عدم معنی‌داری در سطح ۰.۹۵٪



شکل (۳-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان جذب رطوبت فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p): پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

همان‌طور که در شکل (۳-۴) مشخص است، در فیلم شاهد میزان جذب رطوبت، ۸۵٪ بود که با افزودن موم کارنوبا کاهش معنی‌داری در جذب رطوبت فیلم‌ها مشاهده شد. در مورد جذب رطوبت نتیجه تقریباً مشابه‌ای با مورد انحلال‌پذیری مشاهده شد به این صورت که در غلظت‌های پایین نانوذرات جذب رطوبت فیلم‌ها تغییر معنی‌داری در سطح ۵ درصد نداشت ولی در غلظت‌های بالا این ذرات باعث کاهش جذب رطوبت

فیلم‌ها شده‌اند. در این تحقیق علت کاهش در میزان جذب رطوبت فیلم‌ها را مانند حلالیت در آب می‌توان به پوشش هیدروفوبیک قرار گرفته بر سطح فیلم‌ها بیان کرد. از طرف دیگر نانوذرات TiO_2 احتمالاً از طریق کاهش محل‌های فعال برای جذب مولکول‌های آب، واکنش با گروه‌های هیدروکسیل آزاد زیست‌بسپار، ایجاد ممانعت‌های فضایی، قرار گرفتن در بین زنجیره‌های زیست‌بسپار و افزایش اتصالات عرضی میزان آب و پکتین، باعث کاهش آبدوستی فیلم‌ها شده‌اند.

عرب و همکاران در سال ۱۳۹۴، فیلم‌هایی از کربوکسی‌متیل سلولز حاوی نانوذرات نقره و دی‌اکسید تیتانیوم تهیه کردند و مشاهده کردند که با افزودن هم‌زمان نانوذرات نقره و تیتان کاهش چشمگیری در جذب رطوبت فیلم‌ها مشاهده شد. نمونه‌های TiO_2 ۰/۵٪ - TiO_2 ۰/۵٪ نقره ، TiO_2 ۰/۱٪ - TiO_2 ۰/۱٪ نقره و TiO_2 ۰/۲٪ - TiO_2 ۰/۲٪ نقره میزان جذب رطوبت را کاهش دادند که تفاوت معنی‌داری با نمونه شاهد داشتند. نانوذرات با قرارگیری در منافذ و فضاهای خالی، تحرک زنجیره‌های زیست‌بسپار را کاهش داده و با برقراری پیوندهای هیدروژنی انسجام ماتریس زیست‌بسپار را افزایش می‌دهد [عرب و همکاران، ۱۳۹۴].

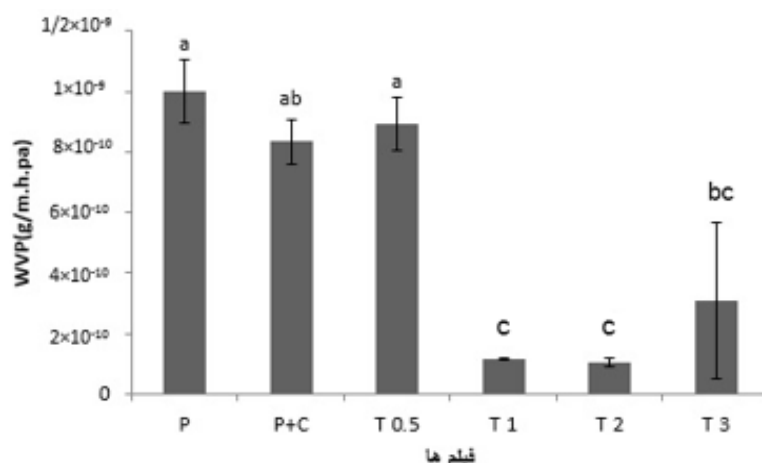
۴-۱-۵- نفوذپذیری نسبت به بخار آب

نتایج مربوط به آزمون نفوذپذیری به بخار آب در جدول (۴-۴) و شکل (۴-۴) آمده است.

جدول (۴-۴): تجزیه واریانس نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها

تیمار	درجه آزادی	میانگین مربعات
بین تیمار	۵	۰/۳۵**
خطا	۱۲	۰/۰۵۳

** معنی‌داری در سطح ۰/۰۱، * معنی‌داری در سطح ۰/۰۵، ns عدم معنی‌داری در سطح ۰/۰۵



شکل (۴-۴): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO₂ و موم کارنوبا بر میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

با توجه به شکل (۴-۴) میزان WVP در فیلم‌های امولسیون‌ی شاهد (فیلم پکتینی) بالاتر از فیلم‌های پکتینی به همراه موم کارنوبا و نانوذرات TiO₂ بود. اما نتایج آماری نشان داد که نمونه شاهد و فیلم پکتین-کارنوبا و همچنین فیلم پکتین-کارنوبا به همراه ۰/۵٪ نانوذرات TiO₂ اختلاف معنی‌داری در سطح ۵ درصد با یکدیگر نداشتند. این نتایج نشان می‌دهد که موم کارنوبا و همچنین نانوذرات TiO₂ در غلظت‌های پایین اثری معنی‌داری بر نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها ندارند. اما غلظت‌های بالای نانو ذرات TiO₂ اثر معنی‌داری بر نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها دارند. همان‌طور که در شکل (۴-۴) مشاهده می‌شود درصدهای ۱ و ۲٪ بیشترین اثر را در کاهش میزان نفوذپذیری به بخار آب نشان داده‌اند.

دیبافورت و همکاران در سال ۲۰۰۰، فیلم‌هایی از متیل سلولز تهیه کردند. سپس برای افزایش خاصیت آبگریزی در این فیلم‌ها از مخلوطی از لپیدها به عنوان لایه دوم بر روی فیلم‌ها استفاده کردند. نتایج به دست آمده کاهش در میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب را نشان داد [Debeaufort et al, 2000]. گرین و فنما در سال ۱۹۸۹، از متیل سلولز فیلم‌های خوراکی تهیه کردند و موم زنبور عسل را یک بار در ترکیب و یک بار به صورت پوشش بر روی فیلم‌ها به کار بردند. سپس میزان نفوذپذیری به بخار آب را در این فیلم‌ها با هم مقایسه کردند. مقدار WVP برای فیلم‌های دولایه و ترکیبی به ترتیب $g \text{ mil m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ mmHg}^{-1}$

بهتری داشتند [Greener and Fennema, 1989].

تراوایی نسبت به بخار آب تحت تأثیر فاکتورهای مختلفی قرار می‌گیرد. یکی از این فاکتورها نوع و مقدار شکل‌پذیرکننده‌هاست. در غلظت‌های بالای شکل‌پذیرکننده، تراکم شبکه کاهش یافته و در نتیجه تراوایی افزایش می‌یابد. هر چه شکل‌پذیرکننده آبدوست‌تر باشد، تراوایی افزایش می‌یابد. [Olivas and Brabosa-Canovas, 2008].

تأثیر گلیسرول را بر نفوذپذیری بخار آب در فیلم نشاسته کاساوا را سوزا^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲، بررسی و مشاهده کردند با افزایش غلظت گلیسرول از ۰/۱۷ به ۰/۷۵ گرم در ۱۰۰ گرم نشاسته، نفوذپذیری بخار آب فیلم به طور معنی‌داری از ۴ g/mm m².d.kPa به ۷/۰۸ g/mm m².dkPa افزایش می‌یابد [Souza et al, 2012]. از فاکتورهای مؤثر دیگر میزان رطوبت نسبی محیط است. از آنجایی که پکتین آبدوست است، هر چه رطوبت نسبی محیط بالاتر باشد، میزان تراوایی نسبت به بخار آب افزایش خواهد یافت [Mali et al, 2004].

یکی دیگر از فاکتورهای مؤثر در بر تراوایی فیلم‌ها ضخامت است، بنابراین باید سعی شود از قسمت‌هایی از فیلم با ضخامت یکسان استفاده شود. ضمن اینکه در ارتباط با فیلم‌های آبدوست هر چه ضخامت فیلم بالاتر باشد تراوایی نسبت به بخار آب فیلم بیشتر خواهد شد. برای رفع مشکل آبدوستی پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها و تراوایی بالایی که نسبت به مولکول‌های آب دارند راهکارهای متفاوتی وجود دارد، از جمله این که می‌توان این بسپارها را با بسپارهای لیپیدی به صورت کامپوزیت در تولید فیلم‌های خوراکی به کار برد. امام‌جمعه و همکاران در سال ۱۳۹۴ نیز اثر روغن زیتون بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ممانعت‌کنندگی فیلم خوراکی

¹ Souza

کازئینات را بررسی کرده و بهبود خصوصیات فیزیکی و کاهش تراوایی فیلم‌های کلونیدی مرکب با بسپارهای لیپیدی را گزارش کردند [امام‌جمعه و همکارن، ۱۳۹۴].

همچنین نفوذپذیری فیلم‌های خوراکی مربوط به میکرومسیرهای موجود در شبکه میکروساختاری زیست-بسپار است. بنابراین یک راه دیگر برای کاهش تراوایی فیلم‌های خوراکی پر کردن منافذ موجود در شبکه زیست‌بسپار است. نانوذرات، فضاهای خالی بین مولکولی را پر می‌کنند و سبب کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب فیلم‌ها می‌شوند [Nassiri and MohammadiNafchi, 2013]. فیلم‌های دولایه از ژلاتین/آگار در سال ۲۰۱۶، توسط وجدان و همکاران ساخته شد. سپس از نانوذرات TiO_2 در لایه ژلاتینی استفاده کردند. نتایج نشان داد که میزان نفوذپذیری به بخار آب پس از افزودن نانوذرات TiO_2 بیش از ۳۰٪ کاهش یافت [Vejdan et all, 2016].

لی و همکاران در سال ۲۰۱۱، گزارش کردند در اثر افزودن مقادیر کمی از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حدود ۱٪ به فیلم‌های تهیه شده از پروتئین آب پنیر برخی خصوصیات کمی بهبود می‌یابد، اما مقادیر بالای این نانوذره در حدود ۲٪ نیز سبب نزدیک شدن خصوصیات فیلم‌ها به فیلم شاهد شده بود. بنابراین غلظت ۱٪ از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را پیشنهاد کردند که بهترین خصوصیات از جمله بالاترین میزان ممانعت در برابر بخار آب را نشان داده بود. دلیل این موضوع آگلومره شدن و تجمع نانوذرات در غلظت‌های بالاتر از ۱٪ در بخش‌های خاص از شبکه پروتئینی و تخریب این شبکه گزارش شد [Li et all, 2011].

۴-۱-۶-رنگ سنجی

خصوصیات رنگی فیلم‌های مورد استفاده برای بسته‌بندی فرآورده‌های غذایی از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا رنگ، اولین فاکتوری است که مصرف‌کننده از محصول درک می‌کند و از این‌رو تأثیر مستقیم بر جذابیت محصول و پذیرش آن از طرف مصرف‌کننده دارد. در بسیاری از محصولات مصرف‌کنندگان تمایل

دارند رنگ واقعی فرآورده‌های غذایی درون بسته را مشاهده نمایند و یا از تازگی آن اطمینان حاصل کنند. از طرف دیگر ماهیت فرآورده‌های غذایی و میزان حساسیت آن نسبت به نور تا اندازه‌ای در انتخاب ماده مورد استفاده برای بسته‌بندی تأثیرگذار است. برخی از محصولات حساس به نور باید درون بسته‌های تیره-تری بسته‌بندی شوند تا از تغییر رنگ آن‌ها در برابر نور جلوگیری شود [Ojagh et al, 2010]. نتایج مربوط آزمایشات رنگ‌سنجی نمونه‌ها در جدول (۴-۵) آمده است.

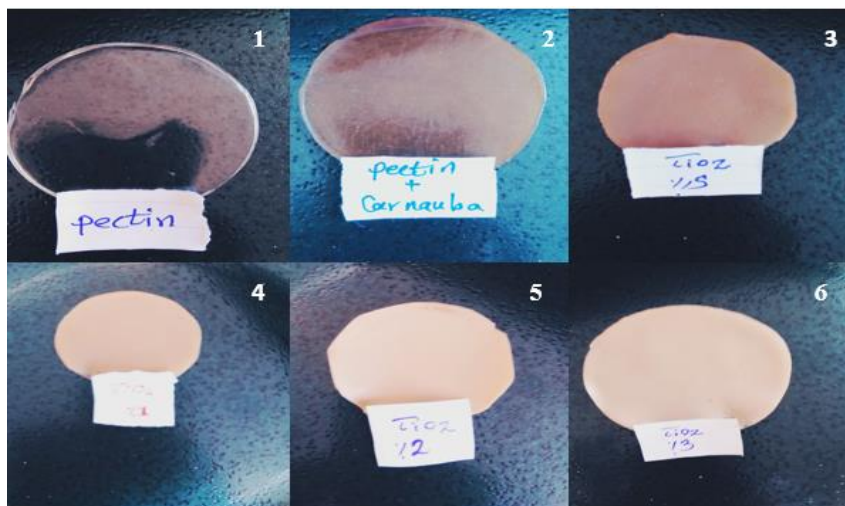
جدول (۴-۵): تجزیه واریانس رنگ‌سنجی فیلم‌ها

میانگین مربعات	درجه آزادی	تیمار	
۵۵۶/۱۱**	۱۲	بین تیمار	تغییرات رنگی
۰/۲۴۶	۵	خطا	
۱۵۹۸/۹۷**	۱۲	بین تیمار	شاخص زردی
۰/۰۸۱	۵	خطا	
۵۶۱/۱۲**	۱۲	بین تیمار	شاخص سفیدی
۰/۲۷۵	۵	خطا	
۷۵۸/۱۵**	۱۲	بین تیمار	شفافیت
۴/۱۶	۵	خطا	

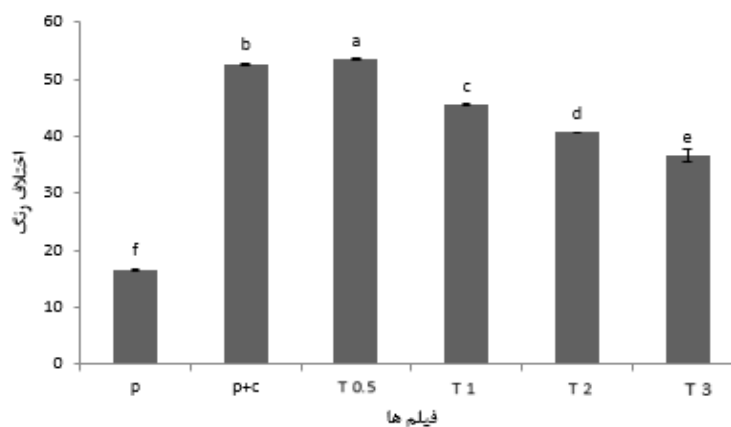
** معنی‌داری در سطح ۰/۰۱، * معنی‌داری در سطح ۰/۰۵، ns عدم معنی‌داری در سطح ۰/۰۵

فیلم کربوهیدراته تولید شده از پکتین شفاف و کاملاً بدون رنگ است که بعد از پوشش‌دهی با موم کارنوبا، نارنجی رنگ می‌شوند. به هنگام ترکیب نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با موم کارنوبا به عنوان پوشش این رنگ نارنجی روشن‌تر و کدرتر می‌شود و در درصدهای بالا به رنگ سفید نزدیک می‌شود. در شکل (۴-۵) این اختلاف رنگ در بین فیلم‌ها را می‌توان مشاهده کرد. با استفاده هم‌زمان نانوذرات در ماتریس پلیمر تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های رنگی فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد مشاهده شد. با توجه به شکل (۴-۶)، در

مورد شاخص اختلاف رنگ نمونه‌های حاوی موم کارنوبا و نانوذرات TiO_2 در غلظت ۰/۵٪ بیشترین اختلاف رنگ مشاهده شد ولی با افزایش میزان نانوذرات اختلاف رنگ کاهش پیدا کرد.

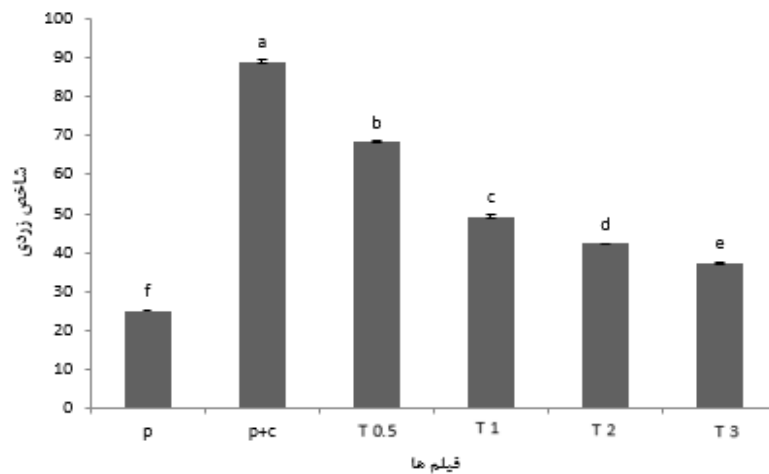


شکل (۴-۵): مقایسه اختلاف رنگ بین فیلم‌ها (۱: فیلم پکتینی، ۲: فیلم پکتین+کارنوبا ، ۳: فیلم پکتین+کارنوبا+ TiO_2 ۰/۵٪، ۴: فیلم پکتین+ TiO_2 ۱٪، ۵: فیلم پکتین+کارنوبا+ TiO_2 ۲٪، ۶: فیلم پکتین+کارنوبا+ TiO_2 ۳٪)



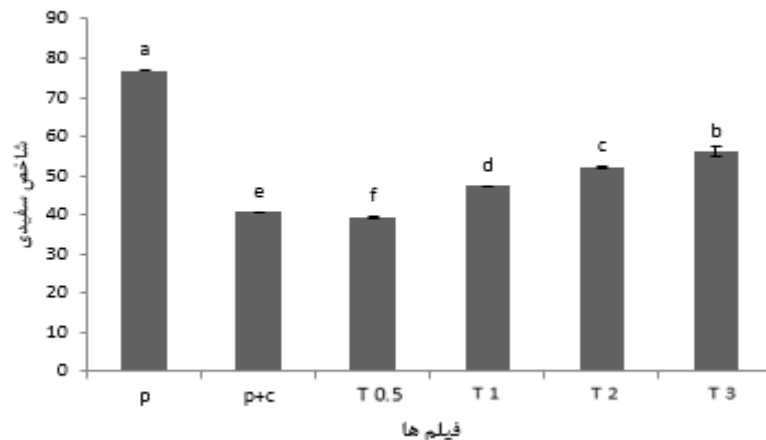
شکل (۴-۶): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان اختلاف رنگ فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

در مورد شاخص زردی نیز با توجه به شکل (۴-۷)، با اضافه شدن موم کارنوبا این شاخص افزایش زیادی پیدا کرد ولی نانوذرات TiO_2 باعث کاهش معنی‌دار شاخص زردی در نمونه‌ها شدند. به طوری که کم‌ترین میزان تغییر شاخص زردی نسبت به نمونه شاهد (فیلم پکتینی) در مورد فیلم حاوی ۳٪ نانوذرات TiO_2 مشاهده شد.



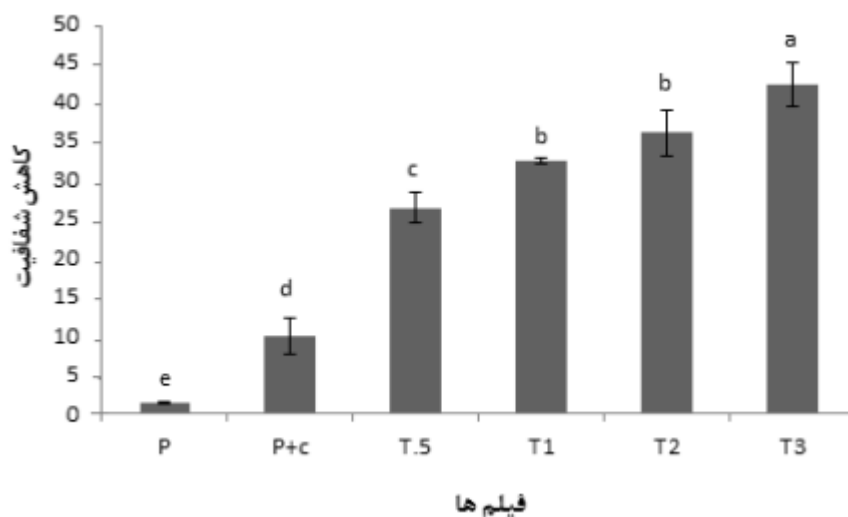
شکل (۴-۷): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان شاخص زردی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p): پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم

در مورد شاخص سفیدی نیز چنانچه در شکل (۴-۸) مشخص است، فیلم‌های پکتینی پوشش داده شده با موم کارنوبا باعث کاهش شاخص سفیدی ولی نانوذرات TiO_2 باعث افزایش شاخص سفیدی شد، که علت آن به رنگ سفید نانوذرات TiO_2 برمی‌گردد.



شکل (۴-۸): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان شاخص سفیدی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p): پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

در مورد شاخص شفافیت با توجه به شکل (۴-۹)، بیشترین شفافیت مربوط به فیلم شاهد (فیلم پکتینی) است. اما موم کارنوبا و نانوذرات TiO_2 هر دو به طور معنی‌داری باعث کاهش شفافیت فیلم‌ها شدند. فیلم‌های پکتینی بدون رنگ و کاملاً شفاف بوده، در اثر پوشش‌دهی با موم کارنوبا نارنجی رنگ شدند ولی همچنان شفافیت داشتند اما در اثر افزودن ذرات نانو پوشش فیلم‌ها کدر و به رنگ سفید نزدیک‌تر شد که علت آن را می‌توان به رنگ نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داد که سفید رنگ بوده و با افزایش درصد نانوتیتان نیز کدورت هم بیشتر شد.



شکل (۴-۹): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان شفافیت فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (P: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

وجدان و همکاران در سال ۲۰۱۶، در بررسی ویژگی‌های رنگ‌سنجی فیلم‌های دولایه ژلاتین/ آگار به همراه ذرات TiO_2 بیان کردند که این نانوذرات در غلظت‌های پایین‌تر خواص ممانعتی فیلم‌ها در برابر نور را به طور قابل توجهی بهبود بخشید. اما با افزایش غلظت نانوذرات میزان کدورت فیلم‌ها افزایش یافت [Vejdan et al, 2016]. عرب و همکاران در سال ۱۳۹۴ نیز تأثیرات نانوذرات نقره به همراه نانوذرات TiO_2 بر روی خصوصیات رنگی نانوبیوکامپوزیت‌های کربوکسی‌متیل سلولز بررسی کردند. با استفاده هم‌زمان نانوذرات در ماتریس بسیار تغییرات قابل ملاحظه‌ای در ویژگی‌های رنگی فیلم‌ها نسبت به نمونه شاهد مشاهده شد. آن‌ها گزارش دادند که پارامتر L برای فیلم شاهد، بالاترین شفافیت را نسبت به نمونه‌های حاوی نانوذرات نشان داد که با افزودن نانوذرات نقره و TiO_2 به صورت توأم، شفافیت کاهش معناداری پیدا کرد [عرب و همکاران، ۱۳۹۴].

ولر و همکاران در پژوهشی در سال ۱۹۹۸، از زئین ذرت فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر ساختند. همچنین در این فیلم‌ها از موم‌هایی مانند سورگوم و کارنوبا استفاده کردند. آن‌ها در بررسی ویژگی‌های رنگ‌سنجی فیلم‌ها گزارش کردند که فیلم‌هایی با موم کارنوبا نسبت به فیلم‌هایی که دارای موم سورگوم بودند شاخص

زردی بالاتری داشتند که این به دلیل رنگ زرد-نارنجی موم کارنوبا بود. همچنین گزارش کردند که با اضافه کردن این ترکیبات مومی به فیلم‌های زئینی، میزان کدورت فیلم‌ها افزایش پیدا کرد [Weller et al., 1998].

۴-۱-۷- خواص مکانیکی

نتایج مربوط به آزمایشات مکانیکی فیلم‌ها در جدول (۴-۶) آورده شده است.

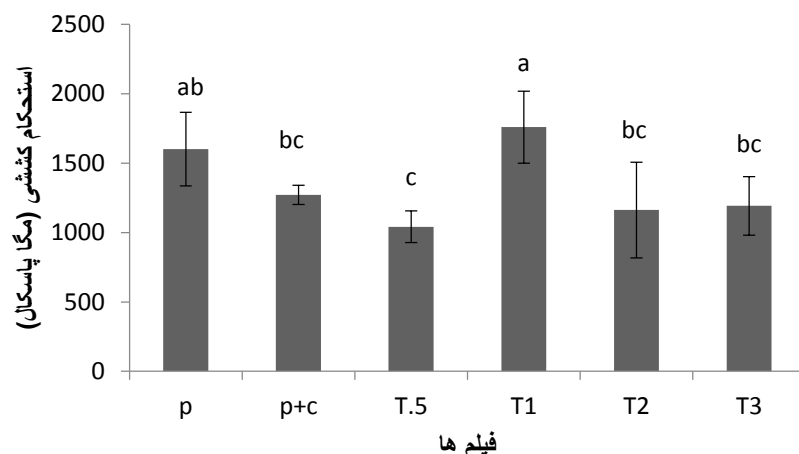
جدول (۴-۶): تجزیه واریانس خواص مکانیکی فیلم‌ها

میانگین مجموع مربعات	Df	خواص مکانیکی	
۲۳۴۷۶۲/۲*	۵	بین تیمار	TS (MPa)
۵۳۱۳۱/۳	۱۲	خطا	
۲۰۷/۱**	۵	بین تیمار	E _b (%)
۳۶/۴	۱۲	خطا	
۱۳۰۶۲۹۹۱/۳**	۵	بین تیمار	Y _m (MPa)
۵۳۶۸۶۰/۷	۱۲	خطا	

** معنی‌داری در سطح ۰.۹۹٪، * معنی‌داری در سطح ۰.۹۵٪، ns عدم معنی‌داری در سطح ۰.۹۵٪

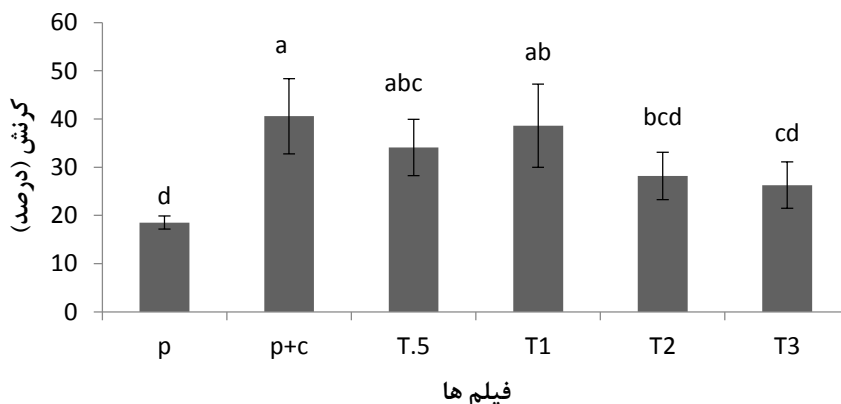
نتایج حاصل از آزمون کشش فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت پکتینی حاوی نانوذرات TiO₂ و موم کارنوبا در غلظت‌های مختلف در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. مقدار استحکام کششی برای نمونه شاهد ۱۶۰۰ MPa بود. با پوشش‌دهی فیلم‌ها توسط موم کارنوبا مقاومت کششی فیلم به ۱۲۷۱ MPa کاهش یافت. دیبافورت و همکاران در سال ۲۰۰۰، فیلم‌های دولایه از متیل سلولز و مخلوطی از چربی‌ها ساختند. آن‌ها اعلام کردند که ضخامت لایه چربی تأثیر کمی در خواص مکانیکی فیلم‌ها داشت و مقاومت مکانیکی فیلم‌ها را عمدتاً به ماتریس متیل سلولز نسبت دادند [Debeaufort et al., 2000]. لیپیدها معمولاً به دلیل

داشتن ویژگی‌های بازدارندگی مناسب در برابر رطوبت شرایط متفاوتی را برای فیلم تشکیل شده ایجاد می‌کنند، اما در رابطه با پایداریشان (به ویژه اکسیداسیون)، بافت و کیفیت ارگانولپتیکی (آزمون شفافیت و مومی بودن) معایبی دارند، پس می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از پوششی از موم بر روی فیلم‌های پکتینی می‌تواند اثرات نرم‌کنندگی داشته و در نتیجه ساختار کلی فیلم را سست‌تر کند [Akter et al, 2012]. پس می‌توان نتیجه گرفت که موم کارنوبا بر ماتریس پکتین اثر گذاشته و باعث نرم‌تر شدن و سست‌تر شدن فیلم‌ها شده است. با افزودن ۰/۵٪ نانوذره TiO_2 میزان استحکام کششی به 1041 MPa کاهش یافت اما با افزایش بیشتر نانو ذرات TiO_2 به میزان ۱٪ استحکام کششی به طور چشمگیری افزایش پیدا کرد. می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که افزودن نانوذرات تیتان به میزان ۱٪ توانسته از تأثیرات نرم‌کنندگی موم بکاهد. در غلظت‌های ۲ و ۳٪ نانوتیتان دوباره کاهش در استحکام کششی مشاهده شده که علت آن را می‌توان پدیده کلوخگی نسبت داد. در غلظت ۱٪ نانوذرات به طور یکنواخت‌تری بر روی سطح زیست‌بسپار پخش شده‌اند که در نهایت توانسته‌اند از اثرات نرم‌کنندگی موم کاسته و استحکام کششی فیلم‌ها را بهبود بخشند. اما در غلظت‌های بالاتر به دلیل پدیده کلوخگی و عدم پخش شدن مناسب ذرات در سطح زیست‌بسپار، استفاده از غلظت‌های بالاتر تأثیری بر افزایش استحکام کششی فیلم‌ها نگذاشته است.



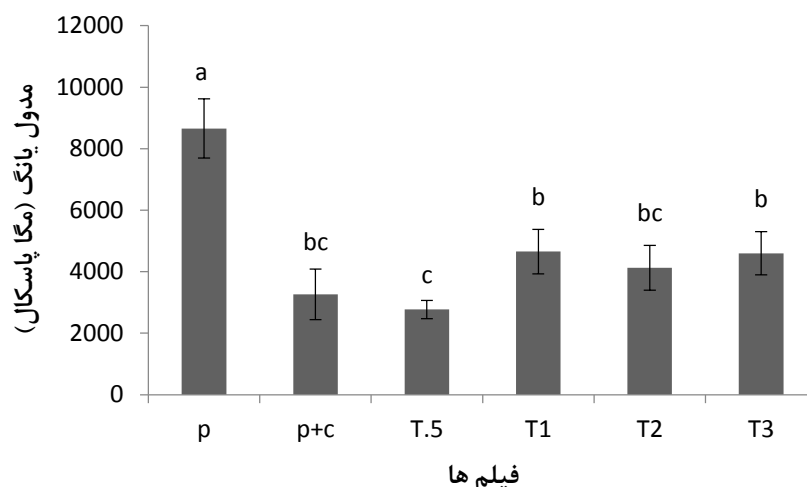
شکل (۴-۱۰): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان استحکام کششی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

میزان کرنش یا میزان کشیدگی فیلم‌ها در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است. نتایج حاکی از این است که موم کارنوبا باعث افزایش انعطاف‌پذیری و خاصیت کشسانی فیلم‌ها شده است اما نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش این ویژگی فیلم‌های پکتینی شد زیرا نانوذرات در سطح پوشش با بستر خود و با یکدیگر شدیداً پیوند برقرار می‌کنند و باعث کاهش انعطاف‌پذیری فیلم‌ها شده‌اند.



شکل (۴-۱۱): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر میزان کرنش فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه پکتین (p: پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

اثر موم کارنوبا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر ویژگی مدول یانگ فیلم‌ها در شکل (۴-۱۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که موم کارنوبا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم هر دو باعث کاهش مدول یانگ فیلم‌های پکتینی شده است. مدول یانگ که نشان‌دهنده سختی فیلم بوده و علت کاهش آن نرم شدن فیلم پکتینی توسط کارنوبا بوده و مقداری موجب کاهش سختی فیلم می‌شود. همچنین وجود نانوتیتان در کارنوبا موجب بهبود مدول شده است، البته از غلظت ۱٪ به بالا تاثیر معنی داری سطح ۵٪ نداشته است.



شکل (۴-۱۲): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا مدول یانگ فیلم‌های نانویوکامپوزیت بر پایه پکتین (p): پکتین، c: کارنوبا، T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم

از عوامل مؤثر بر خصوصیات مکانیکی فیلم‌ها علاوه بر نوع و مقدار بسیار استفاده شده، نوع و میزان شکل-پذیرکننده مورد استفاده می‌باشد. فیلم‌های بدون شکل‌پذیرکننده به علت برهم‌کنش‌های بسیار-بسیار ترد و شکننده بوده و در زمان جدا کردن فیلم از ظرفی که در آن ساخته شده، به راحتی پاره می‌شود. شکنندگی فیلم‌ها را با استفاده از عوامل نرم‌کننده می‌توان کنترل کرد. افزودن عوامل نرم‌کننده برای غلبه بر شکنندگی فیلم‌ها که به دلیل نیروهای درون مولکولی بالا ایجاد می‌شود، ضروری است. نرم‌کننده‌هایی با مولکول‌های

کوچک مانند پلی‌ال‌هایی چون سوربیتول، گلیسرول و پلی‌اتیلن گلایکول که به راحتی پخش شده و درون بسیار و بین رشته‌های بسیار جای می‌گیرند، سبب کاهش پیوندهای هیدروژنی و اخلاص در شبکه زیست-بسیاری می‌شوند که نه تنها انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهند، بلکه سبب افزایش نفوذپذیری فیلم نسبت به گازها نیز می‌شوند [Gontard and Guilbert, 1992].

افزایش مقدار نرم‌کننده مورد استفاده سبب کاهش مقاومت مکانیکی (کاهش مقاومت کششی) و افزایش کشش‌پذیری (افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست) می‌شود. مک‌هاف^۱ و همکاران در سال ۱۹۹۴، سه نوع نرم‌کننده سوربیتول، گلیسرول و پلی‌اتیلن گلایکول به فیلم‌های پروتئینی آب پنیر اضافه کرده و گزارش کردند که گلیسرول به نسبت دو نرم‌کننده دیگر، به مقدار کمتری برای رسیدن به خواص مکانیکی مشابه مورد نیاز است و علت آن کوچک بودن مولکول‌های گلیسرول و نفوذ راحت‌تر آن‌ها درون بسیار گزارش شده، بنابراین گلیسرول نرم‌کننده مؤثرتری بوده و از نظر اثرات سوئی که مقدار نرم‌کننده بر خصوصیات فیلم‌ها دارد و هم از نظر اقتصادی مناسب‌تر است [Mchugh et al, 1994].

از آنجایی که خصوصیات عملکردی فیلم‌ها ضعیف است، از افزودنی‌های متعددی برای بهبود این خصوصیات می‌توان استفاده کرد. یک گروه از موادی که می‌توانند مورد استفاده قرار بگیرند نانوذرات می‌باشند که البته در استفاده از آن‌ها نوع، ماهیت، مقدار، شکل و اندازه نانوذره از اهمیت زیادی برخوردار است. از مزایای نانو در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، توسعه موادی با خواص عملکردی متفاوت و جدید است، از جمله توسعه بسته‌هایی با خصوصیات ممانعتی بهبود یافته و افزایش مقاومت در برابر تنش‌های مکانیکی [Augustin and Sanguansri, 2009].

^۱ Mchugh

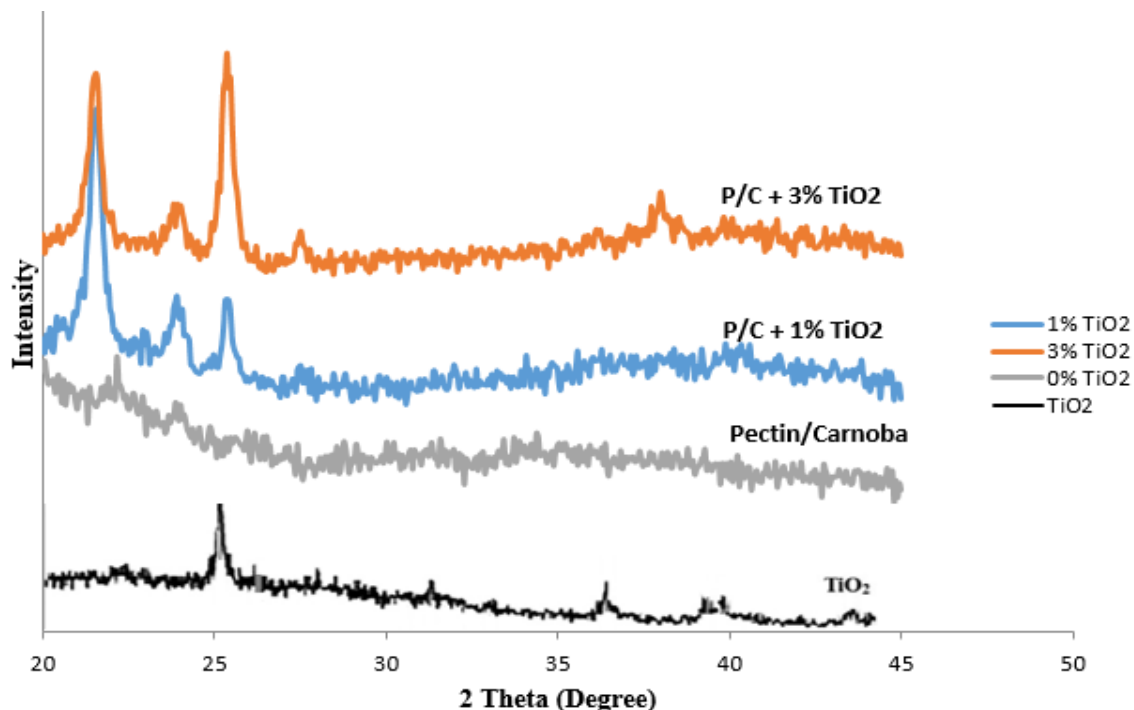
وجدان و همکاران در سال ۲۰۱۶، خصوصیات مکانیکی فیلم‌های دولایه ژلاتین/ آگار محتوای نانوتیتان را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها اعلام کردند که با افزودن TiO_2 به مقدار $0.5 \text{ g}/100\text{g}$ استحکام کششی فیلم‌ها از 10.8 MPa به 13.91 MPa افزایش پیدا کرد. ولی با افزایش بیشتر غلظت نانوذرات، استحکام کششی کاهش پیدا کرد. [Vejdan et al, 2016]. ژو و همکاران در سال ۲۰۰۹، فیلم‌هایی از پروتئین آب پنیر تهیه کردند و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را با مقادیر 0.5 ، 1 ، 2 و 4% به این فیلم‌ها اضافه کرده و خصوصیات مکانیکی این فیلم‌ها را بررسی کرده. نتایج نشان داد که فیلم‌های نانوکامپوزیتی که دارای 0.5% نانوذرات بودند بهترین خواص مکانیکی را از خود نشان دادند. در درصدهای 1 ، 2 و 4% افت ناگهانی در مقادیر مدول الاستیک^۱، استحکام کششی و میزان کشیدگی تا نقطه شکست دیده می‌شود که علت آن را کلوخه شدن و تجمع ذرات نانو در درصدهای بالا و در نتیجه آسیب دیدن بافت زمینه‌ای زیست‌بسپار بیان کردند [Zhou et al, 2009].

۴-۱-۸- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور مطالعه چگونگی توزیع ذرات (میزان توده‌ای شدن نانوذرات)، تخمین اندازه بلورها و آنالیز چگونگی شرکت آن‌ها در ساختار زیست‌بسپار از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده می‌شود [عرب و همکاران، ۱۳۹۴]. بر اساس نمودار XRD (شکل ۴-۱۳) نمونه نانوتیتان با سه نمونه فیلم دولایه پکتین- کارنوبا با سه درصد نانوتیتان (0 ، 1 و 3%) با هم مقایسه گردید. با توجه به نمودار نانوتیتان خالص در زاویه حدود 25 درجه یک پیک دیده می‌شود. در منحنی فیلم دولایه بدون نانوتیتان پیکی وجود ندارد. با افزایش درصد نانوتیتان پیک ظاهر شده و در 3% پیک تیزتر و چگالی آن افزایش می‌یابد که نشان دهنده کریستالیزه شدن می‌باشد. علت

¹Elastic Modulus (EM)

این قضیه به خاطره کلوخه شدن نانوتیتان در درصد بالاتر می‌باشد. زاویه 2θ در این پیک $25/375$ درجه می‌باشد که با رابطه براگ قطر کریستالیزه شدن ذرات نانو برابر با $35/07$ آنگستروم می‌باشد.



شکل (۴-۱۳): نمودار پراش پرتو ایکس برای نانوتیتان و فیلم دو لایه پکتین-کارنوبا با درصدهای مختلف از نانوتیتان

در تحقیق وجدان و همکاران با افزایش میزان نانوتیتان در فیلم دولایه ژلاتین-آگار نیز نتایج مشابهی بدست آمد و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت میزان کلوخه شدن ذرات بالا رفته و زاویه این رخداد در حدود 26° درجه بوده که تایید کننده نتایج تحقیق حاضر می‌باشد [Vejdan et al, 2016].

عرب و همکاران در سال ۱۳۹۴، در پژوهشی بر روی فیلم‌های امولسیون بر پایه کربوکسی متیل سلولز از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده کردند. در فیلم‌های امولسیون کربوکسی متیل سلولز یک پیک پراش در $2\theta = 20^\circ$ و پیک‌های پراش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با فاز روتایل در زاویه 20° ، $27/5^\circ$ ، 36° ، $39/5^\circ$ و $41/5^\circ$ و 44° درجه گزارش شدند. اما با افزودن نانوذرات TiO_2 در غلظت 2% به فیلم‌های امولسیون پیک‌های

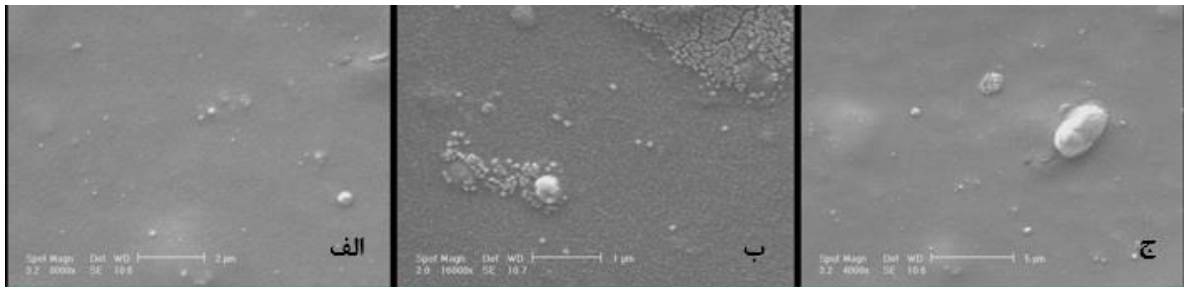
مربوط به آن‌ها در بستر زیست‌بسیار از بین رفت که می‌تواند نشان‌دهنده عدم تجمع ذرات و توزیع مناسب TiO_2 در این نوع فیلم‌ها باشد. پس نتیجه گرفتند که دو جزء ماتریس و پرکننده به خوبی در هم پخش شده‌اند. آن‌ها علت این پخش شدن مناسب را استفاده از چهار روش اختلاط مکانیکی نانوذرات به مدت ۸۵ دقیقه، اختلاط توسط امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه، افزودن نانوذرات به صورت قطره قطره و همراه با هم زدن و اختلاط نهایی به مدت ۱۰ دقیقه با فراصوت دانستند [عرب و همکاران، ۱۳۹۴].

در تحقیقی دیگر اثرات نانوذرات TiO_2 با فاز آناتاز در فیلم‌های ساخته شده از پروتئین آب پنیر توسط لی و همکاران در سال ۲۰۱۱ مورد مطالعه قرار گرفت. آن‌ها گزارش دادند که در غلظت‌های پایین (۰/۲۵٪)، نانوذرات ساختار آمورف دارند اما با افزایش غلظت نانوذرات، شدت پیک‌ها و اندازه نانوذرات افزایش پیدا کرد و دلیل آن را آگلومره شدن نانوذرات در غلظت‌های بالا عنوان کردند [Li et al, 2011].

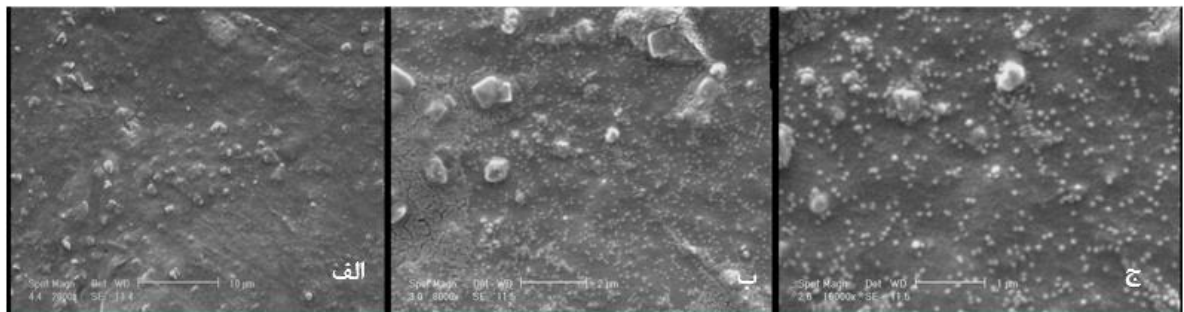
۴-۱-۹-آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل‌های (۴-۱۴) و (۴-۱۵)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فیلم‌های دولایه پکتین موم کارنوبا به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نمایش داده شده است. بزرگ‌نمایی مورد استفاده برای عکس‌ها $2000\times$ ، $8000\times$ و $16000\times$ می‌باشد.

شکل (۴-۱۴)، تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مربوط به فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان با غلظت ۱٪ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۴-۱۴) مشخص است در بعضی نقاط کلوخگی و تجمع نانوذرات را مشاهده می‌کنیم، که علت آن تمایل شدید نانوذرات به واکنش با یکدیگر و در نتیجه به هم چسبیدن و ایجاد حالت کلوخگی است. احتمال کلوخگی در درصد‌های پایین کمتر است ولی با افزایش غلظت نانوذرات این احتمال بالاتر می‌رود. همان‌طور که در شکل (۴-۱۵) مشاهده می‌کنید با افزایش درصد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم از ۱٪ به ۳٪، به علت افزایش نانوذرات میزان تجمع و کلوخه شدن نانوذرات هم افزایش پیدا کرد.



شکل (۴-۱۴): تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مربوط به فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان با غلظت ۱٪ (الف: بزرگ‌نمایی $\times 2000$ ، ب: بزرگ‌نمایی $\times 8000$ و ج: بزرگ‌نمایی $\times 16000$)



شکل (۴-۱۵): تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مربوط به فیلم دولایه پکتین-موم کارنوبا به همراه نانوتیتان با غلظت ۳٪ (الف: بزرگ‌نمایی $\times 2000$ ، ب: بزرگ‌نمایی $\times 8000$ و ج: بزرگ‌نمایی $\times 16000$)

لی و همکاران در سال ۲۰۱۱، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را به فیلم پروتئینی آب پنیر اضافه کردند و بعد از بررسی تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گزارش دادند که مقادیر کم نانوذرات (کمتر از ۰/۲۵٪) اثر معنی‌داری بر ساختار فیلم در مقایسه با فیلم شاهد نداشت. اما مقادیر بالاتر از نانوذرات به دلیل آگلومره شدن و به وجود آمدن ذرات حجیم درون شبکه، سبب تخریب شبکه پروتئینی می‌شوند [Li et al, 2011]. جیانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۰، فیلم‌های خوراکی از ژلاتین و پروتئین آب پنیر به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ساختند. آن‌ها با بررسی خصوصیات میکروساختاری فیلم‌ها گزارش کردند که

^۱Jiang

در سطوح پایین نانوذرات (کمتر از ۰/۲۵٪) احتمال پخش شدن ذرات درون شبکه بسیار بیشتر از چسبیدن نانوذرات به یکدیگر است و این اتفاق در سطوح بالاتر (بیش از ۰/۱٪) از نانوذرات عکس می‌شود و از طرف دیگر ارتباط قوی بین بسپار و نانوذرات به وجود نمی‌آید [Jiang et al, 2010].

۴-۱-۱۰-آزمون میکروبی

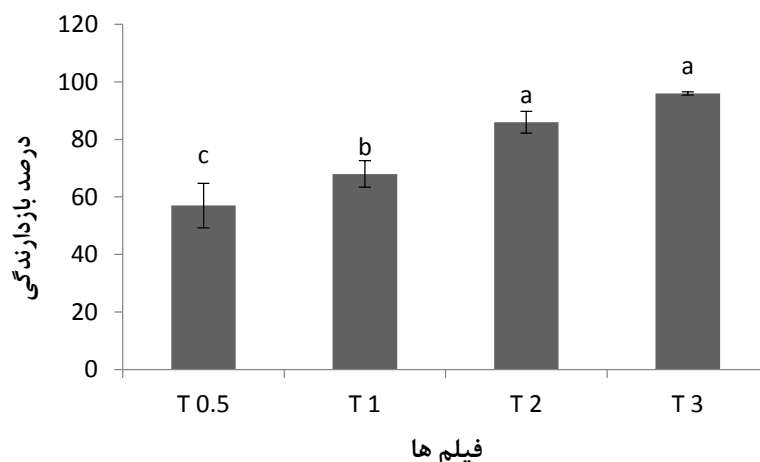
نتایج مربوط به آزمایشات میکروبی در جدول (۴-۷) آمده است.

جدول (۴-۷): تجزیه واریانس آزمون میکروبی

میانگین مجموع مربعات		درجه آزادی		تیمار
در ساعت ۲۴	در ساعت ۶	در ساعت ۲۴	در ساعت ۶	
۳۶۵۸/۷**	۱۰۸۴/۹**	۳	۳	بین تیمارها
۱۷/۳	۲۴	۸	۸	خطا

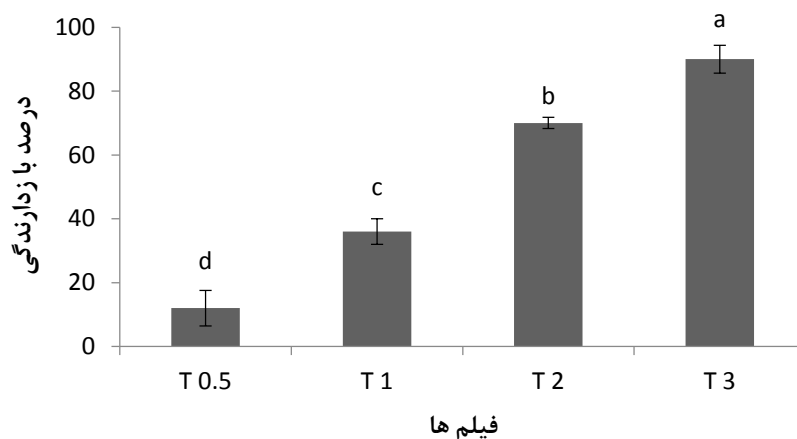
** معناداری در سطح ۰/۹۹، * معناداری در سطح ۰/۰۵، ns عدم معناداری در سطح ۰/۰۵

اثرات ضد میکروبی نانوبیوکامپوزیت‌های امولسیون‌ی حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در ساعت ۶ گرمخانه‌گذاری در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است. نتایج بازدارندگی فیلم‌های حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در ساعت ششم نشان می‌دهد که فیلم حاوی ۰/۵٪ نانوذره دی‌اکسید تیتانیم باعث کاهش ۵۷ درصدی از رشد باکتری نسبت به فیلم شاهد شده است. نتایج بازدارندگی در ساعت ششم نشان می‌دهد که با افزایش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم میزان بازدارندگی نیز افزایش یافته و این افزایش بازدارندگی برای غلظت ۰/۳٪ نانوذره دی‌اکسید تیتانیم به ۰/۹۶٪ رسید.



شکل (۴-۱۶): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 بر خاصیت ضد میکروبی فیلم‌های نانویوکامپوزیت بر پایه پکتین-کارنوبا در مقابل باکتری/شیریشیا کلی در ساعت ۶ گرمخانه گذاری شده (T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

با توجه به شکل (۴-۱۷)، نتایج بازدارندگی مربوط به ساعت بیست و چهارم نشان می‌دهد که غلظت ۰/۵٪ نانوذرات باعث ۱۲٪ بازدارندگی شده است اما غلظت ۰/۳٪ باعث ۹۰٪ بازدارندگی شده است. این نتایج نشان می‌دهد که غلظت‌های کم نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ساعت‌های اولیه اثر بیشتری را از خود نشان می‌دهد ولی با افزایش زمان اثر بازدارندگی آن‌ها کم می‌شود.



شکل (۴-۱۷): تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات TiO_2 و موم کارنوبا بر خاصیت ضد میکروبی فیلم‌های نانویوکامپوزیت بر پایه پکتین-کارنوبا در مقابل باکتری/شیریشیا کلی در ساعت ۲۴ گرمخانه گذاری شده (T: درصد دی‌اکسید تیتانیوم)

عرب و همکاران در سال ۱۳۹۴، فیلم‌هایی از کربوکسی‌متیل سلولز- اسید اولئیک به همراه نانوذرات نقره و دی‌اکسید تیتانیوم ساختند. آن‌ها گزارش کردند که افزودن نانوذرات نقره و TiO_2 به صورت هم‌زمان در غلظت ۰/۵٪، تعداد کلنی‌ها از $3/3 \times 10^8$ CFU/ml در نمونه شاهد به $1/2 \times 10^8$ CFU/ml کاهش می‌یابد. همچنین مقدار اولیه باکتری‌های *استافیلوکوکوس اورئوس* در فیلم‌های شاهد $1/2 \times 10^8$ CFU/ml بود اما در فیلم‌های ۰/۵٪ نقره- TiO_2 تعداد کلنی‌ها به $0/2 \times 10^8$ CFU/ml کاهش پیدا نمود. آن‌ها نیز اعلام کردند که نانوذرات TiO_2 موجب اکسیداسیون ترکیبات موجود در دیواره سلولی باکتری‌ها می‌شوند. زمانی که کاتالیست TiO_2 تحت تابش فتونی با انرژی مساوی یا بالاتر از گاف انرژی (۳/۲ الکترون ولت) قرار می‌گیرد حفره الکترونی که محرک گروه‌های واکنش اکسیژنی از قبیل رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سوپراکسید است تولید می‌شود. این رادیکال‌ها مستقیماً درگیر فرآیند اکسید شدن به منظور تجزیه آلودگی-ها و باکتری‌ها می‌شوند. همچنین نانوذرات نقره با اتصال به غشای سلولی و نفوذ به داخل سلول باکتریایی، به رشته DNA باکتری متصل شده و امکان تکثیر و رشد باکتری را کاهش می‌دهند [عرب و همکاران، ۱۳۹۴].

نصیری و محمدی نافچی در سال ۲۰۱۳، در تحقیقاتی که بر روی فیلم‌های ساخته شده از ژلاتین گاوی به همراه نانوتیتان با غلظت‌های ۳،۲،۱ و ۰/۵٪ انجام دادند مشاهده کردند که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در برابر باکتری‌هایی مانند *استافیلوکوکوس اورئوس*^۱ و *شریشیا کلی* اثرات ضد میکروبی عالی از خود نشان داد. آن‌ها گزارش کردند که اثر ضد میکروبی نانوکامپوزیت ژلاتین- TiO_2 به طور قابل توجهی با افزایش غلظت TiO_2 افزایش یافت [Nassiri and MohammadiNafchi, 2013].

¹ Staphylococcus aureus

لیو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۲، اثر ضد میکروبی نانوذره TiO_2 را در نانوکامپوزیت‌های پلی‌ونیل الکل گزارش کردند. تولید اکسیژن یگانه فعال نظیر هیدروژن پراکسید، رادیکال هیدروکسیل و آنیون‌های سوپراکساید توسط نانوذرات TiO_2 با اکسیداسیون ترکیبات فسفولیپیدی وجود در دیواره سلولی باکتری‌ها موجب مرگ و از بین رفتن آن‌ها میشود. همچنین این نانوذرات با اتصال به گروه‌های تیول دیواره سلولی باکتری‌ها، باعث تخریب و دناتوراسیون پرتئین‌های غشایی شده و با ایجاد اختلال در نفوذپذیری غشایی موجب مرگ سلول می‌شود [Liu et al, 2012].

سعادت‌مند و همکاران در سال ۱۳۹۱، تولید نانوکامپوزیت‌های کیتوزان- TiO_2 و مطالعه خاصیت ضد میکروبی آن‌ها را بررسی کردند. اثر ضد میکروبی این نانوکامپوزیت به طور جداگانه بر روی باکتری‌های *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* در محیط کشت جامد و مایع مورد تحقیق قرار گرفت و مشاهده شد که کیتوزان با غلظت ۴ mg/ml و تیتانیوم دی‌اکسید با غلظت ۰.۲٪ (غلظت‌های مورد استفاده ۰.۵، ۱ و ۲٪ بود) بهترین تأثیر را در فرآیند ضد میکروبی از خود نشان دادند. در نهایت گزارش کردند که نانوکامپوزیت کیتوزان- TiO_2 روی گاز استریل بیمارستانی می‌تواند برای کنترل باکتری‌های بیماری‌زا مفید باشد [سعادت‌مند و همکاران، ۱۳۹۱].

۴-۱-۱۱- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش، تولید نوعی فیلم زیست‌تخریب‌پذیر از پکتین، موم کارنوبا و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و تعیین برخی از خصوصیات عملکردی فیلم‌ها بود. نتایج نشان داد که استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تراوایی فیلم‌ها نسبت به بخار آب و رطوبت را به طور قابل توجهی کاهش داد. فاکتورهایی مانند نفوذپذیری به بخار آب، حلالیت در آب و جذب رطوبت فیلم‌ها با افزایش نانوذرات TiO_2 به طور

¹ Liu

معنی‌داری کاهش یافت. به طوری که فیلم‌های پکتین- موم کارنوبا به همراه ۳٪ TiO_2 بهترین مقاومت را در برابر رطوبت و بخار آب داشتند. همچنین این نانوذرات در حفظ رطوبت فیلم‌ها نیز مؤثر بودند.

در مورد خواص مکانیکی فیلم‌ها، افزودن موم کارنوبا به عنوان پوشش روی فیلم‌ها به دلیل اثرات نرم‌کنندگی، استحکام کششی فیلم‌ها را کاهش داد. افزودن نانوذرات به میزان ۱٪ سبب بهبود استحکام کششی فیلم‌ها شد، اما درصدهای بالاتر تأثیری روی این فاکتور نداشت. اما موم کارنوبا باعث افزایش انعطاف‌پذیری فیلم‌ها شد که با افزایش غلظت نانوذرات این انعطاف‌پذیری کاهش یافت. همچنین خواص رنگی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفت. فیلم‌های پکتینی کاملاً شفاف و بی‌رنگ بودند که با افزودن موم کارنوبا شاخص زردی و با افزودن نانوذرات TiO_2 شاخص سفیدی افزایش یافت.

به منظور بررسی چگونگی توزیع ذرات در ساختار زیست‌بسپارها از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزودن غلظت نانوذرات TiO_2 میزان کلوخگی و تجمع آن‌ها افزایش یافت. اما در این پژوهش چون نانوذرات به عنوان پوشش روی فیلم پکتینی استفاده شد بنابراین این کلوخه‌ای شدن به ماتریس اصلی فیلم آسیبی کمی وارد نمود. در مورد آزمون میکروبی نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات TiO_2 ، میزان بازدارندگی (نسبت به رشد باکتری /شیریشیا کلی) به طور قابل توجهی افزایش یافت. این افزایش بازدارندگی برای غلظت ۳٪ TiO_2 در ساعت ۶ گرمخانه‌گذاری ۹۶٪ و برای ساعت ۲۴ گرمخانه‌گذاری ۹۰٪ بود.

۴-۱-۱۲-پیشنهادات

۱-مقاومت فیلم‌های زیست‌بسپاری در برابر رطوبت و بخار آب یک ویژگی بسیار مهم است، که محققان باید کار بیشتری بر روی آن انجام بدهند. استفاده از نانوذرات و لیپیدها در این باره مؤثر است.

۲- کاربرد این نوع از بسته‌های نانوکامپوزیتی برای حفظ و نگهداری فرآورده غذایی بررسی و خصوصیات فرآورده غذایی بسته‌بندی شده با آن‌ها ارزیابی شود.

۳- میزان مهاجرت نانوذرات استفاده شده از بسته‌ها به مواد غذایی بسته‌بندی شده با آن بررسی شود.

منابع

- [۱] امام جمعه ز. کرمی مقدم آ. یاسینی اردکانی س.ع، (۱۳۹۴)، "بررسی اثر روغن زیتون بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ممانعت‌کنندگی فیلم خوراکی کازئینات"، فصلنامه علوم و صنایع غذایی، دوره ۱۲، شماره ۴۹، ص ۱۶۵-۱۵۵
- [۲] ایرانمنش م، (۱۳۷۹)، "مقدمه‌ای بر تکنولوژی تولید خرما: نگهداری، بسته‌بندی و صادرات"، چاپ اول، انتشارات نگارش آیدا، تهران، ص ۳۲
- [۳] جمشیدی کلجگاهی ن. قنبرزاده ب. دهقان‌نیا ج. صوتی م. و انتظامی ع.ا، (۱۳۹۳)، "بررسی ویژگی‌های مکانیکی، نوری و آبدوستی سطحی زیست‌نانوکامپوزیت‌های بر پایه نشاسته اصلاح‌شده-نانوکریستال سلولز-نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم"، نشریه پژوهش‌های علوم و صنایع غذایی/ایران، دوره ۱۰، شماره ۳، ص ۲۶۵-۲۴۹
- [۴] جوانمرد م. بصیری ع، (۱۳۸۵)، "بررسی امکان تهیه فیلم زیست‌سازگار از نشاسته نخود و تأثیر رطوبت نسبی و پلاستی‌سایزر بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آن"، علوم محیطی، سال چهارم، شماره دوم، ص ۶۳-۷۲
- [۵] سعادت‌مند م.م. یزدانشناس م.ا. رضایی زارچی س. یوسفی تلوری ب. نگهداری م، (۱۳۹۱)، "خاصیت ضد میکروبی نانوکامپوزیت کیتوزان-TiO₂ و به کارگیری آن روی گاز استریل بیمارستانی"، مجله علوم آزمایشگاهی، دوره ۶، شماره ۱، ص ۶۰-۷۲
- [۶] عرب خ. قنبرزاده ب. قیاسی فر ش. کریمی ش، (۱۳۹۴)، "نانوکامپوزیت‌های امولسیون‌ی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز-اسید اولئیک حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم-نقره: بررسی ویژگی‌های فیزیکی و خواص ضد میکروبی"، نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی، دوره ۲۵، شماره ۴، ص ۵۵۱-۵۶۱

- [۷] فاطمی ح، (۱۳۸۷)، "شیمی مواد غذایی"، چاپ هفتم، شرکت سهامی انتشار، تهران، ص ۲۴۷-۲۵۲
- [۸] فروغی س. دباغ مقدم آ. اهری ح. اکبرین ح. انوار س.ا. آقازاده مشکی م. و قنبری سقرلو س، (۱۳۹۰)، " بررسی افزایش عمر ماندگاری فرآورده‌های غذایی با فناوری پوشش‌های نانو"، *مجله علمی پژوهشی علوم پزشکی ارتش جمهوری اسلامی ایران*. دوره ۹، شماره ۲: ص ۸۱ تا ۸۶
- [۹] قنبرزاده ب. الماسی ه، (۱۳۸۸)، "بررسی ویژگی‌های مرکب زیست تخریب پذیر خوراکی کربوکسی متیل سلولز- اسید اولئیک"، *فصلنامه علوم و صنایع غذایی*، دوره ۶، شماره ۲۱، ص ۳۵-۴۲.
- [۱۰] لیاقتی ل. عزیزی م.ح. و جوکار م، (۱۳۹۱)، "کاربرد نانوکامپوزیت‌ها در صنایع بسته‌بندی و مواد غذایی"، *ماهنامه فناوری نانو*. شماره ۱۰، ۱۴ تا ۱۸
- [۱۱] میرنظامی ضیابری ح، (۱۳۸۵)، "اصول بسته‌بندی مواد غذایی"، چاپ چهارم، انتشارات آبیژ، تهران، ص ۱۷ و ۵۳
- [12] Akter, N., Khan, R. A., Salmieri, S., Sharmin, N., Dussault, D., & Lacroix, M. (2012). "Fabrication and mechanical characterization of biodegradable and synthetic polymeric films: Effect of gamma radiation". *Radiation Physics & Chemistry*, 81(8), 995-998.
- [13] Aldana, D. S., Andrade-Ochoa, S., Aguilar, C. N., Contreras-Esquivel, J. C., & Nevárez-Moorillón, G. V. (2015). "Antibacterial activity of pectic-based edible films incorporated with Mexican lime essential oil". *Food Control*, 50, 907-912.
- [14] Amin, K. A. M. (2012). "Reinforced materials based on chitosan, TiO₂ and Ag composites". *Polymers*, 4(1), 590-599.
- [15] Angles, M. N., & Dufresne, A. (2000). "Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. Structural analysis". *Macromolecules*, 33(22), 8344-8353.
- [16] Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (2002). "Review of antimicrobial food packaging". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3(2), 113-126.

- [17] ASTM, (1995). "Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95". Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [18] Augustin, M. A., & Sanguansri, P. (2009). "Nanostructured materials in the food industry". *Advances in food & nutrition research*, 58, 183-213.
- [19] Boccuni, F., Rondinone, B., Petyx, C., & Iavicoli, S. (2008). "Potential occupational exposure to manufactured nanoparticles in Italy". *Journal of cleaner production*, 16(8), 949-956.
- [20] Bouwmeester, H., Dekkers, S., Noordam, M. Y., Hagens, W. I., Bulder, A. S., De Heer, C., & Sips, A. J. (2009). "Review of health safety aspects of nanotechnologies in food production". *Regulatory toxicology & pharmacology*, 53(1), 52-62.
- [21] Cabello, S. P., Takara, E. A., Marchese, J., & Ochoa, N. A. (2015). "Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes". *Materials Chemistry & Physics*, 162, 491-497.
- [22] Campos, C. A., Gerschenson, L. N., & Flores, S. K. (2011). "Development of edible films and coatings with antimicrobial activity". *Food & Bioprocess Technology*, 4(6), 849-875.
- [23] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in solid state chemistry*, 32(1), 33-177.
- [24] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications". *Chem. Rev*, 107(7), 2891-2959.
- [25] Chiumarelli, M., & Hubinger, M. D. (2012). "Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch–Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples". *Food hydrocolloids*, 28(1), 59-67.
- [26] Coles, R., McDowell, D., & Kirwan, M. J. (Eds.). (2003). "Food packaging technology" (Vol. 5). CRC Press.

- [27] Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E. (2011). "Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications". *Progress in polymer science*, 36(8), 981-1014.
- [28] De Azeredo, H. M. (2009). "Nanocomposites for food packaging applications". *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.
- [29] Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A., Delporte, B., & Voilley, A. (2000). "Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films". *Journal of membrane Science*, 180(1), 47-55.
- [30] Dick, M., Costa, T. M. H., Gomaa, A., Subirade, M., de Oliveira Rios, A., & Flôres, S. H. (2015). "Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glycerol concentration on its physicochemical and mechanical properties". *Carbohydrate polymers*, 130, 198-205.
- [31] Espitia, P. J., Avena-Bustillos, R. J., Du, W. X., Chiou, B. S., Williams, T. G., Wood, D., & Soares, N. F. (2014). "Physical and antibacterial properties of Açai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols". *Journal of food science*, 79(5), M903-M910.
- [32] Espitia, P. J. P., Du, W. X., de Jesús Avena-Bustillos, R., Soares, N. D. F. F., & McHugh, T. H. (2014). "Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties-A review". *Food Hydrocolloids*, 35, 287-296.
- [33] Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). "Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use". *Trends in Food Science & Technology*, 22(6), 292-303.
- [34] Figueiro, S. D., Góes, J. C., Moreira, R. A., & Sombra, A. S. B. (2004). "On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films". *Carbohydrate polymers*, 56(3), 313-320.
- [35] Gontard, N., Guilbert, S., & CUQ, J. L. (1992). "Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology". *Journal of food science*, 57(1), 190-195.

- [36] Gontard, N., Marchesseau, S., CUQ, J. L., & Guilbert, S. (1995). "Water vapour permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids". *International journal of food science & technology*, 30(1), 49-56.
- [37] Greener, I. K., & Fennema, O. (1989). "Barrier properties and surface characteristics of edible, bilayer films". *Journal of Food Science*, 54(6), 1393-1399.
- [38] Hager, M. D., Bode, S., Weber, C., & Schubert, U. S. (2015). "Shape memory polymers: Past, present and future developments". *Progress in Polymer Science*, 49, 3-33.
- [39] Hosseini, M. H., Razavi, S. H., & Mousavi, M. A. (2009). "Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils". *Journal of Food Processing & Preservation*, 33(6), 727-743.
- [40] Jiang, Y., Li, Y., Chai, Z., & Leng, X. (2010). "Study of the physical properties of whey protein isolate and gelatin composite films". *Journal of agricultural & food chemistry*, 58(8), 5100-5108.
- [41] Jo, C., Kang, H., Lee, N. Y., Kwon, J. H., & Byun, M. W. (2005). "Pectin-and gelatin-based film: effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation". *Radiation Physics & Chemistry*, 72(6), 745-750.
- [42] Kamper, S. L., & Fennema, O. (1984). "Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film". *Journal of Food Science*, 49(6), 1482-1485.
- [43] Kang, H. J., Jo, C., Lee, N. Y., Kwon, J. H., & Byun, M. W. (2005). "A combination of gamma irradiation and CaCl₂ immersion for a pectin-based biodegradable film". *Carbohydrate polymers*, 60(4), 547-551.
- [44] Kang, H. Y. (2010). "A review of the emerging nanotechnology industry: materials, fabrications, and applications". *Department of Toxic Substances Control, [online] Sep*.
- [45] Kerry, J. P., O'grady, M. N., & Hogan, S. A. (2006). "Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review". *Meat science*, 74(1), 113-130.

- [46] Krýsa, J., Keppert, M., Jirkovský, J., Štengl, V., & Šubrt, J. (2004). "The effect of thermal treatment on the properties of TiO₂ photocatalyst. *Materials*". *Chemistry and Physics*, 86(2), 333-339.
- [47] 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(5), 1098-1104.
- [48] Liu, F., Liu, H., Li, X., Zhao, H., Zhu, D., Zheng, Y., & Li, C. (2012). "Nano-TiO₂@Ag/PVC film with enhanced antibacterial activities and photocatalytic properties". *Applied Surface Science*, 258(10), 4667-4671.
- [49] Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., & Fernandez, A. (2012). "Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging". *Trends in Food Science & Technology*, 24(1), 19-29.
- [50] Mahalik, N. P., & Nambiar, A. N. (2010). "Trends in food packaging and manufacturing systems and technology". *Trends in Food Science & Technology*, 21(3), 117-128.
- [51] Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2004). "Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films". *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 129-135.
- [52] Mariniello, L., Di Pierro, P., Esposito, C., Sorrentino, A., Masi, P., & Porta, R. (2003). "Preparation and mechanical properties of edible pectin–soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase". *Journal of Biotechnology*, 102(2), 191-198.
- [53] Mchugh, T. H., AUJARD, J. F., & Krochta, J. M. (1994). "Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties". *Journal of Food Science*, 59(2), 416-419.
- [54] Melo, J. D. D., Carvalho, L. F. M., Medeiros, A. M., Souto, C. R. O., & Paskocimas, C. A. (2012). "A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers". *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2827-2835.
- [55] Middleton, J. C., & Tipton, A. J. (2000). "Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices". *Biomaterials*, 21(23), 2335-2346.

- [56] Milanovic, J., Manojlovic, V., Levic, S., Rajic, N., Nedovic, V., & Bugarski, B. (2010). "Microencapsulation of flavors in carnauba wax". *Sensors*, 10(1), 901-912.
- [57] Miller, K. S., & Krochta, J. M. (1997). "Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review". *Trends in Food Science & Technology*, 8(7), 228-237.
- [58] Mori, K. (2005). 'Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis [Translated]'. *KONA Powder & Particle Journal*, 23(0), 205-214.
- [59] Nassiri, R., & MohammadiNafchi, A. (2013). "Antimicrobial and barrier properties of bovine gelatin films reinforced by nano TiO₂". *Journal of Chemical Health Risks*, 3(3).
- [60] Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010). "Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water". *Food Chemistry*, 122(1), 161-166.
- [61] Olivas, G. I., & Barbosa-Cánovas, G. V. (2008). "Alginate–calcium films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity". *LWT-Food science & technology*, 41(2), 359-366.
- [62] Pavlath, A. E., Voisin, A., & Robertson, G. H. (1999). "Pectin-based biodegradable water insoluble films". In *Macromolecular Symposia*, 140(1), 107-113.
- [63] Penhasi, A., & Meidan, V. M. (2014). "Preparation and characterization of in situ ionic cross-linked pectin films: Unique biodegradable polymers". *Carbohydrate polymers*, 102, 254-260.
- [64] Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilsson, N. H. & Mortensen, G. (1999). "Potential of biobased materials for food packaging". *Trends in Food Science & Technology*, 10(2), 52-68.
- [65] Ramnath, V., & Gajalakshmi, M. (2013). "Effect of pH on Physico-Chemical and Mechanical Properties of Composite Films". *Annals of Plant Sciences*, 2(06), 174-181.
- [66] Rangelova, N., Aleksandrov, L., Angelova, T., Georgieva, N., & Müller, R. (2014). Preparation and characterization of SiO₂/CMC/Ag hybrids with antibacterial properties. *Carbohydrate polymers*, 101, 1166-1175.

- [67] Ribeiro, C., Vicente, A. A., Teixeira, J., & Miranda, C. (2007). "Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence". *Postharvest Biology & Technology*, 44(1), 63-70.
- [68] Sawhney, A. P. S., Condon, B., Singh, K. V., Pang, S. S., Li, G., & Hui, D. (2008). "Modern applications of nanotechnology in textiles". *Textile Research Journal*, 78(8), 731-739.
- [69] Serrano, E., Rus, G., & Garcia-Martinez, J. (2009). "Nanotechnology for sustainable energy". *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2373-2384.
- [70] Simonsen, M. E., Jensen, H., Li, Z., & Sogaard, E. G. (2008). "Surface properties and photocatalytic activity of nanocrystalline titania films". *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 200(2), 192-200.
- [71] Souza, A. C., Benze, R. F. E. S., Ferrão, E. S., Ditchfield, C., Coelho, A. C. V., & Tadini, C. C. (2012). "Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature". *LWT-Food Science & Technology*, 46(1), 110-117.
- [72] Sozer, N., & Kokini J. L. (2009). "Nanotechnology and its applications in the food sector". *Trends in biotechnology*, 27(2), 82-89.
- [73] Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., & Bigger, S. W. (2003). "Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications". *Journal of food science*, 68(2), 408-420.
- [74] Talens, P., & Krochta, J. M. (2005). "Plasticizing effects of beeswax and carnauba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films". *Journal of Food Science*, 70(3), E239-E243.
- [75] Tankhiwale, R., & Bajpai, S.K. (2012). "Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging". *Colloid Surface Biointerface*, 90(2), 16-20.

- [76] Tapia-Blácido, D., Sobral, P. J., & Menegalli, F. C. (2005). "Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*)". *Journal of Food Engineering*, 67(1), 215-223.
- [77] Valsanen, O. M., Mentu, J., & Salkinoja-Salonen, M. S. (1991). "Bacteria in food packaging paper and board". *Journal of Applied Bacteriology*, 71(2), 130-133.
- [78] Vartiainen, J., Tammelin, T., Pere, J., Tapper, U., & Harlin, A. (2010). "Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay". *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 989-996.
- [79] Vejdani, A., Ojagh, S. M., Adeli, A., & Abdollahi, M. (2016). "Effect of TiO₂ nanoparticles on the physico-mechanical and ultraviolet light barrier properties of fish gelatin/agar bilayer film". *LWT-Food Science & Technology*, 71, 88-95.
- [80] Vermeiren, L., Devlieghere, F., Van Beest, M., De Kruijf, N., & Debevere, J. (1999). "Developments in the active packaging of foods". *Trends in food science & technology*, 10(3), 77-86.
- [81] Viroben, G., Barbot, J., Mouloungui, Z., & Guéguen, J. (2000). "Preparation and characterization of films from pea protein". *Journal of agricultural & food chemistry*, 48(4), 1064-1069.
- [82] Watson, S., Beydoun, D., Scott, J., & Amal, R. (2004). "Preparation of nanosized crystalline TiO₂ particles at low temperature for photocatalysis". *Journal of Nanoparticle Research*, 6(2), 193-207.
- [83] Weller, C. L., Gennadios, A., & Saraiva, R. A. (1998). "Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax". *LWT-Food Science & Technology*, 31(3), 279-285.
- [84] Xiao, X., Ouyang, K., Liu, R., & Liang, J. (2009). "Anatase type titania nanotube arrays direct fabricated by anodization without annealing". *Applied Surface Science*, 255(6), 3659-3663.

- [85] Xiao-e, L., Green, A. N., Haque, S. A., Mills, A., & Durrant, J. R. (2004). Light-driven oxygen scavenging by titania/polymer nanocomposite films. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 162(2). 253-259.
- [86] Yam, K. L., Takhistov, P. T., & Miltz, J. (2005). Intelligent packaging: concepts and applications. *Journal of food science*, 70(1), R1-R10.
- [87] Yu, B., Leung, K. M., Guo, Q., Lau, W. M., & Yang, J. (2011). Synthesis of Ag–TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application. *Nanotechnology*, 22(11), 115603.
- [88] Yun, Y. H., Hwang, K. J., Wee, Y. J., & Yoon, S. D. (2011). Synthesis, physical properties, and characterization of starch-based blend films by adding nano-sized TiO₂/poly (methyl metacrylate-co-acrylamide). *Journal of applied polymer science*, 120(3), 1850-1858.
- [89] Zhou, J., Wang, S., & Gunasekaran, S. (2009). Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of food science*. 74(7). N50-N56.

Abstract

Today, because of environmental pollution, the use of biodegradable polymers in producing packaging materials, is highly considered by researchers. One of the potential applications of this type of biopolymers, is the production of active packaging with antimicrobial substances. In this study, emulsion film based on pectin in method of casting were prepared, and the effects of nanoparticles of TiO_2 (at concentrations of 0.5, 1, 2 and %3) and carnauba wax simultaneously were studied, on the mechanical properties and anti antimicrobial properties of films. The results showed that permeability of the moisture films was affected by the nanoparticles TiO_2 and water vapor permeability decreased with increasing amounts of nanoparticles. property of water solubility and moisture absorption rate of films affected by increasing concentrations of nanoparticles and coated with carnauba wax also decreased. Mechanical test on the films showed that added wax carnauba to the film of pectin, tensile strength (the amount of force exerted on the surface) was lower than the control sample. But added nanoparticles of TiO_2 at a rate of %1 makes improvement in films tensile strength. Carnauba wax was also increases the elasticity (The elongation at break) films, but conversely TiO_2 nanoparticles, reduced the elasticity of the films. The results showed that the Young's modulus (Ratio of stress to strain) of carnauba wax and TiO_2 nanoparticles were both significant decrease in the index. About feature films appearance, results showed that nanoparticles of TiO_2 and carnauba wax in biopolymer structure decreased the clarity and brightness of films while increased their darkness. In the case of yellow index, carnauba wax caused increasing yellowing and nanoparticles of TiO_2 was reduced yellowing. Also in case of whiteness index, carnauba wax caused redusing whiteness but nanoparticles of TiO_2 was increased whitenessing. Anti-microbial test results showed that by increasing the amount of TiO_2 nanoparticles films inhibitory effect against *Escherichia coli* increased at %3 concentration, showed a maximum inhibitory effect. Also edible films in terms of morphology, the distribution of nanoparticles and nanoparticle crystallization of TiO_2 using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), has been studied. The results showed that by increasing the nanoparticles, concentration and agglomeration of nanoparticles increased.

Key words: Nanocomposite film, Tio₂, Pectin, carnauba wax, Physical properties, Active packaging, Escherichia coli



Shahrood University of Technology

Faculty of Agriculture

M.Sc. Thesis in Food Science

**Study of some physical and antimicrobial properties of pectin-carnauba
wax bilayer film containing nano TiO₂**

By: Elham Majdzadeh

**Supervisor:
Dr. Ahmad Rajaei**

**Advisors:
Dr. Hossein Mirzaee Moghaddam
Dr. Mohammad Hadi Movahednejad**

February 2016