

Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Mechanical, Thermal and Biodegradability of Gelatin-Based Biocomposite Properties Films

Sahar Eshagh¹, Mohammad Hossein Abbaspour-Fard^{1*}, Fereshteh Hosseini², and Mohammad Tabasizadeh¹

1. Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, P.O. Box 9177948978, Mashhad, Iran

2. Academic Jahad of Mashhad, Department of Food Science, P.O.Box Mashhad, Iran

Received: 28 March 2019, accepted: 7 December 2019

ABSTRACT

Hypothesis: The basic limitation of biopolymers compared to the petroleum-based polymers is their weak physical and mechanical properties. In recent years, efforts have been made to properly incorporate nanoparticles into the polymer to reduce the limitation of their use in the packaging industry by partially improving the physical and mechanical properties of these films. This study aimed to incorporate zinc oxide nanoparticles into gelatin-biopolymer-based nanocomposite films, in order to improve their physical, mechanical and thermal properties.

Methods: Gelatin-based nanocomposite films were prepared by adding different amounts of zinc oxide nanoparticles (0, 0.5, 1.5 and 3%) using the so-called casting method. By performing several tests, different properties of the manufactured nanocomposite films including thickness, density, water vapor permeability, mechanical properties, degree of transparency, color properties and finally, their biodegradability were investigated.

Findings: the results showed that increasing the concentration of zinc oxide nanoparticles increased the tensile strength and decreased the elongation-at-break of this biofilm. The results of physical tests showed that increase in nanoparticles concentration reduced the permeability to water vapor from 0.76 to 0.48. Incorporating zinc oxide nanoparticles affected the transparency of the biofilms i.e. their transparency reduced by increasing nanoparticles concentration. By adding nanoparticles to gelatin-based films, thermal properties including glass transition temperature and melting temperature increased. Also, the thermal stability of the biofilms increased from 533.38°C (0.5% nanoparticles) to 559.53°C (1.5% nanoparticles). The results of biodegradability in soil and light showed that with increasing the concentration of nanoparticles, the biodegradability was reduced. This is mainly due to the addition of nanoparticles, which results in a greater bond strength between the components, and consequently the delay in biodegradation.

Keywords:

film,
nanocomposites,
physical stability,
TGA,
zinc oxide

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abaspour@um.ac.ir

Please cite this article using:

Eshagh S., Abbaspour-Fard M.H., Hosseini F., and Tabasizadeh M., Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Mechanical, Thermal and Biodegradability Properties of Gelatin-Based Biocomposite Films, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 411-426, 2020.

اثر نانوذرات روی اکسید بر خواص مکانیکی، گرمایی و زیست تخریب پذیری فیلم‌های زیست کامپوزیتی بر پایه ژلاتین

سحر اسحاق^۱، محمدحسین عباسپور فرد^{۱*}، فرشته حسینی^۲، محمد طبسی زاده^۱

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی بیوسیستم، صندوق پستی ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۸

۲- مشهد، جهاد دانشگاهی مشهد، پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی، صندوق پستی

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۵،

صفحه ۴۲۶-۴۱۱، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1693

دریافت: ۱۳۹۸/۱/۸، پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۱۶

چکیده

فرضیه: محدودیت اصلی زیست پلیمرها در مقایسه با پلیمرهای پایه نفتی، خواص مکانیکی و فیزیکی ضعیف آنهاست. در سال‌های اخیر تلاش‌هایی انجام شده تا با جادادن مناسب نانوذرات در پلیمر این مشکل برطرف شود و با بهبود نسبی خواص فیزیکی و مکانیکی این فیلم‌ها، محدودیت استفاده از آنها در صنعت بسته‌بندی تا حد زیادی از بین برود. هدف پژوهش حاضر، جادادن نانوذرات روی اکسید در فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه زیست پلیمر ژلاتین به منظور بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی آنها بود.

روش‌ها: فیلم‌های نانوکامپوزیتی بر پایه ژلاتین با افزودن مقادیر مختلف نانوذرات روی اکسید (۰، ۰/۵، ۱/۵ و ۳٪) با روش شناخته شده قالب‌گیری تهیه شدند. با انجام آزمون‌های مختلف خواص مختلف فیلم‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده شامل ضخامت، چگالی، تراوایی بخار آب، خواص مکانیکی، درجه شفافیت، ویژگی‌های رنگی و در نهایت مقدار زیست تخریب پذیری بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، با افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید استحکام کششی زیست فیلم افزایش و از یاد طول تا پارگی کاهش یافت. نتایج آزمون‌های فیزیکی نشان داد، با افزایش غلظت نانوذرات تراوایی به بخار آب از ۰/۷۶ به ۰/۴۸ کاهش یافت. جادادن نانوذرات روی اکسید بر شفافیت زیست فیلم مؤثر بوده و شفافیت با افزایش غلظت نانوذرات کاهش یافت. افزودن نانوذرات به فیلم‌های بر پایه ژلاتین موجب افزایش خواص گرمایی شامل دماهای انتقال شیشه‌ای (T_g) و ذوب (T_m) شد. همچنین پایداری گرمایی زیست فیلم‌ها از $533/38^\circ\text{C}$ (در ۰/۵٪ نانوذرات) به $559/53^\circ\text{C}$ (در ۱/۵٪ نانوذرات) افزایش یافت. افزون بر این، نتایج بررسی زیست تخریب پذیری در خاک و نور نشان داد، با افزایش غلظت نانوذرات، زیست تخریب پذیری فیلم‌ها کاهش یافت. این نتیجه به دلیل افزودن نانوذرات است که موجب استحکام پیوند قوی تر میان اجزای ترکیب و تأخیر در زیست تخریب پذیری می‌شود.

واژه‌های کلیدی

فیلم،
نانوکامپوزیت،
پایداری فیزیکی،
TGA،
روی اکسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abaspour@um.ac.ir

مقدمه

امروزه تقریباً تمام کالاهایی که روزانه خریداری می شوند، دارای بسته بندی هستند. دلایل استفاده از بسته بندی شامل حفظ محصول از صدمه های فیزیکی و آلودگی، راحتی شناسایی هویت محصول، ارائه اطلاعات درباره محصول، بهینه سازی هزینه های توزیع و نگهداری محصول و فراهم سازی راحتی و ایمنی برای مشتری است [۱]. در راستای این نیاز سالانه حدود یک تریلیون کیسه پلاستیکی در جهان تولید و مصرف می شود. این مقدار استفاده از پلاستیک ها باعث آلودگی محیط زیست و دریاها، افزایش گرمای کره زمین، از بین رفتن زیستگاه های جانوران و استفاده بی رویه از سوخت های فسیلی شده که در نهایت موجب آلودگی اکوسیستم می شود [۲]. برای کاهش آثار زیست محیطی تولید و مصرف مواد پلاستیکی با منشأ فسیلی توسعه زیست پلیمرهای زیست تخریب پذیر سالهاست که مورد توجه و علاقه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. به طوری که در پایان قرن بیستم تولید جهانی پلاستیک های مصنوعی به ۱۳۰ میلیون تن در سال رسید. آمارها نشان می دهد، نیاز به پلاستیک های زیست تخریب در هر سال ۳۰٪ رشد می یابد [۳].

جایگزینی مواد زیست تخریب پذیر به جای مواد با منشأ نفتی باعث راحتی دفع زباله ها با کاهش مقدار ضایعات حاصل از زباله ها می شود. همچنین به حفظ و نگهداری مواد ارزشمند نفتی برای نسل های آینده کمک می کند. افزون بر این مواد زیست تخریب پذیر به عنوان تقویت کننده و کود برای خاک عمل می کنند و مقدار عملکرد محصولات کشاورزی را افزایش می دهند. همچنین، استفاده از ترکیبات زیست تخریب پذیر با کاهش مقدار کربن دی اکسید آزاد شده در طبیعت به حفظ و نگهداری محیط زیست کمک می کند [۴].

زیست پلیمرها به عنوان پلاستیک های تخریب پذیر خواص سدگری و بازدارندگی بیشتری نسبت به گازها دارند و با کاهش تبادلات گازی میان مواد بسته بندی شده باعث افزایش ماندگاری محصولات تازه مانند میوه ها و سبزی ها می شوند. سدگری نسبت به ترکیبات فرار و روغن ها به حفظ کیفیت مواد غذایی در مدت زمان عرضه و نگهداری محصول کمک می کند. افزون بر این، زیست پلیمرها ترکیبات مناسبی برای ترکیب با انواع پرکننده افزودنی و ضد میکروبی به شمار می آیند که با آزادسازی کنترل شده این ترکیبات قابلیت این را دارند که سرعت انواع فسادهای میکروبی و شیمیایی را در مواد غذایی کاهش دهند [۵]. مواد اصلی فیلم های پلاستیکی زیست پلیمری شامل پروتئین ها، پلی ساکاریدها و چربی ها هستند که می توانند به تنهایی یا در ترکیب با هم استفاده شوند [۶]. پروتئین های طبیعی موجود در مواد غذایی حداقل از ۲۰ اسید آمینه با زنجیرهای جانبی مختلف تشکیل شده اند.

بنابراین آن ها را به عنوان کوپلیمر تصادفی از اسیدهای آمینه در نظر می گیرند. به دلیل تنوع زنجیرهای جانبی در اسیدهای آمینه، پروتئین ها برای اصلاح شیمیایی بسیار مستعد هستند [۷]. فیلم های پروتئینی می توانند از منابع مختلف زیستی شامل پروتئین دانه های گیاهی (سویا، نخود، گندم) و نیز پروتئین های حیوانی (ژلاتین، پروتئین شیر، آب پنیر و کراتین) تولید شوند [۸]. فیلم های پروتئینی در رطوبت های نسبتاً کم، نسبت به عبور اکسیژن مقاومت خوبی دارند [۹]. همچنین این فیلم ها دارای ویژگی های مکانیکی و کدروی مناسبی هستند. با این وجود، این فیلم ها نسبت به رطوبت حساس هستند و در برابر بخار آب نمی توانند مقاومت کنند [۱۰].

یکی از منابع پروتئینی که برای تهیه فیلم های خوراکی استفاده می شود، ژلاتین است. ژلاتین ماده پروتئینی کلوئیدی و قدیمی ترین درشت مولکولی است که از آبکافت کلاژن موجود در پوست، استخوان و بافت پیوندی حیوانات از جمله دام، طیور و آبیان به دست می آید [۳]. این پروتئین در تولید فیلم ها و پوشش هایی با خواص مکانیکی و ممانعتی مناسب در برابر گازها در رطوبت نسبی کم، می تواند به عنوان مواد بسته بندی زیستی به خوبی عمل کند [۱۱]. همچنین، فیلم های ژلاتینی شفاف و انعطاف پذیرند و استحکام قابل قبولی نیز دارند [۱۲].

کاربرد فیلم ها و مواد بسته بندی بر پایه زیست پلیمرها، اغلب به دلیل خواص مکانیکی ضعیف در مقایسه با فیلم های پلاستیکی هنوز در صنعت بسته بندی متداول نشده است. نانوپرکننده ها انرژی سطحی زیاد و سطح ویژه بزرگ دارند و سبب بهبود شایان توجه خواص پلیمر و نیز ایجاد مسیر غیرمستقیم انتشار گاز می شوند [۱۳]. از میان نانوذرات مختلف، روی اکسید به دلیل داشتن ساختار بلوری و منظم اهمیت زیادی دارد. پژوهش های انجام شده برای بررسی خواص مکانیکی، فیزیکی و ضد میکروبی نانوذرات روی اکسید نشان داده است، این نانوذرات موجب بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی فیلم ها می شوند و به عنوان جاذب پرتو فرابنفش نیز عمل می کنند [۱۴]. روی اکسید از طرف سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA) به عنوان ترکیبی ایمن شناخته شده است. این ترکیب، با خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد مانند پایداری شیمیایی و نوری نسبت به سایر نانوذرات اکسید فلزی، اهمیت بیشتری دارد. از روی اکسید در سلول های خورشیدی، حسگرها و نیز به عنوان نورکاتالیزگر استفاده می شود [۱۵]. همچنین پژوهش های انجام شده نشان داد، نانوذرات روی اکسید انرژی زیاد و فناوری تولید آسان دارند، سازگار با محیط زیست و غیرسمی هستند. همچنین، روی اکسید به دلیل داشتن خواص الکتریکی، نوری و مغناطیسی

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی فیلم

برای تهیه فیلم شاهد ژلاتینی (بدون نانوذرات)، ابتدا محلول پلیمری شامل ۳ g پودر ژلاتین در ۱۰۰ mL آب مقطر تهیه شد. سپس، برای حل شدن کامل پودر ژلاتین در آب مقطر، محلول به مدت ۴۵ min در دمای ۶۰°C با سرعت ۵۰۰ rpm به وسیله گرم‌کن مغناطیسی حین همزدن گرم شد تا محلول یکنواخت (هموژن) تولید شود. در این مرحله، سر بشر با پارافیلیم کاملاً پوشانده شد تا از تبخیر محلول جلوگیری شود. سپس، گلیسرول به عنوان نرم‌کننده با غلظت ۵۰٪ وزنی ژلاتین به آن اضافه شد و محلول ژلاتین به مدت ۳۰ min همزده شد. پس از سرد شدن برای خروج هوای حبس شده درون محلول و نیز پراکنش یکنواخت زنجیرها، امواج فراصوت به کمک دستگاه فراصوت به کار گرفته شد. در مرحله آخر محلول تهیه شده درون ظرف تفلونی قالب‌گیری شد و پس از ۴۸ h در دمای محیط خشک و از سطح صفحه جدا شد. برای تهیه فیلم‌های دارای نانوذرات (نمونه‌های آزمایش)، مقادیر مختلف نانوپودر روی اکسید به مدت ۱۵ min در دمای ۱۵۰°C و توان ۱۰۰ W در معرض امواج فراصوت قرار گرفت و به محلول یکنواخت ژلاتین اضافه شد. سپس، محلول به دست آمده به مدت ۱ h با سرعت دورانی ۵۰۰ rpm در دمای ۵۵°C کاملاً یکنواخت شد. پس از آن، گلیسرول با غلظت ۵۰٪ وزنی ژلاتین به محلول افزوده شد و به مدت ۳۰ min تحت همزدن قرار گرفت و در نهایت محلول به سطح تفلونی انتقال داده شد [۱۷، ۱].

تعیین ضخامت فیلم‌ها

ضخامت فیلم‌های تولید شده پیش از انجام آزمون‌های مختلف، با میکروسنج رقمی Mitutoyo مدل ۲۹۳-۸۲۱ ساخت ژاپن با دقت ۰/۰۰۱ mm به طور تصادفی در پنج نقطه اندازه‌گیری و میانگین هر پنج نقطه به عنوان ضخامت فیلم‌ها گزارش شد [۱۸].

تعیین چگالی فیلم‌ها

برای تعیین چگالی، قطعه‌های مستطیل شکل از فیلم با ابعاد ۲×۳ cm تهیه شدند و به مدت ۱۰ روز درون خشکانه دارای سیلیکاژل در دمای ۲۵°C قرار گرفتند. سپس، ضخامت فیلم‌ها در پنج نقطه شامل چهار نقطه در پیرامون و یک نقطه در مرکز اندازه‌گیری و وزن آن‌ها با دقت ۰/۰۰۰۱ g تعیین شد. سپس، چگالی از تقسیم وزن نمونه‌ها بر حجم آن‌ها محاسبه شد [۱۹].

کاربردهای زیادی در زمینه‌های الکترونیک، سلول‌های خورشیدی و اکسیدهای رسانای شفاف و مبدل‌های پیزوالکترونیک پیدا کرده است. استفاده از روی اکسید در فیلم نشاسته نشان داد، غلظت‌های بسیار کم این نانوذرات می‌تواند عبور پرتو فرابنفش را به شدت محدود کند. به طور کلی جذب نور زیاد فیلم‌های خوراکی وقتی که برای مواد غذایی استفاده شوند، می‌تواند مانع بسیار خوبی برای جلوگیری از نور و اکسایش چربی باشد. بنابراین زیست پلیمر تقویت شده با نانوذرات روی اکسید قابلیت استفاده به عنوان جاذب پرتو فرابنفش را دارد [۱۴].

مطالعه دیگری برای تهیه فیلم نانوکامپوزیتی زیست تخریب پذیر پلی وینیل الکل-روی اکسید و نیز بررسی اثر غلظت نانوذرات روی اکسید بر خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تهیه شده نیز انجام شد. نتایج حاکی از آن بود که افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید موجب افزایش استحکام مکانیکی به مقدار ۲۰/۴٪ و البته افزایش کداری فیلم می‌شود. فیلم دارای ۵٪ نانوذرات روی اکسید بیشترین شفافیت و شاخص سفیدی را نشان داد. همچنین افزایش نانوذرات روی اکسید موجب کاهش ۸۶/۸۳٪ نفوذپذیری فیلم نسبت به بخار آب شد [۱۶].

بررسی مراجع نشان داد، استفاده از نانوذرات روی اکسید در ماتریس پلیمری ژلاتین کمتر مورد توجه قرار گرفته است. در هیچ یک از پژوهش‌های مرور شده اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات روی اکسید بر زیست تخریب پذیری در نور و خاک و خواص گرمایی زیست پلیمر ژلاتین نیز بررسی نشده است. بنابراین هدف از پژوهش حاضر، تولید فیلم زیست تخریب پذیر از ژلاتین و بررسی اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات روی اکسید بر خواص فیزیکی، مکانیکی، گرمایی و زیست تخریب پذیری این نانوکامپوزیت برای کاهش ضایعات فرآورده‌های غذایی و تولید بسته بندی زیست تخریب پذیر به منظور کاهش و رفع مشکلات ناشی از آلودگی‌های مواد بسته بندی تجزیه ناپذیر بر محیط زیست بود.

تجربی

مواد

ژلاتین استفاده شده در این پژوهش به حالت پودری سفید رنگ بود که از شرکت آریا مشهد خریداری شد. منبع تولید ژلاتین پستانداران نوع B بودند. گلیسرول با درجه خلوص ۹۸٪ از شرکت Sime مالزی تهیه شد. همچنین، نانوپودر روی اکسید با اندازه ذرات کوچک تر از ۵۰ nm نیز از شرکت US NANO آمریکا خریداری شد.

۳۳ mm، سرعت حرکت فکها ۵۰ min/mm و حسگر نیرو روی ۵۰ N تنظیم شد. استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی از معادله‌های (۲) و (۳) تعیین شدند:

$$TS = \frac{F_{max}}{A} \quad (2)$$

$$\%E = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله‌ها، F_{max} بیشینه نیروی وارد شده به فیلم (N) و A سطح مقطع عرضی اولیه فیلم (m^2)، ΔL مقدار ازدیاد طول تا پارگی (mm) و L_0 طول اولیه نمونه میان دو فک (mm) است.

مقادیر رنگی a^* ، b^* و L^* فیلم‌ها

رنگ از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های فیلم‌ها و پوشش‌های بسته‌بندی است که نقش مهمی در ظاهر و بازاریابی محصول دارد [۹]. به‌طور کلی، هر چقدر نانوفیلم شفاف‌تر بوده و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی با پایه فسفیلی شبیه‌تر باشد، مقدار بازاریابی محصول کاربرد آن افزایش می‌یابد. زیرا، ویژگی‌های ظاهری محصول بسته‌بندی شده در آن به‌طور کامل دیده می‌شود. اما گاهی به‌دلیل حساسیت فراورده غذایی به نور و از بین رفتن ترکیبات مغذی آن در اثر اکسایش نوری و نیز تطابق رنگی محتویات با ماده بسته‌بندی برای جلب نظر مصرف‌کننده، استفاده از ترکیبات بازدارنده عبور نور و ایجادکننده رنگ در ماتریس مواد بسته‌بندی ضروری به‌نظر می‌رسد [۲۲]. بنابراین بسته به نوع کاربرد و مواد بسته‌بندی شده ممکن است، شفافیت مزیت یا محدودیتی به‌شمار آید. نمونه‌های فیلم با استفاده از دستگاه HunterLab مدل Colorflex ساخت آمریکا به‌صورت مقادیر CIELAB شامل L^* (روشنی)، a^* (قرمز-سبزی) و b^* (زردی-آبی) ثبت شد. رنگ‌سنج پیش از انجام آزمایش‌ها با استفاده از کاشی سیاه و سفید ($x=77.25$, $y=82.09$, $z=87.27$) استاندارد شد. هر نمونه فیلم در چهار زاویه مختلف در دستگاه قرار گرفت و مقادیر نامبرده خوانده شد.

تفاوت رنگ‌سنجی کل فیلم‌ها

برای به‌دست آوردن هم‌بستگی بهتر میان تفاوت‌های رنگ‌سنجی و دیداری، تفاوت رنگ‌سنجی کل (ΔE) برای هر نمونه نسبت به نمونه شاهد از معادله (۴) محاسبه شد [۲۳]. نمونه فیلم ژلاتینی بدون نانوذرات به‌عنوان شاهد در نظر گرفته شد:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (4)$$

تراوایی بخار آب فیلم‌ها

مقدار تراوایی بخار آب (water vapor permeability, WVP) فیلم‌ها با روش Desiccant و براساس مرجع ۲۰ تعیین شد. در این روش، ماده جاذب رطوبت داخل ظرف مقاوم به نفوذ بخار آب نظیر شیشه قرار داده می‌شود و فیلم خوراکی در دهانه ظرف قرار می‌گیرد. دهانه ظرف به‌طور کامل درزبندی می‌شود تا امکان ورود رطوبت به جز از سطح فیلم ممکن نباشد. سپس، ظرف در محیطی با رطوبت نسبی زیاد قرار می‌گیرد. به‌دلیل اختلاف فشار بخار در دو طرف فیلم، رطوبت از فیلم خوراکی عبور و به‌وسیله ماده جاذب رطوبت جذب می‌شود. در نتیجه، وزن ظرف به‌دلیل جذب رطوبت افزایش می‌یابد. در این آزمایش، ابتدا فیلم‌ها از لحاظ رطوبت به مدت ۴۸ h درون خشکانه با رطوبت نسبی معین به تعادل می‌رسند. برای انجام آزمایش از ظروف شیشه‌ای ویژه‌ای با قطر ۲/۵ cm و ارتفاع ۸ cm استفاده شد. روی درپوش این ظروف منفذی با قطر ۱۸ mm تعبیه شد و قطعه‌ای از فیلم وزن‌شده در این منفذ قرار داده شد. به هر ظرف ۴ g کلسیم سولفات که رطوبت نسبی معادل صفر ایجاد می‌کند، اضافه شد. شایان ذکر است، کلسیم سولفات پیش از استفاده به مدت ۲ h درون گرم‌خانه با دمای ۱۰۵°C قرار داده شد تا هرگونه رطوبت احتمالی حذف شود. سپس، ظروف شیشه‌ای و محتویات آن‌ها وزن شدند و داخل خشکانه دارای محلول اشباع سدیم کلرید قرار داده شدند که رطوبت نسبی ۷۵٪ ایجاد می‌کند. مقدار تراوایی بخار آب (gmm/m²kPa) از معادله (۱) محاسبه شد:

$$WVP = \frac{mL}{At\Delta P} \quad (1)$$

در این معادله m مقدار افزایش جرم ظروف پس از گذشت زمان آزمون (g)، L ضخامت فیلم (mm)، A مساحت قطعه فیلم استفاده شده (m^2)، t مدت زمان آزمون (day) و ΔP اختلاف فشار بخار بیرون و درون ظروف آزمایش (kPa) است.

بررسی خواص مکانیکی فیلم‌ها

خواص استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ بر اساس استاندارد ASTM D 882-02 [۲۱] و با اندکی تغییر به‌وسیله دستگاه بافت‌سنج مدل H5 KS ساخت انگلستان اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ابتدا قطعه‌های فیلم با ابعاد ۲/۵×۸ cm بریده شد و ضخامت آن‌ها در پنج نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری شد. سپس، نمونه‌ها درون خشکانه محتوی محلول اشباع سدیم کربنات (رطوبت نسبی ۴۲٪) به مدت ۴۸ h قرار داده شدند تا مقدار رطوبت آن‌ها به تعادل برسد. برای انجام آزمایش‌ها فاصله میان دو فک پیش از شروع آزمون

تعیین مقدار خلوص و اشباع بودن رنگ فیلم‌ها

پارامتر C^* یا کروما (chroma) از تبدیل مختصات کارتزین (a^* و b^*) به مختصات قطبی بر اساس معادله (۵) به دست آمد [۲۴]:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (5)$$

شاخص سفیدی فیلم‌ها

همچنین، شاخص سفیدی (whiteness index, WI) نمونه‌های فیلم از معادله (۶) تعیین شد [۲۵]:

$$WI^* = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{0.5} \quad (6)$$

عبور نور و شفافیت فیلم‌ها

تابش نور از مهم‌ترین عوامل فساد مواد غذایی است. برخی از محصولات به حدی نسبت به نور حساس‌اند که رنگ، بو و طعم آن‌ها با حداقل اکسایش حاصل از اثرهای نور، دچار تغییرات شدیدی می‌شود. چالش عمده برای چنین محصولاتی، حفاظت از محتویات بسته در برابر ورود نور از منابع مختلف است. در چنین مواقعی کاهش شفافیت می‌تواند به حفظ کیفیت و ماندگاری محصول کمک کند. اگر عبور نور عامل محدودکننده نباشد، شفافیت بیشتر موجب در معرض دید قرارگرفتن محتوی بسته شده، مشتری با اطمینان بیشتری اقدام به خرید محصول می‌کند. ویژگی سدگری در برابر نور مرئی در فیلم‌ها با استفاده از روش بیان‌شده در مرجع ۲۳ و با استفاده از طیف‌نورسنج UV-Vis مدل CAMSPEC M550 ساخت انگلستان در طول موج معین اندازه‌گیری شد. بدین منظور قطعه‌های 4×1 cm از فیلم‌ها بریده شده و ضخامت آن‌ها در پنج نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری شد. سپس، قطعه فیلم در دیواره شفاف داخل سلول کوارتزی دستگاه قرار داده شده و مقدار جذب نور نمونه ثبت و شفافیت از معادله (۷) محاسبه شد [۲۶]:

$$\text{Transparency} = \frac{A_{600}}{X} \quad (7)$$

در این معادله، A_{600} مقدار جذب در طول موج ۶۰۰ nm و X متوسط ضخامت فیلم (mm) است.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌نورسنج FTIR مدل Avatar, 370 ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا برای بررسی تغییرات ایجادشده در ساختار شیمیایی پلیمر و پیوند میان گروه‌های عاملی شیمیایی ماتریس پلیمری و نانوذرات افزوده‌شده به‌کار گرفته شد. برای برداشت طیف FTIR، فیلم‌ها

به مدت یک شبانه‌روز درون گرم‌خانه 60°C خشک شدند. سپس، ۲ mg نمونه به همراه پتاسیم برمید به شکل قرص فشرده شد. قرص‌های دارای نمونه داخل محفظه (سلول) دستگاه قرار گرفتند. طیف زیرقرمز در حالت عبور فیلم‌ها در محدوده $4000-400$ cm^{-1} و با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} ثبت شد [۲۷].

اندازه‌گیری خواص گرمایی

خواص گرمایی نمونه‌ها با گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل Shimadzu ساخت ژاپن اندازه‌گیری شد. کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیمی خالی و جو نیتروژن به‌عنوان مرجع استفاده شد. نمونه‌ها با وزن تقریبی ۰/۳ g با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در محدوده دمایی 0°C تا 200°C گرمادهی شدند. از دمانگاشت به‌دست‌آمده، دمای ذوب (T_m) و انتقال شیشه‌ای (T_g) تعیین شد. دمای انتقال شیشه‌ای به‌عنوان نقطه میانه بین شروع تا پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد [۲۸]. پایداری گرمایی نمونه‌ها با گرماوزن‌سنج (TGA) مدل Shimadzu ساخت ژاپن با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن و محدوده دمایی 0°C تا 600°C بررسی شد [۲۹].

بررسی تخریب‌پذیری در معرض نور آفتاب و خاک

ابتدا نوارهایی با ابعاد $70 \times 15 \text{ mm}^2$ از فیلم‌ها بریده و وزن شدند. سپس، به مدت سه ماه از ۳۰ بهمن تا ۳۰ اردیبهشت به سمت جنوب در زاویه 45° در معرض نور آفتاب قرار گرفتند. در نهایت، مقدار تخریب فیلم‌ها بر اساس تغییر وزن ماهانه آن‌ها بررسی شد [۳۰]. برای بررسی تخریب‌پذیری در خاک، نمونه‌ها با ابعاد گفته‌شده بریده شدند و پس از وزن‌شدن به شکل افقی به مدت سه ماه درون خاک قرار داده شدند. مقدار تخریب فیلم‌ها در این بازه زمانی بسیار سریع انجام شد. بدین دلیل بازه زمانی کوتاه‌تری انتخاب و تغییر وزن فیلم‌ها طی ۵۰ روز هر ۱۰ روز یک‌بار اندازه‌گیری و مقدار تخریب با تغییر وزن فیلم‌ها مشخص شد. نمونه‌ها پس از شست‌وشو با آب مقطر، به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه با دمای 50°C خشک و پس از به‌تعادل‌رسیدن به مدت ۲۴ h درون خشکانه، وزن شدند [۳۰].

نتایج و بحث**مشخصات ساختاری نانوپودر روی اکسید**

برای شناسایی ساختار نانوذرات روی اکسید و حصول اطمینان از

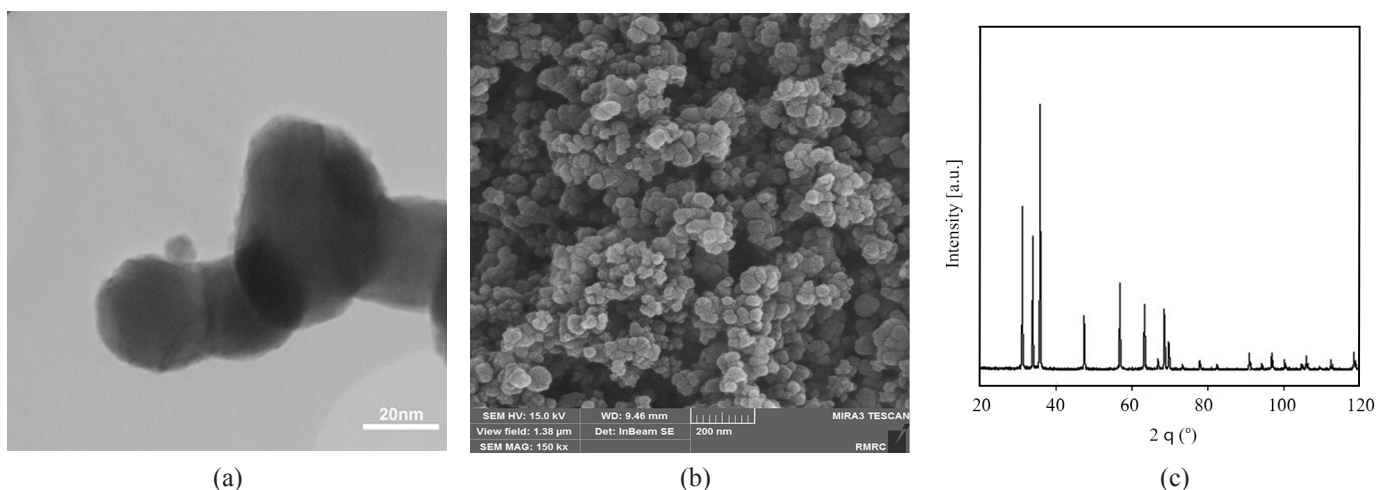
ضخامت و چگالی فیلم‌ها

بر اساس بررسی‌های انجام شده تمام فیلم‌های ساخته شده دارای انعطاف پذیری خوب و سطح صاف بودند. افزون بر این همان‌طور که در **جدول ۱** دیده می‌شود اضافه کردن نانوذرات روی اکسید به فیلم‌های ژلاتینی تغییر معناداری در ضخامت فیلم‌ها ایجاد نکرد ($p > 0.05$). این موضوع نشانگر اثر کم نانوذرات روی اکسید بر ضخامت فیلم‌هاست. از میان فیلم‌های تهیه شده، فیلم ژلاتین با ۰٪ نانوذرات روی اکسید (شاهد) کمترین ضخامت و فیلم با ۳٪ وزنی نانوذرات بیشترین ضخامت را داشتند. اگر چه با افزایش مقدار غلظت نانوذرات افزایش جزئی در ضخامت فیلم‌ها ایجاد می‌شود، اما این تغییرات محسوس نیست [۳۳]. افزایش نامحسوس ضخامت با افزایش غلظت نانوذرات به‌طور عمده ناشی از تغییر ساختار و ایجاد خلل و فرج بیشتر در ماتریس پلیمری است. این موضوع با بررسی چگالی فیلم‌ها در جدول ۱ توجیه پذیر است. به‌طوری که با افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید، چگالی فیلم‌ها کاهش یافته است. اگرچه طبق جدول ۲ این مقدار کاهش از نظر آماری معنادار نیست ($p > 0.05$). کاهش چگالی فیلم‌ها بیانگر افزایش تخلخل در ساختار فیلم‌هاست.

تراوایی بخار آب فیلم‌ها

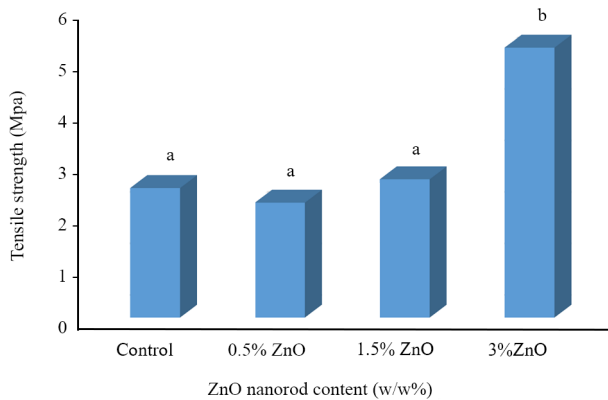
در جدول ۱ تغییرات تراوایی بخار آب فیلم‌های ژلاتینی دارای غلظت‌های مختلف نانوذرات روی اکسید نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن نانوذرات روی اکسید به فیلم ژلاتین موجب کاهش تراوایی به بخار آب شد، اگرچه این کاهش طبق جدول ۴ معنادار نبوده است ($p > 0.05$). کمترین مقدار تراوایی به

اندازه ذرات، آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و پوششی (SEM) و پراش پرتو X (XRD) به کار گرفته شدند. میکروسکوپ الکترونی عبوری ابزاری ویژه برای بررسی ساختار و شکل‌شناسی مواد است که مطالعات ریزساختاری مواد را با تفکیک و بزرگ‌نمایی زیاد امکان‌پذیر می‌سازد. بررسی دقیق‌تر این تصاویر حاکی از ساختار میله‌ای و چندوجهی نانوذرات روی اکسید بوده است. **شکل ۱ (a)** تصویری از نانوذرات روی اکسید را نشان می‌دهد که با میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه شده است. این تصویر نانوذرات روی اکسید را با ساختار منظم و بلوری و متوسط اندازه ذرات ۲۰ nm نشان می‌دهد که با نتایج گزارش شده توسط سایر پژوهشگران هم‌خوانی دارد [۳۱]. تصاویر SEM افزون بر اطلاعات توپوگرافی، شکل، اندازه و شکل‌شناسی ماده را نیز نشان می‌دهد. همان‌طور که در **شکل ۱ (b)** مشخص است، نانوذرات روی اکسید دارای یکنواختی توزیع و تراکم با نظم خوب هستند. نتایج میکروسکوپی حاصل با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد [۳۲] و نشان می‌دهد، نانوذرات با روش صحیح سنتز شده‌اند و شکل ساختاری خود را به‌خوبی حفظ کرده‌اند. روش پراش پرتو X، اطلاعاتی درباره تعیین فازها و ساختار بلوری مواد ارائه می‌دهد. **شکل ۱ (c)** ساختار نانوذرات روی اکسید را با شبکه بلوری، ساختار شش‌گوشه و درجه‌های مختلفی از تبلور و اندازه دانه نشان می‌دهد. همچنین، هیچ پیک مربوط به ناخالصی در تصویر دیده نمی‌شود. با توجه به نتایج این شکل می‌توان گفت، نانوذرات خریداری شده از نظر متوسط و توزیع اندازه ذرات و مقدار ناخالصی برای استفاده در فیلم‌های بسته‌بندی موضوع پژوهش حاضر، مناسب بودند.



شکل ۱- ریزساختار نانوپودر روی اکسید: (a) TEM، (b) SEM و (c) XRD.

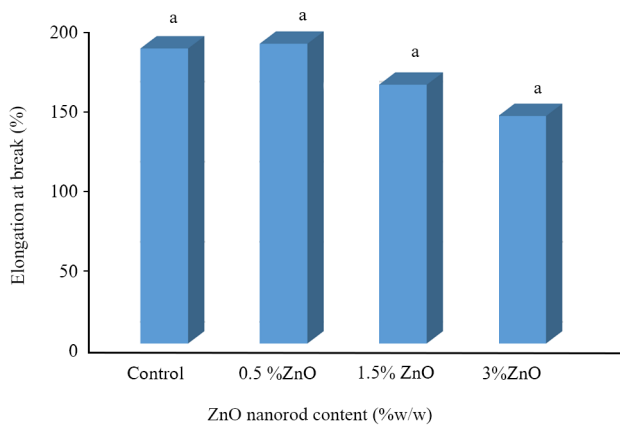
Fig. 1. The microstructure of zinc oxide nanopowder: (a) TEM, (b) SEM, and (c) XRD.



شکل ۲- اثر غلظت نانوذرات روی اکسید بر استحکام کششی فیلم‌های بر پایه ژلاتین.

Fig. 2. Effect of zinc oxide nanoparticles concentration on tensile strength of gelatin-based films.

فیلم‌های ژلاتین نشان داده شده است. نتایج در جدول ۶ نشان داد، اثر نانوذرات بر درصد ازدیاد طول فیلم معنادار نبوده است ($p > 0.05$). با وجود این، با افزایش غلظت نانوذرات مقدار ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافت. به طوری که نمونه ژلاتین دارای ۰/۵ و ۳٪ نانوذرات به ترتیب بیشترین و کمترین درصد ازدیاد طول را نشان دادند. جزء حجمی نانوذرات، نحوه پراکنش آن در ماتریس پلیمر و نوع برهم‌کنش میان نانوذرات و رشته‌های پلیمری از جمله عواملی است که درصد ازدیاد طول فیلم‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین با افزودن نانوذرات، تحرک و کشش شبکه به دلیل برهم‌کنش‌های قوی



شکل ۳- اثر غلظت نانوذرات روی اکسید بر ازدیاد طول تا پارگی فیلم‌های بر پایه ژلاتین.

Fig. 3. Effect of zinc oxide nanoparticles concentration on elongation at break of gelatin-based films.

جدول ۱- تغییرات ضخامت، چگالی و تراوایی بخار آب (WVP) فیلم‌های بر پایه ژلاتین (G) دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 1. Variations of thickness, density and water vapor permeability (WVP) of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Film type	Thickness (mm)	Density (g/mm ³)	WVP
G	0.143 ^b	0.126 ^a	0.76 ^a
G-ZnO-0.5%	0.145 ^b	0.125 ^a	0.48 ^a
G-ZnO-1.5%	0.153 ^{ab}	0.121 ^a	0.53 ^a
G-ZnO-3%	0.16 ^a	0.119 ^a	0.5 ^a

*Values with the same superscript letter in the same column indicate that they are not statistically different ($p < 0.05$).

بخار آب در غلظت ۰/۵٪ نانوذرات دیده شد، اما با افزایش بیشتر غلظت، نفوذپذیری اندکی افزایش یافت.

ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌ها

استحکام کششی فیلم‌ها

در شکل ۲ اثر غلظت‌های مختلف نانوذرات روی اکسید بر استحکام کششی فیلم‌های ژلاتین نشان داده شده است. نتایج در جدول ۵ نشان داد، غلظت‌های بیش از ۱/۵٪ نانوذرات روی اکسید استحکام کششی فیلم‌های ژلاتین را به طور معناداری افزایش داده است ($p < 0.05$). کمترین مقدار استحکام کششی مربوط به فیلم ژلاتین دارای ۰/۵٪ نانوذرات روی اکسید بود. دلیل کاهش استحکام نسبت به فیلم شاهد می‌تواند مربوط به این باشد که در غلظت کم، نانوذرات بیشتر به عنوان ناخالصی عمل می‌کنند و به جای افزایش موجب کاهش استحکام فیلم می‌شوند [۲۸]. دلیل افزایش استحکام کششی در غلظت‌های بیشتر نانوذرات را می‌توان به توزیع یکنواخت نانوذرات در ساختار پلیمر و ایجاد سطحی اتصال‌دهنده بین مولکول‌ها و تشکیل پیوندهای یونی میان نانوذرات و ترکیبات تشکیل‌دهنده پلیمر نسبت داد که با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد [۱، ۳۴]. به طور کلی نتایج نشان داد، با افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید استحکام کششی فیلم‌ها افزایش می‌یابد. در پژوهشی گزارش شد، افزودن نانوذرات روی اکسید به فیلم کربوکسی متیل سلولوز-کیتوسان، استحکام کششی را به طور معناداری افزایش داده است [۳۵].

ازدیاد طول تا پارگی

در شکل ۳ اثر غلظت نانوذرات روی اکسید بر ازدیاد طول تا پارگی

با افزودن نانوذرات روی اکسید به فیلم ژلاتین مقدار روشنی افزایش یافت. این افزایش به دلیل ازدیاد فشار هم ترازی ناشی از لایه های نانوذرات است، به طوری که با افزایش غلظت نانوذرات این فشار افزایش می یابد و در نتیجه مقدار شفافیت را زیاد می کند [۳۹]. پارامتر a^* مقدار قرمزی-سبزی نمونه ها را نشان می دهد، به طوری که اعداد مثبت و منفی به ترتیب نشانگر رنگ قرمز و سبز نمونه ها هستند. همان طور که دیده می شود، این پارامتر با افزودن نانوذرات به سمت ناحیه منفی متمایل شده که نشانگر سبزرگون بودن نانوفیلم هاست. پارامتر b^* در ناحیه منفی به سمت آبی و در ناحیه مثبت به سمت زرد متمایل می شود. ژلاتین دارای تهرنگ آبی است که با افزایش غلظت نانوذرات در فیلم ژلاتین این پارامتر به سمت مثبت (زردی) جابه جا می شود [۱،۱۷].

اختلاف رنگ کل، اختلاف یا تغییرات رنگ ایجاد شده میان نمونه های فیلم دارای نانوذرات و شاهد را نشان می دهد و معیاری برای ارزیابی تغییر شفافیت فیلم هاست. هر چقدر ΔE محاسبه شده برای نمونه کمتر باشد، نشانگر نبود تغییر شایان توجه شفافیت فیلم است. در این پژوهش، ΔE بین ۵/۴۴ (ژلاتین دارای ۰/۵ نانوذرات) و ۹/۶۶ (ژلاتین دارای ۳٪ نانوذرات) قرار داشت (جدول ۸). همان طور که دیده می شود، اختلاف رنگ کل فیلم ها با افزایش درصد نانوذرات افزایش یافته است. این موضوع ناشی از رنگ ذاتی نانوذرات روی اکسید است، به طوری که پژوهشگران نیز گزارش کرده اند، با افزودن نانوذرات روی اکسید به فیلم ژلاتین مقدار ΔE به طور معناداری افزایش یافته است [۴۰].

کروما (C) معیار اختلاف یک رنگ از رنگ خاکستری است که خلوص رنگی نیز تعریف می شود. محاسبه مقدار کروما در نمونه ها حاکی از بیشترین مقدار خلوص رنگ در نمونه های فیلم است. نمونه ژلاتین دارای ۱/۵٪ نانوذرات و نمونه ژلاتین خالص به ترتیب کمترین و بیشترین کروما را نشان دادند. به طور کلی مطابق جدول ۸، جدول ۲- تحلیل واریانس چگالی فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 2. The analysis of variance for density of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df*	Mean square	F
Film	3.22	3	1.07	
Error	3.12	4	7.8	1.37 ^{ns}
Total	0.124	8	-	

* Degrees of freedom.

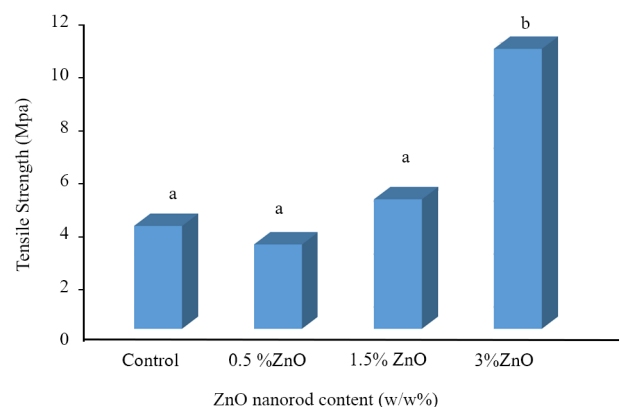
یونی ایجاد شده میان نانوذرات و ترکیبات تشکیل دهنده زیست پلیمر محدود می شود، در نتیجه درصد ازدیاد طول کاهش می یابد [۱۴،۳۶].

مدول یانگ

در شکل ۴ اثر غلظت نانوذرات روی اکسید بر مدول یانگ فیلم های ژلاتین نشان داده شده است. مدول یانگ (نسبت تنش به کرنش در ناحیه خطی) فیلم های ژلاتین با افزایش غلظت نانوذرات به طور معناداری ($p > 0/05$) افزایش یافت (جدول ۷). کمترین مقدار مدول یانگ به فیلم ژلاتین دارای ۰/۵٪ مربوط بود. همان طور که پیش تر گفته شد، دلیل افزایش استحکام کششی و مدول یانگ به توزیع یکنواخت نانوذرات در ساختار پلیمر و ایجاد سطحی اتصال دهنده بین مولکول ها و تشکیل پیوندهای یونی میان نانوذرات و ترکیبات تشکیل دهنده پلیمر نسبت داده شده است [۱۴]. داده های حاصل از خواص مکانیکی و خواص فیزیکی-شیمیایی کاملاً یکدیگر را توجیه می کنند. با افزایش غلظت نانوذرات مقدار رطوبت فیلم ها کاهش یافت. کاهش مقدار رطوبت فیلم ها، انعطاف پذیری آن ها را کاهش داد و به تقویت استحکام آن ها کمک کرد [۳۷،۳۸].

بررسی خواص رنگی فیلم ها

نتایج اندازه گیری ویژگی های رنگی نمونه فیلم های ژلاتین در جدول ۸ آمده است. به طور کلی، افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید موجب تغییرات معنادار پارامترهای رنگی فیلم شد ($p < 0/05$) (جدول های ۹ تا ۱۱) فیلم های تولید شده دارای پارامتر روشنی یا L^* از ۳/۵۷ تا ۱۳/۰۷ بودند. کمترین مقدار L^* مربوط به فیلم ژلاتین خالص بود و



شکل ۴- اثر غلظت نانوذرات روی اکسید بر مدول یانگ فیلم های بر پایه ژلاتین.

Fig. 4. Effect of zinc oxide nanoparticles concentration on Young's modulus of gelatin-based films.

جدول ۵- تحلیل واریانس استحکام کششی فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 5- The analysis of variance for tensile strength of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	11.6	3	3.8	
Error	2.22	4	0.55	6.9*
Total	4.1	8	-	

جدول ۶- تحلیل واریانس ازدیاد طول تا پارگی فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 6. The analysis of variance for elongation at break of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	2685	3	895	
Error	4390	4	1097	0.81 ^{ns}
Total	234862	8	-	

جدول ۳- تحلیل واریانس ضخامت فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 3. The analysis of variance for thickness of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	0	3	0	
Error	9.2	4	2.31	4.9 ^{ns}
Total	0.182	8	-	

جدول ۴- تحلیل واریانس تراوایی بخار آب (WVP) فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 4- The analysis of variance for water vapor permeability (WVP) of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	0.1	3	0.3	
Error	0.04	4	0.1	3.23 ^{ns}
Total	2.7	8	-	

جدول ۷- تحلیل واریانس مدول یانگ فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 7. The analysis of variance for Young's modulus of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Film type	Transparency	WI	L*	a*	b*	C	ΔE
G	0.51 ^a	3.55 ^c	3.57 ^c	0.14 ^a	1.89 ^{c-}	1.9 ^a	0 ^c
G-ZNO-0.5%	1.43 ^a	8.97 ^b	8.89 ^b	0.08 ^a	1.41 ^{bc-}	1.42 ^b	5.44 ^b
G-ZNO-1.5%	0.96 ^a	12.37 ^a	12.37 ^a	0.01 ^{a-}	0.65 ^{ab-}	0.65 ^d	8.88 ^a
G-ZNO-3%	1.17 ^a	13.06 ^a	13.07 ^a	0.13 ^{a-}	0.58 ^{a-}	1.03 ^c	9.66 ^a

* Values with the same superscript letter in the same column indicate that they are not statistically different ($p < 0.05$).

جدول ۸- خواص رنگی فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 8. Color properties of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Film type	Transparency	WI	L*	a*	b*	C	ΔE
G	0.51 ^a	3.55 ^c	3.57 ^c	0.14 ^a	1.89 ^{c-}	1.9 ^a	0 ^c
G-ZNO-0.5%	1.43 ^a	8.97 ^b	8.89 ^b	0.08 ^a	1.41 ^{bc-}	1.42 ^b	5.44 ^b
G-ZNO-1.5%	0.96 ^a	12.37 ^a	12.37 ^a	0.01 ^{a-}	0.65 ^{ab-}	0.65 ^d	8.88 ^a
G-ZNO-3%	1.17 ^a	13.06 ^a	13.07 ^a	0.13 ^{a-}	0.58 ^{a-}	1.03 ^c	9.66 ^a

* Values with the same superscript letter in the same column indicate that they are not statistically different ($p < 0.05$).

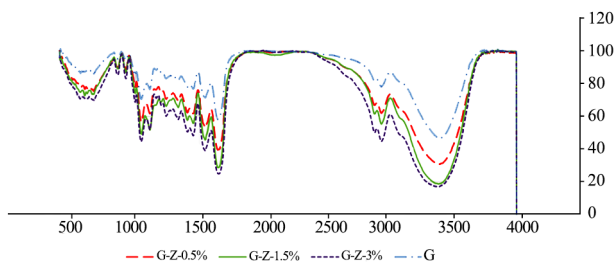
پیک موجود در محدوده 1540 cm^{-1} تا 1560 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی آمید II بوده که ۶۰٪ آن ارتعاش های خمشی گروه N-H و ۴۰٪ دیگر از ارتعاش های کششی C-N تشکیل شده است و با ساختار دوم پروتئین ارتباط دارد [۴۲]. پیک های 1040 ، 1410 و 1335 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای C=O، C-C و O-H هستند. افزایش پیک در محدوده 650 cm^{-1} به دلیل وجود نانوذرات روی اکسید است که با افزودن و افزایش غلظت ارتفاع آن بیشتر می شود [۴۳]. با افزودن نانوذرات به فیلم ژلاتین و ژلاتین-کیتوسان، پیک هایی در محدوده 3300 ، 2900 ، 2800 ، 1560 ، 1040 و 650 cm^{-1} ظاهر شدند که نمایانگر خوب ترکیب شدن اجزاست [۴۴].

بررسی خواص گرمایی

در شکل ۶ گرمانگاشت DSC فیلم های نانوزیست کامپوزیت نشان داده شده است. فیلم ژلاتین با ۳٪ نانوذرات روی اکسید دارای بیشترین دماهای انتقال شیشه ای و ذوب به ترتیب $42/81$ و $148/70^\circ\text{C}$ بود. افزایش خواص گرمایی فیلم ها نشان داد، افزودن نانوذرات به تشکیل نواحی بلوری بیشتری منجر شده و تحرک زنجیرهای آمیلوپکتین را کاهش داده است. با کاهش غلظت نانوذرات دمای ذوب فیلم ژلاتین تا $133/39^\circ\text{C}$ کاهش یافته است. همچنین، دمای انتقال شیشه ای در غلظت های ۰ و ۵٪ نانوذرات ناپدید شده است. هر چقدر مقدار نظم یافتگی در میان زنجیرهای پلیمر بیشتر باشد، مقدار نواحی بلوری در آن پلیمر زیادتر می شود. به عبارت دیگر، در این دو فیلم نواحی بی شکل به نواحی بلوری تبدیل شده و در نتیجه به تدریج از محدوده ناحیه انتقال شیشه ای کم شده است [۴۵].

گرماوزنسنجی

در شکل ۷ گرمانگاشت های TGA فیلم های ژلاتین دارای غلظت های مختلف نانوذرات روی اکسید نشان داده شده است. در این گرمانگاشت ها در تمام نمونه ها چهار مرحله تخریب اصلی گرمایی



شکل ۵- طیف های FTIR فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوروی اکسید.
Fig. 5. FTIR spectra of gelatin based films containing nano-zinc oxide.

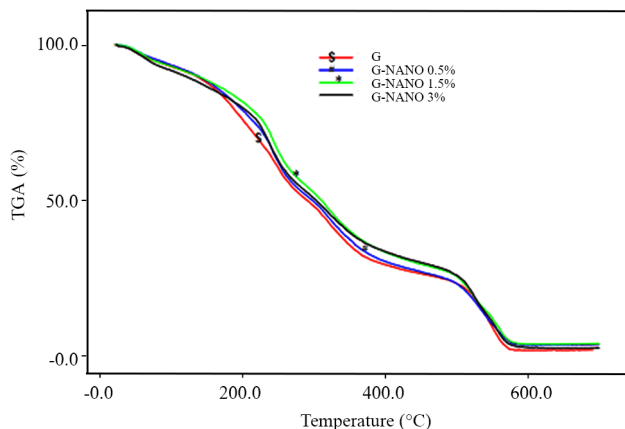
با افزودن نانوذرات روی اکسید مقدار کروما کاهش یافته است [۱۶]. نتایج تعیین مقدار شاخص سفیدی در نمونه ها نشان داد، با افزایش مقدار غلظت نانوذرات روی اکسید، مقدار سفیدی نمونه ها افزایش یافت (جدول ۸). بیشترین مقدار سفیدی در نمونه ژلاتین با ۳٪ نانوذرات و کمترین آن در نمونه شاهد دیده شد. در پژوهشی برای بررسی خواص رنگ سنجی ترکیب پلی وینیل الکل-روی اکسید مشخص شد، فیلم با ۵٪ نانوذرات روی اکسید بیشترین روشنی و شاخص سفیدی را دارد و فیلم بدون نانوذرات بیشترین ارزش های رنگی را به خود اختصاص داده است. به عبارت دیگر، مقدار ته رنگ سبز، ته رنگ آبی و کرومای آن بیشتر از سایر نمونه ها بود [۱۶].

عبور نور و شفافیت فیلم ها

همان طور که در جدول ۸ دیده می شود، با افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید شفافیت فیلم ها کاهش یافت، اگر چه اثر غلظت های مختلف نانوذرات روی اکسید بر شفافیت فیلم های ژلاتین معنادار نبوده است ($p > 0.05$). از میان فیلم های تولید شده فیلم شاهد (نمونه ژلاتین خالص) کمترین کدروی و فیلم دارای کمترین غلظت نانوذرات (نمونه ژلاتین دارای ۵٪ نانوذرات) بیشترین کدروی را نشان داد. دلیل این موضوع را می توان به افزایش مواد جامد محلول فیلم نسبت داد. اما در سطوح بیشتر از غلظت نانوذرات، کدروی فیلم ها کاهش یافت که علت آن می تواند تغییر ساختار و فاصله میان مولکول های پروتئین به دلیل وجود نانوذرات در مقادیر بیشتر باشد [۳۳]. در پژوهشی نشان داده شد، نانوذرات روی اکسید در شفافیت فیلم های ژلاتین اثر معناداری نداشته است که با نتایج این آزمون مطابقت دارد [۳۳]. همچنین، اثر افزودن روی اکسید بر شفافیت متأثر از نوع زیست کامپوزیت پایه است، به طوری که در مطالعه ای دیده شد، با افزودن نانوذرات روی اکسید به فیلم کربوکسی متیل سلولوز-کیتوسان مقدار شفافیت فیلم ها با افزایش غلظت نانوذرات افزایش یافته است [۱۷].

طیفسنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

شکل ۵ طیف های FTIR، فیلم ژلاتین خالص و فیلم های ژلاتین دارای ۰/۵، ۱/۵ و ۳٪ نانوذرات را نشان می دهد. پیک در محدوده 3300 cm^{-1} در تمام طیف ها به گروه های O-H و C-H مربوط است. پیک در محدوده 1650 cm^{-1} به پیوند C=O و وجود ژلاتین نسبت داده شده است. چند ناحیه قابل شناسایی در این طیف در محدوده 2800 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های CH، CH₂ (2935 cm^{-1}) و CH₃ (2880 cm^{-1}) است [۴۱]. این پیوندها نشانگر وجود ژلاتین و متعلق به گروه های حلقوی هستند.



شکل ۷- گرمانگاشت‌های TGA فیلم‌های بر پایه ژلاتین دارای نانوروی اکسید.

Fig. 7. TGA thermograms of gelatin-based films containing nano-zinc oxide.

گرمایی در فیلم‌های نانوکامپوزیتی نسبت به فیلم ژلاتین بیانگر فیلم قوی‌تر و برهم‌کنش میان نانوذرات و ژلاتین است. به‌طور کلی این موضوع بیانگر برهم‌کنش میان نانوذرات روی اکسید و گروه‌های هیدروکسیل ژلاتین و سایر گروه‌های قطبی در مولکول ژلاتین با تشکیل پیوند هیدروژنی بوده که در بروز تأخیر در تخریب گرمایی اثرگذار است [۴۷]. در برخی پژوهش‌ها تغییرات مشابهی برای بهبود Td با افزودن نانوذرات در انواع فیلم‌های زیست‌نانوکامپوزیتی دیده شده است [۴۸،۴۹].

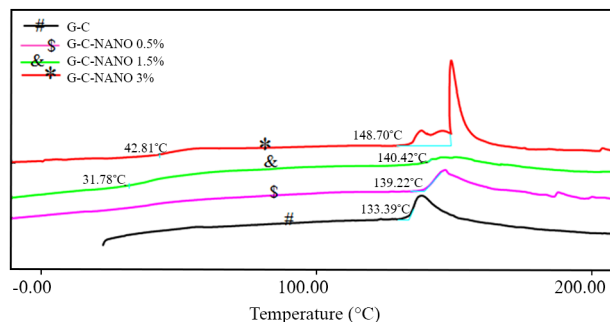
بررسی تخریب‌پذیری در معرض نور آفتاب

مطابق نتایج جدول‌های ۱۳ و ۱۴، اثر سطوح مختلف نانوذرات روی اکسید بر زیست‌تخریب‌پذیری فیلم‌های ژلاتین در معرض نور معنادار بوده است ($p < 0.05$). بر اساس درصد‌های تخریب به‌دست آمده، فیلم ژلاتین (شاهد) با ۱۱/۳۶٪ تخریب طی سه ماه،

جدول ۱۰- تحلیل واریانس کروما C* فیلم‌های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 10. The analysis of variance for C* of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	3.44	3	1.1	
Error	0.344	12	0.02	41.29*
Total	28.9	16	-	



شکل ۶- گرمانگاشت‌های DSC فیلم‌های بر پایه ژلاتین دارای نانوروی اکسید.

Fig.6. DSC thermograms of gelatin-based films containing nano-zinc oxide.

(جدول ۱۲) دیده می‌شود. مرحله اول تخریب گرمایی فیلم‌های ژلاتین خالص و ژلاتین دارای نانوذرات در محدوده دمایی ۵۹/۴۲°C تا ۶۳/۴°C (Td₁) شروع شده است که با توجه به ماهیت آب‌دوست ژلاتین، نشانگر از دست‌رفتن آب جذبی یا متصل است. با افزودن نانوذرات به ژلاتین دمای شروع تخریب افزایش یافته است. دمای شروع تخریب گرمایی نقطه بحرانی در ارزیابی پایداری پلیمرهاست، زیرا نشانگر حداکثر دمایی است که می‌توان بدون آسیب گرمایی به ماده آن را فراورش کرد [۴۶]. مرحله دوم تخریب در محدوده دمایی ۲۳۶/۰۷°C تا ۲۴۸/۰۶°C (Td₂) و مرحله سوم در بازه دمایی ۳۱۵/۳°C تا ۳۵۶/۷۸°C (Td₃) انجام شد. مرحله‌های دوم و سوم تخریب گرمایی فیلم‌های ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید به تخریب شیمیایی اجزای تشکیل‌دهنده فیلم‌ها مرتبط است. در این مراحل، تخریب ساختارهای پپتیدی با وزن مولکولی کم، آب ساختاری در شبکه فیلم و تجزیه فازهای غنی از گلیسرول روی می‌دهد. مرحله چهارم تخریب گرمایی در محدوده دمایی ۵۴۸/۹°C تا ۵۵۹/۵۳°C (Td₄) اتفاق افتاد. در این مرحله نیز افزایش پایداری

جدول ۹- تحلیل واریانس اختلاف رنگ‌سنجی کل ΔE فیلم‌های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 9. The analysis of variance for ΔE of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	232.23	3	77.41	
Error	31	12	2.58	29.95*
Total	838.91	16	-	

جدول ۱۳- وزن ماهانه و درصد کاهش وزن فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید در برابر نور آفتاب.

Table 13. Monthly weight and percent of weight loss in of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles exposed to sunlight

Source	Initial weight (g)	Weight after three months (g)	weight loss (%)
G	0.116	0.103	11.36 ^a
G-ZnO-0.5%	0.126	0.114	9.52 ^b
G-ZnO-1.5%	0.123	0.116	5.79 ^c
G-ZnO-3%	0.128	0.122	5.04 ^c

جدول ۱۴- تحلیل واریانس زیست تخریب پذیری در برابر نور فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 14. The analysis of variance of biodegradability in sunlight of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of square	df	Mean square	F
Film	1109	3	36.36	
Error	3.8	4	0.32	113.38*
Total	1119.9	8	-	

فیلم ها نسبت به زیست تخریب پذیری در برابر نور آفتاب سریع تر بوده است. در پژوهشی [۵۰] نشان داده شد، افزودن نانوذرات سدیم مونت موریلونیت، زیست تخریب پذیری نشاسته را به مدت دو ماه به تعویق انداخت. همچنین بیان شد، استحکام کششی فیلم رابطه مستقیم با مقدار زیست تخریب پذیری آن دارد. به طوری که با افزایش استحکام کششی زیست تخریب پذیری نیز طولانی تر می شود. در پژوهشی دیگر دیده شد، با افزودن نانوذرات مونت موریلونیت به فیلم پلی (وینیل الکل)-نشاسته-کربوکسی متیل سلولوز تخریب آنزیمی حدود ۲۲٪ کاهش داشته است. به عبارت دیگر، نانوذرات مونت موریلونیت از مقدار تخریب کاسته است. این اثر به طور عمده ناشی از ایجاد سد در برابر نفوذ آب و آنزیم به داخل فیلم است [۵۱].

نتیجه گیری

در این پژوهش سعی شد، اثر افزودن نانوذرات روی اکسید بر

جدول ۱۱- تحلیل واریانس شاخص سفیدی (WI) فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 11. The analysis of variance for WI of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles.

Source	Sum of Square	df	Mean Square	F
Film	226.18	3	75.39	
Error	25.89	12	2.1	34.94*
Total	1694.07	16	-	

جدول ۱۲- دمای مراحل مختلف تخریب فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید.

Table 12. Degradation temperature of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles in different steps.

Film	Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	Td ₃ (°C)	Td ₄ (°C)
G	59.42	248.06	321.89	548.9
G-ZnO-0.5%	60.59	239.31	356.78	539.38
G-ZNO-1.5%	60.53	241.51	315.3	559.53
G-ZnO-3%	63.4	236.07	320.15	556.88

Td: Temperature demolition.

زیست تخریب پذیری بیشتری نشان داد و فیلم ژلاتین دارای ۳٪ نانوذرات با ۵/۰۴٪ تخریب، کمترین مقدار تخریب پذیری را نسبت به نمونه شاهد نشان داد. بر اساس نتایج، به طور کلی با افزودن غلظت نانوذرات مقدار زیست تخریب پذیری کاهش می یابد، زیرا با افزودن نانوذرات استحکام بیشتری میان اجزای تشکیل دهنده فیلم ها برقرار می شود که این موضوع زیست تخریب پذیری را به تأخیر می اندازد که با نتایج استحکام کششی فیلم ها در شکل ۲ مطابقت دارد [۵۰]. همچنین پژوهش های پیشین نشان داد، تغییرات وزنی در شرایط نور نسبت به سایر روش ها زیست تخریب پذیر نامحسوس است [۳۰].

بررسی تخریب پذیری در خاک

میانگین تغییرات وزن (کاهش وزن) و درصد تخریب پذیری فیلم ها بر اساس کاهش وزن آن ها در **جدول ۱۵** آمده است. همان طور که دیده می شود، فیلم ژلاتین شاهد به مدت یک ماه ۱۰۰٪ تخریب شد. اما با افزایش غلظت نانوذرات روی اکسید روند زیست تخریب پذیری کندتر شد تا جایی که فیلم ژلاتین با ۳٪ نانوذرات در ۵۰ روز به طور کامل تجزیه شد. زیست تخریب پذیری در خاک به دلیل حمله باکتری ها و ریزجانداران موجود درون خاک به ساختار متراکم

جدول ۱۵- نتایج زیست تخریب پذیری فیلم های بر پایه ژلاتین دارای نانوذرات روی اکسید داخل خاک.

Table 15. The results of biodegradability of gelatin-based films containing zinc oxide nanoparticles in soil.

Film type	Initial weight (g)	Duration (day)				
		10	20	30	40	50
G	0.126	20.22	53.47	100	100	100
G-ZnO-0.5%	0.097	22.9	45.67	65.51	76.09	100
G-ZnO-1.5%	0.121	10.52	26.85	47.76	74.15	-
G-ZnO-3%	0.117	10.6	33.36	62.47	-	-

آزمایش های مختلف مربوط به فیلم ها نشان داد، استفاده ترکیبی از ژلاتین و نانوذرات روی اکسید در فیلم بسته بندی می تواند اثر شایان توجهی بر خواص مکانیکی، فیزیکی و گرمایی داشته باشد که می توان در آینده این نوع ترکیبات زیست تخریب پذیر و خوراکی را جایگزین پلاستیک های زیست تخریب ناپذیر کرد.

قدردانی

این پژوهش با کد پژوهشی ۴۵۶۱۵ در دانشگاه فردوسی مشهد و حمایت های مالی و فنی معاونت پژوهشی این دانشگاه انجام شد. بنابراین، از معاونت پژوهشی دانشگاه برای حمایت های مالی و نیز پژوهشکده علوم و فناوری مواد غذایی جهاد دانشگاهی مشهد به دلیل استفاده از امکانات آزمایشگاهی این پژوهشکده تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Nafchi A.M., Moradpour M., Saeidi M., and Alias A.K., Effects of Nanorod-rich ZnO on Rheological, Sorption Isotherm, and Physicochemical Properties of Bovine Gelatin Films, *Lwt-Food Sci. Technol.*, **58**, 142-149, 2014.
- Krochta J. M. and Sothornvit R., Plasticizer Effect on Mechanical Properties of β -Lactoglobulin Films, *J. Food Eng.*, **50**, 149-155, 2001.
- Fomin V.A. and Guzeev V.V., Biodegradable Polymers, Their Present State and Future Prospects, *Prog. Rubber Plast. Technol.*, **17**, 186-, 2001.
- Ghanbarzadeh B. and Oromichi A.R., Thermal and Mechanical Behavior of Laminated Protein Films, *J. Food Eng. (Persian)*, **90**, 517-524, 2009.
- Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Antezami A.A., Production and Examination of Some Properties of Nanoclay Starch Nanocomposite Film, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 225-232, 2009.
- Hernández O., Emaldi U., and Tovar J., In Vitro Digestibility of Edible Films from Various Starch Sources, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 648-655, 2008.
- Krochta J.M., Proteins as Raw Materials for Films and Coatings: Definitions, Current Status, and Opportunities, *Protein-based Films and Coatings*, CRC, Chapt. 1, 1-40, 2002.
- Kalia S., Biodegradable Green Composites, John Wiley and Sons, **46**, 360, 2016.
- Bourtoom T. and Chinnan M.S., Preparation and Properties of Rice Starch-Chitosan Blend Biodegradable Film, *LWT-Food Sci. Technol.*, **41**, 1633-1641, 2008.
- Ryu S.Y., Rhim J.W., Roh H.J., and Kim S.S., Preparation and Physical Properties of Zein-Coated High-Amylose Corn Starch

- Film, *Lwt-Food Sci. Technol*, **35**, 680-686, 2002.
11. Pereda M., Ponce A.G., Marcovich N.E., Ruseckaite R.A., and Martucci J.F., Chitosan-Gelatin Composites and Bi-Layer Films with Potential Antimicrobial Activity, *Food Hydrocolloid.*, **25**, 1372-1381, 2011.
 12. Baldwin E.A., Hagenmaier R., and Bai J., *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, CRC, **98**, 120-448, 2011.
 13. Tunç S. and Duman O., Preparation and Characterization of Biodegradable Methyl Cellulose/Montmorillonite Nanocomposite Films, *Appl Clay Sci.*, **48**, 414-424, 2010.
 14. Mohammadi Nafchi A., Moradpour M., Saeidi M., and Alias A.K., Thermoplastic Starches: Properties, Challenges, and Prospects, *Starch-Starke*, **65**, 61-72, 2013.
 15. Vaseem M., Umar A., and Hahn Y.B., ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, **5**, 1-36, 2010.
 16. Hosseini A., Hijri Z., and Hosseini f., Investigation of the Effect of Oxidized Nanoparticles (ZnO) on the Physical and Mechanical Properties of Biodegradable Polyvinyl Alcohol Based Coating, National Conference on Food Science and Technology, Islamic Azad University of Shahrood, (Persian), 2014.
 17. Noshirvani N., Ghanbarzadeh B., Mokarram R.R., Hashemi M., and Coma V., Preparation and Characterization of Active Emulsified Films Based on Chitosan-Carboxymethyl Cellulose Containing Zinc Oxide Nano Particles, *Int. J. Biol. Macromol.*, **99**, 530-538, 2017.
 18. Rhim J.W., Physical and Mechanical Properties of Water Resistant Sodium Alginate Films, *Lwt-Food Sci Technol*, **37**, 323-330, 2004.
 19. Müller C.M., Yamashita F., and Laurindo J.B., Evaluation of the Effects of Glycerol and Sorbitol Concentration and Water Activity on the Water Barrier Properties of Cassava Starch Films Through a Solubility Approach, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 82-87, 2008.
 20. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Annual Book of ASTM Standard, ASTM D20, 1995.
 21. Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials in Sheet Form, Annual Book of ASTM Standard, ASTM E 96-00, 2001.
 22. Díaz-Visurraga J., Melendrez M.F., Garcia A., Paulraj M., and Cardenas G., Semitransparent Chitosan-TiO₂ Nanotubes Composite Film for Food Package Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 3503-3515, 2010.
 23. Yam K.L. and Papadakis S.E., A Simple Digital Imaging Method for Measuring and Analyzing Color of Food Surfaces, *J. Food Eng.*, **61**, 137-142, 2004.
 24. Zardetto S. and Dalla Rosa M., Study of the Effect of Lamination Process on Pasta by Physical Chemical Determination and Near Infrared Spectroscopy Analysis, *J. Food Eng.*, **74**, 402-409, 2006.
 25. Bolin H.R. and Huxsoll C.C., Control of Minimally Processed Carrot (*Daucus carota*) Surface Discoloration Caused by Abrasion Peeling, *J. Food Sci.*, **56**, 416-422, 1991.
 26. Han J.H., Antimicrobial Food Packaging, *Novel Food Packaging Techniques*, **8**, 50-70, 2003.
 27. Shujun W., Jiugao Y., and Jinglin Y., Preparation and Characterization of Compatible and Degradable Thermoplastic Starch/Polyethylene Film, *J. Polym. Environ.*, **14**, 65-70, 2006.
 28. Noushirvani N., *Physical Properties of Polyvinyl Alcohol Starch Bionanocomposites Containing Nanocrystalline Cellulose and Nanoclay*, MSc Thesis (Persian), University of Tabriz, Iran 2010.
 29. Ramos Ó.L., Reinas I., Silva S.I., Fernandes J.C., Cerqueira M.A., Pereira R.N., and Malcata F.X., Effect of Whey Protein Purity and Glycerol Content Upon Physical Properties of Edible Films Manufactured Therefrom, *Food Hydrocolloid.*, **30**, 110-122, 2013.
 30. Naeimian F., Khilo F., Sheikh N., and Akhavan A., Evaluation of Optical-Biological Degradation of Starch-Filled Polyethylene Films in Atmospheric Conditions of Tehran, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **19**, 377-385, 2006.
 31. Muñoz-Fernandez L., Sierra-Fernandez A., Flores-Carrasco G., Milošević O., and Rabanal M. E., Solvothermal Synthesis of Ag/ZnO Micro/Nanostructures with Different Precursors for Advanced Photocatalytic Applications, *Adv. Powder Technol.*, **28**, 83-92, 2017.
 32. Badiei E., Sangpour P., Bagheri M., and Pazuki M., Synthesis of Oxidized Nanoparticles Using Ionic Liquid and Evaluation of Its Antimicrobial Properties, *National Conference on Nanotechnology Applications, (Persian)*, 2014.
 33. Ghodsi M., Shahedi Bagh Khandan M., and Kadivr M., Investigation of the Physical and Preventive Properties of Cadmium Protein Bionanocomposite Containing Zinc Oxide Nanoparticles Produced by Abrasion Laser Method, *The 21st National Congress of Food Science*, Shiraz, (Persian), 2013.
 34. Zhi C., Hu X., Jia X., Jin Z., and Miao M., Improving the Properties of Starch-Based Antimicrobial Composite Films Using ZnO-chitosan Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **210**,

- 204-209, 2019.
35. Youssef A.M., El-Sayed S.M., El-Sayed H.S., Salama H.H., and Dufresne A., Enhancement of Egyptian Soft White Cheese Shelf Life Using a Novel Chitosan/Carboxymethyl Cellulose/ Zinc Oxide Bionanocomposite Film, *Carbohydr. Polym.*, **151**, 9-19, 2016.
 36. Kowalczyk M., Piorkowska E., Kulpinski P., and Pracella M., Mechanical and Thermal Properties of PLA Composites with Cellulose Nanofibers and Standard Size Fibers, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **42**, 1509-1514, 2011.
 37. Gharoy Ahangar E., Abbaspour-Fard M.H., Shahtahmassebi N., Khojastehpour M., and Maddahi P., Preparation and Characterization of PVA/ZnO Nanocomposite, *J. Food Process Pres.*, **39**, 1442-1451, 2015.
 38. Oun A.A. and Rhim W., Carrageenan-Based Hydrogels and Films: Effect of ZnO and CuO Nanoparticles on the Physical, Mechanical, and Antimicrobial Properties, *Food Hydrocolloid.*, **67**, 45-53, 2017.
 39. Sadeghi K., *Evaluation of the Physical and Antimicrobial Properties of Nanocomposite Containing Ethylene Vinyl Alcohol Chitosan and Nano-Zno*, MSc Thesis, Isfahan University, Iran (Persian), 2013.
 40. Shankar S., Teng X., Li G., and Rhim J.W., Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activity of Gelatin/ZnO Nanocomposite Films, *Food Hydrocolloid*, **45**, 264-271, 2015.
 41. Paluszkiwicz C., Stodolak E., Hasik M., and Blazewicz M., FTIR Study of Montmorillonite-Chitosan Nanocomposite Materials, *Spectrochim. Acta A, Mol. Biomol. Spectros.*, 2010. DOI:10.1016/j.saa.2010.08.053
 42. Thein-Han W.W., Saikhun J., Pholpramoo C., Misra R.D. K., and Kitiyanant Y., Chitosan-Gelatin Scaffolds for Tissue Engineering: Physico-Chemical Properties and Biological Response of Buffalo Embryonic Stem Cells and Transfectant of GFP-Buffalo Embryonic Stem Cells, *Acta Biomater.*, **5**, 3453-3466, 2009.
 43. Roy A.S., Gupta S., Sindhu S., Parveen A., and Ramamurthy P.C., Dielectric Properties of Novel PVA/ZnO Hybrid Nanocompositefilms, *Compos. Eng.*, **47**, 314-319, 2013.
 44. Rahman P.M., Mujeeb V.A., Muraleedharan K., and Thomas S.K., Chitosan/Nano ZnO Composite Films: Enhanced Mechanical, Antimicrobial and Dielectric Properties, *Arab J. Chem.* **11**, 120-127, 2016.
 45. Chaudhary D.S., Understanding Amylose Crystallinity in Starch Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci. Polym. Lett., Part B*, **46**, 979-987, 2008.
 46. Ferfera-Harrar H. and Dairi N., Elaboration of Cellulose Acetate Nanobiocomposites Using Acidified Gelatin-Montmorillonite as Nanofiller: Morphology, Properties, and Biodegradation Studies, *Polym Compos.*, **34**, 1515-1524, 2013.
 47. Dong H., Strawhecker K.E., Snyder J.F., Orlicki J.A., Reiner R.S., and Rudie A.W., Cellulose Nanocrystals as a Reinforcing Material for Electrospun Poly(methyl methacrylate) Fibers: Formation, Properties and Nanomechanical Characterization, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2488-2495, 2012.
 48. Zoppe J.O., Peresin M.S., Habibi Y., Venditti R.A., and Rojas O.J., Reinforcing Poly(ϵ -caprolactone) Nanofibers with Cellulose Nanocrystals, *ACS Appl Mater Int.*, **1**, 1996-2004, 2009.
 49. Kanmani P. and Rhim J.W., Physical, Mechanical and Antimicrobial Properties of Gelatin Based Active Nanocomposite Films Containing AgNPs and Nanoclay, *Food Hydrocolloid.*, **35**, 644-652, 2014.
 50. Heidari A., Almasezadeh A., and Vosoughi M., Investigation of Biodegradability of Sodium Stannate Monte-Murillonite Nanocomposites Using Response Surface Method, *Second Specialized Conference on Advanced Polymers (Persian)*, 2013.
 51. Saburi n., *Preparation of Enzyme and Thermal Degradation of Nano-Composite Film of Polyvinyl Alcohol-Starch-Carboxymethyl Cellulose Containing Nano-Particles of Sodium Montmorillonite*, PhD Thesis, Tabriz University, Iran (Persian), 2014.