

بررسی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی نانوکامپوزیت‌های امولسیون بر پایه کربوکسی متیل سلولز - نانو ذرات نقره

خالد عرب^۱، بابک قنبرزاده^{۲*} و شفق کریمی^۳

تاریخ دریافت: ۹۷/۷/۲۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۲۹

^۱ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۲ استاد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۳ دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز

*مسئول مکاتبه: Email: Babakg1359@yahoo.com

چکیده

زمینه مطالعاتی: در این تحقیق فیلم‌های امولسیونی بر پایه کربوکسی متیل سلولز (CMC) حاوی غلظت‌های مختلف نانو ذرات نقره (۰/۵، ۱، ۲٪ بر پایه CMC) به روش قالب‌ریزی تهیه شدند. هدف: یکی از مهمترین اهداف این پژوهش استفاده همزمان از نانو ذرات نقره و اسید اولئیک جهت امولسیون کردن فیلم‌ها و کاهش قابل توجه قطبیت آنها می‌باشد. روش کار: به منظور بررسی نحوه پراکنده‌گی نانو ذرات در ماتریکس بیوپلیمر از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. خواص حرارتی فیلم با استفاده از دستگاه گرماسنجی پویایی افتراقی (DSC) انجام شد. میزان عبور امواج مرئی و فرابنفش، نفوذپذیری نسبت به بخار آب و خواص سطحی فیلم‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج: نتایج نشان داد نانو ذرات در بالاترین غلظت (۲٪) خواص کریستالی خود را نسبتاً حفظ کردند. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، در فیلم‌های شاهد $86/65^\circ\text{C}$ بود که با افزودن ۲٪ نانو نقره به $83/61^\circ\text{C}$ کاهش پیدا کرد. همچنین میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی (UV-VIS) در فیلم‌های حاوی ۲٪ نانو نقره کاهش معنی‌داری ($P < 0/05$) پیدا نمود. به طوریکه تقریباً ۹۰٪ از امواج فرابنفش و ۷۷٪ از امواج مرئی را جذب نمودند. از طرفی میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) از 10^{-8} g/m.h.Pa به $7/15 \times 10^{-8} \text{ g/m.h.Pa}$ در فیلم‌های شاهد، به $6/62 \times 10^{-8} \text{ g/m.h.Pa}$ در فیلم‌های حاوی ۲٪ نانو نقره کاهش پیدا کرد. میزان زبری، برآمدگی و فرورفتگی فیلم‌های دارای ۲٪ نقره، نسبت به فیلم خالص افزایش و یکنواختی سطح فیلم‌ها کاهش پیدا کرد. نتیجه‌گیری نهایی: استفاده از غلظت ۲٪ نانو نقره در اکثر آزمون‌های انجام گرفته، نتایج به مراتب بهتری نشان داد.

واژگان کلیدی: نانو نقره، فیلم کربوکسی متیل سلولز، نانوکامپوزیت‌های امولسیونی

مقدمه

در طی سالهای گذشته، اثرات زیستی پلاستیک‌های سنتزی و ضایعات ناشی از بسته بندی‌های مواد غذایی، به دلیل محدودیت روش‌های دفع آنها نگرانی‌هایی را در سطح جهانی بوجود آورده است. از این رو در دو دهه گذشته علاقه‌مندی به توسعه و رشد پلیمرهای زیستی و تکنولوژی‌هایی که توانایی وابستگی به سوخت‌های فسیلی را کاهش دهد رو به افزایش بوده است. همچنین استفاده از مواد پایدار بیونانو کامپوزیت‌ها رشد قابل چشمگیری داشته است (وبر و همکاران ۲۰۰۲؛ سورنتینو و همکاران ۲۰۰۷). یک بسته‌بندی زیست-تخریب‌پذیر ایده آل از منابع زیستی تجدیدپذیر با خواص بازدارندگی و مکانیکی عالی بدست می‌آید. بیوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از منابع طبیعی بدست می‌آیند و اغلب زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی هستند. آنها از سیستم‌های بیولوژیکی (مانند میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و حیوانات) بدست آمده یا از طریق سنتز شیمیایی از منابع طبیعی (مانند قندها، نشاسته، چربی‌ها و روغن‌های طبیعی) بدست می‌آیند. این مواد پتانسیل بالایی برای جایگزینی پلاستیک‌های سنتزی و غیر قابل تجدیدپذیر دارند. بیوپلیمرها همچنین می‌توانند حامل-های مناسبی برای ترکیباتی از جمله افزودنی‌ها، آنتی اکسیدان‌ها، ترکیبات ضد میکروبی و ضد قارچی و سایر ترکیبات مغذی باشند (هان ۲۰۰۰؛ ایمران و همکاران ۲۰۱۰). در این میان استفاده از مشتقات سلولز از جمله کربوکسی متیل سلولز^۱ (CMC) به عنوان اجزای پایه بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. CMC از طریق واکنش سلولز با هیدروکسید سدیم و اسید کلرواستیک تولید می‌شود و کولپلمری از دو واحد بتا-دی گلوکز و بتا-دی گلوکوپیرانوز است که با پیوندهای بتا ۱-۴ به هم وصل شده‌اند. (راچتاناپان و همکاران ۲۰۱۲). CMC محلول در آب بوده و توانایی تشکیل فیلم‌های انعطاف‌پذیر و مستحکم دارد. فیلم‌های

کربوهیدراتی معمولاً خواص مکانیکی مناسب و بازدارندگی خوبی در برابر اکسیژن دارند. اما مقاومت در برابر نفوذ رطوبت به دلیل ماهیت آبدوستی آنها ضعیف است. از این رو طی سالهای اخیر تحقیقات بسیاری بر روی اصلاح خواص این فیلم‌ها و بهبود خواص بازدارندگی، حرارتی، فیزیکی و مکانیکی آنها انجام شده است (رحیم و همکاران ۲۰۱۳). اخیراً تولید نانو کامپوزیت‌ها یکی از جدیدترین روش‌های بهبود خواص بازدارندگی، حرارتی و مکانیکی بسته‌بندی‌های مواد غذایی بر پایه بیوپلیمرها به شمار می‌رود (سینها و بوسمینا ۲۰۰۵؛ رحیم ۲۰۰۷؛ بوردس و همکاران ۲۰۰۹). از طرفی یکی دیگر از راهکارهای بهبود خواص بازدارندگی و افزایش خاصیت هیدروفوبیک فیلم‌های CMC، تولید فیلم‌های امولسیون و استفاده از ترکیبات آبریز همچون چربی‌ها در ترکیب آنها است. اسیدهای چرب همچون اسید اولئیک به طور بالقوه می‌توانند خواص بازدارندگی به رطوبت فیلم‌های آبدوست را بهبود ببخشند. اگرچه نتایجی در مورد اثرات نامطلوب چربی بر خواص مکانیکی و نوری فیلم‌های آبدوست گزارش شده است (قنبرزاده و الماسی ۲۰۱۱). بیونانو کامپوزیت به ماده‌ای اطلاق می‌شود که از دو فاز ماتریکس و پرکننده^۲ تشکیل شده باشد که پرکننده دارای ابعاد ۱۰۰-۱ نانومتر باشد. پرکننده‌های مورد استفاده شامل ترکیبات آلی (ذرات رس، نانو ذرات سلولز، نانو ذرات کیتوزان و کیتین، نانو لوله‌های کربنی) و ترکیبات غیر آلی (نانو نقره، تیتانیم، دی-اکسیدروی، آهن، سیلیکا) می‌باشند (دآزردو و همکاران ۲۰۰۹). در این بین از نانو ذرات نقره به دلیل خاصیت کشندگی قوی بر روی طیف وسیعی از میکروب‌ها، پایداری حرارتی بالا و فرارپذیری پایین در تولید بسته‌بندی‌های فعال استفاده شده است (کومار و مانستد ۲۰۰۵). موبل و همکاران (۲۰۰۳) نشان دادند افزودن نانو ذرات نقره به فیلم‌های پلی‌ونیل‌کلراید، مقاومت

هموژنایزر Ultra-Turrax T25 (آلمان) در سرعت rpm ۲۴۰۰۰ به مدت ۷ دقیقه استفاده شد. درصدهای مختلف نانو نقره (۰/۵، ۱، ۲ درصد بر پایه CMC) به ارلن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شده و ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آنها اضافه شد. به منظور پراکندگی بهتر نان ذرات به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۴۰ KHz در داخل حمام آبی دستگاه التراسوند (AS ONE مدل USD 4R ژاپن) تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. در ادامه به محلول کربوکسی‌متیل سلولز-اسید اولئیک اضافه شده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت هم‌زدن قرار گرفت. در مرحله آخر ۱/۵ میلی‌لیتر گلیسرول به عنوان نرم کننده به آرامی به نقاط مختلف محلول اضافه و به مدت ۲۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت برای توزیع یکنواخت نانو ذرات محلول تشکیل شده به مدت ۱۰ دقیقه در داخل حمام فراصوت قرار گرفت. در نهایت ۵۰ گرم از این محلول در داخل پلیت‌های شیشه‌ای به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۵۵ °C خشک شدند.

اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها

برای تعیین ضخامت فیلم‌ها از میکرومتر-Alton M820 (ساخت چین) دارای دقت ۰/۰۱ استفاده شد. اندازه‌گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفته و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)

برای اندازه‌گیری انتقال بخار آب از روش ASTM E96 (۱۹۹۵) استفاده شد. برای این کار از ویال‌های مخصوصی با قطر ۲ سانتیمتر و ارتفاع ۴/۵ سانتیمتر استفاده شد. در قسمت درپوش این ویال‌ها منفذی به قطر ۸ میلی‌متر قرار دارد که قطعه‌ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می‌گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم در داخل ویال‌ها ریخته می‌شود بعد قطعه‌ای از فیلم را بریده، بر روی درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویال‌ها با تمام محتویاتش توزین شده و در دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات

مکانیکی فیلم‌ها را افزایش و خصوصیات حرارتی و پایداری آنها را بهبود می‌بخشد. محققان دیگری نیز دریافته‌اند که ویژگی‌های مختلف فیلم‌های CMC از جمله مقاومت حرارتی، بازدارندگی در برابر بخار آب و پرتوهای تابشی با افزودن نانو ذرات نقره بهبود می‌یابد (گاتم و رام ۲۰۱۰؛ لی و همکاران ۲۰۱۱؛ مورا و همکاران ۲۰۱۲؛ رحیم و همکاران ۲۰۱۳). با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای انجام شده، اثر نانو ذرات نقره بر روی فیلم‌های امولسیون‌ی CMC مورد بررسی قرار نگرفته است. از این رو هدف از انجام این پژوهش مطالعه خواص نوری، بازدارندگی نسبت به بخار آب، خواص حرارتی و بررسی ویژگی‌های توپوگرافی فیلم‌های امولسیون‌ی CMC می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

در این پژوهش کربوکسی‌متیل سلولز با وزن مولکولی متوسط ۴۱۰۰۰ Da از شرکت کاراگام پارسین، گلیسرول با درجه خلوص ۹۹/۵٪ (به عنوان نرم کننده)، اسید اولئیک، توئین ۸۰، نیترات کلسیم، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم (جهت اندازه‌گیری نفوذپذیری نسبت به بخار آب) از شرکت مرک آلمان خریداری شد. نانو ذرات نقره (۵۰-۳۰ نانومتر) به صورت پودر سیاه رنگ، از شرکت نانو آویژه (نانو ساختار) تهران تهیه شد.

روش‌ها

تهیه فیلم

برای تهیه فیلم‌های امولسیون‌ی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز-نانو نقره، ابتدا ۳ گرم پودر CMC در ۱۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و در دمای ۶۵ °C به مدت ۴۵ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت. بعد از آنکه ژل شفاف تشکیل شد، ۱ میلی‌لیتر اسید اولئیک (۰/۳ گرم/گرم CMC) و توئین ۸۰ (۱٪ وزنی اسید اولئیک) به عنوان امولسیفایر به محلول اضافه شد. سپس به منظور هم‌وزن کردن محلول از دستگاه

اندازه‌گیری خواص حرارتی

برای اندازه‌گیری خواص حرارتی از دستگاه کالریمتری اسکنی افتراقی (DSC) مدل SHIMADZO DSC 60 استفاده شد. از آلفا آلومینا به عنوان مرجع استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن ۵ میلی‌گرم با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ درگستره دمایی $10-300^{\circ}\text{C}$ اسکن شدند. از روی ترموگرام بدست آمده، دمای تخریب و دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) تعیین شد.

آزمون پراش پرتو X (XRD)

به منظور مطالعه زیر ساختار فیلم‌های نانویوکامپوزیت و تعیین نحوه پخش نانو ذرات نقره در ماتریکس بیوپلیمرها، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. برای انجام این آزمون از دستگاه Siemens D5000 ساخت کشور آلمان استفاده شد. ژنراتور تولید پرتو X در KV 40 و 40 Ma تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض اشعه X با طول موج 0.15406 نانومتر قرار گرفتند. تشعشعات بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده $0-40^{\circ}$ $15=2\theta$ انجام گرفت. اندازه گام‌ها 0.20 درجه و سرعت انجام آنالیز، $1^{\circ}/\text{min}$ بود.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

به منظور بررسی خصوصیات سطحی، بیوپلیمرها، میزان زبری، میزان پستی و بلندی سطحی فیلم‌ها از آزمون AFM استفاده می‌شود. برای انجام این آزمون از دستگاه مدل Nanosurf Mobile S شرکت Nanosurf کشور سوئیس استفاده شد. در این آزمون فیلم‌های حاوی 2% نانو ذرات نقره مورد بررسی قرار گرفتند و تصاویری در سه $4 \times 4 \times 8 (\mu\text{m})$ Scan size گرفته و 2×2 مطالعه شدند. رایج‌ترین پارامترهای کمی برای تعیین زبری عبارت‌اند از متوسط زبری (R_a) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (R_q). برای محاسبه این پارامترها از نرم افزار مربوط به این دستگاه استفاده شد.

پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع، اجازه می‌دهیم که مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف دسیکاتور ایجاد شود. سولفات پتاسیم اشباع در دمای 25°C ، رطوبت نسبی 97% ایجاد می‌کند. دسیکاتور درون انکوباتور $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ قرار گرفت و به مدت ۳ روز هر چند ساعت یک بار، وزن ویال‌ها اندازه‌گیری شد. مقدار بخار آب انتقال یافته از فیلم‌ها، از روی افزایش وزن ویال‌ها تعیین شد. منحنی افزایش وزن ویال‌ها با گذشت زمان رسم شده و پس از محاسبه شیب رگرسیون خطی، شیب خط حاصل محاسبه گردید. از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هر ویال به کل سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشته، آهنگ انتقال بخار آب (WVRT) بدست می‌آید. نفوذپذیری به بخار آب طبق رابطه‌ی زیر بدست آمد:

$$\text{WVP} = \frac{\text{WVRT} \cdot X}{P(R_1 - R_2)} \quad (1)$$

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در دمای 25°C (۳۱۶۹ Pa)

R_1 : رطوبت نسبی در دسیکاتور (۹۷٪)

R_2 : رطوبت نسبی در داخل ویال (۰٪)

اندازه‌گیری خواص نوری

میزان عبور نور یا درصد شفافیت فیلم‌ها طلق استاندارد ASTM D1746 تعیین گردید (سوزورنویت و همکاران ۲۰۰۹). در این روش ابتدا فیلم‌هایی به ابعاد 3×2 سانتیمتر تهیه شده و به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ واجد شرایط شدند. سپس بر روی یکی از سل‌های اسپکتروفتومتر (دو شعاعی UV-VIS Shimadzu مدل UV-1700 ساخت کشور ژاپن) قرار گرفتند. در سل دیگر، هوا به عنوان مرجع در نظر گرفته شد. مقدار جذب نور فیلم در دامنه $800-200$ نانومتر اندازه‌گیری و درصد عبور نور بدست آمد. میزان عبور نور از فیلم در نواحی مختلف فرابنفش (طول موج‌های 240 و 360 نانومتر) و ناحیه مرئی (600 نانومتر) محاسبه گردید.

تحلیل آماری

همهٔ آزمون‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی و سه تکرار انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با استفاده از مدل خطی (G.L.M) نرم افزار آماری SPSS 19 در سطح احتمال ۵٪ ($P < 0.05$) و آزمون چند دامنه ای توکی برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

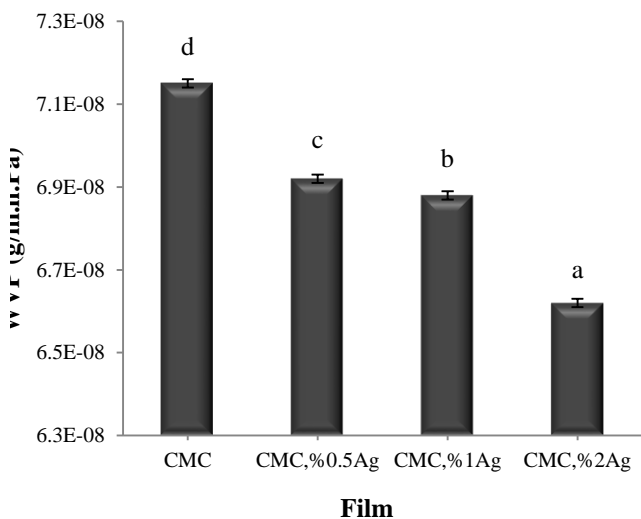
نتایج و بحث

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP)

آزمون نفوذپذیری نسبت به بخار آب در فیلم‌های امولسیون‌ی CMC بدون نانو ذره و فیلم‌های امولسیون‌ی CMC حاوی نانو ذرات نقره در رطوبت نسبی ۹۷٪ به مدت ۷۲ ساعت اندازه‌گیری شد و نتایج آن در شکل ۱ گزارش شده است. میزان نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های شاهد $7/15 \times 10^{-8}$ g/m.h.Pa بود که با افزودن مقادیر مختلف نانو ذرات نقره میزان نفوذپذیری به بخار آب فیلم‌ها کاهش معنی‌داری ($P < 0.05$) پیدا کرد. در نمونه‌های حاوی ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪ نانو ذرات نقره،

WVP به ترتیب به $6/92 \times 10^{-8}$ g/m.h.Pa، $6/62 \times 10^{-8}$ g/m.h.Pa و $6/88 \times 10^{-8}$ g/m.h.Pa کاهش پیدا کرد. کمترین میزان بازدارندگی نسبت به نفوذ بخارات آب مربوط به فیلم حاوی ۲٪ نانو نقره بود. دلایل کاهش WVP به عوامل مختلفی بستگی دارد. این نانو ذرات با قرار گرفتن در فضاهای خالی ماتریس بیوپلیمرها و ایجاد مسیرهای زیگزاگی و پرپیچ و خم، مسیر را برای حرکت بخارات آب سخت و طولانی می‌کند (دآزردو و همکاران ۲۰۰۹). ایجاد اتصالات عرضی توسط نانو ذرات نقره، تحرک زنجیرهای پلیمری را کاهش داده و ساختار آن را نسبت به نفوذ بخارات آب مقاوم می‌کند. با قرار گرفتن این نانو ذرات در سطوح پلیمر، هیدروفوبیسیتهٔ فیلم‌ها نیز بیشتر شده و با ایجاد برهمکنش‌های الکتراستاتیکی با گروه‌های هیدروکسیل CMC، امکان ایجاد پیوند با ملکول‌های آب، توسط این

گروه‌های آزاد فعال کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که محققان بر روی فیلم‌های آگار حاوی نانوذرات نقره انجام دادند، علت کاهش نفوذپذیری نسبت به بخار آب را ایجاد مسیرهای زیگزاگی و پرپیچ و خم و افزایش خاصیت آبگریزی سطح پلیمر گزارش کردند (رحیم و همکاران ۲۰۱۳). همچنین در تحقیق دیگری علت کاهش WVP در فیلم‌های هیدروکسی‌پروپیل‌متیل سلولز حاوی نانو ذرات نقره، قرار گرفتن این ذرات در فضای بین ملکولی و پر کردن منافذ و فضای خالی پلیمر عنوان شد (مورا و همکاران ۲۰۱۲). شانکار و همکاران (۲۰۱۶) نیز نتایج مشابهی در مورد اثر نانو ذرات نقره بر روی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت آلژینات بدست آوردند. عرب و همکاران (۱۳۹۴) نیز با افزودن نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در فیلم‌های امولسیون‌ی CMC، مشاهده کردن با افزایش غلظت نانو ذرات میزان WVP، کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۱- تأثیر مقادیر مختلف نانو ذرات نقره بر میزان

WVP فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه CMC

Figure 1- Effect of different amounts of silver nanoparticles on WVP of nanobiocomposite films based on CMC

(different letters indicate significant difference at $P < 5\%$).

خواص نوری

جدول ۱ میزان عبور امواج فرابنفش (UV) و مرئی (Visible) در فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت CMC حاوی نانو ذرات نقره را نشان می‌دهد. میزان عبور امواج محدوده UV-C (۲۴۰ nm) در فیلم‌های CMC شاهد و نمونه‌های دارای ۲٪ نانو نقره برابر با ۰/۰۱٪ بود. به عبارتی میزان عبور این امواج تقریباً برابر با صفر بوده و این فیلم‌ها تمام امواج فرابنفش در محدوده ۲۴۰ nm را جذب کردند. همچنین درصد عبور پرتوهای نوری در محدوده UV-A (۳۶۰ nm) در فیلم CMC شاهد ۱۶/۷۸٪ بود. این ناحیه در مواد غذایی حساس به نور از اهمیت بیشتری برخوردار است، در ادامه با افزودن ۲٪ نانو ذرات نقره این مقدار به ۱۱/۱۱٪ کاهش پیدا کرد که اختلاف معنی‌داری ($P < 0/05$) با نمونه شاهد داشت. نتایج نشان داد نانو ذرات نقش مهمی در عبور نور UV در فیلم‌های کامپوزیت دارد. که دلیل آن جذب این امواج توسط نانو ذرات در ماتریکس فیلم می‌باشد (شانکر و همکاران ۲۰۱۴). میزان عبور پرتوهای UV در فیلم‌های حاوی نانو ذرات نقره به خصوصیات مورفولوژیکی و اندازه آنها بستگی دارد. با افزایش غلظت نانو ذرات ممکن است به دلیل تجمع و بزرگتر شدن ذرات میزان عبور امواج از آنها کمتر شده و قدرت جذب نانو ذرات برای جذب پرتوهای تابشی افزایش یابد (رحیم و همکاران ۲۰۱۳). شانکر و همکاران (۲۰۱۷) نیز هنگام استفاده از نانو ذرات اکسید مس در فیلم‌های پلی-ساکاریدی (آگار، کاراگینان، آلژینات، کیتوزان و CMC) مشاهده کردند بیشترین میزان جذب نور توسط نانو ذرات در طول موج ۳۸۰ nm است که مربوط به نواحی UV می‌باشد. درصد عبور پرتوهای تابشی در ناحیه مرئی و در طول موج ۶۰۰ nm برای فیلم CMC شاهد برابر با ۳۴/۴٪ بود. با اضافه کردن نانو ذرات نقره در غلظت ۲٪، درصد عبور این امواج به ۳۳/۷۴٪ کاهش یافت. این فیلم‌ها تقریباً قادر به بلوکه کردن ۹۰٪ از امواج فرابنفش و ۷۷٪ از امواج مرئی بودند. نتایج این

آزمون با مطالعاتی که ریکاردو و همکاران (۲۰۱۳)، بر روی فیلم‌های پولولان- نان نقره و ریکاردو و همکاران (۲۰۱۲) بر روی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت کیتوزان - نانو ذرات نقره انجام دادند، مطابقت دارد.

جدول ۱- درصد عبور پرتوهای تابشی UV-VIS در فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه CMC حاوی نانو ذرات نقره

Table 1 - UV-VIS light transmittance percentage in nanobiocomposite films based on CMC containing silver nanoparticles

| sample | UV-C(240nm) (%) | UV-A(360 nm) (%) | Visible(600nm) (%) |
|-----------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| CMC | 0/01± 0/00 ^a | 16/78± 0/67 ^a | 34/41 ^a |
| CMC,2% Ag | 0/01± 0/00 ^a | 11/11± 1/37 ^b | 33/74± 0/17 ^b |

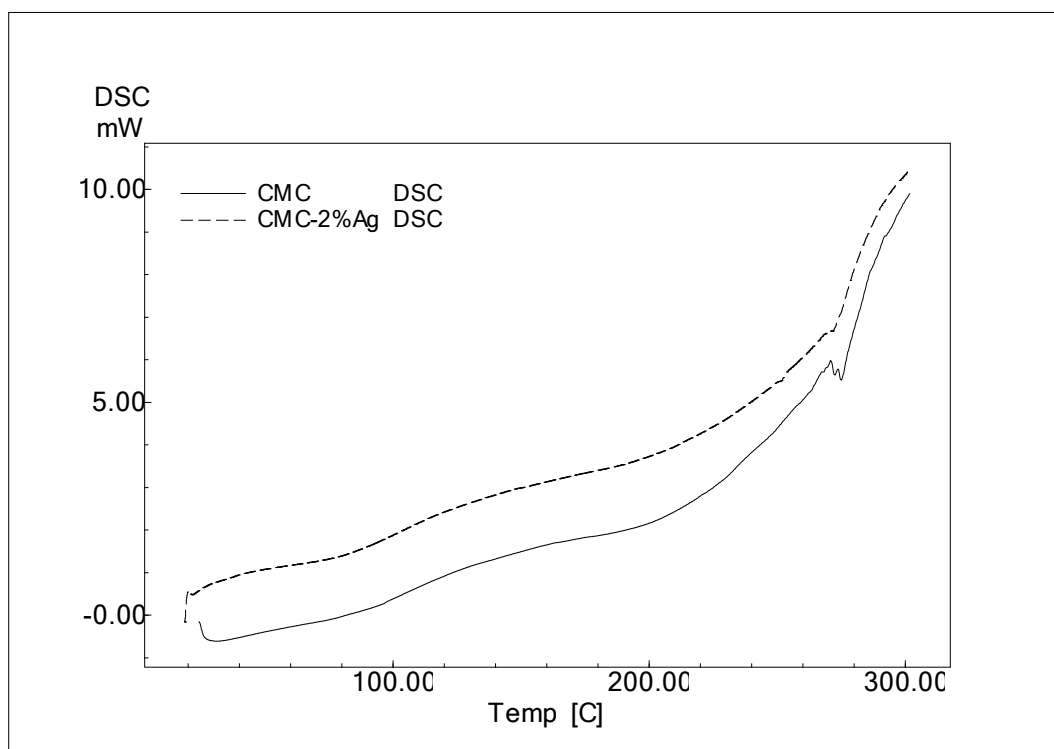
Mean with different letters within a column indicate significant differences ($p \leq 0/05$)

خواص حرارتی

منحنی DSC فیلم امولسیون CMC شاهد و فیلم امولسیون CMC حاوی ۲٪ نانو نقره در شکل ۲ نشان داده شده است. در محدوده دمای اندازه گیری شده ($20-300^{\circ}C$) دو پیک در این منحنی مشاهده شد که با توجه به مطالعات کتابخانه‌ای و بررسی پژوهش‌های صورت گرفته مربوط به انتقال شیشه‌ای و دمای تخریب فیلم‌ها بود. به طوریکه دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) در محدوده دمایی $80-100^{\circ}C$ در فیلم امولسیون شاهد مشاهده شد و برابر با $86/65^{\circ}C$ بود که با اضافه کردن ۲٪ نانو نقره، به $83/61^{\circ}C$ کاهش پیدا کرد. همچنین دمای تخریب در فیلم‌های امولسیون شاهد و حاوی ۲٪ نانو نقره به ترتیب برابر $272^{\circ}C$ و $272/28^{\circ}C$ بود و تخریب فیلم‌های حاوی نانو ذره اندکی با تأخیر اتفاق می‌افتد. اما دمای مربوط به ذوب CMC مشاهده نشد که احتمالاً مربوط به محدودیت دستگاه اندازه‌گیری می‌باشد. به طور کلی اثر نانو ذرات بر روی نواحی بلوری و آمورف متفاوت است. به طوریکه در نواحی بلوری به دلیل نظم بیشتر و فاصله کمتر ملکول-

امولسیون‌ی CMC انجام دادند، دمای ذوب را ۱۶۰°C ، دمای انتقال شیشه‌ای را ۷۵°C و دمای انتقال شیشه‌ای پودر CMC را ۹۹°C گزارش کردند که تقریباً با نتایج بدست آمده در این تحقیق مطابقت دارد. از طرفی در تحقیقی که ابراهیم زاده و همکاران اثر نانو ذرات گرافن را بر روی فیلم‌های CMC بررسی کردند، نتایج مشابهی بدست آوردند. آنها مشاهده کردند افزودن نانو ذرات اثر چندانی بر روی دمای ذوب و دمای تخریب فیلم ندارد.

ها، اثر آنها در این نواحی کمتر است. اما در نواحی آمورف، آرایش ملکول‌ها بی‌نظم بوده و فواصل بین زنجیرها زیاد است. بنابراین نانو ذرات بیشتر بر روی این نواحی اثرگذار هستند. نانو ذرات نقره در غلظت‌های بالا همانطوریکه که نتایج XRD هم نشان داد، تقریباً به فرم کریستالی بوده و تا حدودی تشکیل توده‌هایی دادند. در نتیجه احتمالاً با قرار گرفتن این تجمعات نانو ذره در بین زنجیرهای بیوپلیمر، فاصله ملکول‌ها بیشتر شده و برهمکنش‌های بین زنجیرها تضعیف می‌گردد. به همین دلیل دمای انتقال شیشه‌ای کاهش پیدا نمود. در تحقیقی که قنبرزاده و الماسی (۲۰۱۱) بر روی فیلم‌های



شکل ۲- منحنی DSC فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت بر پایه CMC حاوی ۲٪ نانو نقره

Figure 2 - DSC curve of nanobiocomposite films based on CMC containing 2% silver nanoparticles

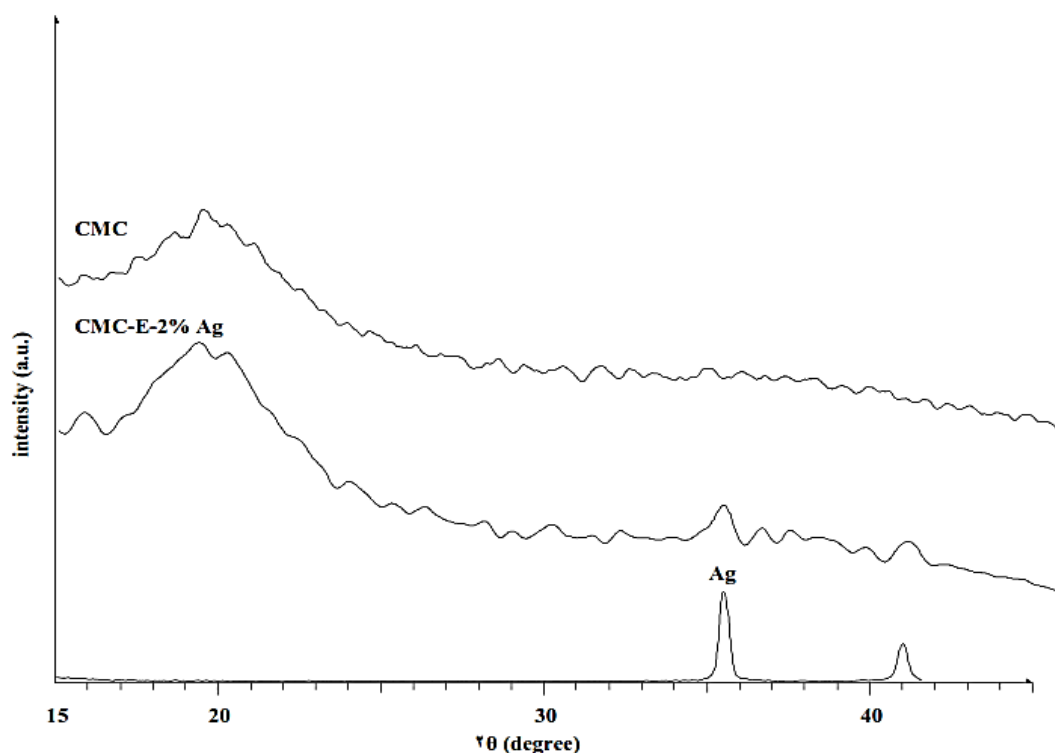
برای پودر نانو ذرات نقره، فیلم CMC امولسیون‌ی و فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت حاوی ۲٪ نانو نقره را نشان می‌دهد. در فیلم امولسیون‌ی CMC یک پیک پراش در $2\theta = 20^{\circ}$ مشاهده شد. همچنین پیک‌های پراش مربوط به پودر نانو نقره در $2\theta = 38^{\circ}$ و $2\theta = 44.5^{\circ}$ دیده شد. با

آزمون پراش پرتو X

پراش اشعه X برای مطالعه ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود و از طریق آن می‌توان نحوه پراکندگی نانو ذرات در بین ماتریکس بیوپلیمر و چگونگی اختلاط آنها را بررسی نمود. شکل ۳ الگوی پراش اشعه X،

آنها عنوان کردند اندازه نانو ذرات نقره بعد استفاده کردن در ساختار پلیمر افزایش می‌یابد. همچنین در تحقیق دیگری که بر روی فیلم‌های نانو بیوکامپوزیت آگار انجام شد، با افزایش غلظت نانو ذرات نقره از ۰/۲٪ به ۲٪، پیک‌های پراش اشعه X در $2\theta = 38/25^\circ$ آشکار شده و شدت پیک با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش پیدا کرد. اما در غلظت‌های کمتر از ۰/۵٪ نانو ذرات حالت آمورف داشتند و پیکی در آنها مشاهده نشد (رحیم و همکاران ۲۰۱۳). نتایج مشابه دیگری نیز در فیلم‌های متیل سلولز- نانو نقره توسط مایتی و همکاران (۲۰۱۲) گزارش شد.

اضافه کردن ۲٪ نانو ذرات نقره، این پیک‌ها با شدت بسیار کمتر مشاهده شد و اندازه پیک‌ها پهن‌تر شد. که نشان از پخش شدن یکنواخت نانو ذرات در بستر بیوپلیمر است. اگرچه نانو ذرات توانستند ساختار کریستالی خود را تا حدودی حفظ کنند. که این پدیده به علت تشکیل توده‌های نانو ذرات در غلظت‌های بالا است. با افزایش محتوی نانو ذرات نقره، اندازه کریستال‌ها افزایش یافته و احتمالاً انبوه شدن نانو ذرات اتفاق می‌افتد. در پژوهش گاتم و رام (۲۰۱۰)، هنگامی که از غلظت ۱٪ نانو نقره در فیلم‌های پلی‌ونیل الکل استفاده کردند، پیک‌هایی در 2θ ۳۸/۱ و ۴۶/۱ (۰۲) مشاهده شد.



شکل ۳- منحنی XRD نانو ذرات نقره، فیلم CMC و فیلم CMC حاوی ۲٪ نانو نقره

Figure 3 - XRD patterns of silver nanoparticles, CMC film and CMC film containing 2% silver nanoparticles

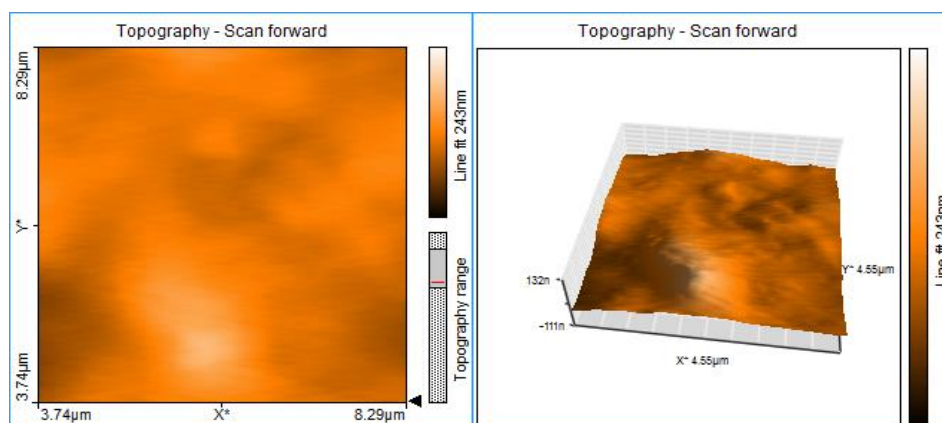
گردد. ویژگی‌های سطوح فیلم‌ها و میزان زبری آنها در تولید فیلم‌های بسته‌بندی اهمیت زیادی دارند. افزایش میزان زبری سطحی برخی از فیلم‌ها، ویژگی‌های بازدارندگی آنها در برابر نفوذ گازها و بخار آب افزایش می‌دهد. با این وجود در تولید صنعتی فیلم‌ها، افزایش زبری عیب محسوب می‌شود. زیرا زبری زیاد باعث

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

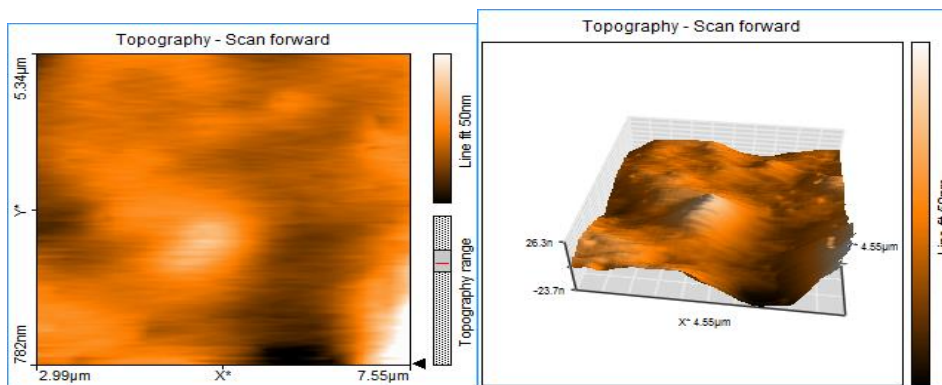
به منظور بررسی خصوصیات سطحی، میزان زبری، میزان پستی و بلندی سطحی فیلم‌ها از آزمون AFM استفاده می‌شود. تصاویر توپوگرافی معمولاً بر حسب (nm و μm) بیان می‌شوند و از روی آن می‌توان پستی و بلندی‌های سطحی و در نتیجه زبری سطحی محاسبه

حاوی ۲٪ نانو ذرات نقره، طبق تصاویر بدست آمده، میزان برآمدگی و فرورفتگی فیلم‌ها، نسبت به فیلم خالص افزایش و یکنواختی سطح فیلم‌ها کاهش پیدا کرده است. در این تصاویر نواحی که به صورت روشن‌تر و تپه مانند هستند، حاوی نانو ذرات است و نواحی که به تیره و فرورفته و دره مانند هستند، نواحی غنی از بیوپلیمر هستند.

افزایش اصطکاک در دستگاه‌ها و استهلاک آنها می‌گردد. تصاویر توپوگرافی سه بعدی فیلم‌های امولسیونی شاهد و نانوبیوکامپوزیت حاوی ۲٪ نانو ذرات نقره در ابعاد $4/5 \times 4/5 \mu\text{m}$ در شکل ۴ گزارش شده است. همانطوری که مشاهده می‌شود، فیلم‌های امولسیونی CMC شاهد سطحی نسبتاً صاف، بدون پستی و بلندی دارد. اما در فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت



(a)



(b)

شکل ۴- تصویر توپوگرافی (a) فیلم CMC (b) فیلم حاوی ۲٪ نانو نقره

Figure 4 - Topographic image of CMC film (a) CMC film containing 2% silver nanoparticles (b)

اضافه کردن نانو ذرات نقره در غلظت ۲٪ مقادیر Ra و Rq در تمامی ابعاد فیلم‌ها افزایش پیدا می‌کند. نتایج مشابهی در مورد استفاده از نانو ذرات نقره در بیوپلیمرهای متیل سلولز (بهرامی و همکاران ۲۰۱۸)، آلژینات (شانکر و همکاران ۲۰۱۶)، آگار- لیبگین (شانکر و رحیم ۲۰۱۷) و پکتین (شانکر و همکاران ۲۰۱۶) گزارش شده است.

با توجه به این تصاویر بدست آمده، افزودن نانو ذرات به ساختار بیوپلیمر، میزان برآمدگی و فرورفتگی فیلم‌ها را افزایش می‌دهد. برای سنجش میزان زبری فیلم‌ها از دو پارامتر متداول متوسط زبری (Ra) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده (Rq) استفاده می‌شود. مقدار این دو پارامتر برای فیلم‌ها در اندازه‌های $8 \times 8 \mu\text{m}$ و $4 \times 4 \mu\text{m}$ در جدول ۲ گزارش شده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش فیلم‌های نانوکامپوزیت امولسیون بر پایه CMC تولید و اثر نانو ذرات نقره در غلظت‌های مختلف بر روی ویژگی‌های ساختاری آن مورد مطالعه قرار گرفت. نانو ذرات مقاومت فیلم‌ها را برابر نفوذ بخار آب افزایش داد و مقاومت فیلم‌ها در برابر پرتوهای UV-VIS به طور قابل قبولی بهبود یافت. نتایج حاصل از XRD نشان داد نانو ذرات در غلظت ۲٪ به خوبی در بستر بیوپلیمر پخش شده‌اند. اگرچه تا حدودی فرم بلوری خود را حفظ کردند. دمای انتقال شیشه‌ای فیلم‌ها

در غلظت ۲٪ کاهش پیدا نمود و میزان زبری سطح آنها افزایش پیدا کرد.

جدول ۲- پارامترهای زبری فیلم CMC و فیلم CMC حاوی ۲٪ نانو نقره

Table 2 - Roughness parameters (Ra and Rq) of CMC film and CMC film containing 2% nano silver

| sample | Scan size(μm) | Ra (nm) | Rq (nm) |
|----------|---------------|---------|---------|
| CMC | 8*8 | 20.45 | 28.23 |
| | 4*4 | 15.66 | 17.35 |
| | 2*2 | 4.8 | 7.78 |
| CMC-2%Ag | 8*8 | 24.4 | 30.85 |
| | 4*4 | 18.36 | 22.93 |
| | 2*2 | 6.25 | 8.4 |

منابع مورد استفاده

- عرب خ، قنبرزاده ب، قیاسی فرش و کریمی ش، ۱۳۹۴. نانوکامپوزیت‌های امولسیون بر کربوکسی متیل سلولز-اسید اولئیک حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیم: بررسی ریزساختارها و ویژگیهای فیزیکی. نشریه پژوهش‌های صنایع غذایی ۲۵(۴)، ۵۶۱-۵۵۱.
- ASTM,1995. Designation E 96-95: Standard test methods for water vapor transmission of materials. in annual book of ASTM standards, philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- Bahrami A, Rezaei M.R, Sowti Khiabani M, Ghanbarzadeh B and Salehi R, 2018. Physico-mechanical and antimicrobial properties of tragacanth/hydroxypropyl methylcellulose/beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 1103-1112.
- Bordes P, Pollet E and Avérous L, 2009. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science* 20: 125–155.
- De Azerdo H.M.C, Mattoso L.H.C, Wood D, Williams T.G, Avena-Bustillos R.J and Mughch T.H, 2009. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science* 74(5): 31-35.
- Ebrahimzadeh S, Ghanbarzadeh B and Hamishehkar H, 2015. Physical properties of carboxymethyl cellulose based nano-biocomposites with Graphene nano-platelets. *International Journal of Biological Macromolecules* 84: 16-23.
- Gautam A and Ram S, 2010. Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films. *Materials Chemistry and Physics* 119: 266–271.
- Ghanbarzadeh B and Almasi H, 2011. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules* 48: 44-49.
- Han JH, 2000. Antimicrobial food packaging. *Food Technology* 54(3): 56–65.
- Imran H, Revol-Junelles AM, Martyn A, Tehrany EA, Jacquot M, Linder M and Desobry S, 2010. Active food packaging evolution: transformation from micro to nanotechnology. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 50: 799–821.
- Kumar R and Munstedt H, 2005. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials* 26: 2081-2088.
- Li S.H, Jia N, Ma M and Sun R, 2011. Cellulose-silver nanocomposites: microwave assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property. *Carbohydrate Polymers* 86: 441-447.
- Mbbele Z.H, Salemane M.G, van Sittert C.G.C.E, Nedeljkovic J.M, Djokovic V and Luyt A.S, 2003. Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites. *Chemistry of Materials* 15(26): 5019–5024.

- Maity D, Mollick M, Mondal D and Bhowmick B, 2012. Synthesis of methylcellulose-silver nanocomposite and investigation of mechanical and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers* 90: 1818-1825.
- Moura M, Mattoso L and Zucolotto V, 2012. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering* 109: 520-524.
- Rachtanapun P, Luangkamin S, Tanprasert K and Suriyatem R, 2012. Carboxymethyl cellulose film from durian rind. *Food Science and Technology* 48: 52-58.
- Rhim J.W, 2007. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47: 411-33.
- Rhim J.W, Park H and Ha C, 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science. Food Hydrocolloids* 33: 327-335.
- Ricardo J.B, Susana C.M, Carmen S.R, Sadocco P, Causio J, Neto C.P and Trindade T, 2012. Antibacterial activity of optically transparent nanocomposite films based on chitosan or its derivatives and silver nanoparticles. *Carbohydrate Research* 348: 77-83.
- Ricardo J.B, Almeida A, Susana C.M, Carmen S.R, Armando J.D, Neto C.P and Trindade T, 2013. Antifungal activity of transparent nanocomposite thin films of pullulan and silver against *Aspergillus niger*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 103: 1143-148.
- Shankar sh, Wang L.F and Rhim J.W, 2016. Preparations and characterization of alginate/silver composite films: Effect of types of silver particles. *Carbohydrate Polymers* 146: 208-216.
- Shankar S, Teng X and Rhim J.W, 2014. Properties and characterization of agar/CuNP bionanocomposite films prepared with different copper salts and reducing agents. *Carbohydrate Polymers* 114: 484-492.
- Shankar sh, Tanomrod N, Rawdkuen R and Rhim J.W, 2016. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite films with UV-light barrier and properties. *International Journal of Biological Macromolecules* 92: 842-849
- Shankar sh and Rhim J.W, 2017. Preparation and characterization of agar/lignin/silver nanoparticles composite films with ultraviolet light barrier and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids* 71: 76-84.
- Shankar sh and Wang L.F and Rhim J.W, 2017. Preparation and properties of carbohydrate-based composite films incorporated with CuO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 169: 264-271.
- Sinha Ray S and Bousmina M, 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in Material Science* 50: 962-1079.
- Sorrentino A, Gorrasi G and Vittoria V, 2007. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Journal of Trends in Food Science & Technology* 18: 84-95.
- Sothornvit R, Rhim J.W and Hong, S.I. 2009. Effect of nano-clay type on the physicale and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite film. *Journal of Food Engineering* 91, 468-473.
- Weber C.J, Haugaard V, Festersen R and Bertelsen G, 2002. Production and application of bio based packaging materials for the food industry. *Food Additives & Contaminants* 19: 172-7.

Journal of Food Researches/vol.30 No.2/ 2020/pp 87-99
<https://foodresearch.tabrizu.ac.ir>

Evaluation of physicochemical properties of emulsified nanobiocomposite films based on carboxymethyl cellulose-nano silver

Kh Arab¹, B Ghanbarzadeh^{2*} and Sh Karimi³

Received: October 16, 2018

Accepted: January 19, 2019

¹PhD Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tabriz University, Tabriz, Iran

²Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tabriz, Tabriz University, Tabriz, Iran

³PhD student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Tabriz Islamic Azad university, Tabriz, Iran

*Corresponding author: E mail: Babakg1359@yahoo.com

Introduction: Over the years, the biological effects of synthetic plastics and food packaging waste have raised global concerns about the limitations of their disposal methods. Thus, in the last two decades, there has been a growing interest in the development and growth of biopolymers and technologies that reduce the dependence on fossil fuels. Also, the use of stable bionanocomposite materials has grown significantly (Weber et al., 2002; Sorrentino et al., 2007). CMC is water soluble and has the ability to form flexible and strong films. Carbohydrate films usually have good mechanical properties and good oxygen retention. However, resistance to moisture penetration is weak due to the nature of their hydrophilicity (Rhim et al., 2013). Therefore, in recent years, a lot of research has been done on improving the properties of these films and improving their inhibitory, thermal, physical and mechanical properties. Recently, production of nanocomposites is one of the newest ways to improve the inhibitory, thermal and mechanical properties of food packaging based on biopolymers (Sinha and Bousmina 2005; Rhim 2007; Bordes et al., 2009) On the other hand, another way to improve the inhibitory properties and increase the hydrophobic properties of CMC films is to produce emulsion films and use hydrophobic compounds such as fats in their composition. Fatty acids, such as oleic acid, can potentially improve the moisture retention properties of hydrophilic films. Bioanocomposite refers to a material consisting of two phases, a matrix and a filler, with a filler measuring 1-100 nm. The fillers used include organic compounds (clay particles, cellulose nanoparticles, chitosan and chitin nanoparticles, carbon nanotubes) and inorganic compounds (nanosilver, titanium, dioxide, iron, silica) (De Azerdo et al., 2009). Silver nanoparticles have been used in the production of active packages due to their strong tensile properties on a wide range of microbes, high thermal stability and low volatility (Kumar and Manstedt 2005). According to library studies, the effect of silver nanoparticles on CMC emulsified films has not been investigated. Therefore, the aim of this study was to study the optical properties, water vapor permeability, thermal properties and topographic characteristics of CMC emulsified films.

Material and method: To make emulsified films based on carboxymethyl-cellulose-silver nanoparticles, 3 g of CMC powder was dissolved in 180 ml of distilled water and stirred continuously on a magnetic stirrer at 65 °C for 45 minutes. After the clear gel was formed, 1 ml of oleic acid (0.3 g / g CMC) and tween 80 (1% by weight of oleic acid) were added to the solution as emulsifiers. Then, in order to homogenize the solution, the Ultra-Turrax T25 homogenizer was used (24000 rpm for 6 min). Different percentages of silver nanoparticles (0.5, 1 and 2 wt % based on CMC) were transferred to 100 ml Erlenmeyer flasks and 20 ml of distilled water was added. In

order to better disperse the nanoparticles, they were placed in an ultrasonic bath for 10 minutes. It was then added to the carboxymethylcellulose-oleic acid solution and stirred for 5 minutes. In the last step, 1.5 ml of glycerol as a plasticizer was slowly added to different parts of the solution and placed on a magnetic stirrer for 20 minutes. Finally, for uniform distribution of the dissolved nanoparticles, it was placed in an ultrasonic bath for 5 minutes. Finally, 50 g of this solution was dried in glass jars at 55 °C for 18 hours. Then, the effect of incorporation of the Ag silver nanoparticles on CMC emulsified film optical properties, Water vapor permeability, thermal properties and topographic characteristics were investigated.

Results and discussion: The aim of this study was to prepare emulsion films based on CMC and evaluation effect of silver nanoparticles on their physicochemical properties. The amount of WVP decreased significantly with increasing nanoparticle concentration ($P < 0.05$). Silver nanoparticles, by being in the empty spaces of the biopolymer matrix and creating zigzag paths, the path for moving water vapor make hard and long. The rate of transmission in the UV-C (240 nm) range in the CMC film control and samples containing 2% nano silver were 0/01% and percentage of transmission wavelengths in UV-A (nm ۳۶۰) in CMC film was 78.16%% which by addition of silver nanoparticles, decreased to 11.11%. Also, the rate of inhibition of visible waves (600 nm) by addition of nanoparticles increased. The results of the DSC test showed that Tg by addition of silver nanoparticles decreased from 86/65 °C to 83.61°C, but their thermal resistance increased. According to the X-ray test, the peak intensity of the peaks decreased and their size expanded in 2% concentration. This indicates the uniform distribution of nanoparticles in the biopolymer matrix. Images obtained from AFM show that CMC emulsion films control have a relatively smooth surface. But in nanocomposite films containing 2% silver nanoparticles, surface roughness of the film increased and the uniformity surface their decreased.

Conclusion: In this study, emulsion nanocomposite films based on CMC were produced and the effect of silver nanoparticles in different concentrations on its structural properties was studied. The nanoparticles increased film's resistance to WVP, and the film's resistance to UV-VIS waves was improved. The results of XRD showed that the nanoparticles at a concentration of 2% were well distributed in the biopolymer matrix. However, they almost retained their crystalline form. The Tg of the film decreased at concentration of 2% nanoparticles and their surface roughness increased.

Key words: Nano silver, Carboxymethyl cellulose film, Emulsified nanocomposite