Available online: www.jnmr.ir/papers

نانومواد: ۱۹:۶ (۱۳۹۳) ۱۸۷-۱۷۹

سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل و تاثیر آن بر خواص فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نشاسته ساگو

صاحبعلی منافی* و سارا آرین‌مهر

دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۴/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۶/۰۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۶/۱۵

چکیده

در این پژوهش سنتز نانوساختارهای TiO_2 به روش سل-ژل انجام شد. همچنین تاثیر پارامترهای مختلف این روش در چگونگی سنتز این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. بررسی فازی و مورفولوژی پودر به ترتیب بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های تولید شده در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد که همگی دارای فاز خالص روتایل می‌باشند. همچنین به بررسی اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر نمودار جذب تعادلی، عبوردهی نسبت به بخار آب و اکسیژن روی فیلم‌های نشاسته‌ای پرداخته شد. هدف از این مطالعه بررسی اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر عبوردهی نسبت به بخار آب و اکسیژن روی فیلم‌های نشاسته‌ای می‌باشد. فیلم‌های نشاسته‌ای به همراه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در غلظت‌های صفر، ۱، ۳ و ۵٪ با استفاده از روش ریخته‌گری انجام شد. همچنین میزان جذب کامل اشعه UV در غلظت ۵٪ مشاهده شد. نمودارهای FTIR نشان داد که تعاملات انجام شده تماما فیزیکی بوده و واکنش‌های شیمیایی رخ نداده است. بطور کلی با توجه به بررسی‌های انجام شده، فیلم‌های خوراکی حاوی نانودی‌اکسید تیتانیوم قابلیت بکارگیری به عنوان بسته‌بندی فعال در صنایع غذایی را دارا می‌باشند.

***واژه‌های کلیدی*: سل-ژل، استافیلوکوکوس ارئوس، ریخته‌گری، نشاسته ساگو، خواص فیزیکوشیمیایی.**

۱- مقدمه

دی اکسید تیتانیوم به علت خواص برجسته‌ای از جمله پایداری شیمیایی و فیزیکی خوب، غیرسمی بودن، فعالیت فتوکاتالیستی زیاد و جذب کافی نور و ترازهای انرژی خاص به عنوان یک فتوکاتالیست موثر شناخته شده است. دی‌اکسید تیتانیوم یک نیمه رسانا از نوع n-type با باند انرژی ۳/۲ eV می‌باشد [۵-۱]. این ماده پودر سفید رنگی است که دارای سه فاز کریستالی آناتاز (تتراگونال)، روتایل (تتراگونال) و بروکیت (اورترومبیک) است. دو فاز آناتاز و روتایل چهار وجهی و فاز بروکیت هشت وجهی می‌باشد. دو خاصیت مهم این ماده که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می‌سازد، خاصیت فتوکاتالیستی و فوق آبدوستی آن است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا، همچنین در تولید مواد پوشش‌دهی و در صنعت به عنوان بسته‌بندی مواد غذایی استفاده

* **عهده‌دار مکاتبات:** صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۳۲۳۹۴۲۸۳-۰۲۳، **دورنگار:** ۳۲۳۹۴۲۸۳-۰۲۳، **پست الکترونیکی:** manafi@iau-shahrood.ac.ir

می‌شود [۱۰-۶]. دو مقوله مهم در حفظ کیفیت ماده غذایی بسته‌بندی شده، کنترل میزان رطوبت و اکسیژن است. وجود اکسیژن در ظرف حاوی ماده غذایی موجب رشد میکروب‌های هوازی و کپک‌های قارچی می‌شود. بعلاوه فعالیت‌های اکسیدی درون ظرف باعث ایجاد طعم و بوی ناخواسته، تغییر در رنگ و خصوصیات تغذیه‌ای ماده غذایی می‌شود. به همین ترتیب وجود رطوبت در ظرف محتوی ماده غذایی ممکن است باعث ایجاد کلوخه در محصولات پودری شکل یا نرم شدن ماده غذایی ترد شود. بعلاوه وجود رطوبت به رشد میکروب کمک می‌کند [۱۱-۱۴].

بسته‌بندی فعال ظروف، موادی هستند که این معضلات را برطرف می‌کنند. نانوکامپوزیت‌ها موادی هستند که از ترکیب نانوذرات ساخته می‌شوند [۱۵،۱۶]. فیلم‌های پلاستیکی نانوکامپوزیتی این قابلیت را دارند که از نفوذ اکسیژن، دی‌اکسید کربن و رطوبت به داخل ظروف جلوگیری کنند. به این ترتیب ظروفی که در ساختار آنها از فیلم‌های نانوکامپوزیت استفاده شده است باعث افزایش ماندگاری ماده غذایی می‌شوند [۱۹-۱۷].

در سال‌های اخیر بسته‌بندی‌هایی بر پایه بایوپلیمرها توجه محققان و صنعت را به خود جلب کرده است. بایوپلیمرها به عنوان یک پتانسیل خوب در جایگزینی بسته‌بندی‌های مواد غذایی بر مبنای پلیمرهای سنتزی قرار گرفته‌اند.

انواع پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر طبیعی از قبیل پروتئین و فیلم‌هایی بر اساس پلی‌ساکارید می‌توانند مواد مناسبی برای بسته‌بندی‌های دوستدار محیط زیست باشند [۲۰]. تمایل به استفاده از انواع بسته‌بندی‌های زیست سازگار از جمله پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی بدلیل دارا بودن مواد طبیعی، قابلیت تجدیدپذیری و عدم ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی، روز به روز در حال افزایش می‌باشند.

بطور کلی فیلم‌های طبیعی می‌توانند بر مبنای پلی‌ساکارید یا پروتئین باشند. نشاسته‌ها بطور جهانی با هزینه کم و شکل‌گیری خوب برای تهیه فیلم در دسترس هستند. در میان مواد نشاسته‌ای، نشاسته ساگو تقریبا ناشناخته بوده و از یک منبع غیرمعمول (تنه درخت پالم) در جنوب شرقی آسیا با هزینه بسیار کم در مقایسه با نشاسته‌های معمولی بدست می‌آید. ظهور فناوری نانو در بسته‌بندی مواد غذایی، راه حل‌های کاربردی در ارتباط با افزایش طول عمر نگهداری مواد غذایی پیش روی بشر قرار داده است [۲۱-۲۳].

به تازگی مواد معدنی همانند فلزات و اکسیدهای فلزی مورد توجه محققین نانوتکنولوژی قرار گرفته است، به علت مقاومتی که در برابر شرایط سخت پردازش دارند. در میان اکسید فلزات CaO، MgO، TiO_2 و ZnO توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند چون برای انسان و حیوانات امن هستند.

استفاده از ماده کمیاب TiO_2 و ضروری بدن با ویژگی‌های مطلوب برای بسته‌بندی مواد غذایی که بارزترین آن جذب بسیار عالی UV در بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه نشاسته ساگو با بهره جستن از فناوری نانو است که منحصر به تولید پوشش‌های خوراکی با خاصیت ضد میکروبی، کاهش میزان جذب آب در فیلم‌های بایوپلیمری و بهبود ویژگی‌های نشاسته برای تولید فیلم‌های خوراکی با ایجاد خاصیت مطلوب بهبود خواص فیزیکوشیمیایی برای بسته‌بندی‌های مواد غذایی مخصوصا برای مواد غذایی حساس به نور مثمرثمر خواهد بود. نانوذرات TiO_2 موادی هستند که در تولید نانوکامپوزیت‌های بایوپلیمر مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دسته از نانومواد نسبت به سایر مواد دارای دو ویژگی منحصربفرد می‌باشند که باعث گسترش استفاده از آنها در تولید نانوکامپوزیت‌ها گردیده است.

توانایی TiO_2 در پخش شدن به صورت لایه‌های مجزا از هم و قابلیت تغییر در خواص سطحی این مواد و ایجاد سازگاری با انواع پلیمرها و بایوپلیمرها تولید آسان‌تر و در نتیجه قیمت پایین‌تر، دسترسی آسان‌تر از جمله دلایلی است که باعث افزایش توجه به استفاده از TiO_2 در تولید نانوکامپوزیت‌های بایوپلیمری شده است. نشاسته بدلیل ماهیت پلیمری قابلیت فیلم‌سازی دارد. بعلاوه بدلیل قیمت مناسب و در دسترس بودن توجه زیادی به آن می‌شود [۲۴]. در این مقاله اثر نانوذرات TiO_2 با غلظت‌های صفر، ۱، ۳ و ۵٪ بر خواص فیزیکوشیمیایی و ضد میکروبی فیلم‌های نانوکامپوزیت‌های بایوپلیمر نشاسته سیب‌زمینی بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

برای تولید نانوذرات TiO_2 از محلول تیتانیوم تترااِیزوپروپکساید (TTIP) و n پروپانول که از شرکت Merck تهیه شدند، استفاده شد. نشاسته ساگو (۱۳/۵٪ رطوبت) از شرکت SIM خریداری گردید. گلیسرول و سوربیتول مایع و نیترات منیزیوم برای کنترل رطوبت نسبی از سیگما آلدریچ (Sigma Alderich) خریداری شد.

جدول ۱: مواد اولیه مصرفی جهت سنتز TiO_2.

مواد اولیه مصرفی	شرکت سازنده	خلوص (٪)
تیتانیوم ایزوپروپکساید	Merck	۹۹
۲-پروپانول	Merck	۹۹
آب یونیزه شده	Merck	۹۹

جدول ۲: مواد اولیه مصرفی جهت ساخت فیلم خوراکی.

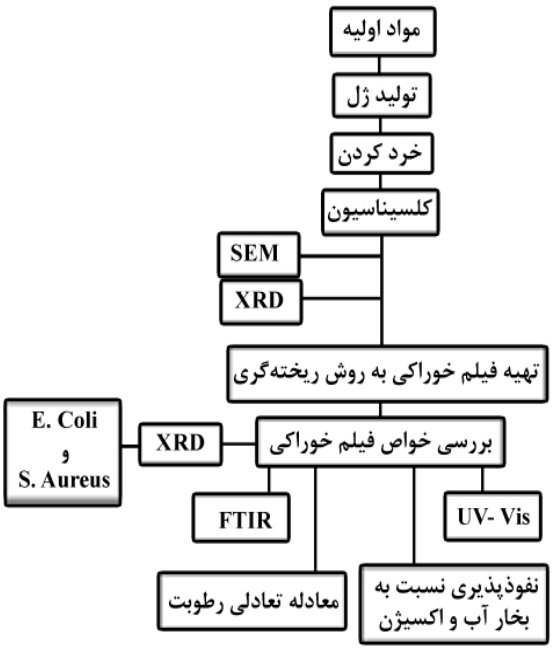
مواد اولیه مصرفی	شرکت سازنده	خلوص (٪)
نشاسته ساگو	SIM	۹۹
گلیسرول	SIM	۹۹
سوربیتول	SIM	۹۹
آب مقطر	Merck	۹۹
نیترات منیزیم	SIM	۹۹

۲-۲- سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

در این روش تیتانیوم ایزوپروپوکساید با نسبت حجمی cc ۱۵ به محلول (۲-پروپانول) با نسبت حجمی cc ۳۰ به همراه cc ۶۰ آب مقطر اضافه می‌شود و برای چند ساعت توسط همزن حرارت داده می‌شود. سپس پودر بدست آمده را جدا کرده در دمای °C ۱۵۰ درون آون به مدت ۴ ساعت قرار داده تا خشک شود. سپس پودر بدست آمده داخل کوره به مدت ۲ ساعت در دماهای مختلف ۴۰۰، ۵۰۰ و °C ۶۰۰ قرار داده شد.

۲-۳- روش تهیه فیلم‌های نانوبایوکامپوزیتی

محلول نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت صفر، ۱، ۳ و ۵٪ (وزنی/وزنی) پراکنده شدند و در °C ۶۰ با تکان دادن مداوم برای ۱ ساعت گرما داده و سپس برای ۲۴ ساعت بدون حرارت بر روی شیکر قرارداده شد تا محلول هموژن تولید شود. جهت اطمینان از همگن شدن محلول‌های نانو به مدت یک ساعت محلول‌ها در حمام اولتراسونیک یکنواخت شدند. نشاسته ساگو طبق روش ریخته‌گری و با اضافه کردن نسبت ۱ به ۳ از سوربیتول-گلیسرول ۴۰٪ (w/w از نشاسته) باهم ترکیب شده به عنوان پلاستی‌سایزر اضافه شد. انتخاب این نرم کننده‌ها بر اساس پایداری بالاترین حرارت که در آزمایش پیشین از آن گرفته شد مبتنی بود. سپس به مدت ۱ ساعت بر روی هات پلیت قرار داده شد. این دیسپرسیون نشاسته تا °C ۸۵ حرارت داده شد و سپس برای کامل کردن ژلاتیناسیون به مدت ۴۵ دقیقه نگهداری شد. حجم مناسبی از محلول سازنده فیلم با پیپت روی صفحاتی از جنس پلی‌متیل متاکریلات (با نام تجاری Plexiglass) با ابعاد ۱۶×۱۶ و ضخامت mm ۲ ریخته شد و طی ۲۴ ساعت در شرایط آزمایشگاه (دمای ۲۵ درجه و رطوبت نسبی ۵۰ درجه) خشک گردید و سپس از سطح صفحات جدا شده و در °C ۲±۲۳ و با (RH) رطوبت نسبی ۵۰±۵٪ داخل دسیکاتور نگهداری شدند تا اینکه آزمایش شوند. تمام فیلم‌ها (شامل کنترل) در سه مرتبه آماده شدند. سنتز نانوساختارهای TiO_2 به روش سل-ژل و مراحل ساخت فیلم در فلوچارت شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: فلوچارت سنتز نانوپودر TiO_2 و ارزیابی آن در بسته‌بندی.

۲-۴- حلالیت فیلم‌ها

در این آزمایش تکه‌ها از فیلم (۶۰۰ میلی‌گرم) بریده شده در یک دسیکاتور با (P_2O_5 (0% RH به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C حرارت داده شد. سپس درون بشر با ۱۰۰ cc آب دیونیزه قرار داده شد. این نمونه‌ها با تکان خوردن‌های دائمی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شدند. سپس مخلوط فیلم و آب بر روی یک کاغذ صافی که قبلا به وزن ثابت رسیده و دقیقا توزین شده بود صاف شد. کاغذ صافی به همراه نمونه تا رسیدن به وزن ثابت در دمای ۴۰ °C قرار داده شد. درصد حلالیت فیلم‌ها در آب از رابطه زیر محاسبه گردید، که در این رابطه S میزان حلالیت، a وزن اولیه فیلم و b وزن نهایی فیلم خشک را نشان می‌دهد.

$$S=(a-b)/a \qquad (۱)$$

۲-۵- نفوذپذیری بخار آب (WVP)

در این آزمون کاپ‌ها با آب پر شدند و هوا حدود ۱/۵ cm بین سطح فیلم و آب بود. فیلم‌ها به اندازه دهانه کاپ بریده شدند و به کمک خمیر بازی بر روی کاپ نگه داشته شدند. در ابتدا وزن اولیه کاپ‌ها با ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری شد و سپس درون دسیکاتور که با سیلیکاژل برای تولید رطوبت نسبی در حدود صفر درصد پر شده بود قرار گرفتند.

پس از آن هر ۲ ساعت یک بار نمونه‌ها توزین شد تا ۷ نقطه این روند ادامه داشت. سپس از نمودار وزن بدست آمده در مقابل زمان برای تعیین (WVTR) استفاده شد. شیب قسمت خطی این نمودار نشان دهنده مقدار حالت پایدار از نفوذ بخار آب در میان فیلم در هر واحد زمان (g/h) بر اساس g بر m^2 در هر روز بیان شد. رگرسیون دامنه ضرایب ۰/۹۹٪ یا بالاتر بدست آمده (WVP) فیلم توسط ضرب کردن (WVTR) در ضخامت متوسط فیلم و تقسیم آن بر فشار بخار آب در سطح فیلم محاسبه می‌شود.

$$WVP=\frac{WVTR\times T}{A(P1-P2)} \qquad (۲)$$

۲-۶- ظرفیت جذب آب (WAC)

برای بررسی میزان ظرفیت جذب آب تکه‌هایی از فیلم ($۲\times۲\ cm^2$) بریده و در دسیکاتور که زیر آن P_2O_5 (برای صفر شدن رطوبت) قرار داشت به مدت ۲ روز نگهداری شد. نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین گردید، درون بشر ۱۰۰ ml آب دیونیزه ریخته شد و ۱ ساعت نمونه فیلم‌ها درون آب قرار داشتند. پس از آن تکه‌های فیلم از آب خارج شد و بین دستمال حوله‌ای گذاشته شد (سبب جذب رطوبت سطحی فیلم شد) نمونه‌ها خشک شد و مجددا توزین شد و از طریق فرمول زیر میزان جذب آب بدست آمد، که در این رابطه WAC میزان جذب آب، a میزان آب جذب شده و b وزن خشک فیلم را نشان می‌دهد.

$$WAC=\frac{a}{b} \qquad (۳)$$

۲-۷- سنجش ضد میکروبی

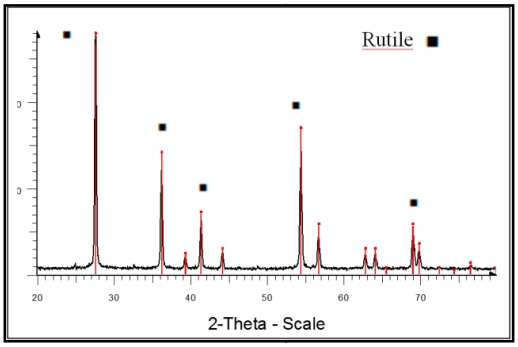
آزمون فعالیت ضد میکروبی بر روی فیلم‌ها از روش انتشار در آگار انجام شد. اثر ضد میکروبی از فیلم‌ها با هاله عدم رشد در مقابل E. Coli و S. Aureus بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

به منظور شناسایی اثر زمان، دما و غلظت آب بر ساختار نانوذرات پودر و تعیین فاز و آنالیز فازی از پراش پرتو ایکس استفاده گردید. آزمایش‌های پراش پرتو ایکس با دستگاه XRD (Philips Xpert) صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس CuK_α با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. زمان اقامت در هر گام ۱۰ ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده روبش بین ۱۰ تا ۱۰۰ درجه انتخاب گردید. تغییرات فازی پودرهای سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس با دستگاه XRD ساخت شرکت Philips مدل PW3710 مورد ارزیابی قرار گرفتند. معمولا در دماهای پایین TiO_2 به شکل فاز آناتاز متبلور می‌شود، با بالا رفتن دما فاز نیمه پایدار آناتاز به فاز روتایل که پایدار است تبدیل می‌شود. فاز بروکیت فقط در

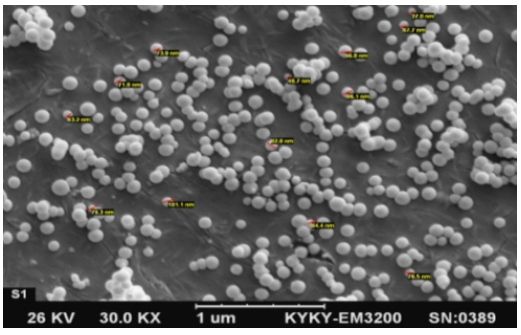
دماهای خیلی پایین پایدار است بنابراین این فاز کریستالی کاربردی ندارد که در واحدهای پایه بلوری در هر سه فاز، هشت وجهی TiO_6 می‌باشند. شکل ۲ با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه تولید شده در دمای ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد که همگی دارای فاز خاص روتایل می‌باشند.



شکل ۲: پراش اشعه ایکس در دمای ۵۰۰ °C.

۳-۲- نتایج SEM نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

شکل ۳ مربوط به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوساختار دی‌اکسید تیتانیوم در دمای ۵۰۰ °C می‌باشد.



شکل ۳: تصویر SEM نمونه TiO_2 سنتز شده در بزرگنمایی X ۳۰۰۰۰.

تصویر شکل ۳ مربوط به نمونه سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C با بزرگنمایی X ۳۰۰۰۰ می‌باشد. در تصویر تهیه شده مورفولوژی ذرات به صورت کروی بوده و در برخی نقاط تجمع ذرات در کنار یکدیگر صورت گرفته و به صورت آگلومره می‌باشند. همانطور که بیان شد با افزایش دما تا ۵۰۰ °C صرفا با تغییر pH در این دما فاز روتایل ظاهر گشته است. از آنجا که مساحت سطح نانوذرات نقش انکارناپذیری در تحول فازی دارند، ذراتی با اندازه متوسط یکسان ولی مساحت سطح متفاوت، رفتار حرارتی متفاوت خواهند داشت. اما اگرچه مساحت سطح مستقیما به اندازه ذره ربط دارد، آگلومراسیون مساحت سطح مؤثر را کاهش خواهد داد. بنابراین با افزایش دما و آگلومراسیون، کاهش درصد استحاله آناتاز به روتایل رخ داده است. که این موضوع در الگوهای پراش نیز مشاهده شد.

۳-۳- اثر نانوذرات بر ضخامت فیلم‌های نشاسته‌ای

برای اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها از ریزسنج دستی استفاده شد که ضخامت کلی فیلم‌های نانوکامپوزیتی بدست آمده، بدون تغییر با اضافه کردن غلظت نانوذرات باقی ماند. مقادیر میانگین ضخامت کلی فیلم ۰/۱۳-۰/۱۵ mm می‌باشد و در جدول ۳ نشان داده شده است (داده‌ها بیانگر میانگین±انحراف معیار می‌باشند. مشابه بودن حروف لاتین بیانگر عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها در سطح احتمال ۵٪ می‌باشد).

جدول ۳: میانگین ضخامت فیلم‌های شاهد و نمونه‌های حاوی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم.

نوع نمونه (درصد TiO_2)	ضخامت (mm)
صفر	۰/۰۲±۰/۱۳
۱	۰/۰۲±۰/۱۵
۳	۰/۰۱±۰/۱۳
۵	۰/۰۲±۰/۱۴

۳-۴- بررسی خواص فیزیکوشیمیایی

۳-۴-۱- محتوای رطوبت، حلالیت در آب و قابلیت جذب آب

با اضافه کردن ذرات نانو در فیلم‌های ترکیبی جذب آب (WAC) بطور معنی‌داری کاهش می‌یابد. جذب رطوبت بدلیل گروه‌های هیدروکسیل موجود در نشاسته و ژلاتین است که با آب پیوند برقرار می‌کند. در این تحقیق با افزودن نانوذرات در ماتریکس بایوپلیمر گروه‌های هیدروکسیل قابل دسترس برای مولکول‌های آب کاهش پیدا می‌کنند. در نتیجه سبب کاهش خاصیت آبدوستی فیلم‌های ترکیبی می‌شوند. در تحقیقی که بر روی فیلم‌های نشاسته‌ای صورت گرفته با افزودن ذرات نانو قابلیت جذب آب بایوپلیمرها کاهش یافته است. حلالیت در آب یک فاکتور مهم در تعریف کاربردهای ممکن برای فیلم‌های بایوپلیمر است.

بیشتر بایوپلیمرها در حالت طبیعی خود به رطوبت حساس و محلول در آب هستند که می‌توان با روش‌های مختلف مانند گنجانده شدن اجزای چربی از منشاء خوراکی در فیلم، کامپوزیت پروتئین-چربی، استفاده از نانوذرات با ایجاد پیوندهای عرضی حلالیت را کاهش داد همانگونه که از نتایج پیداست، انحلال‌پذیری فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانوذرات کاهش می‌یابد.

فیلم‌های خالص ترکیبی (نمونه شاهد) آماده شده تا حد زیادی در آب قابل حل است که دلیل آن ماهیت آبدوستی می‌باشد (حضور پپتیدهای قطبی در ژلاتین). با اضافه کردن نانواکسید تیتانیوم به شبکه فیلم کاهش مشاهده شده در انحلال‌پذیری آب را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین شبکه نشاسته‌ای و ذرات نانو نسبت داد. کاهش محتوای رطوبت فیلم‌ها در اثر افزودن ذرات نانو را نیز می‌توان به پر شدن فضاهای خالی بین بایوپلیمرها توسط نانوذرات نسبت داد.

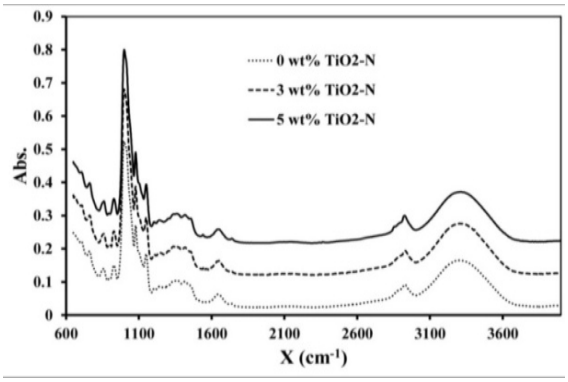
جدول ۴ محتوای رطوبت، حلالیت در آب و قابلیت جذب آب را برای فیلم‌های نشاسته ساگو و نمونه‌های حاوی نانودی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد.

جدول ۴: محتوای رطوبت، درصد حلالیت و قابلیت جذب آب فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی.

قابلیت جذب آب (گرم آب به ازای هر گرم ماده خشک)	درصد حلالیت	محتوای رطوبت (در رطوبت نسبی ۵۸٪)	درصد حضور نانوذره
۲/۹۳±۰/۲۳	۲۶/۱۰±۰/۹۳	۱۱/۸۸±۰/۳۴	صفر
۱/۸۷±۰/۱۴	۲۴/۲۲±۰/۷۲	۱۱/۲۷±۰/۱۷	۱
۱/۳۷±۰/۱۴	۲۳/۳۷±۰/۸۸	۱۰/۳۱±۰/۱۵	۳
۱/۰۲±۰/۱۵	۱۸/۹۱±۱/۲۷	۲۷±۰/۰۹	۵

۳-۴-۲- بررسی گروه‌های عاملی با FTIR

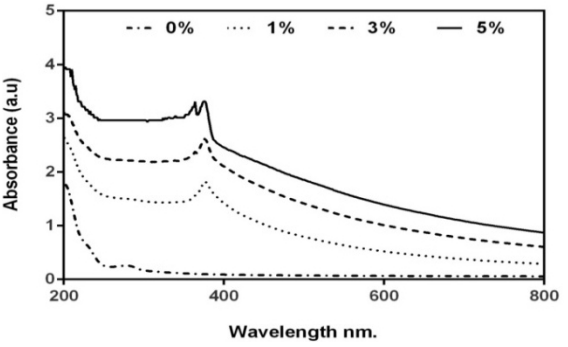
طیف FTIR از ماتریکس فیلم‌های نشاسته‌ای در شکل ۴ نشان داده شده است. کاملا واضح است که هیچ گروه عاملی جدیدی بعد از بکار بردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ظاهر نشده است. این نشان می‌دهد تنها تعامل فیزیکی بین نانوذرات و ماتریکس فیلم رخ می‌دهد. همچنین نشان دادند که اثرات نانوذرات بر بایوپلیمرها بیشتر فیزیکی می‌باشد. در صورت ایجاد پیوند شیمیایی در اثر افزودن دی‌اکسید تیتانیوم می‌بایست در طیف FTIR پیک جدیدی ایجاد شود.



شکل ۴: طیف FTIR فیلم‌های حاوی صفر، ۱، ۳ و ۵٪ نانو TiO_2.

۳-۴-۳- بررسی میزان عبور و جذب نور در ناحیه مرئی و ماورابنفش

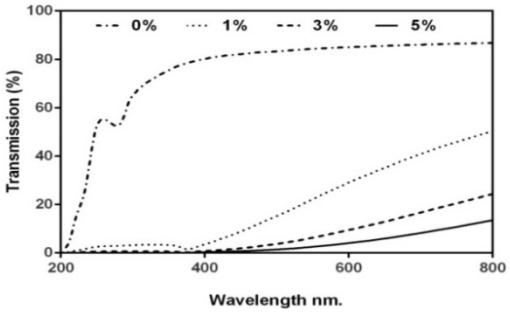
شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب میزان جذب و عبور نور در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر را از فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی حاوی نانواکسید تیتانیوم در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهند.



شکل ۵: میزان جذب نور فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm.

همانگونه که از نتایج پیداست غلظت صفر درصد از نانو تقریبا جذبی نداشته و فیلم‌ها کاملا شفاف می‌باشند. در حالیکه غلظت ۱٪ به بالاتر باعث جذب بالای نور شده و حضور ۵٪ نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اشعه ماورابنفش را تا حدی جذب کرده و درصد خیلی بالایی از طیف مرئی را

نیز جذب می‌کند [۲۵]. با بکار بردن نانوذرات TiO_2 بر فیلم نشاسته‌ای نشان دادند که درصدهای بسیار کم این نانوذره می‌تواند عبور اشعه ماورابنفش را به شدت محدود کند. علت این امر را می‌توان به خاصیت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داد.



شکل ۶: درصد عبور نور فیلم‌های نشاسته‌ای ساپورت شده با درصدهای مختلف نانو TiO_2 در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm.

۳-۴-۴- اثر نانوذرات اکسید تیتانیوم بر نفوذپذیری

نفوذپذیری به بخار آب فیلم اثر زیادی بر روی عمر ماندگاری مواد غذایی دارد. این پارامتر مقیاسی برای اندازه‌گیری انتقال رطوبت از طریق مواد است. توانایی کنترل از دست دادن آب از محصول برای پوشش، یک ویژگی مهم است که بر کیفیت محصول نهایی مؤثر است. در جائیکه بسته‌بندی مواد غذایی مدنظر باشد باید انتقال رطوبت بین مواد غذایی و محیط خارج بسته‌بندی را به حداقل رساند. خاصیت نفوذپذیری پلیمرها، ارتباط مستقیمی با خاصیت هیدروفیل یا هیدروفوب بودن ترکیبات تشکیل دهنده آنها، فرآیند و نحوه تولید پلیمر، نوع و مقدار افزودنی‌ها به پلیمر، وجود منافذ و ترک خوردگی، انحناء پلیمر و در نهایت ساختار پلیمر دارد. جدول ۵ نشان دهنده نفوذپذیری فیلم‌های نشاسته ساگو با درصدهای مختلف از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به بخار آب (WVP) می‌باشد. بعد از اضافه کردن نانوذرات کاهش قابل توجه‌ای در میزان نفوذپذیری به بخار آب ایجاد شد که می‌توان به مقاومت بیشتر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در مقایسه با ماتریکس بایوکامپوزیت نسبت داد. بنابراین تلفیقی از نانوذرات به ماتریکس یک مسیر غیرمستقیم برای عبور از میان مولکول‌های آب را ایجاد می‌کند. نتایج حاصل از این پژوهش پیرامون WVP با نتایج بدست آمده از تحقیقات سایر محققین کاملا مطابقت داشت. اضافه کردن نانودی‌اکسید تیتانیوم به پلیمرهای مختلف WVP را کاهش می‌دهد، که این کاهش با افزایش میزان نانواکسید تیتانیوم نسبت مستقیم دارد. نانوذرات به علت ساختار ریز خود می‌توانند به راحتی در فضاهای خالی از ماتریکس متخلخل فیلم پر شوند، در نتیجه به سختی رطوبت یا آب را از دست می‌دهند. هنگامی که نانوذره در ماتریکس پلیمری وجود دارد، یک مولکول آب باید مسیر پیچیده‌تری را نسبت به ترکیب خالص پلیمر طی کند. بنابراین فیلم‌های ساپورت شده با TiO_2 می‌توانند مولکول‌های آب بیشتری را در سیستم بسته‌بندی نگه دارند و در نتیجه عمر مفید برخی مواد غذایی مانند میوه‌جات و سبزیجات را افزایش دهند. مطابق داده‌های بدست آمده با افزایش میزان نانواکسید روی کاهش قابل توجهی در میزان نفوذپذیری ایجاد شده است. در یک تحقیق مشابه که اثر نانوذرات اکسید روی بر روی نشاسته سیب‌زمینی انجام شد داده‌هایی مشابه حاصل شده است، یعنی با افزایش میزان نانوذرات اکسید روی میزان نفوذپذیری فیلم‌ها کاهش یافته است. با این تفاوت که میزان کاهش انحلال‌پذیری بر روی نشاسته ساگو نسبت به نشاسته سیب‌زمینی بیشتر است (داده‌ها بیانگر میانگین±انحراف استاندارد می‌باشند. اختلاف در حروف لاتین در هر ستون بیانگر اختلاف معنی‌داری در سطح ۵٪ احتمال می‌باشد).

جدول ۵: اثر نانودی‌اکسید تیتانیوم بر نفوذپذیری فیلم‌های نشاسته ساگو نسبت به بخار آب.

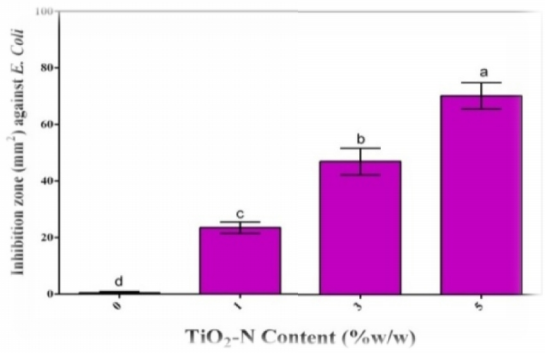
درصد حضور ترکیب نانواکسید تیتانیوم	$WVP\times10^{11}$ $[g.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}]$
صفر	۵/۹۰±۰/۳۱
۱	۴/۸۱±۰/۲۳
۳	۳/۶۲±۰/۲۱
۵	۲/۹۷±۰/۱۷

۳-۵- اثر نانوذرات TiO_2 بر خواص ضد میکروبی

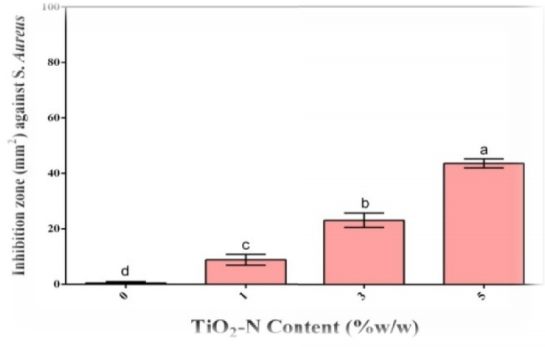
در حال حاضر نیاز به داشتن بسته‌بندی ضد میکروبی بطور فزآینده‌ای توجهات را به خود جلب کرده است. برای تاخیر یا جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها برای اکثر

غذاها پوشش‌هایی در نظر گرفته شده است. رشد میکروبی تا حد زیادی یک پدیده سطحی است. بنابراین با محدود کردن رشد باکتری‌ها بر روی سطح غذاها عمر مفید بهبود پیدا خواهد کرد. در این تحقیق اثرات نانودی‌اکسید تیتانیوم در فیلم‌های نشاسته بر رشد اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس مورد بررسی قرار گرفت.

شکل‌های ۷ و ۸ نمونه‌ای از هاله عدم رشد فیلم‌های حاوی دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. همانگونه که پیداست بایونانوکامپوزیت حاوی نانودی‌اکسید تیتانیوم توانایی بازدارندگی در برابر E. Coli و S. Aureus را دارا هستند (ستون‌ها نشان دهنده میانگین±انحراف معیار می‌باشند. اختلاف در حروف لاتین بر روی هر ستون بیانگر اختلاف معنی‌داری در سطح ۵٪ احتمال می‌باشد).



شکل ۷: اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر ناحیه بازدارندگی فیلم‌های نشاسته‌ای علیه اشرشیا کلی.



شکل ۸: اثر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر ناحیه بازدارندگی فیلم‌های نشاسته‌ای علیه استافیلوکوکوس اورئوس.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شکل نانوساختارهای TiO_2 به شکل تتراگونال با استفاده از روش قالب‌گیری سل-ژل تهیه و سنتز شده‌اند. نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوذرات TiO_2 سنتز شده به صورت ساختار روتایل چهاروجهی کریستالی شده‌اند و همه پیک‌ها را می‌توان با فاز اکسید طبیعی تیتانیوم مطابقت داد که دلالت بر خلوص بالای نانوذرات بدست آمده دارد. همچنین خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلم نشاسته ساگو و نانوکامپوزیت نشاسته ساگو اکسید تیتانیوم مورد ارزیابی قرار گرفت. در بررسی نفوذپذیری به بخار آب کاهش نفوذپذیری به بخار آب مشاهده شد. همچنین پارامترهای حلالیت در آب، نفوذپذیری به اکسیژن و میزان جذب آب با افزایش نانوذرات کاهش معنی‌داری را در سطح آماری ۹۵٪ نشان داد. بنابراین پوشش‌ها از لحاظ خصوصیات فیزیکوشیمیایی برای بسته‌بندی‌های غذایی مثمرثمر خواهند بود.

مراجع

[1] D.Y. Choi, J.Y. Park, *Materials Latters*, **89**, 2012, 212.
[2] P.Q. Wang-Bai, J.Y. Liu, Z. Fan, Y.Q. Hu. *Catalysis Commumications*, **29**, 2012, 185.
[3] M.N. Asiah, M.H. Mamat, Z. Khosaimi, M.F, Achoi, S. Abdullah, *Microelectronic Engineering*, **108**, 2013, 134.
[4] C. Fernandez-Rodriguez, J.M. Dona-Rodriguez, O. Gonzalo-Diaz, I. Seck, D. Zerbani, D. Portillo, J. Perez-Pena, *Applied Catalysis B: Environmental*, **125**, 2012, 383.
[5] F. Petronella, S. Diomede, E. Fanizza, G. Comparelli, *Chemosphere*, **91**, 2013, 941.
[6] J.H. Kim, X.H. Zhang, J.D. Kim, H.M. Park, S.B. Lee, S.L. Jung, *Journal of Solid State Chemistry*, **196**, 2012, 435.
[7] G. Rajakumar, A. Abdul-Rahuman, S. Mohana-Roopan, V. Gopiesh-Khanna, G. Elango, C. Kamaraj, A. Abduz-Zahir, K. Velayutham, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **91**, 2012, 23.
[8] V. Tamilselvan, D. Yunvaraj, R. Rakesh-Kumar, K. Narasima-Rao, *Applied Surface Science*, **258**, 2012, 4283.
[9] N. Wetechakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, *Materials Letters*, **82**, 2012, 195.
[10] A. Golubovic, B. Abramovic, M. Grujic-Brojicin, S. Armacovic, I. Veljkovic, B. Babic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z.V. Popovic, *Materials Research Bulletin*, **48**, 2013, 1363.
[11] S. Tripura-Sundari, N.C. Raut, T. Mathewes, P.K. Ajikumar, S. Dash, *Applied Surface Science*, **347**, 2012, 19.
[12] A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, S. Soleimanian-Zad, *Food Control*, **22**, 2011, 408.
[13] H. Almasi, *J. Food Science Technology*, **6**, 2009, 1.
[14] X.H. Li, *Food Science and Technology International*, **16**, 2010, 225.
[15] J. Zhang, X. Liu, S. Wang, S. Wu, B. Cao, S. Zheng, *Powder Technology*, **217**, 2012, 585.
[16] B. Horvat, A. Recnik, G. Drazic, *Journal of Crystal Growth*, **347**, 2012, 19.
[17] A. Mohammadi-Nafchi, A.K. Alias, S. Mahmud, M. Robal, *Journal of Food Engineering*, **113**, 2012, 511.
[18] C. Zeppa, F. Gouanve, E. Espuche, *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 2009, 2044.
[19] M.N. Abdorreza, *Food Hydrocolloids*, **25**, 2012, 56.
[20] S. Tunc, *Applied Clay Science*, **52248**, 2010, 414.
[21] C.M. Muller, J.B. Laurindo, F. Yamashita, *Industrial Crops and Products*, **33**, 2011, 605.

[22] H. Zhang, G. Mittal, *Env. Progress Sustainable Energy*, **29**, 2010, 203.
[23] X. Ma, P.R. Chang, J. Yang, J. Yu, *Carbohydrate Polymers*, **75**, 2009, 472.
[24] K. Shameli, M.B. Ahmad, W.M. Yunus, *International Journal of Nanomedicine*, **5**, 2010, 875.
[25] S.A. Tsipas, I.O. Golosnoy, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2011, 2923.