Available online: www.jnmr.ir/papers
نانومواد: ۱۸:۶ (۱۳۹۳) ۱۱۶-۱۰۹

سنتز نانوذرات اکسید روی به روش سل-ژل و تاثیر نانومیله‌های آن بر خواص فیزیکوشیمیایی فیلم‌های نشاسته ساگو

صاحبعلی منافی* و سیده فاطمه حسینی

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۱۲/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۲/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۴/۲۲

چکیده

در این پژوهش سنتز نانوساختارهای اکسید روی 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 (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. فیلم نشاسته‌ای بر مبنای نشاسته ساگو و افزودن پلاستی سایزر سوربیتول/گلیسرول به نسبت وزنی ۳ به ۱ به روش ریخته‌گری (Casting) تهیه شد. نانومیله‌های اکسید روی با غلظت‌های صفر، ۱، ۳ و ۵٪ به فیلم‌ها قبل از ریخته‌گری اضافه شده و فیلم‌ها در شرایط کنترل شده خشک شدند. خواص فیزیکوشیمیایی از قبیل میزان جذب آب (WAC)، عبوردهی نسبت بخار آب (WVP) و حلالیت در آب برای فیلم‌ها اندازه‌گیری شدند. همچنین اثرات افزودن نانوذرات بر خواص ضدمیکروبی فیلم‌ها نیز به روش انتشار بر سطح آگار اندازه‌گیری گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت نانومیله‌های اکسید روی، میزان حلالیت فیلم‌ها در آب و همچنین میزان جذب آب و عبوردهی نسبت به بخار آب بطور معناداری ($p<0.05$) کاهش می‌یابد. در مجموع فیلم‌های ساپورت شده با نانومیله‌های اکسید روی می‌تواند با توجه به نتایج حاصل شده به عنوان بسته‌بندی‌های فعال مورد استفاده در صنایع فرآورده‌های غذایی قرار گیرند.

***واژه‌های کلیدی*: سل-ژل، ریخته‌گری، نانومیله‌های اکسید روی، نشاسته ساگو، خواص فیزیکوشیمیایی.**

۱- مقدمه

در دهه اخیر توجه به توسعه مواد نانوساختار مانند نانوذرات و نانولوله به منظور کاربرد آنها در ساخت ابزارهایی در مقیاس نانو به شدت افزایش یافته است. خواص مواد با افزایش نسبت سطح به حجم آنها بطور قابل توجهی تغییر می‌کند. از سوی دیگر مطالعه در زمینه اکسیدهایی مانند اکسید روی برای استفاده در صنعت بسته‌بندی مورد توجه قرار گرفت. اکسید روی (ZnO) یک نیمه رسانا با پهنای باند وسیع (۳/۴ eV)، دارای ساختار ورتزیت و پارامترهای شبکه a=۰/۳۲۵ nm و c=۰/۵۲۱ nm با نسبت c/a =۱/۶۰۳ است [۳-۱]. از لحاظ ترمودینامیکی فاز ورتزیت پایدار می‌باشد. اکسید روی یک پودر سفید رنگ است که در هنگام حرارت دادن بالای ۳۰۰ درجه سانتیگراد زرد رنگ می‌شود. نور UV با طول موج ۳۶۶ نانومتر را جذب می‌کند [۴،۵]. ساختار

* **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

اکسید روی می‌تواند به صورت تعدادی صفحات متناوب متشکل از چهار وجهی‌های حاوی O^{2-} و Zn^{2+} که بطور متناوب در طول محور c قرار گرفته‌اند، توصیف می‌شود.
اکسید روی سه مزیت عمده نسبت به دیگر اکسیدها را دارد، اول اینکه دارای نیمه رسانایی با شکاف باند و انرژی تحرک زیاد بوده و همچنین نشر نزدیک ماورابنفش دارد. مزیت دوم پیزوالکتریک است که در حسگرها و کاهنده‌ها بسیار کاربرد دارد و در نهایت اکسید روی زیست‌سازگار و ایمن می‌باشد که می‌تواند به عنوان بسته‌بندی مواد غذایی استفاده کرد. 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 که به اصلاح مواد بسته‌بندی سبز نامیده می‌شوند. انواع پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر طبیعی از قبیل پروتئین و فیلم‌هایی بر اساس پلی‌ساکارید می‌تواند مواد مناسب برای بسته‌بندی‌های دوستدار محیط زیست باشند [۹-۶].
تمایل به استفاده از بسته‌بندی‌های زیست‌سازگار از جمله پوشش‌ها و فیلم‌های خوراکی به دلیل دارا بودن مواد طبیعی، قابلیت تجدیدپذیری و عدم ایجاد آلودگی‌های زیست محیطی، روز به روز در حال افزایش می‌باشد. بطور کلی فیلم‌های طبیعی می‌توانند بر مبنای پلی‌ساکارید یا پروتئین باشند. نشاسته‌ها بطور کلی 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 [۱۵-۱۰]. در حقیقت آنچه سبب ظهور این فناوری شده است نسبت بالای سطح به حجم در ذرات با ابعاد نانومتر است. این نسبت با شعاع نانوذرات کروی رابطه مستقیمی دارد. با کاهش ابعاد ذرات در حد نانومتر، قدرت فعالیت سطحی مواد افزایش چشمگیری می‌یابد. ادغام فناوری کامپوزیت با علم در مقیاس نانو منجر به توسعه علم و تکنولوژی نانوکامپوزیت‌ها شده است. نانوبایوکامپوزیت نماینده نسل جدیدی از کامپوزیت‌ها است و شامل ترکیبی از بایوپلیمر و مواد معدنی است که حداقل یکی از مواد در مقیاس نانومتر است [۲۰-۱۶]. علاوه بر این، مواد بر مبنای بایوپلیمر به عنوان فناوری سبز شناخته شد و نشان داده شده که قابلیت تجزیه بیولوژیک و زیست‌سازگاری در زمینه تکنولوژی بسته‌بندی مواد غذایی، داروئی و کشاورزی دارند [۲۴-۲۱]. به تازگی مواد معدنی همانند فلزات و اکسیدهای فلزی به علت توانایی‌های خود و مقاومتی که در برابر شرایط سخت پردازش دارند، مورد توجه محققین نانوتکنولوژی قرار گرفته است. در این میان اکسید فلزاتی مانند TiO_2، MgO، CaO و ZnO توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند. نانوذرات اکسید روی یک روش مناسب برای جلوگیری از بیماری‌های عفونی از طریق اثرات ضد میکروبی از اکسید روی در نظر گرفته شده است. استفاده از عنصر کمیاب ZnO و ضروری بدن با ویژگی‌های مطلوب برای بسته‌بندی مواد غذایی که بارزترین آن جذب بسیار عالی اشعه UV در بسته‌بندی‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه نشاسته ساگو با بهره جستن از فناوری نانو است که منجر به تولید پوشش‌های خوراکی با خاصیت ضدمیکروبی، کاهش میزان جذب آب در فیلم‌های بایوپلیمری و بهبود ویژگی‌های نشاسته برای تولید فیلم‌های خوراکی با ایجاد خاصیت‌های مطلوب بهبود خواص فیزیکوشیمیایی برای بسته‌بندی‌های مواد غذایی مخصوصا مواد غذایی حساس به نور مثمر ثمر خواهد بود [۲۶-۲۵].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

برای تولید نانوذرات اکسید روی، استات روی و محلول اتانول از شرکت Merck تهیه شد. نشاسته ساگو (۱۳/۵٪ رطوبت) از شرکت SIM خریداری گردید، گلیسرول و سوربیتول مایع و نیترات منیزیم برای کنترل رطوبت نسبی از شرکت آلدریچ سیگما (Sigma Aldrich) خریداری شد.

جدول ۱: مواد اولیه مصرفی جهت سنتز ZnO.

مواد اولیه مصرفی	شرکت سازنده	خلوص (٪)
استات روی	Merck	۹۹
اتانول	Merck	۹۹
آب مقطر دو بار یونیزه	Merck	۹۹

جدول ۲: مواد اولیه مصرفی جهت ساخت فیلم خوراکی.

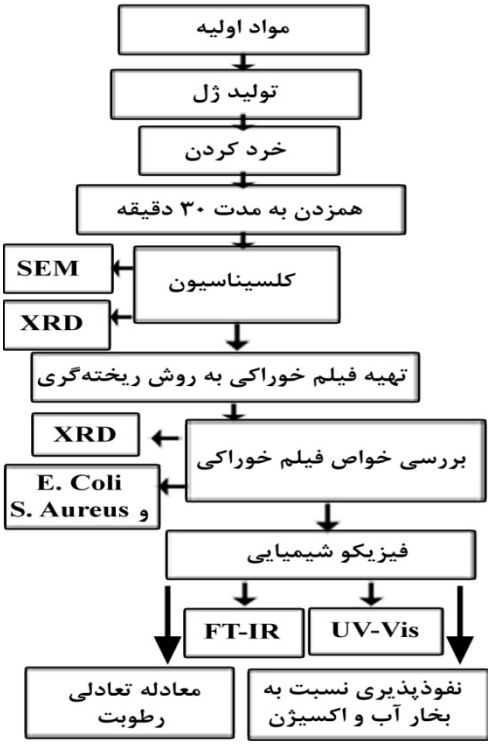
مواد اولیه مصرفی	شرکت سازنده	خلوص (٪)
نشاسته ساگو	SIM	۹۹
گلیسرول	SIM	۹۹
سوربیتول	SIM	۹۹
نیترات منیزیم	SIM	۹۹
آب مقطر	Merck	۹۹

۲-۲- سنتز نانوذرات اکسید روی

در این پژوهش نانوذرات اکسید روی به روش سل- ژل سنتز شدند. ۰/۲ مول استات روی در محلولی شامل ۱۰ میلی‌لیتر اتانول و ۰/۲۵ میلی‌لیتر آب دو بار یونیزه حل شد و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد توسط همزن حرارت داده شد. سل بدست آمده را در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد در هاون گذاشته تا خشک شود. پودر بدست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد در کوره قرار داده شد تا کلسینه شود. تغییرات فازی پودر سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت Philips مدل PW3710 مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت Oxford مدل Stereo Scan S360 جهت بررسی مورفولوژی پودرهای تهیه شده استفاده گردید.

۲-۳- روش تهیه فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی

محلول نانوذرات اکسید روی با غلظت صفر، ۱، ۳ و ۵٪ (وزنی/وزنی) پراکنده شدند و در ۶۰ درجه سانتیگراد با تکان دادن مداوم برای ۱ ساعت گرما داده شده و سپس برای ۲۴ ساعت بدون حرارت بر روی شیکر قرار داده 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. سپس به مدت ۱ ساعت بر روی هات پلیت قرار داده شد. این دیسپرسیون نشاسته تا ۸۵ درجه سانتیگراد حرارت داده شده و سپس برای کامل کردن ژلاتینه شدن 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 ۲ ml ریخته شده 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 ۲±۲۳ درجه سانتیگراد و با (RH) رطوبت نسبی ۵±۵٪ داخل دسیکاتور تا مرحله آزمایش نگهداری شدند. تمام فیلم‌ها (شامل کنترل) در سه مرتبه آماده شدند. سنتز نانوساختارهای ZnO به روش سل- ژل و مراحل ساخت فیلم در فلوچارت شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱: فلوچارت مراحل کلی آزمایش نانوپودر اکسید روی.

۲-۴- حلالیت فیلم‌ها

در این آزمایش تکه‌هایی از فیلم (۶۰۰ میلی‌گرم) بریده شده در یک دسیکاتور با (RH صفر درصد) P_2O_5 به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد 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 درجه سانتیگراد 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 حدود ۱/۵ cm بین سطح فیلم و آب هوا بود. فیلم‌ها به اندازه دهانه کاپ بریده شده و به کمک خمیر بازی بر روی کاپ نگه داشته شدند. در ابتدا وزن اولیه کاپ‌ها با ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری شده 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 و تا ۷ نقطه این روند ادامه داشت. سپس از نمودار وزن بدست آمده در مقابل زمان برای تعیین (WVTR) استفاده گردید. شیب قسمت خطی این نمودار نشان دهنده مقدار حالت پایدار از نفوذ بخار آب در میان فیلم در هر واحد زمان (WVTR) (g/h) بر اساس g بر m^2 در هر روز بیان شد. رگراسیون 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 قرار داده شد. نمونه‌ها با ترازویی با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین گردیده و درون بشر ml ۱۰۰ آب دیونیزه ریخته شد و ۱ ساعت نمونه فیلم‌ها درون آب قرار داده شدند. پس از آن تکه‌های فیلم از آب خارج و بین دستمال حوله‌ای گذاشته شد (سبب جذب رطوبت سطحی فیلم شد) نمونه‌ها خشک و مجددا توزین شد و از طریق رابطه زیر میزان جذب آب بدست آمده که در این رابطه WAC میزان جذب آب، a میزان آب جذب شده و b وزن خشک فیلم را نشان می‌دهد.

$$WAC = \frac{a}{b} \qquad (۳)$$

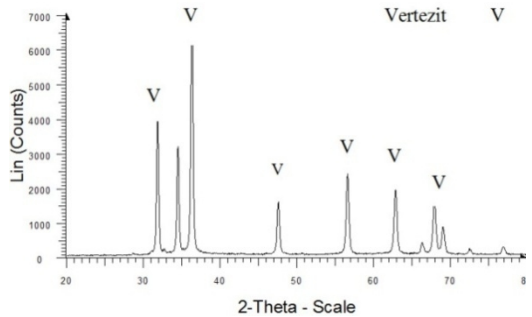
۲-۷- سنجش ضدمیکروبی

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

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD

به منظور شناسایی ساختار نانوذرات و تعیین فاز و آنالیز فازی از پراش پرتو ایکس استفاده گردید. شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات اکسید روی در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد که دارای فاز ورتزیت است و چنانچه پیک با فاز طبیعی اکسید روی مطابقت داده شود هیچ پیکی مرتبط به فازهای دیگر ZnO دیده نمی‌شود که دلالت بر خلوص بالای نانوذرات ZnO سنتز شده را دارد.

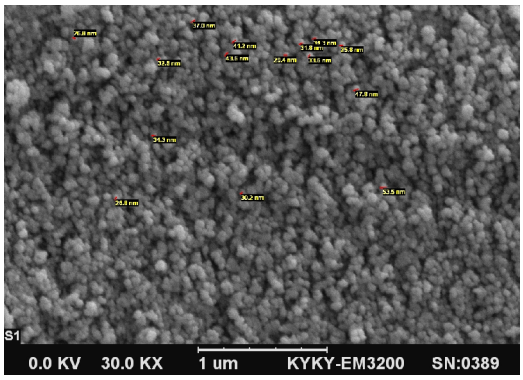


شکل ۲: الگوی XRD نانوپودر ZnO در ۳۵۰ °C.

۳-۲- نتایج SEM مرتبط با نانوذرات اکسید روی

شکل ۳ مرتبط با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوساختارهای اکسید روی در دمای ۳۵۰ °C را نشان می‌دهد.

مطابق شکل نانومیله‌های شش گوش اکسید روی به وضوح قابل رویت است که در آن اندازه نانوذرات در محدوده ۲۰ تا ۶۰ نانومتر است.



شکل ۳: نمونه سنتز شده در بزرگنمایی X ۳۰۰۰۰.

۳-۳- اثر نانوذرات بر ضخامت فیلم‌های نشاسته‌ای

برای اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها از ریزسنج دستی استفاده گردید که ضخامت کلی فیلم‌های نانوکامپوزیتی بدست آمده، بدون تغییر با اضافه کردن هر سه 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 می‌باشد.

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 اکسید روی.

نوع نمونه (% ZnO)	ضخامت (mm)
صفر	۰/۰۱±۰/۱۳
۱	۰/۰۲±۰/۱۳
۳	۰/۰۲±۰/۱۳
۵	۰/۰۱±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 بطور قابل توجهی 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 پیدا است انحلال‌پذیری فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی با افزایش میزان نانوذرات کاهش می‌یابد. فیلم‌های خالص ترکیبی آماده شده تا حد زیادی در آب قابل حل است که دلیل آن ماهیت آبدوستی و حضور پپتیدهای قطبی در ژلاتین می‌باشد. با اضافه کردن نانواکسید روی 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.

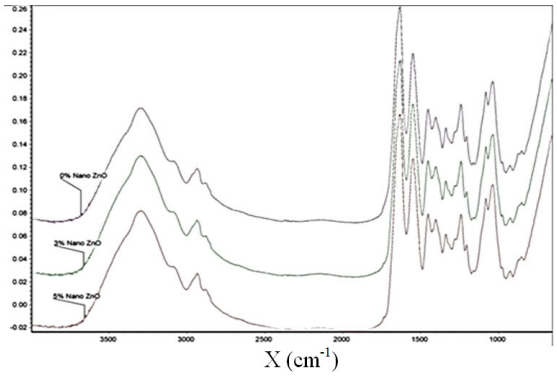
جدول ۴ محتوای رطوبت، حلالیت در آب و قابلیت جذب آب را برای فیلم‌های نشاسته ساگو و نمونه‌های حاوی نانواکسید روی را نشان می‌دهد.

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±۱/۲۳	۱۱/۸۸±۰/۳۴	صفر
۱/۵۰±۰/۱۴	۲۳/۶۶±۱/۲۰	۱۱/۰۸±۰/۱۴	۱
۰/۹۹±۰/۱۱	۲۱/۲۰±۱/۳۴	۹/۳۱±۰/۱۳	۳
۰/۹۲±۰/۱۲	۱۷/۷۲±۲/۴۳	۹/۰۸±۰/۱۳	۵

۳-۴-۲- نتایج FT-IR

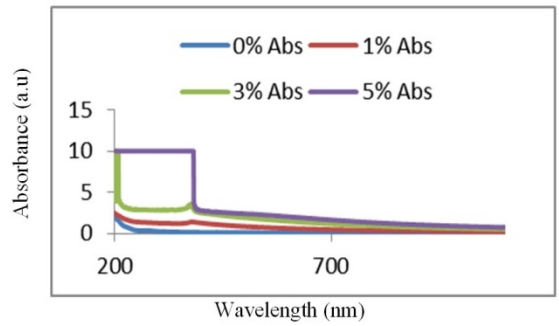
طیف FT-IR از ماتریکس فیلم‌های نشاسته‌ای در شکل ۴ نشان داده شده است. کاملا واضح است که هیچ گروه عاملی جدیدی بعد از بکار بردن نانوذرات اکسید روی ظاهر نشده که نشان می‌دهد تنها تعامل فیزیکی بین نانوذرات و ماتریکس فیلم رخ می‌دهد. بنابراین اثرات نانوذرات بر بایوپلیمرها بیشتر به صورت فیزیکی است.



شکل ۴: طیف FT-IR فیلم‌های حاوی صفر، ۱، ۳ و ۵٪ نانواکسید روی.

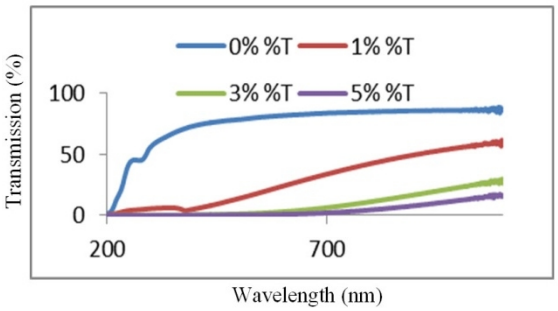
۳-۴-۳- بررسی میزان عبور و جذب در ناحیه مرئی و ماورابنفش

شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب میزان جذب و عبور نور در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر را از فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی حاوی نانواکسید روی در غلظت‌های مختلف نشان می‌دهد. همانگونه که از نتایج پیداست غلظت صفر درصد از نانو تقریبا جذبی نداشته و فیلم‌ها کاملا شفاف می‌باشند. در حالیکه غلظت ۱ درصد به بالاتر باعث جذب بالای نور شده و حضور ۵ درصد نانوذرات اکسید روی اشعه ماورابنفش را بطور کلی جذب کرده و درصد خیلی بالایی از طیف مرئی و NIR را نیز جذب می‌کند.



شکل ۵: میزان جذب نور فیلم‌های بایونانوکامپوزیتی در طول موج‌های nm ۲۰۰ تا ۱۱۰۰.

بکار بردن نانومیله‌های اکسید روی 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 اکسید روی ربط داد.



شکل ۶: درصد عبور نور فیلم‌های نشاسته‌ای ساپورت شده با درصدهای مختلف نانواکسید روی در طول موج‌های nm ۲۰۰ تا ۱۱۰۰.

۳-۴-۴- اثر نانوذرات اکسید روی 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 جایی که هدف بسته‌بندی مواد غذایی مد نظر 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، انحنا پلیمر و در نهایت ساختار پلیمر دارد. جدول ۵ نشان دهنده نفوذپذیری فیلم‌های نشاسته ساگو با درصدهای مختلف از نانوذرات اکسید روی نسبت بخار آب می‌باشد. بعد از اضافه کردن نانوذرات کاهش قابل توجه‌ای در میزان نفوذپذیری به بخار آب ایجاد شد که می‌توان به مقاومت بیشتر از نانوذرات اکسید روی 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 نانواکسید روی به پلیمرهای مختلف WVP را کاهش می‌دهد، که این کاهش با افزایش میزان نانواکسید روی 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 آب را از دست می‌دهند. هنگامیکه نانوذره در ماتریکس پلیمری وجود دارد، یک مولکول آب باید مسیر پیچیده‌تری را نسبت به ترکیب خالص پلیمر طی کند.

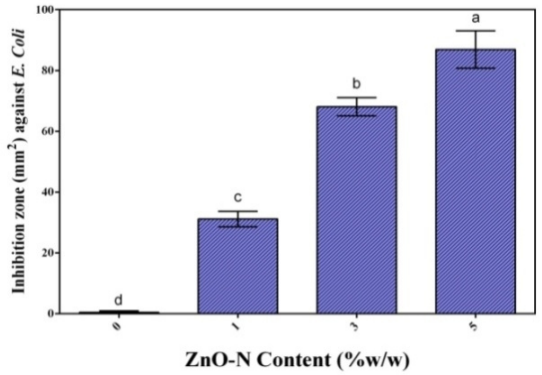
جدول ۵: اثر نانواکسید روی بر نفوذپذیری فیلم‌های نشاسته ساگو نسبت به بخار آب.

درصد حضور ترکیب نانواکسید روی	$WVP\times10^{11}$ $[g.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}]$
صفر	۵/۹۰±۰/۳۱
۱	۴/۱۹±۰/۲۹
۳	۲/۷۰±۰/۴۸
۵	۱/۷۸±۰/۳۴

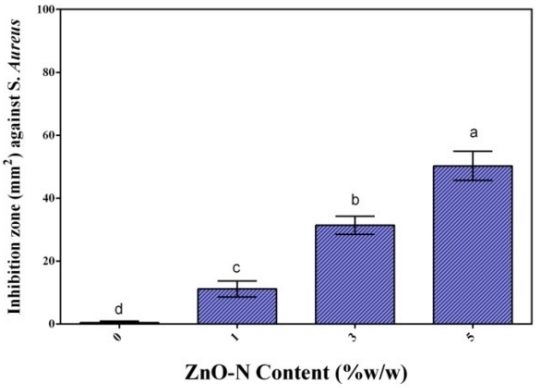
بنابراین فیلم‌های ساپورت شده با ZnO می‌توانند مولکول‌های آب بیشتری را در سیستم بسته‌بندی نگه دارند و در نتیجه عمر مفید برخی مواد غذایی مانند میوه‌ها و سبزی‌ها را افزایش دهند. مطابق داده‌های بدست آمده با افزایش میزان نانواکسید روی کاهش قابل توجهی در میزان نفوذپذیری ایجاد شده است. در یک تحقیق مشابه که اثر نانوذرات اکسید روی بر روی نشاسته سیب زمینی انجام شده داده‌هایی مشابه با کار انجام شده را تایید می‌کند یعنی با افزایش میزان نانوذرات اکسید روی میزان نفوذپذیری فیلم‌ها کاهش یافته است، با این تفاوت که میزان کاهش انحلال پذیری بر روی نشاسته ساگو نسبت به نشاسته سیب زمینی بیشتر است.

۳-۵- اثر نانوذرات اکسید روی بر خواص ضدمیکروبی

در حال حاضر نیاز به داشتن بسته‌بندی ضدمیکروبی بطور فزآینده‌ای توجهات را به خود جلب کرده است. برای چندین سال است که برای تاخیر یا جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها برای بیشتر 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 نانواکسید روی در فیلم‌های نشاسته بر رشد اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اوروس مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۷ و ۸ سطح بازدارندگی این نانواکسید روی را بر اشرشیا و استافیلوکوکوس نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش محتوی نانوذرات هاله عدم رشد بطور قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. بنابراین می‌توان گفت که فیلم‌های ساپورت شده با این نانوذرات می‌توانند همانند یک بسته‌بندی فعال علیه میکروارگانیسم‌ها عمل کنند. نکته قابل توجه این است که نانوذرات اکسید روی بر اشرشیا کلی نسبت به استافیلوکوکوس اوروس بیشتر تاثیر دارند.



شکل ۷: اثر نانوذرات اکسید روی بر ناحیه بازدارندگی فیلم‌های نشاسته‌ای علیه اشرشیا کلی.



شکل ۸: اثر نانوذرات اکسید روی بر ناحیه بازدارندگی فیلم‌های نشاسته‌ای علیه استافیلوکوکوس.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تجمعات میله‌ای شکل نانوکریستال‌های ZnO به شکل هگزاگونال با استفاده از روش سل- ژل تهیه و سنتز شده‌اند. نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO سنتز شده به صورت ساختار ورتزیت کریستالی شده‌اند و همه پیک‌ها را می‌توان با فاز اکسید طبیعی روی مطابقت داد که دلالت بر خلوص بالای نانوذرات ZnO بدست آمده دارد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO، به صورت یک بعدی رشد نموده و تشکیل شبه میله‌ها را می‌دهند. همچنین خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلم نشاسته ساگو و نانوکامپوزیت نشاسته ساگو اکسید روی 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 مفید خواهند بود.

مراجع

[1] Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, *Journal of Crystal Growth*, **263**, 2004, 447.
[2] P.Q. Wang Bai, J.Y. Liu, Z. Fan, Y.Q. Hu, *Catalysis Commumications*, **29**, 2012, 185.
[3] N. Wetechakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant, *Materials Letters*, **82**, 2012, 195.
[4] 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.
[5] F. Petronella, S. Diomede, E. Fanizza, G. Comparelli, *Chemosphere*, **91**, 2013, 941.
[6] M. Bertuzzi, M.A. Castro Vidaurre, E.F. Armada, M. Gottifredi, *Journal of Food Engineering*, **80**, 2007, 972.
[7] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, *Trends in Food Science and Technology*, **19**, 2008, 634.
[8] A.A. Karim, A.P. Tie, D.M. Manan, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety,* **7**, 2008, 215.
[9] Q. Chaudhry, M. Scotte, J. Blackburn, B. Ross, A. Boxall, L. Castle, *Food Addit Contam*, **25**, 2008, 241.
[10] X. Ma, P.R. Chang, J. Yang, J. Yu, *Carbohydrate Polymers*, **75**, 2009, 472.
[11] K. Ahmad, M.B. Yunus, *International Journal of Nanomedicine*, **5**, 2010, 875.
[12] W. Lin, Y. Xu, C.C. Huang, Y. Ma, K. Shannon, D.R. Chen, *Journal of Nanoparticle Research*, **11**, 2009, 25.
[13] J. Li, H. Hong, R.Y. Li, M.Y. Li, H.Z. Zheng, Y. Ding, *Progress in Organic Coatings*, **64**, 2009, 504.
[14] J. Yu, J. Yang, X. Ma, B. Liu, *Bioresource Technology*, **100**, 2009, 2832.
[15] J. Yu, J. Yang, B. Liu, X. Ma, *Bioresource Technology*, **100**, 2009, 2832.
[16] S. Tunc, O. Duman, *App. Clay Science*, **52248**, 2010, 414.
[17] C.M. Muller, J.B. Laurindo, F. Yamashita, *Industrial Crops and Products*, **33**, 2011, 605.
[18] J. Li, H. Hong, R.Y. Li, M.Y. Li, H.Z. Zheng, Y. Ding, *Progress in Organic Coatings*, **64**, 2009, 504.
[19] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, N. Daskalakis, L. Jeuken, M. Povey, A.O. Neill, D. York, *Journal of Nanoparticle Research*, **12**, 2010, 1625.
[20] B. Horvat, A. Recnik, G. Drazic, *Journal of Crystal Growth*, **347**, 2012, 19.
[21] J. Zhang, X. Liu, S. Wang, S. Wu, B. Cao, S. Zheng, *Powder Technology*, **217**, 2012, 585.
[22] H. Almasi, *J. Food Science Technology*, **6**, 2009, 1.
[23] A. Mohammadi-Nafchi, A.K. Alias, S. Mahmud, S. Robal, M. Antimicrobial, *Journal of Food Engineering*, **113**, 2012, 511.
[24] A.A. Karim, A.P. Tie, D.M. Manan, I.S. Zaidul, *Comprehensive Reviews in FoodScience and Food Safety*, **7**, 2008, 215.
[25] C. Masclaux, F. Gouanve, E. Espuche, *Journal of Membrane Science*, **363**, 2010, 221.
[26] X.H. Li, *Food Science and Technology International*, **16**, 2010, 225.