

سنتز و مطالعه خواص ساختاری، فیزیکی و ضد میکروبی اکسید روی و نانو کامپوزیت پلیمری (PVA/ZnO) جهت بسته بندی مواد غذایی

الهام قاروی آهنگر^۱، محمد حسین عباسپور فرد^{۲*}، ناصر شاه طهماسبی^۳، مهدی خجسته پور^۴

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۶/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۲۷

چکیده

در این مطالعه، نانوذرات و نانوکامپوزیت پلیمر اکسید روی برای تهیه فیلم به منظور بسته‌بندی مواد غذایی تولید شدند و خواص ساختاری، فیزیکی و ضد میکروبی آنها مورد بررسی قرار گرفت. سنتز نانو ذرات با روش سل-ژل انجام شد. آنالیز ساختاری توسط آزمون پراش پرتو ایکس تشکیل فاز نانو اکسید روی را نشان داد. پس از سنتز نانو ذرات با استفاده از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، مورفولوژی نانو ذرات بررسی شد که نشان داد نانو ذرات به شکل نسبتاً کروی و اندازه متوسط آنها بین ۲۰ تا ۲۵ نانومتر است. برای تهیه نانوکامپوزیت، نانو ذرات اکسید روی در سه سطح ۱، ۳ و ۵ درصد به ماتریس پلی وینیل الکل، که به روش فرآوری محلول تهیه شد، اضافه گردید. نحوه پراکنش نانو ذرات در بستر پلیمری و ویژگی سطحی نانو فیلم‌های کامپوزیتی به ترتیب با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نمای سطحی فیلم نشان داد که در همه سطوح غلظت، نانو اکسید روی در بستر پلیمری به طور یکنواخت پخش شد. با استفاده از طیف سنجی فرسوخ مشخص گردید که در طول موج حدود 558 cm^{-1} پیوند Zn-O در همه غلظت‌های نانو ذرات برقرار است. با افزایش غلظت نانو ذرات از یک درصد به سه درصد، استحکام کششی فیلم‌ها حدود ۱۱ درصد افزایش یافت. همچنین افزایش غلظت نانو ذرات از صفر درصد تا ۵ درصد باعث کاهش رطوبت به میزان ۲۰ درصد گردید. با افزودن نانو ذرات اکسید روی به پلی وینیل الکل، فیلم‌ها خاصیت ضد میکروبی علیه *اشرشیا کلی* را خوبی از خود نشان دادند به طوری که با افزایش غلظت نانو ذرات این ویژگی افزایش یافت.

واژه های کلیدی: نانو اکسید روی، سل-ژل، پلی وینیل الکل، نانوکامپوزیت

مقدمه

افزایش ماندگاری و کیفیت مواد غذایی دارند همچنان در صنعت مواد غذایی استفاده می‌شوند (Tharanathen, 2003). نگرانی‌های زیست محیطی ناشی از مصرف این مواد سبب شده که در سال‌های اخیر فیلم‌های زیست تخریب پذیر مورد توجه محققین قرار بگیرد. با این وجود استفاده از فیلم‌های زیست تخریب پذیر به دلیل مشکلاتی مانند شکننده بودن و ممانعت ضعیف در برابر تبادل گازی کاربردهای محدودی دارند (Vaidya and Bhattacharya, 1994). مواد نانو موادی هستند که اندازه آنها حداقل در یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، در این صورت مواد بوجود آمده دارای خواص مکانیکی، شیمیایی، حرارتی و الکتریکی منحصر به فردی نسبت به مواد معمولی خواهند داشت (Khan, 2006). نانو فناوری در دهه های اخیر به سرعت رشد نموده است به طوری که با بهبود فرآیندهای نانویی به تدریج موادی با کیفیت بالا و قیمت کم بدست آمده اند. در حال حاضر بیش از ۱۰۰ نانوذره برای استفاده در محصولات خانگی،

برای محافظت مواد غذایی در برابر اکسیژن، و میکروب‌ها و دیگر عوامل مخرب خارجی توصیه می‌شود که با توجه به نوع مواد و شرایط نگهداری آن‌ها، این مواد به صورت مناسبی بسته‌بندی شوند. یک بسته‌بندی مناسب باید ضمن حفظ کیفیت اولیه، باعث افزایش ماندگاری مواد غذایی شود. امروزه بیشترین موادی که برای بسته بندی مواد غذایی استفاده می‌شود از سوخت‌های فسیلی تهیه می‌شوند که غیر قابل تجزیه هستند. این مواد اگر چه مشکل جدی برای محیط زیست بوجود می‌آورند ولی به دلیل تاثیر مطلوبی که بر

۱، ۲ و ۴- به ترتیب فارغ التحصیل مقطع کارشناسی ارشد، استاد و دانشیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران
۳- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد
* - نویسنده مسئول: (Email: abaspour@um.ac.ir)

سنتز نانو مواد است (Livage *et al.*, 1988).

پلی وینیل الکل^۵ پلیمری با قابلیت انحلال بالا در آب بوده و به عنوان ماده‌ای زیست تخریب‌پذیر شناخته می‌شود (Roy *et al.*, 2012) به طور کلی ترکیبی از اکسید روی در پلی وینیل الکل باعث بهبود خواص الکتریکی، نوری و مکانیکی آن می‌شود (Gupta *et al.*, 2012). گزارش شده است که با افزودن نانو اکسید روی در ماتریس پلیمر پلی وینیل الکل خصوصیات ویسکوالاستیک و حرارتی نانو کامپوزیت بدست آمده بهبود می‌یابد (Lee *et al.*, 2008). همچنین در گزارش دیگری اضافه کردن نانو اکسید روی در بستر پلی وینیل الکل باعث کاهش ضریب دی الکتریک در فرکانس‌های بالا شد (Roy *et al.*, 2012). در تحقیقی بر روی فیلمی که حاوی کیتوسان، پلی وینیل الکل، اکسید روی و منعطف‌کننده^۶ بود، ویژگی ساختاری این نانو فیلم کامپوزیتی بررسی و نشان داده شد که با افزودن نانو اکسید روی خواص ضد میکروبی فیلم‌ها بهبود می‌یابد (Vicentini *et al.*, 2010).

سایر محققین برای تهیه نانو فیلم به منظور بسته‌بندی مواد غذایی، نانو ذرات را از بازار که توسط شرکت‌های تجاری عرضه می‌شوند خریداری کردند که اصالت و کیفیت آن به طور کامل مشخص نیست. علاوه بر این در ایران این مشکلات حادث است و به دلیل تحریم‌های گسترده، مواد موجود در بازار غیر قابل اعتماد هستند و موقعی دسترسی به مواد مرغوب و با کیفیت اگر ناممکن نباشد بسیار مشکل خواهد بود. در این مطالعه به منظور اطمینان از اصالت و کیفیت نانو ذرات، نانو ذرات اکسید روی به روش سل-ژل سنتز گردید و از نظر ساختاری مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه نحوه پراکنش نانو ذرات اکسید روی در بستر پلی وینیل الکل مورد مطالعه قرار گرفته و خواص کاربردی نانو کامپوزیت‌های حاصل (شامل خواص مکانیکی، خواص رطوبتی و خواص آنتی باکتریال) با فیلم پلی وینیل الکل خالص مورد مقایسه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

برای سنتز نانو کامپوزیت‌های پلی وینیل الکل مواد اولیه مورد نیاز است که نیترات روی، اتانول از شرکت شارلو اسپانیا، اسید استیک و اتیلن گلیکول از شرکت مجلی ایران و پلی وینیل الکل، گلیسرول، تریپتون، عصاره مخمر و آگار از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

منسوجات و بسته بندی مواد غذایی در مقیاس تجاری وجود دارد که تعداد آنها همچنان در حال افزایش است (Stankovic *et al.*, 2013). فناوری نوظهور نانو به دلیل اثرات منحصر به فردی که در تولید مواد مختلف نشان می‌دهد در رشته‌ها و گرایش‌های علوم مختلف بکار گرفته شده و آینده نوید بخشی را برای جامعه بشری بشارت می‌دهد. تحقیقات محدود انجام شده روی این فناوری در زمینه فیلم‌های مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی نشان داده اند که این فناوری می‌تواند محدودیت‌های عملکردی فیلم‌های بسته بندی رایج راکم رنگ و یا برطرف نماید (Sorrentino *et al.*, 2007).

در تحقیقی مشخص شده است که کامپوزت پلی اتیلن با چگالی کم حاوی نقره و اکسید روی تاثیر چشمگیری روی ماندگاری آب پرتقال داشته است (Emamifar *et al.*, 2010). در تحقیقی دیگری مشخص شد که نانو کامپوزیتی شامل پلی اتیلن و اکسید روی از نقطه نظر ماندگاری تکه های سیب، کیفیت بهتری نسبت به بسته بندی معمولی داشته است (Li *et al.*, 2011).

تحقیقات صورت گرفته نشان داده که فناوری نانو می‌تواند به مقدار زیادی چالش ماندگاری مواد غذایی در صنعت بسته بندی مواد غذایی را مرتفع نماید. پلیمرهای نانو کامپوزیت ترکیبی از یک ماتریس پلیمری و تقویت کننده‌هایی است که حداقل یک بعد در مقیاس نانو دارند. این تقویت کننده به مقدار کم (۵ درصد وزنی) باعث بهبود خواص حرارتی، مکانیکی و کاهش نفوذ پذیری به رطوبت و گاز دارند (Arora and Padua, 2010).

نانو ذرات اکسید روی به علت خواص فیزیکی و شیمیایی پایدار، غیرسمی و ارزان بودن به طور گسترده ای می‌شوند (Vigneshwaran *et al.*, 2006). علاوه بر این طبق گزارش‌های اخیر تولید هیدروژن پراکسید از سطح نانو ذرات اکسید روی باعث بروز پدیده آنتی باکتریال در آنها می‌شود (Zeng *et al.*, 2007). این موضوع سبب شده تا این مواد که در مقایسه با نانو نقره خواص غیرسمی و ظاهری سفید دارند، برای بهبود خواص پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی مورد توجه قرار گیرند (Vigneshwaran *et al.*, 2006). نانو اکسید روی، با روش‌های گوناگونی از جمله تیخیر لیزری^۱ (Samy *et al.*, 1995)، رسوب بخار شیمیایی^۲ (Singh *et al.*, 2008)، هیدروترمال^۳ (Suchanek, 2009) و سل-ژل^۴ (Lee *et al.*, 2009) با مورفولوژی مختلف سنتز می‌شوند. با این وجود سل-ژل به دلیل اینکه فرآیندی ارزان، دارای خلوص بالا و تولیدی محصولی با ترکیبی یکنواخت در دمای معمولی صورت می‌گیرد، روشی محبوب برای

- 1- Laser Vaporization
- 2- Chemical Vapor Deposition
- 3- Hydrothermal
- 4- Sol-Gel

5- Poly Vinyl Alcohol (PVA)
6- Plasticizers

روش ها

سنتر نانو اکسید روی

با توجه به مزایای نسبی فرآیند سل - ژل، برای سنتر نانو اکسید روی از این فرآیند استفاده شد (Kompany et al., 2012). برای تهیه محلول از نیترات روی ۶ به عنوان منبع روی، اتانول و آب دیونیزه (۱:۱) به عنوان حلال استفاده شدند. اتیلن گلیکول و اسید استیک (۱:۱) به ترتیب به عنوان پلیمرساز (توزیع همگن اندازه ذرات) و کمپلکس جهت جلوگیری از تشکیل خوشه بزرگتر استفاده شدند. محلول در دمای اتاق به مدت یک ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. در نتیجه محلول بی‌رنگ و شفاف بدست آمد. سپس این محلول به بالن انتقال داده شد و با استفاده از گرمادهی غیر مستقیم و یکنواخت برای تهیه یک سل همگن، ۴ ساعت در دمای ۱۱۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رفلکس شد. در مرحله بعد محلول به بشر منتقل شد و در دمای بین ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه روز برای تشکیل ژل به طور غیر مستقیم حرارت داده شد. به طوری که با تبخیر حلال‌ها ژل چسبناک و عسلی تشکیل شد. ژل نیمه خشک بدست آمده به مدت یک ساعت در داخل کوره تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه و به دنبال آن پودر سفید رنگ نانو اکسید روی بدست آمد.

آزمایشات ساختاری نانوذرات اکسید روی

برای مشخص کردن جنس ماده و ابعاد دانه‌های کریستالی از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD^۱) با استفاده از دستگاه مدل (D & Adnace Bruker) استفاده شد. با استفاده از رابطه شرر^۲ اندازه نانو بلورک ها بدست می آید:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

که در رابطه فوق، K فاکتور تصحیح شرر که مقدار آن وابسته به شکل و ساختاری ذرات از ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ است، که در اینجا مقدار ۰/۹۴ در نظر گرفته شد (مداحی و همکاران، ۱۳۸۹)، β پهنای کامل در نصف ارتفاع، θ زاویه پراکندگی در نصف ارتفاع پیک حداکثر که مقدار آن با توجه به آزمایشات صورت گرفته در این تحقیق برابر ۱۸/۱۱ درجه است و λ طول موج پرتو ایکس بکار رفته که مقدار آن ۱۰/۵۴ نانومتر است.

برای مشخص کردن ابعاد ذره های سنتر شده و تعیین چگونگی توزیع اندازه ذره ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM^۳) مدل (Leo 912AB) استفاده شد. برای این منظور نانو ذرات اکسید روی در اتانول با استفاده از دستگاه ترانسوند به مدت یک ساعت

پراکنده شدند.

آماده سازی ماتریس پلیمری

برای تهیه محلول پلی وینیل الکل و به منظور افزایش انعطاف پذیری فیلم ها از گلیسیرول به مقدار ۱/۳۳ درصد وزنی پلیمر و آب دیونیزه استفاده و در بشر ریخته و با استفاده از همزن مغناطیسی محلول همگنی بدست آمد. پلی وینیل الکل به مقدار ۱/۵ درصد وزنی کم کم به درون بشر اضافه شد. سر بشر با پارافیلیم^۴ پوشانده شد تا از تبخیر آب جلوگیری شود. برای حل شدن کامل پلی وینیل الکل، محلول در حمام روغن به مدت ۳ ساعت در دمای بین ۷۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس محلول با کاغذ صافی فیلتر شد (Vicentini et al., 2010).

وارد کردن نانو ذرات در بستر ماتریس پلیمری

پودر نانو اکسید روی در سه سطح ۱، ۳ و ۵ wt % به محلول پلی وینیل الکل اضافه شد. محلول به مدت یک شبانه روز تحت همزدن شدید (۸۰۰ دور در دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی) قرار گرفت. برای یکنواخت شدن بیشتر محلول از آسیاب گلوله ای مدل (MM 400) با فرکانس ۱۰ هرتز به مدت ۱۰ دقیقه استفاده شد. محلول مورد نیاز در پتری دیش شیشه ای ریخته و در دمای محیط به مدت ۷۲ ساعت خشک شد تا به صورت لایه‌ای تشکیل شد.

بررسی ساختار نانو کامپوزیت

برای بررسی وجود نانو ذره اکسید روی در بستر پلیمری و تشکیل نانو فیلم از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد. برای بررسی مورفولوژی سطحی لایه ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل^۵ (Leo 1450 VP) استفاده شد. چون نانو فیلم‌ها عایق هستند برای این منظور نمونه ها با استفاده از دستگاه پولیشر مدل (SC7620) با طلا پوشش دهی شد. برای بررسی نوع پیوند شیمیایی نانو کامپوزیت از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز (FTIR^۶) مدل (AVATAR 370) در محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ استفاده شد.

اندازه گیری ضخامت نانو فیلم

برای اندازه گیری ضخامت نانو فیلم از یک میکرومتر با دقت ۰/۰۱ میلی متر ساخت کشور چین در ۵ نقطه مختلف اندازه گیری شد و میانگین ضخامت در اندازه گیری پارامترهای وابسته استفاده شد.

4- Para Film

5- Scanning Electron Microscopy

6- Fourire Transform InFrares

1- X-Ray Diffraction

2- Scherer

3- Transmission Electron Microscopy

اندازه گیری خواص مکانیکی نانوفیلم‌ها

به مدت ۴۸ ساعت قرار گرفت تا محدوده انهدام باکتری بررسی شود (Tankhiwaie and Bajpai, 2012). مساحت هاله اطراف نانو فیلم با استفاده از نرم افزار ARCGIS 9.3 اندازه گیری شد.

تحلیل آماری

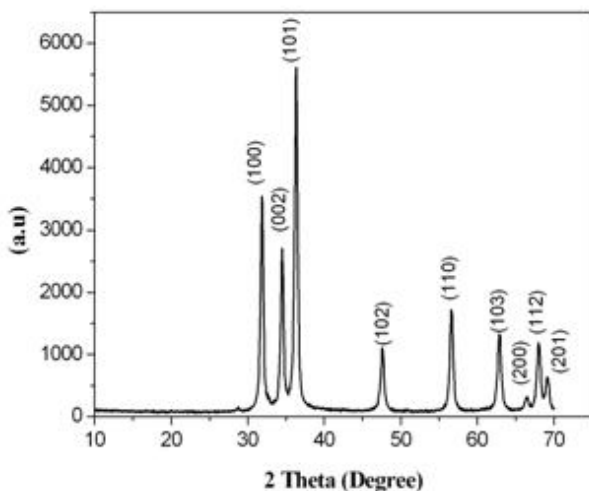
جهت مقایسه فاکتورهای بیان شده و بررسی معنی داری اختلافات در سطوح مختلف نانو اکسید روی از طرح کاملاً تصادفی و برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن^۴ استفاده شد. سطح معنی داری در مورد تمامی فاکتورها ۵ درصد و برای این منظور از نرم افزار SPSS استفاده شد.

نتایج و بحث

نتایج بررسی ساختار نانو ذرات اکسید روی

آزمون پراش پرتو ایکس

با استفاده از موقعیت ونیم پهنای پیک‌های شکل ۱ می‌توان اندازه نانو بلورها را با استفاده از رابطه شرر (معادله ۱) حساب کرد. مجموعه ای از پیک‌ها که در زاویه‌های بین ۳۰ تا ۴۰ درجه مشاهده می‌شود، مربوط به تشکیل ساختار شش گوشه وورتنسیت اکسید روی است (Azam et al., 2010; Roy et al., 2012). بر اساس این شکل اندازه نانو ذره در حدود ۳۶ نانومتر بدست آمده که از پیک (۱۰۱) محاسبه شد.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس نانو اکسید روی

برای آزمایشات تعیین استحکام کشش از دستگاه تست کشش Instron universal مدل (H5 KS) استفاده شد. نمونه‌های مورد نیاز از فیلم‌ها به ابعاد $2/5 \times 7 \text{ cm}^2$ تهیه شد. فاصله دو فک دستگاه ۵ سانتی متر و سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ میلی متر بر دقیقه انتخاب شد. پارامترهایی شامل حداکثر نیرو در لحظه پاره شدن، درصد کرنش در نقطه شکست با استفاده از منحنی‌های نیرو برحسب تغییر شکل که برای هر تیمار ۵ بار تکرار شد بدست آمدند. استحکام کششی نمونه از رابطه زیر بدست آمد (Abdollahi et al., 2013).

$$Q = \frac{F}{T \times W} \quad (2)$$

که در این رابطه σ استحکام کششی بر حسب مگاپاسکال W عرض نمونه برحسب متر و T ضخامت نمونه برحسب میلی متر است.

اندازه گیری رطوبت نانو فیلم‌ها

برای اندازه گیری رطوبت نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ وزن شده و سپس در آون به مدت ۳۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از خشک شدن دوباره وزن شدند و مقدار رطوبت از رابطه زیر محاسبه شد.

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \quad (3)$$

در این رابطه W_0 وزن نمونه قبل از خشک شدن و W_1 وزن نمونه بعد از خشک شدن است.

فعالیت ضد میکروبی

رفتار ضد میکروبی نانو فیلم‌ها با حضور و رشد باکتری E Coli مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور محیط کشت مایع محلول LB^۱ شامل سدیم کلرید، عصاره مخمر^۲ و تریپتون^۳ در آب مقطر تهیه شد. سدیم کلرید قدرت یونی محیط را تنظیم می‌کند و عصاره مخمر و تریپتون به ترتیب ویتامین‌ها، آمینو اسیدهای لازم را برای رشد باکتری فراهم می‌کنند. سپس آگار را برای بستن محلول به آن اضافه کردیم. برای اینکه محلول استریل شود در اتوکلاو و در دمای ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد. سپس باکتری به صورت چمنی روی محیط کشت شد و در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد درون انکوباتور قرار گرفته شد تا باکتری‌ها رشد کنند. نانو فیلم‌ها به ابعاد 1×1 سانتی متر بریده شد و به محیط کشت حاوی باکتری اضافه شدند و درون انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد

1- Luria-Betani Broth

2- Yeast Extract

3- Trypton

4- Duncan

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

با مشاهده تصویر گرفته شده از نانو ذرات اکسید روی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۲ الف) این گونه به نظر می‌رسد که پراکندگی اندازه نانو ذرات اکسید روی نسبتاً زیاد است. با این حال، رسم هیستوگرام آماری توزیع اندازه ذرات (شکل ۲ ب)، نشان دهنده توزیع نسبتاً نرمال اندازه ذرات است. علاوه بر این همان طور که در شکل ۲ الف ملاحظه می‌شود، ذرات دارای کرویت نسبتاً بالایی هستند و گستره اندازه آنها در محدوده ۱۰-۴۵ نانومتر است به طوریکه اندازه متوسط ذرات ۲۵-۲۰ نانومتر است. به دلیل سطح انرژی بالای نانو اکسید روی، ذرات به هم می‌چسبند (Song et al., 2013).

نتایج بررسی ساختار نانو فیلم کامپوزیتی آزمون پراش پرتو ایکس

نتایج الگوی پراش پرتو ایکس پلی وینیل الکل و پلی وینیل الکل حاوی نانو ذرات در درصدهای ۱، ۳ و ۵ در شکل ۳ نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در همه فیلم‌ها اعم از شاهد و نانو فیلم‌های حاوی غلظت‌های مختلف نانو ذرات روی، در $2\theta = 19.71^\circ$ پیک رخ داده است که نشان می‌دهد پلی وینیل الکل دارای نواحی کریستالی است. اما حضور ارتفاعات بیشنه جزئی (پیک های کوچک) در حدود $2\theta = 31^\circ, 34^\circ, 47^\circ, 52^\circ, 68^\circ, 72^\circ$ در فیلم‌ها با غلظت‌های مختلف نشان دهنده حضور نانو اکسید روی در پلی وینیل الکل است. زیرا این پیک ها منطبق با پیک هایی است که در ساختار نانو ذرات روی که در شکل ۱ نشان داده شد مشاهده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانو اکسید روی در پلی وینیل الکل ارتفاع پیک های مورد نظر بیشتر شده است

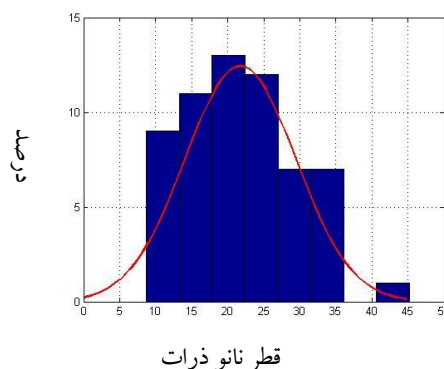
که با نتایج Chandrakala و همکاران (۲۰۱۰) تطابق دارد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

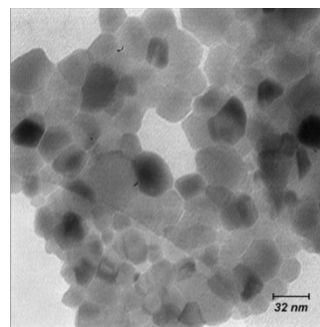
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو فیلم با درصدهای مختلف نانو اکسید روی را نشان می‌دهد. همان گونه که از این تصاویر مشخص است، نانو ذرات به طور یکنواخت در بستر پلیمری قرار گرفتند و نمای سطحی نمونه ها بدون ترک بود. اگرچه با افزایش درصد نانو اکسید روی هیچ گونه تخریبی در سطح پلیمر مشاهده نشد ولی با افزایش غلظت نانو ذرات، تجمع ذرات (آگلومره) در نمونه‌ها افزایش یافت. به طوریکه در غلظت ۵ درصد نانو ذرات تجمع ذرات در شکل ۵ د مشهود است و نظیر چنین مشاهداتی توسط دیگر محققین از جمله (Lee et al., 2006) گزارش شده است.

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

نتایج طیف مادون قرمز فیلم پلی وینیل الکل و نانو فیلم حاوی اکسید روی در شکل ۵ نمایش داده شده است. پیک موجود در طیف پلی وینیل الکل خالص و تمام نانو کامپوزیت‌ها در حدود 3300 cm^{-1} به علت گروه O-H می‌باشد. پیک های بین فرکانس های 2918 cm^{-1} و 285 cm^{-1} به ترتیب باندهای کششی متقارن و نامتقارن C-H هستند. پیک مشاهده شده در 1413 cm^{-1} به علت باند کششی C-C است. به علاوه پیک مشاهده شده در حدود 558 cm^{-1} در نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل و اکسید روی به علت باند کششی Zn-O است که نشان می‌دهد نانو اکسید روی در پلی وینیل الکل قرار دارد، به طوریکه با افزایش غلظت نانو ذرات ارتفاع این پیک بیشتر شده است که مشابه نتایج (Roy et al., 2003) است.

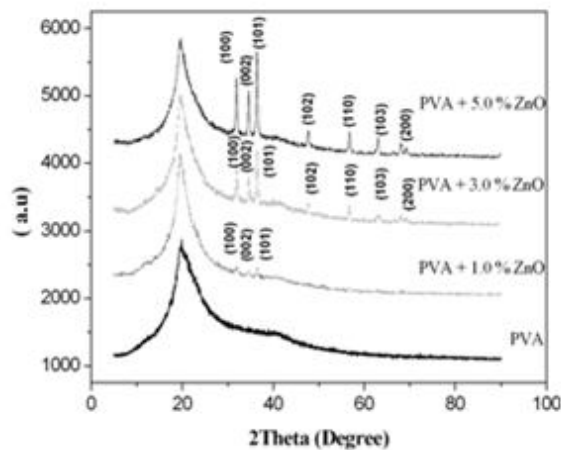


ب

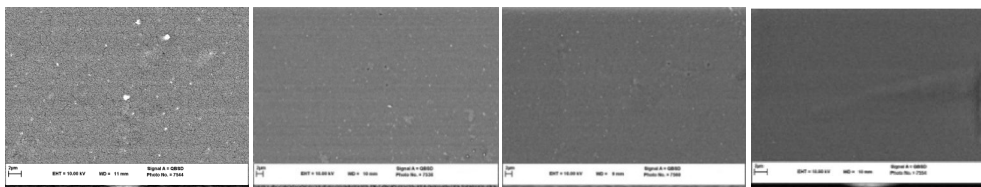


الف

شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف)، هیستوگرام نانو ذرات (ب)



شکل ۳- الگوی پراش برتو ایکس در پلی وینیل الکل خالص و نانو کامپوزیت های پلی وینیل الکل



د

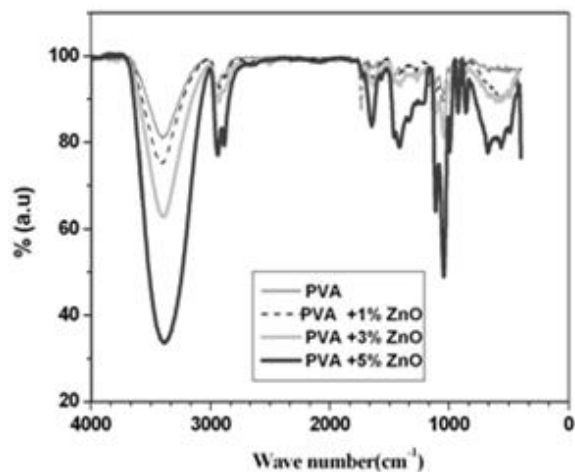
ج

ب

الف

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پلی وینیل الکل خالص (الف) نانو کامپوزیت ۱ درصد اکسید روی (ب) نانو کامپوزیت ۳ درصد اکسید روی (ج) نانو کامپوزیت ۵ درصد اکسید روی (د) لکه های داخل تصویر ناشی از تجمع نانو ذرات (آگلومره شدن) است.

فیلم‌ها نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود پلی وینیل الکل خالص کم‌ترین استحکام کششی و بیشترین درصد کرنش را دارد. استحکام کششی فیلم‌ها به صورت معنی داری با افزایش نانو اکسید روی تا ۳ درصد وزنی به میزان ۲۰/۲۶ درصد افزایش یافت ($P < 0.05$) و پس از آن با افزایش بیشتر غلظت نانو اکسید روی تا میزان ۵٪ با یک کاهش دنبال شد. افزایش استحکام کششی تا غلظت ۳٪ می‌تواند ناشی از پراکنده شدن نانو ذرات به طور یکنواخت در بستر پلیمری باشد. وجود ذرات در مقیاس نانو باعث بروز خواص منحصر به فرد سطحی آنها می‌شود که می‌تواند این امر سبب بهبود استحکام پلیمر گردد. کاهش میزان استحکام کششی تا غلظت ۵٪ ممکن است ناشی از آگلومره شدن نانو ذرات و در نتیجه توزیع غیر یکنواخت آنها در بستر پلیمری باشد. مطالعات صورت گرفته در این خصوص نشان می‌دهد که اضافه کردن نانو ذرات مختلف به بسترهای پلیمری در غلظت‌های کم می‌تواند باعث بهبود خواص مکانیکی آنها شود. برای مثال می‌توان از نانو کامپوزیت حاوی اکسید روی و پلی ارتان (Li *et al.*, 2009) و فیلمی‌های حاوی آلزینات و خاک رس (Abdollahi *et al.* 2013) نام برد. نمای سطحی نشان داد شده از نانو کامپوزیت این نتایج را تایید می‌کند که این ساختار



شکل ۵- طیف مادون قرمز پلی وینیل الکل خالص و نانو کامپوزیت‌های حاوی پلی وینیل الکل

خواص مکانیکی نانو فیلم‌ها

در شکل ۶ نتایج استحکام کششی و درصد کرنش در نقطه شکست

1- Agglomeration

سازگاری دارد.

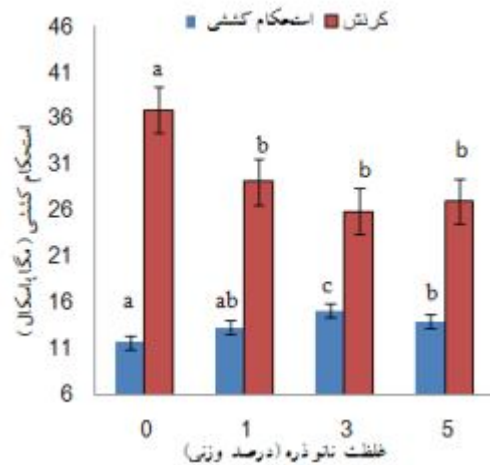
یکنواخت می‌تواند عامل بهبود خواص مکانیکی توسط نانو اکسید روی شود.

خواص آنتی باکتریال نانو فیلم کامپوزیتی

همانطور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود وارد کردن نانو ذرات اکسید روی به پلی وینیل الکل به طور معنی داری مانع رشد طبیعی باکتری اشرفیا کلی شد. این ممانعت از رشد باکتری با افزایش غلظت نانو ذرات در فیلم‌ها شدیدتر شد ($P < 0.05$). خواص آنتی باکتریال نانو فیلم‌ها به دلیل حضور نانو اکسیدروی است که در نتیجه تولید هیدروژن پراکسید از سطح باعث پدیده آنتی باکتریال می‌شود که با نتایج (مداحی و همکاران، ۱۳۸۹) مطابقت دارد.

نتیجه گیری

در این تحقیق به منظور تهیه فیلم‌های نانو کامپوزیت حاوی پلی وینیل الکل و اکسید روی، اقدام به سنتز نانو ذرات اکسید روی با استفاده از روش سل-ژل شد. آزمون‌های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان دادند که نانو ذرات اکسید روی با ساختار مناسب تشکیل شدند. بررسی ساختار نانو فیلم‌های تهیه شده نیز نشان داد که نانو اکسید روی در بستر پلیمری به طور یکنواخت قرار گرفت و با رشته‌های پلیمری واکنش داد. علاوه بر این مشاهده شد که با افزودن نانو اکسید روی به بستر پلی وینیل الکل خواص مکانیکی کامپوزیت بهبود یافت و از میزان رطوبت و درصد کرنش کاسته شد. از آنجایی که نانو اکسید روی خواص آنتی باکتریال دارد و محصولات کشاورزی که ضایعات پس از برداشت زیادی ناشی از فعالیت تخریبی باکتری‌ها، دارند. استفاده از نانو فیلم‌های حاوی اکسید روی در بسته بندی مواد غذایی می‌تواند امید بخش باشد که در ادامه این پروژه در دست مطالعه است.



شکل ۶- استحکام کششی و کرنش در نقطه شکست در فیلم پلی وینیل الکل و نانو کامپوزیت‌های آن با غلظت‌های مختلف نانو ذرات اکسید روی

رطوبت نانو فیلم کامپوزیتی

حساسیت به رطوبت در فیلم‌ها یکی از مشکلاتی است که کاربرد آن را محدود می‌کند. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود فیلم پلی وینیل الکل خالص در مقایسه با نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل درصد رطوبت بیشتری دارد به طوری که با افزایش غلظت نانو اکسید روی از محتوای رطوبتی کاسته شده است. دلیل این کاهش ساختار منسجم و با پیوستگی زیاد و فضاهای آزاد کمتر در اثر افزودن نانو ذرات و همچنین آب دوستی کمتر این پرکننده نسبت به ماتریس پلیمر دارد که به عنوان نمونه با نتایج (Alboofetileh et al., 2013)

جدول ۱- ویژگی رطوبتی فیلم‌ها و خواص آنتی باکتریال

نوع فیلم	محتوای رطوبتی (%)	مساحت هاله عدم رشد باکتری (میلی متر مربع) 10^3
پلی وینیل الکل	۲۵ ^b	^a
پلی وینیل الکل / اکسید روی ۱ درصد	۲۳/۳۳ ± ۲/۱۸ ^{a b}	۰/۱۶ ± ۰/۰۳ ^b
پلی وینیل الکل / اکسید روی ۳ درصد	۲۱/۶۶ ± ۲/۸۱ ^{ab}	۰/۴۹ ± ۰/۰۳ ^c
پلی وینیل الکل / اکسید روی ۵ درصد	۲۰ ^a	۰/۷۹ ± ۰/۰۶ ^d

حروف متفاوت در هر ستون نشان از وجود تفاوت معنی دار در سطح ۵٪ در فیلم‌ها دارد

منابع

- Abodollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M. & Miraki, R., 2013, Reducing water sensitivity of alginate bio- nanocomposite film using cellulose nanoparticles. International Journal of Biological Macromolecules, (54), 166-173.
- Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H. & Abdollahi, M., 2013, Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. Journal of Food

- Engineering, (117), 26-33.
- Arora, A. & Padua, G. W., 2010, Review: Nanocomposites in Food Packaging. *Journal of Food Science*, (75), 43-49.
- Azamn, A., Ahmed, F., Arshi, N., Chaman, M. & Naqvi, A. H., 2010, Formation and characterization of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, (496), 399-402.
- Boutoom, T. & Chinnan, M. S., 2008, Preparation and properties of rice starch- chitosan blend biodegradable film. *Food Science and Technology*, (41), 1633-1641.
- Chandrakala, H. N., Ramaraj, B., Madhu, G. M. & Siddaramaiah., 2012, The influence of zinc oxide- cerium oxide nanoparticles on the structural characteristics and electrical properties of polyvinyl alcohol films. *J Mater Sci* (42), 8076-8084.
- Chaudhry, Q., Scotte, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A. & Castle, L., 2008, Application and implication of nanoparticles of nanotechnology for the food sector. *Food Additives and Contaminant*, (25), 241-247.
- Kompany, A., Madahi, P., Shahtahmassbi, N. and Mashreghi, M. 2012. Synthesis, characterization and antibacterial property of ZnO: Mg nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, USA
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. & Soleimania-Zad, S., 2010, Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice, (11), 742-748.
- Gayen, R. N., Das, S. N., Dalui, s., Bhar, R. & Pal. A. K., 2008, Zinc magnesium oxide nanofibers on glass substrate by solution growth technique. *Journal of Crystal Growth*, (310), 4073-40.
- Khan, J., 2006, Nano big future - tiny technology promises big rewards. *Some may already be in your close*, (209), 98-119.
- Kompany, A., Madahi, P., Shahtahmasbi, N. & Mashreghi, M., 2012, Synthesis, characterization and antibacterial property of ZnO: Mg nanoparticles. *AIP Conference proceeding American Institute of Physics*, 555-558.
- Lee, J., Easteal, A. J. & Metson, J. B., 2008, Properties of nano ZnO/ poly(vinyl alcohol)/ poly(ethylene oxide) composite thin films. *Current Applied Physics*, (8), 42-47.
- Li, J. H., Hong, R. Y., Li, M. Y., Li, H. Z., Zheng, Y. & Ding, J., 2009, Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, (64), 504-509.
- Li, X., Li, W., Jiang, Y., Ding, Y., Yun, J., Tang, Y. & Zhang, P., 2011, Effect of nano-ZnO-coated active packaging on quality of fresh-cut fuji apple. *Food Science & Technology*, (46), 1947-1955.
- Livage, J., Henry, M. & Sacherz. C., 1988, Sol- Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Prog. Solid St. Chem*, (18), 259-34.
- Li, X., Xing, Y., Jiang, Y., Ding, Y. & Li, W., 2009, Antimicrobial activities of ZnO powder-coated pvc film to inactivate food pathogens. *International Journal of Food Science and Technology*, (44), 2161-2168.
- Roy, A., Gupta, S., Sindhu, S., Parveen, A. & Ramamurthy, P. C., 2012, Dielectri properties of novel PVA/ ZnO hybrid nanocomposite films. *Journal of Composites*, Contents list available at Sci Verse Science Direct.
- Samy EL- Shall, M., Graiver, D., Pernisz, U. & Baraton, M.I., 1995, Synthesis and characterization of nanoscale zinc oxide particles: laser vaporization/ condensation technique. *Nanostructured Materials*, (6), 297-300.
- Sing, P., Kumar, A. & Kaur, D., 2008, Zno nano crystalline powder synthesized by ultrasonic mist-chemical vapour deposition. *Optical Materials*, (30), 1316-1322.
- Song, X., Li, R., Li, H., Hu, Z., Mustapha, Z. & Lin, M., 2013, Characterization and Quantification of zinc oxide and titanium dioxide nano-particles in foods. *Food Bioprocess Technol*. DOI 10.1007/s11947-013-1071-2.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G. & Vittoria, V., 2007, Potential perspectives of bio nanocomposites for food packaging applications. *Trends in food science & Technolog*, 18(2), 84-95.
- Stankovic, A., Dimitrijevi, C. S. & Uskokovi., 2013, Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothermally synthesized using different surface stabilizing agents. *Colloids and Surfaces B: Bionterfaces*, (102), 21-28.
- Suchanek, L., 2009, Systematics study of hydrothermal crystallization of zinc oxide (ZnO) nano- sized powders with superior UV attenuation. *Journal of Crystal Growth*, (312), 100-108.
- Tankhiwaie, R. & Bajpai, S. K., 2012, Preparation, characterization and antibacterial application of ZnO- nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids and Surfaces B: Bionterfaces*, (90), 16-20.
- Tharanathan, R. N., 2003, Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Science & Technology*, (14), 71-78.
- Vaidya, U. R. & Bhattacharya, M., 1994, Properties of blends of starch and synthetic polymers containing anhydride groups. *Journal of Applied Polymer Science*, (52), 617-628.
- Vicentin, D., Smania Jr. A. & Laranjeira. C. M., 2010, Chitosan/Poly (vinyl alcohol) films containing ZnO nanoparticles and plasticizers. *Materials Science and Engineering*, (30), 503-508.
- Vigneshwaran, N., Kumar, S., Kathe, A. A., Varadarajan, P. V. & Prasad, V., 2006, Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide- soluble starch nano composites. *Nanotechnology*, (17), 5087-5095.
- Zeng, L., Jiang, Y. Ding, Y., Pove & York. D., 2007, Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *Journal of Nanoparticles Research*, (9), 479-489.

Synthesis and study of structural, physical and anti-microbial properties of ZnO nanoparticles and polymer nanocomposite (PVA/ZnO) for food packaging

E. Gharouei Ahangar¹ – M. H. Abbaspour-Fard^{*2} – N. shahtahmasbi³ – M. Khajastehpour⁴

Received: 21-09-2012

Accepted: 18-03-2014

Abstract

In this study, ZnO nanoparticles and polymer nanocomposite were synthesized for film preparing of food packaging. The structural, physical and anti-microbial properties were then studied. ZnO nanoparticles were synthesized by sol-gel method. The structural analysis by XRD verified the formation of zinc oxide phase. TEM images showed that the nanoparticles are spherical shape and their average size between 20 to 25nm. To prepare nanofilm, ZnO nanoparticles were added at three concentration levels of 1,3 and 5%wt to the PVA matrix which prepared by solution processing method. SEM images of the film showed that in all samples the nanoparticles were distributed well in the polymer matrix. With using the Fourier Transmission Infrared (FTIR) at a wave length of 558cm⁻¹ Zn-O band at all of nanoparticle concentrations were establish. The effect of inserting ZnO on the mechanical and antibacterial properties and moisture content of the PVA were also investigated. The increase of ZnO concentration in PVA from one to three percents causes the increase of tensile strength by 11%. The moisture content reduced up to 20%, when nanoparticles concentration increases from zero to five percents. Furthermore, by adding ZnO on PVA the antibacterial activity of the composite film was further improved.

Keywords: nano ZnO, sol-gel, nano film, pva

1, 2, 4- Graduate M.Sc student, Professor and Associate professor, respectively, Dept. of Biosystem engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

3- Professor, Dept. of physics, faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

(* - Corresponding Author Email: abaspour@um.ac.ir)