

## نانوکامپوزیت‌های امولسیون‌ی بر پایه کربوکسی متیل سلولز-اسید اولئیک حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم: بررسی ریز ساختار و ویژگی‌های فیزیکی

خالد عرب<sup>۱</sup>، بابک قنبرزاده<sup>۲\*</sup>، شیوا قیاسی فر<sup>۳</sup> و شفق کریمی<sup>۱</sup>

تاریخ دریافت: ۹۴/۲/۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۱۶

<sup>۱</sup> دانش آموخته مهندسی علوم و صنایع غذایی دانشگاه تبریز

<sup>۲</sup> استاد گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

<sup>۳</sup> مربی گروه علوم و صنایع غذایی دانشکده کشاورزی دانشگاه تبریز

### چکیده

در این پژوهش، فیلم‌های نانوکامپوزیت امولسیون‌ی بر پایه کربوکسی متیل سلولز (CMC)-دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) (فاز روتایل) به روش قالب ریزی تهیه شدند. به منظور بررسی ویژگی‌های فیلم‌های حاصل، آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (WVP)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی (UV-VIS) و گرماسنجی پویایی افتراقی (DSC)، انجام گرفتند. نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به عنوان پرکننده (فیلر) در غلظت‌های مختلف (۰/۵، ۱، ۲٪ بر پایه CMC) پس از هم‌وزن شدن توسط دستگاه فراصوت، به محلول امولسیون‌ی حاوی CMC و اسید اولئیک اضافه شدند. بررسی ساختار فیلم‌های نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون XRD نشان داد که نانو پرکننده‌ها به خوبی در بستر بیوپلیمر پخش شده‌اند. میزان نفوذپذیری به بخار آب، از  $7/15 \times 10^{-4} \text{g/m.h.Pa}$  در فیلم‌ها شاهد به  $6/09 \times 10^{-4} \text{g/m.h.Pa}$  در فیلم‌های حاوی ۲٪ نانو ذره کاهش پیدا کرد. تصاویر توپوگرافی بدست آمده از AFM نشان داد، افزودن نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در فیلم‌ها، زبری فیلم‌های CMC را افزایش می‌دهد. میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی در فیلم‌های حاوی ۲٪  $\text{TiO}_2$ ، به ترتیب برابر با ۱۳/۱۵٪ و ۳۰/۵۸٪ بودند یعنی تقریباً ۸۵٪ امواج فرابنفش و ۷۰٪ امواج مرئی را جذب یا پراکنده کردند. کالریمتری اسکنی افتراقی (DSC)، نشان داد، دمای انتقال شیشه‌ای از  $86/65^\circ \text{C}$  در فیلم شاهد به  $81/4^\circ \text{C}$  در فیلم دارای ۲٪ نانو  $\text{TiO}_2$  کاهش یافت.

**واژگان کلیدی:** دی اکسید تیتانیوم، فیلم کربوکسی متیل سلولز، نانوکامپوزیت امولسیون‌ی، ویژگی‌های حرارتی، نفوذ پذیری

### مقدمه

یک چالش اساسی در سطح جهانی تبدیل شده است همچنین افزایش چشمگیر قیمت نفت خام و مشکلات مربوط به دفع زباله‌های حاصل از این مواد، توجه محققان را به توسعه جایگزینی مناسب برای پلاستیک-

امروزه منشأ بسیاری از مواد استفاده شده در صنعت بسته‌بندی، سوخت‌های فسیلی و پلاستیک‌های سنتزی می‌باشند که آسیب‌های زیست محیطی این ترکیبات، به

می‌شوند (خینگ و همکاران ۲۰۱۲). نانو ذرات  $TiO_2$  به دلیل پایداری بسیار بالا و جذب نسبتاً یکنواخت نور مرئی به عنوان منبع رنگدانه سفید برای پلیمرها شناخته شده است و برای بهبود رنگ مواد بسته‌بندی بکار می‌رود (لین ۲۰۰۶). با توجه به تحقیقات ژو و همکاران (۲۰۱۱) و لی و همکاران (۲۰۱۱) افزودن نانو ذرات  $TiO_2$  در فیلم‌های پروتئینی آب پنیر، می‌تواند خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها را به مراتب بهبود بخشد و بازدارندگی آنها را نسبت به بخارات آب افزایش دهد. هنگام استفاده از  $TiO_2$  در ساختار بیوپلیمر، توده شدن ذرات موجب تولید اشکال نامنظم، ذرات بزرگ و توزیع غیر یکنواخت گردیده و منجر به ایجاد منافذی در سطح پلیمر می‌شود (حجتی و همکاران ۲۰۰۷). به همین دلیل، نانو ذرات بایستی به خوبی در بستر بیوپلیمر توزیع و پخش شوند. نتایج نشان داده، امواج فراصوت با قدرت بالا می‌تواند، به پراکندگی بهتر نانو ذرات کمک کند (لی و همکاران ۲۰۰۵). بنابراین در این پژوهش کنترل تجمع و انبوه شدن ذرات  $TiO_2$  و بهبود خصوصیات فیزیکی فیلم‌ها مورد توجه بوده است. با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته در چند سال اخیر، تولید فیلم‌های امولسیون و استفاده از نانو ذرات مختلف در فیلم‌های CMC از جمله راهکارهای انجام شده جهت بهبود خواص مختلف این فیلم‌ها بوده است. اما در مورد استفاده هم زمان این دو عامل گزارشی صورت نگرفته است. از این جهت توسعه یک فیلم امولسیونی نانوکامپوزیت زیست تخریب‌پذیر نوین جهت بسته‌بندی مواد غذایی با استفاده از نانو ذرات  $TiO_2$  از جمله اهداف این پژوهش به شمار می‌رود. به همین دلیل تأثیرات این نانو ذرات بر روی ویژگی‌های توپوگرافی، زبری سطحی و یکنواختی فیلم‌ها توسط آزمون AFM نحوه توزیع آنها در بستر بیوپلیمر و خواص بازدارندگی فیلم‌ها در برابر رطوبت و امواج فرابنفش و مرئی و در نهایت مقاومت

های سنتزی جلب کرده است (سوزورنوویت و همکاران ۲۰۱۰). در طول چند دهه گذشته، استفاده از پوشش‌های زیست تخریب پذیر و فیلم‌های بسته‌بندی با منشأ طبیعی، به عنوان جایگزینی مناسب برای پلاستیک‌های سنتزی از سوی دانشمندان مطرح شده است (تارانتان ۲۰۰۳). در حال حاضر بیوپلیمرهایی نظیر پلی ساکاریدها (قنبرزاده و الماسی ۲۰۱۱)، پروتئین‌ها (چو و همکاران ۲۰۱۰)، لیپیدها (موریلون و همکاران ۲۰۰۲) و ترکیب آنها (ابوگوچ و همکاران ۲۰۱۱) به عنوان جایگزین‌های پلیمرهای سنتزی مطرح شده‌اند. در میان پلیمرهای زیستی، کربوکسی متیل سلولز (CMC) به دلیل قیمت پایین، زیست تخریب پذیری و تولید فیلم‌های شفاف بسیار مورد توجه بوده است. CMC محلول در آب بوده و از سلولز طبیعی به دست می‌آید (هاتاکیما ۲۰۰۴). اما بیشتر فیلم‌های پلی ساکاریدی و پروتئینی به دلیل ماهیت آبدوستی و وجود گروه‌های هیدروکسیل آزاد در ترکیب خود، مقاومت ضعیفی در برابر نفوذ بخار آب دارند که با افزودن ترکیبات آبریز مثل لیپیدها و تولید فیلم‌های امولسیونی، بازدارندگی آنها در مقابل بخار آب تا حد زیادی بهبود می‌یابد (چنگ و همکاران ۲۰۰۸). قنبرزاده و الماسی (۲۰۱۱)، اثرات اسید اولئیک به عنوان یک ماده آبریز خوراکی را بر روی خواص بازدارندگی فیلم‌های CMC نسبت به بخار آب بررسی کردند. نتایج نشان داد، که مقاومت فیلم‌ها نسبت به رطوبت به طور قابل ملاحظه ای افزایش می‌یابد. همچنین چنگ و همکاران (۲۰۰۸) نیز گزارش کردند که اضافه کردن روغن پالم اولئین به فیلم‌های CMC خواص بازدارندگی را بهبود می‌بخشد.

به تازگی استفاده از تکنولوژی نانو و تولید نانوکامپوزیت‌ها به گزینه امیدوار کننده به منظور بهبود خواص بازدارندگی و مکانیکی فیلم‌های بر پایه پلیمرهای زیست تخریب پذیر تبدیل شده است (ژو و همکاران ۲۰۱۱). اکسیدهای فلزی اغلب به منظور بهبود یا توسعه خصوصیات عملکردی در پلیمرها استفاده

و دوباره به مدت ۲۰ دقیقه تحت همزدن مداوم قرار گرفت. سپس محلول ژلی حاوی نانو ذرات تیتانیوم به منظور توزیع بهتر نانو ذرات به مدت ۱۰ دقیقه با توان ۴۰ KHz در داخل حمام آبی دستگاه فراصوت قرار گرفته و توسط امواج التراسوند منتشر شده از این دستگاه تیمار شدند. پس از خارج کردن محلولها از دستگاه التراسوند، به مقدار ۰.۵ gr از این محلول را در داخل پلیت های شیشه ای ریخته و در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۸ ساعت خشک شدند.

**اندازه گیری ضخامت فیلمها:** برای تعیین ضخامت فیلمها از میکرومتر Alton M820-25 (ساخت چین) دارای دقت ۰.۰۷ استفاده شد. اندازه گیری در ۵ نقطه مختلف فیلم انجام گرفته و سپس از آنها میانگین گرفته شد.

**اندازه گیری نفوذ پذیری نسبت به بخار آب:** برای اندازه گیری انتقال بخار آب از روش ASTM E96 استفاده شد. برای این کار از ویالهای مخصوصی با قطر ۲ cm و ارتفاع ۴/۵ cm استفاده شد. در قسمت درپوش این ویالها منفذی به قطر ۸ mm قرار دارد که قطعه ای از فیلم مورد آزمون در این قسمت قرار می گیرد. ۳ گرم سولفات کلسیم در داخل ویالها ریخته شد، سپس قطعه ای از فیلم را بریده و در درپوش ویال قرار گرفته و بر روی ویال بسته شد. ویالها با تمام محتویاتش توزین شده و در دسیکاتور حاوی محلول اشباع سولفات پتاسیم قرار گرفتند. جهت اطمینان از حفظ حالت اشباع، اجازه می دهیم که مقداری رسوب سولفات پتاسیم در کف دسیکاتور ایجاد شود. سولفات پتاسیم اشباع در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، رطوبت نسبی ۹۷٪ ایجاد می کند. دسیکاتور درون انکوباتور  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت و به مدت ۳ روز هر چند ساعت یک بار، وزن ویالها اندازه گیری 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.

حرارتی فیلمهای نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار گرفتند.

## مواد و روشها

### مواد

CMC با وزن مولکولی متوسط ۴۱۰۰ Da (شرکت کاراگام پارسیان)، گلیسرول با درجه خلوص ۹۹/۵٪ اسید اولئیک و توئین ۸۰، نیترات کلسیم، سولفات کلسیم و سولفات پتاسیم (شرکت مرک آلمان) نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  با فاز روتایل به صورت پودر سفید رنگ، با دانسیته  $4/25 \text{ gr/cm}^3$  و اندازه ذرات ۳۰-۵۰ nm (شرکت نانو آویژه (نانو ساختار) تهران) خریداری شد.

**تهیه فیلم:** برای تهیه فیلمهای امولسیون بر پایه CMC- نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  (فاز روتایل)، ابتدا ۳ گرم پودر CMC (محلول ۱/۵٪) توزین شد و ۱۸۰ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید و در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی تحت همزدن مداوم قرار گرفت. بعد از آنکه ژل شفاف تشکیل شد، ۱ میلی لیتر اسید اولئیک (۳ گرم/گرم CMC) و ۰/۰۰۹ گرم توئین ۸۰ (۱٪ اسید اولئیک) به محلول اضافه کرده و به منظور هموژن کردن از دستگاه هموژنایزر Ultra-Turrax T25 (ساخت کشور آلمان)  $24000 \text{ rpm}$  به مدت ۷ دقیقه استفاده شد. جهت خنک شدن و خروج کامل حبابهای هوا، نمونهها به مدت ۱۰ دقیقه به حالت ساکن قرار داده شدند. در ادامه محلولهای نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  (۰/۵، ۱، ۲ بر پایه CMC) که به ترتیب مساوی (۰/۱۵ gr، ۰/۳، ۰/۶) بود، به ارلنهای ۱۰۰ میلی لیتر منتقل شده و ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به آنها اضافه شد و در حمام آبی دستگاه فراصوت، تحت امواج فراصوت (۱۰ دقیقه، ۴۰ کیلو هرتز) قرار گرفتند. سپس به صورت قطره به قطره و همراه با هم زدن به محلول ژل اضافه شدند. به مدت ۲۰ دقیقه تحت همزدن بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. ۱/۵ ml گلیسرول (۰/۷۵ میلی لیتر/گرم پلیمر) به عنوان پلاستی ساینر به صورت قطره قطره اضافه شده

آزمون پراش پرتو X: به منظور مطالعه ریزساختار فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت و تعیین نحوه پخش نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در ماتریس بیوپلیمرها، از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. برای انجام آزمون پراش اشعه X از دستگاه Siemens D5000 ساخت کشور آلمان استفاده شد. به همین منظور، ژنراتور تولید اشعه X در  $40\text{ kV}$  و  $40\text{ mA}$  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  $20-40^\circ\text{C}$  انجام گرفت. اندازه گام‌ها  $0.02^\circ$  درجه و سرعت انجام آنالیز،  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  بود.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی: به منظور بررسی خصوصیات سطحی بیوپلیمرها، میزان زبری، میزان پستی و بلندی سطحی فیلم‌ها از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. تصاویر توپوگرافی معمولاً بر حسب ( $\mu\text{m}$  و  $\text{nm}$ ) بیان می‌شوند و از روی آن می‌توان پستی و بلندی‌های سطحی و در نتیجه زبری سطحی محاسبه گردد. برای انجام آزمون AFM از دستگاه مدل Nanosurf Mobile S شرکت Nanosurf کشور سوئیس استفاده شد. در این آزمون فیلم‌های حاوی ۲٪ نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفتند و تصاویری در سه اندازه  $8 \times 8 \mu\text{m}$ ،  $4 \times 4 \mu\text{m}$  و  $2 \times 2 \mu\text{m}$  تهیه 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. برای ثبت تصاویر از پروب STM با پایه مستطیلی شکل (Mikromasch CSC12) و با نوک مخروطی با پوشش پلاتین با ثابت نیروی  $1/50-1/150\text{ N/m}$  استفاده شد.

تحلیل آماری: همه آزمون‌ها در سه تکرار در قالب کاملاً تصادفی انجام شدند. تحلیل و ارزیابی (ANOVA) با

از تقسیم کردن شیب خط مربوط به هرویل به کل سطح فیلم که در معرض انتقال بخار آب قرار داشته، آهنگ انتقال بخار آب<sup>۱</sup> (WVRT) بدست می‌آید. نفوذپذیری به بخار آب<sup>۲</sup> (WVP) طبق رابطه‌ی زیر بدست آمد.

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

X: ضخامت فیلم (m)

P: فشار بخار آب خالص در  $25^\circ\text{C}$  (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 طبق استاندارد ASTM D1746 (سوزورنویت و همکاران ۲۰۰۹) تعیین گردید. در این روش ابتدا فیلم‌ها به ابعاد  $3 \times 2\text{ cm}$  سانتیمتر بریده و به مدت ۲۴ ساعت در رطوبت نسبی ۵۵٪ واجد شرایط شدند. سپس بر روی یکی از سل‌های اسپکتروفوتومتر (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 ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و درصد عبور نور آن رسم گردید. میزان عبور نور از فیلم در نواحی مختلف فرابنفش (طول موج‌های ۲۵۰ و ۳۵۰ نانومتر) و ناحیه مرئی (۶۰۰ نانومتر) محاسبه گردید.

اندازه‌گیری خواص حرارتی: برای اندازه‌گیری خواص حرارتی از دستگاه کالریمتری اسکنی افتراقی<sup>۳</sup> (DSC) مدل SHIMADZO DSC 60 استفاده شد.

از آلفا آلومینا به عنوان مرجع استفاده شد. نمونه‌هایی با وزن  $5\text{ mg}$  با سرعت  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در گستره دمایی  $300-10^\circ\text{C}$  اسکن شدند. از روی ترموگرام بدست آمده، دمای تخریب دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) تعیین شدند.

4-X-ray diffraction

5-Atomic force microscopy

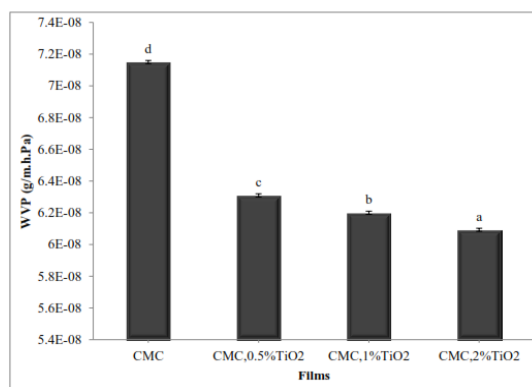
5-Atomic force microscopy

1- Water vapor transmission rate

2- Water vapor permeability

3- Differential Scanning Calorimetry

افزایش در درجه کریسالیزاسیون و همچنین نفوذ پذیری و آبدوستی کمتر نسبت به CMC ممکن است از دلایل افزایش مقاومت توسط ذرات  $TiO_2$  نسبت به نفوذ باشد (ژو و همکاران ۲۰۱۱ و لی و همکاران ۲۰۱۱). عوامل متعددی در کارایی نانوذرات در افزایش بازدارندگی به بخار آب موثر هستند که مهمترین آنها عبارتند از نحوه توزیع ذرات در بستر پلیمری، نسبت منظر نانوذرات، میزان نفوذ پذیری خود ذرات، درجه بلورینگی ذرات، میزان آبدوستی ذرات و میزان بر هم کنش بین خود ذرات (میزان توده شدن ذرات) (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸).



شکل ۱- تأثیر مقادیر مختلف نانو ذرات  $TiO_2$  بر میزان

#### WVP فیلم‌های نانوبیوکامپوزیت CMC

(حروف متفاوت نشان دهنده اختلاف معنی دار در آزمون توکی ( $P < 0.05$ ) می‌باشند)

خواص نوری: نتایج مربوط به میزان عبور امواج فرابنفش و مرئی (UV-Vis) در فیلم‌های امولسیونی CMC شاهد و فیلم‌های دارای ۲٪ نانو ذرات  $TiO_2$ ، در جدول ۱ گزارش شده است. میزان عبور پرتوهای تابشی برای فیلم CMC، در محدوده ۲۵۰ تا ۶۰۰ نانومتر UV-C (۲۵۰ nm) UV-A (۳۵۰ nm) و Vis (۶۰۰ nm) به ترتیب برابر با ۰/۰۱٪، ۱۶/۷۸٪ و ۳۴/۴٪ بودند. در فیلم های حاوی ۲٪ نانو ذرات  $TiO_2$ ، مقدار عبور امواج در ناحیه UV-C (۲۵۰ nm) برابر با ۰/۰۱٪ بود و اختلاف معنی داری ( $P < 0.05$ ) با نمونه

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 (Tukey) برای تأیید وجود اختلاف بین میانگین‌ها انجام گرفت.

#### نتایج و بحث

نفوذ پذیری نسبت به بخار آب: کاربرد بسیاری از فیلم‌های زیست تخریب پذیر ساخته شده از زیست بسپارها، به دلیل بازدارندگی نسبتاً کم به بخارات آب، محدود است. افزودن نانوپرکننده ها مانند نانو ذرات  $TiO_2$  بطور بالقوه می‌تواند برای بهبود خواص بازدارندگی فیلم‌ها بکار روند. نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP) در فیلم‌های امولسیونی بر پایه CMC حاوی مقادیر مختلف نانو ذرات  $TiO_2$  در شکل ۱ نشان داده شده است. میزان WVP در فیلم‌های امولسیونی شاهد  $7/15 \times 10^{-8} \text{ g/m.h.Pa}$  بود. با افزایش مقادیر مختلف نانوذرات  $TiO_2$  میزان WVP، در همه نمونه‌ها کاهش معنی داری ( $P < 0.05$ ) پیدا کردند. به طوریکه WVP فیلم‌های دارای ۰/۵٪، ۱٪ و ۲٪، به ترتیب برابر با  $6/31 \times 10^{-8}$ ،  $6/2 \times 10^{-8}$  و  $6/09 \times 10^{-8}$  بودند. در تحقیقی که لی و همکاران (۲۰۱۱) بر روی تأثیر نانو ذرات  $TiO_2$  در فیلم‌های پروتئین آب پنیر انجام دادند، گزارش کردند، با افزایش غلظت نانو ذرات از ۰/۲۵ به ۲٪، میزان WVP کاهش پیدا می‌کند. همچنین در تحقیق دیگری ژو و همکاران (۲۰۱۱) نشان دادند، نانو ذرات  $TiO_2$  در غلظت‌های بالاتر از ۱٪، WVP فیلم‌های پروتئین آب پنیر را به طور چشمگیری کاهش می‌دهند. مکانیسم های متعددی را می توان به این اثر کاهش دهنده نسبت داد؛ نانو ذرات  $TiO_2$ ، ممکن است با قرار گرفتن در فضاهای خالی موجب انسداد و افزایش طول مسیر عبور ملکول‌های بخار آب از درون بیوپلیمر شوند و در نتیجه سرعت انتشار را کاهش دهند. کاهش تحرک زنجیرهای بیوپلیمر، بر قراری پیوند هیدروژنی با بستر پلیمری و در نتیجه کاهش گروه‌های OH آزاد،

نانو ذرات  $TiO_2$ ،  $T_g$  فیلم‌ها، به  $81/4^\circ C$  کاهش پیدا کرد. در محدوده دمایی  $260-300^\circ C$  تخریب فیلم‌ها رخ داد، دمای تخریب برای فیلم امولسیون CMC،  $272^\circ C$  بود که با افزودن نانو ذرات  $TiO_2$  در غلظت ۲٪ تغییر چندانی نشان نداد. در مورد کاهش  $T_g$ ، میتوان گفت که احتمالاً نفوذ نانو ذرات  $TiO_2$  در ناحیه‌ی آمورف CMC، باعث افزایش تقریبی فاصله بین زنجیره‌ها، افزایش حجم آزاد آنها و کاهش نظم جهت گیری آنها در این بخش می‌گردد و در نتیجه این امر،  $T_g$  کاهش می‌یابد. همچنین این احتمال وجود دارد که به علت افزایش بلورینگی، نرم‌کننده موجود در نواحی بلوری خارج شده و وارد نواحی آمورف گردد.

نتایج مطالعات تاو و همکاران (۲۰۰۷) نشان داد، پایداری حرارتی فیلم‌های کیتوزانی با افزودن نانو ذرات  $TiO_2$  افزایش پیدا می‌کند. همچنین در تحقیق دیگری تأثیرات نانو ذرات  $TiO_2$ ، بر روی فیلم‌های پلی‌لاکتیک-اسید توسط ناکایاما و همکاران (۲۰۰۷) مورد بررسی قرار گرفت.

آنها نشان دادند، با افزایش غلظت  $TiO_2$ ، درجه کریستالیزاسیون پلیمر کاهش پیدا می‌کند که دلیل این پدیده را اخلاص در نظم ساختار و افزایش فاصله بین زنجیره‌های بیوپلیمر توسط نانو ذرات بیان کردند که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد. لیاوو و همکاران (۲۰۰۷) نیز نشان دادند، که با افزایش محتوی نانو ذره در نانوبیوکامپوزیت  $TiO_2$ /نشاسته/پلی‌لاکتیک‌اسید، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد که با نتایج بدست آمده در این پژوهش مطابق نیست. که احتمالاً به دلیل اختلاف در نوع بیوپلیمر استفاده شده می‌باشد.

شاهد نداشت. به عبارتی هر دو نوع فیلم تمام پرتوهای تابشی در این ناحیه را جذب کردند. با افزایش طول موج و رسیدن به ناحیه UV-A (۳۵۰nm) و ناحیه مرئی (۶۰۰nm)، در نمونه‌های حاوی ۲٪ نانوذرات، درصد عبور امواج در این نواحی به ترتیب به  $15/13\%$  و  $30/58\%$  کاهش پیدا کردند. به طوریکه فیلم‌ها تقریباً  $85\%$  از امواج UV و  $70\%$  از امواج مرئی را جذب یا پراکنده نمودند. نانو ذرات  $TiO_2$  به دلیل ویژگی‌های فوتوکاتالیستی، جاذب‌های مؤثری برای امواج UV هستند.

#### جدول ۱- میزان عبور پرتوهای نواحی مختلف UV-VIS در

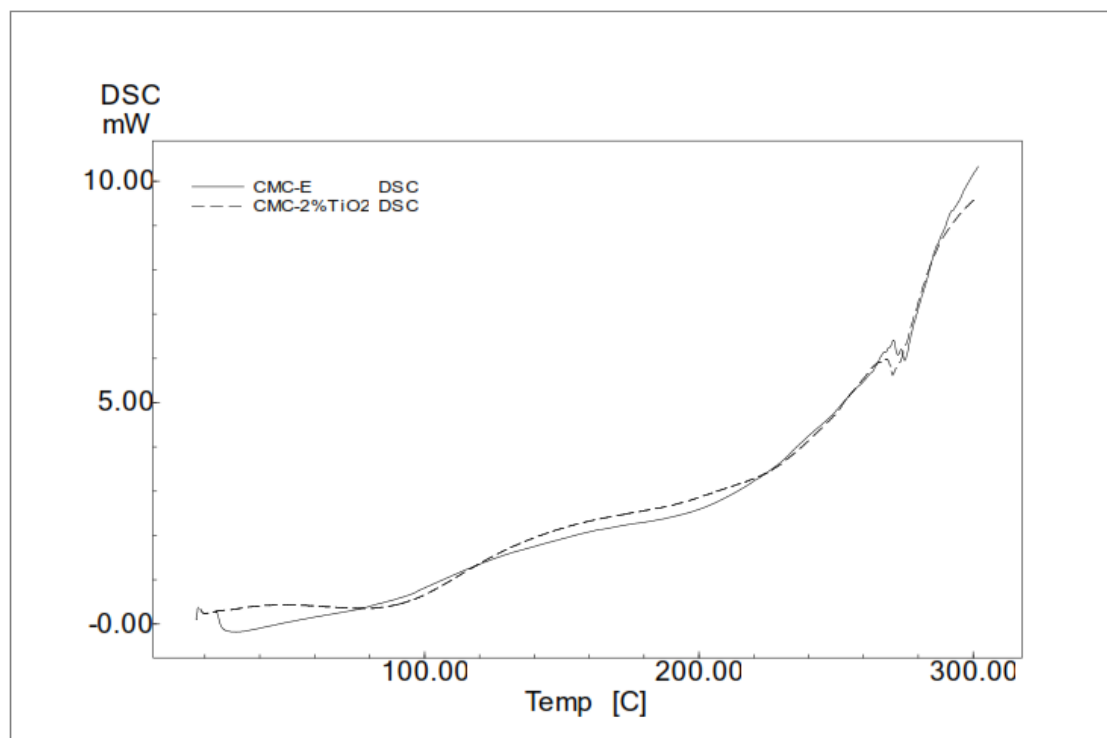
##### فیلم‌های CMC حاوی نانو ذرات $TiO_2$

نوع فیلم	Visible (600 nm)	UV-A (360 nm)	UV-C (240 nm)
CMC <sup>a</sup>	$0.1 \pm 0.0$	$16.78 \pm 0.67^a$	$34.41 \pm 0.12^a$
CMC, 2% $TiO_2^a$	$0.1 \pm 0.0$	$15.13 \pm 0.46^a$	$30.58 \pm 0.3^b$

حروف متفاوت در هر ستون نشان دهنده اختلاف معنی‌دار در آزمون تی تست می باشد

در تحقیقی که لی و همکاران (۲۰۱۱) انجام دادند، گزارش کردند با افزایش غلظت نانو ذرات  $TiO_2$  با فاز آاناتان، در فیلم‌های پروتئین آب پنیر، درصد عبور امواج در محدوده UVC، UVA و Vis به شدت کاهش پیدا می‌کند. مطالعات مشابه دیگری نیز توسط ژو و همکاران (۲۰۱۱) در مورد اثرات نانو ذرات  $TiO_2$  بر روی فیلم‌های پروتئین آب پنیر گزارش شده است که با نتایج بدست آمده در این پژوهش کاملاً مطابقت دارد.

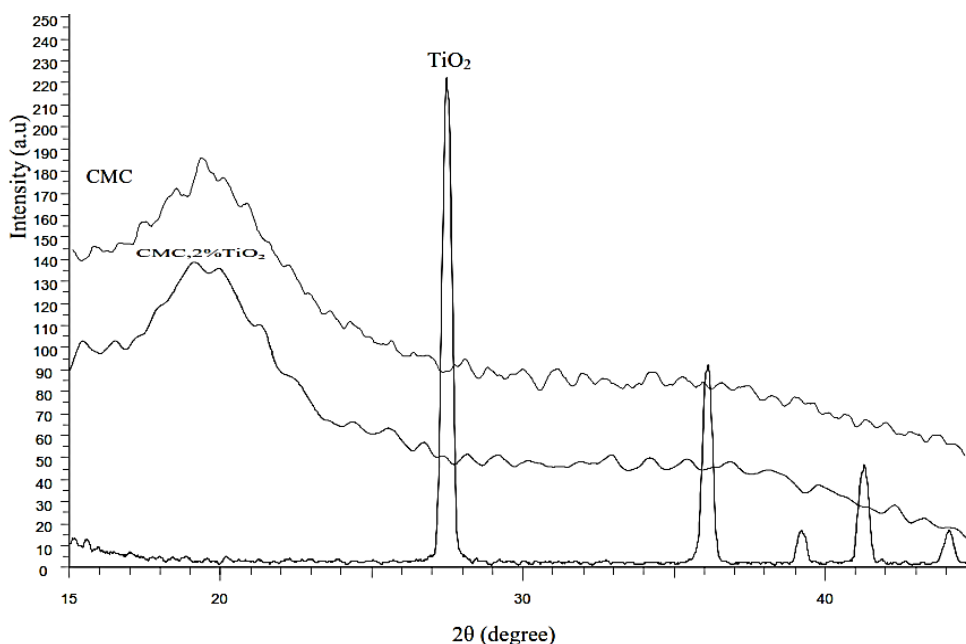
خواص حرارتی: در شکل ۲ منحنی‌های DSC فیلم امولسیونی بر پایه CMC و نانوکامپوزیت حاوی ۲٪  $TiO_2$  نشان داده شده است. در گستره دمایی  $80-100^\circ C$  یک پیک اندوترمیک پهن دیده می‌شود، که می‌تواند مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای باشد.  $T_g$  برای فیلم‌های امولسیونی بر پایه CMC،  $86/65^\circ C$  بدست آمدند. اما با اضافه کردن ۲٪



شکل ۲- منحنی های DSC فیلم بر پایه CMC خالص و فیلم حاوی ۲٪ نانو ذرات  $TiO_2$

بین رفته است که می تواند نشان دهنده عدم تجمع ذرات توزیع مناسب  $TiO_2$  در این نوع فیلم ها باشد و دو جزء ماتریس و پرکننده به خوبی در هم پخش شده اند. به نظر می رسد استفاده از چهار روش اختلاط مکانیکی نانو ذرات به مدت ۸۵ دقیقه، اختلاط توسط امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه، افزودن نانو ذرات به صورت قطره قطره و همراه با هم زدن و اختلاط نهایی به مدت ۱۰ دقیقه با فراصوت در این پژوهش نقش اساسی در ممانعت از توده ای شدن نانو ذرات حتی در غلظت های بالا را به عهده داشته، که موجب پوشیده شدن سطوح نانو ذرات  $TiO_2$  توسط زنجیرهای CMC و در نتیجه کاهش کریستالیزاسیون و خودآرایی مجدد نانو ذرات شده است.

آزمون پراش پرتو X: به منظور مطالعه چگونگی توزیع ذرات (میزان توده شدن نانو ذرات  $TiO_2$ )، تخمین اندازه بلورها و آنالیز چگونگی شرکت آنها در ساختار فیلم های نانوبیوکامپوزیت امولسیونی بر پایه CMC از آزمون پراش اشعه X استفاده شد. دیفراکتوگرام اشعه X فیلم امولسیونی CMC، پودر نانو ذرات  $TiO_2$  با فاز روتایل و فیلم حاوی ۲٪ نانو ذرات  $TiO_2$  در شکل ۳ ارائه شده است. مطابق نتایج بدست آمده، در فیلم امولسیونی CMC یک پیک پراش در  $20^\circ = 2\theta$  و پیک های پراش نانو ذرات  $TiO_2$  با فاز روتایل در زاویه  $2\theta$  برابر با  $27.5^\circ C$ ،  $36^\circ C$ ،  $39.5^\circ C$  و  $41.5^\circ C$  و  $44^\circ C$  مشاهده می شود. با افزودن این نانو ذرات در غلظت ۲٪ به فیلم های امولسیونی پیک های مربوط به آنها در بستر بیوپلیمر از



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس با فاز روتایل، فیلم CMC و فیلم CMC حاوی ۲٪  $TiO_2$

دیگر در تولید فیلم‌های چند لایه، سطح صاف و یکنواخت فیلم‌ها فاکتور مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد و به منظور اتصال مناسب و عدم وجود منافذ در ناحیه اتصال دو لایه، زبری سطحی فیلم‌ها حتی المقدور باید کاهش یابد. اطلاعات مربوط به تصاویر توپوگرافی سطحی و سه بعدی فیلم‌های امولسیون‌ی CMC و فیلم نانوکامپوزیت حاوی ۲٪ نانوذرات  $TiO_2$  در ابعاد  $4/5 \times 4/5 \mu m$  در شکل ۴ نشان داده شده است. طبق تصاویر بدست آمده با افزودن نانوذرات  $TiO_2$  به فیلم‌های امولسیون‌ی میزان فراز و نشیب نمونه‌ها نسبت به فیلم امولسیون‌ی شاهد افزایش پیدا کرده و میزان همواری و یکنواختی سطح فیلم‌ها کاهش یافته است. در این تصاویر نواحی پررنگ که به صورت فرورفتگی دیده می‌شود، مربوط به نواحی غنی از بیوپلیمر است و نواحی با رنگ روشن‌تر که به صورت تپه می‌باشند، بخشهای حاوی  $TiO_2$  می‌باشد. برای سنجش میزان زبری از دو پارامتر متداول متوسط زبری ( $R_a$ ) و انحراف معیار پروفیل ارزیابی شده ( $R_q$ ) استفاده می‌شود که مقدار این دو پارامتر برای فیلم‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. در تمام اندازه‌های

در تحقیقی که اثرات نانوذرات  $TiO_2$  با فاز آناتاز در فیلم‌های پروتئین آب پنیر توسط لی و همکاران (۲۰۱۱) مورد مطالعه قرار گرفت، مشاهده کردند که در غلظت‌های پایین (۲۵٪) نانوذرات ساختار آمورف دارند، اما با افزایش غلظت نانوذرات  $TiO_2$ ، شدت پیک‌ها و اندازه نانوذرات افزایش پیدا کرده و دلیل آن را آگلومره شدن نانوذرات در غلظت‌های بالا عنوان کردند. همچنین در تحقیق دیگری که بر روی فیلم‌های پروتئینی آب پنیر حاوی نانوذرات  $TiO_2$  توسط ژو و همکاران (۲۰۱۱) انجام شد، نتایج مشابهی به دست آمد.

آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM): در این تحقیق، برای کسب اطلاعات کیفی (مورفولوژیکی و توپوگرافی) و کمی (پارامتر زبری) از تأثیر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر فیلم‌های امولسیون‌ی از AFM استفاده شد. با وجود این که افزایش زبری برخی از فیلم‌ها، ویژگی‌های بازدارندگی آن‌ها را تقویت کرده و نفوذپذیری نسبت به بخار آب و گازها را در آن‌ها کاهش می‌دهد، ولی مشکلاتی نظیر افزایش اصطکاک دستگاه‌ها و استهلاک آن‌ها در جریان تولید صنعتی فیلم‌ها، تلاش در جهت کاهش میزان زبری فیلم‌ها را توجیه می‌کند. از طرف



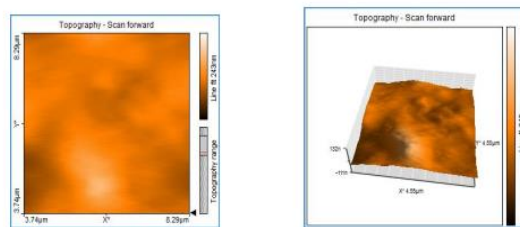
تشکیل پیوندها و باندهای مختلف بین نانو ذرات و زنجیرهای بیوپلیمر و قرار گرفتن این ذرات بر روی سطح فیلمها، موجب کاهش همواری سطح بیوپلیمر می گردد. از این رو نواحی دارای  $TiO_2$  به صورت مناطق مرتفع تر از نواحی بدون  $TiO_2$  مشاهده می شوند. ژو و همکاران (۲۰۱۱) در پژوهشی تأثیرات نانوذرات  $TiO_2$  را بر روی فیلم های پروتئینی آب پنیر مورد مطالعه قرار دادند.

آنها مشاهده کردند، با افزودن این نانو ذرات به ماتریس بیوپلیمر، سطح فیلم به صورت فاز ناپیوسته و آگلومره-ای تبدیل می شود و میزان زبری و غیریکنواختی آن با افزایش غلظت نانو ذرات افزایش پیدا می کند.

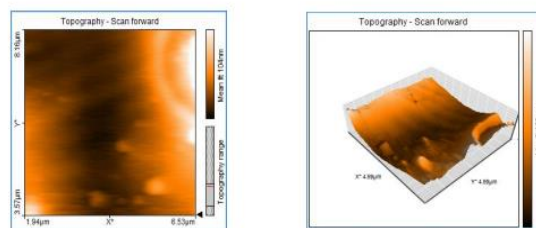
#### نتیجه گیری

نتایج نشان داد استفاده از غلظت های مختلف نانو ذرات  $TiO_2$  در فیلم های امولسیونی بر پایه CMC، نفوذ پذیری به بخار آب فیلمها را کاهش می دهد همچنین فیلم های نانوکامپوزیت حاوی ۲٪  $TiO_2$  تقریباً ۸۵٪ از امواج UV و ۷۰٪ از امواج مرئی را جذب یا پراکنده نمودند که نشان دهنده تأثیر مناسب آنها در جلوگیری از نفوذ پرتوهای مخرب است. مطابق نتایج DSC دمای انتقال شیشه ای فیلمها با افزودن  $TiO_2$  افزایش می یابد. نتایج آزمون XRD نشان داد، نانو ذرات در غلظت ۲٪ به خوبی در سطح بیوپلیمر پخش شده و حالت کریستالی خود را از دست داده اند. همچنین نتایج AFM نشان می دهد که نانوذرات میزان زبری را افزایش و یکنواختی سطح فیلمها را کاهش می دهد.

اسکن افزایش دو پارامتر  $R_a$  و  $R_q$  با افزودن نانو ذرات  $TiO_2$  در غلظت ۲٪، مشاهده می شود.



(الف)



(ب)

شکل ۴- تصاویر توپوگرافی (الف) فیلم CMC (ب) فیلم CMC حاوی ۲٪  $TiO_2$

جدول ۲- پارامترهای زبری فیلم CMC و فیلم CMC حاوی ۲٪  $TiO_2$

Rq (nm)	Ra (nm)	اندازه اسکنی (μm)	نوع فیلم
۲۸/۲۳	۲۰/۴۵	۸×۸	CMC
۱۷/۳۵	۱۵/۶۶	۴×۴	
۷/۷۸	۴/۸	۲×۲	
۳۵/۳۳	۳۱/۴۲	۸×۸	CMC-2%TiO <sub>2</sub>
۲۹/۵۲	۲۳/۳۵	۴×۴	
۱۰/۵	۸/۸۶	۲×۲	

#### منابع مورد استفاده

قنبرزاده ب، الماسی ه و زاهدی ی، ۱۳۸۸. بيو پلیمرهای زیست تخریب پذیر و خوراکی در بسته بندی مواد غذایی و دارویی (تالیف)، انتشارات دانشگاه امیر کبیر.

ASTM, 1995. Standard test methods for water vapor transmission of material, E96-95. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.

Abugoch L E, Tapia C, Villamn M C, Yazdani-Pedram M and Diaz-Dosque M, 2011. Characterization of quinoa protein-chitosan blend edible films. Food Hydrocolloids, 25: 879-886.

- Cho S Y, Lee S Y, and Rhee C, 2010. Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging. *LWT e Food Science and Technology*, 43: 1234-1239.
- Ghanbarzadeh B, and Almasi H, 2011. Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethylcellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48: 44-49.
- Cheng L.H, AbdKarim A, and Seow C.C, 2008. Characterisation of composite films made of konjacglucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. *Food Chemistry*, 107: 411-418.
- Hatakeyama T, and Hatakeyama H, 2004. Thermal properties of green polymers and biocomposites. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Hojjati B, Sui R, and Charpentier PA, 2007. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/PAA nanocomposite by RAFT polymerization. *Polymer*, 48: 5850-5858.
- Kirwan M J, and Strawbridge J W, 2003. Plastics in food packaging. *Journal of Food Packaging Technology*, 174-240.
- Li J, Kim JK, and Sham ML, 2005. Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: effects of exfoliation and UV/ozone treatment of graphite. *Scripta Materialia*, 53: 235-240.
- 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.
- Liao HT, and Wu CS, 2007. New biodegradable blends prepared from polylactide, titanium tetraisopropylate, and starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 108: 2280-2289.
- Lin F, 2006. Preparation and Characterization Of Polymer TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Via In-Situ Polymerization, M.SC Thesis.
- Morillon V, Debeaufort F, Blond G, Capelle M, and Voilley A, 2002. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(1): 67-89.
- Nakayama N, and Hayashi T, 2007. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO<sub>2</sub> nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability, Toyoharu. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 1255-1264.
- Sothornvit R, Hong S I, An D J, and Rhim J W, 2010. Effect of clay content on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/organo-clay composite films. *LWT e Food Science and Technology*, 43: 279-284.
- Sothornvit R, Rhim J W, and Hong S I, 2009. Effect of nano-clay type on the physical and antimicrobial properties of whey protein isolate/clay composite film. *Journal of Food Engineering*, 91: 468-473.
- Tao Y, Pan J, Yan S, Tang B, and Zhu L, 2007. Tensile strength optimization and characterization of chitosan/TiO<sub>2</sub> hybrid film. *Materials Science and Engineering. B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 138(1): 84-89.
- Tharanathan R N, 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14(3): 71-78.
- Xing Y, Li X, Zhang L, Xu Q, Che Z, Li W, Bai Y, and Li k, 2012. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical of polyethylene-based film. *Progress in Organic Coatings*, 73: 219-224.
- Zhou JJ, Wang SY, and Gunasekaran S, 2011. Preparation and Characterization of Whey Protein Film Incorporated with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Food Science*, 74: 50-56.

## Carboxymethylcellulose- oleic acid based emulsified nanocomposites containing TiO<sub>2</sub> nano-particle: study of microstructure and physical properties

Kh Arab<sup>1</sup>, B Ghanbarzadeh <sup>2\*</sup>, Sh Ghiasifar <sup>3</sup> and ShKarimi <sup>1</sup>

Received: April 24, 2015 Accepted: December 07, 2015

<sup>1</sup>MSc, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

<sup>2</sup>Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

<sup>3</sup>Lecturer, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

\* Corresponding author: Babakg1359@yahoo.com

### Abstract

In this study, emulsified nanocomposite films based on carboxymethyl cellulose (CMC) - titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) (rutile phase) were made by casting method. In order to investigate the resulting films characteristics, different tests including X-ray diffraction (XRD) analysis, water vapor permeability (WVP), Atomic force microscopy (AFM), UV-VIS transmittance spectra and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. TiO<sub>2</sub> nanoparticles, as a filler, were added to the CMC -oleic acid emulsion at different concentrations (0.5, 1, 2% w/w) after homogenization by an ultrasonic device. Study of nanocomposite structure by XRD test showed that nanofiller have been homogeneously dispersed in the biopolymer matrix. The WVPs of the films were reduced significantly from  $7.15 \times 10^{-8}$  g/m.h.Pa in the control sample to  $6.09 \times 10^{-8}$  g/m.h.Pa in the films containing 2% nanoparticle. Topography images obtained from AFM showed that addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles increased the roughness of CMC based films. The ultraviolet and visible radiation transmittance values in the nanocomposite containing 2% TiO<sub>2</sub> nanoparticles were 15.13% and 30.58%, respectively, i.e., 85% of UV radiation and 70% of VIS radiation were absorbed or scattered. DSC test showed that, the glass transition temperature increased from 86.65 °C in the control film to 81.4 °C in the film containing 2% nanoparticle.

**Keywords:** Titanium dioxide, Carboxymethyl cellulose Films, emulsified nanocomposite, Thermal properties, Permeability