

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

خصوصیات ممانعت کنندگی، حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت ها و بررسی نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) جهت کاربرد در صنایع بسته بندی

زهرا خوشدونی فراهانی (نویسنده مسئول)^۱، مهدی زجاجی^۲

^۱ گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی و صنایع غذایی، دانشگاه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران،

z.farahani69@yahoo.com

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران،

Mehdizojaji@yahoo.com

چکیده

کاربرد تکنولوژی نانو در صنایع بسته بندی سال های اخیر پیشرفت قابل توجهی داشته است. استفاده از نانوکامپوزیت ها در بسته بندی مواد غذایی سبب افزایش زمان ماندگاری و ایجاد خواص مطلوبی جهت حفظ کیفیت و سلامت ماده غذایی می شود. نانوکامپوزیت های پلیمری در دهه گذشته مزایای متعددی از جمله خواص ممانعت کنندگی، حرارتی و مکانیکی از خود نشان داده اند. نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم از پرکاربردترین فوتوکاتالیزورها و تقویت کننده های با اندازه نانو می باشد که در پلیمرهای مورد استفاده در بسته بندی مواد غذایی استفاده می شود و با ارتقاء ویژگی های ممانعت کنندگی، مکانیکی و حرارتی پلیمرها، محدودیت به کارگیری آن ها را در صنعت بسته بندی رفع می نماید. آگاهی از ایمنی مواد بسته بندی نانوکامپوزیت استفاده شده جهت مواد غذایی حائز اهمیت می باشد و حصول اطمینان از عدم مهاجرت نانوذرات و حفظ سلامت مصرف کننده باید مورد توجه قرار گیرد. در این مقاله به بررسی ویژگی های ممانعت کنندگی، حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت ها و همچنین کاربرد نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید در صنایع بسته بندی می پردازیم.

واژه های کلیدی

بسته بندی مواد غذایی، نانوکامپوزیت ها، دی اکسید تیتانیوم، ویژگی های حرارتی-مکانیکی، ایمنی

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۱. مقدمه

بسته بندی نقش اصلی را در ارزش و کیفیت غذا ایفا می کند زیرا عمر مفید یک محصول غذایی به دلیل شرایط محیطی اطراف آن تأمین می شود. بنابراین، بسته بندی از محصولات غذایی در برابر شرایط نامطلوب داخلی و خارجی در حین نگهداری و توزیع محافظت می کند [۱]. در چند دهه گذشته، استفاده از پلیمرها به عنوان مواد بسته بندی مواد غذایی به دلیل مزایای آن ها نسبت به سایر مواد سنتی بسیار افزایش یافته است [۲]. امروزه از پلیمرهای تقویت شده با پرکننده های میکرومتری برای بدست آوردن استحکام و سفتی بیشتر، بهبود حلالیت یا مقاومت در برابر آتش و یا صرفاً کاهش هزینه ها استفاده می شود.

با این حال، استفاده از این پرکننده های با سایز میکرو دارای اشکالاتی مانند شکنندگی و کدورت است. با این حال، بهتر است در اینجا توجه داشته باشید که کدورت یک پارامتر بی اهمیت در بسته بندی محصولات غذایی حساس به نور مانند روغن های گیاهی و آب میوه ها نیست. نانوکامپوزیت ها، که حداقل یک بعد از آن ها در محدوده نانومتری است، بر محدودیت های پرکننده های سنتی غلبه می کند [۳]. علاوه بر این، بهبود ویژگی های نانوکامپوزیت در سطح بارگذاری بسیار کم ($< 5\%$ درصد وزنی) پرکننده ها به دست می آید، در حالی که میکروکامپوزیت ها معمولاً به بارگذاری بسیار بیشتری (۲۵ تا ۴۰ درصد وزنی) نیاز دارند [۴]. استفاده از مقادیر کمی از نانوذرات در مواد بسته بندی باعث می شود محصول نهایی ارزان تر باشد و این برای مصرف کنندگان نهایی رضایت بخش است. مواد پلیمری به دلیل سبک بودن و ارزان بودن در بسته بندی مواد غذایی کاربرد فراوانی دارند. در بین مواد بسته بندی پلیمری مختلف، پلی اتیلن ترفتالات، پلی اتیلن و پلی استایرن بیشترین مواردی هستند که در سیستم های بسته بندی مواد غذایی استفاده می شوند. تحقیقات مهمی با استفاده از نانوذرات در مورد خصوصیات این پلیمرها انجام شده است.

فرایند نانوکامپوزیت PET پیچیده تر از پلی اتیلن یا پلی استایرن است. PET یک پلیمر جاذب رطوبت است و ترکیب آن با نانوذرات از طریق اکسترودر مشکل است. شکننده است و نمی توان آن را به مقدار زیاد با نانوذرات مخلوط کرد. پلی اتیلن از نظر ساختاری ساده ترین پلاستیک است و با افزودن پلیمریزاسیون گاز اتیلن در راکتور دما و فشار بالا ساخته می شود. پلی اتیلن ها را می توان به صورت فیلم های محکم و با دوام با خواص ممانعت کنندگی خوب در برابر رطوبت و بخار آب تبدیل کرد. در مقایسه با سایر پلاستیک ها، پلی اتیلن ها مانع خوبی برای روغن ها چربی ها و گازهایی مانند اکسیژن و دی اکسید کربن نیستند، اگرچه خواص ممانعت کنندگی آن ها با چگالی بهبود می یابد. مقاومت حرارتی آن ها کمتر از سایر پلاستیک های مورد استفاده در بسته بندی است، با نقطه ذوب حدود ۱۲۰ درجه سانتی گراد که با چگالی افزایش می یابد [۵].

پلی استایرن کاربردهای زیادی در بسته بندی دارد و می توان آن را به عنوان یک لایه پلاستیکی تک لایه اکسترود کرد. پلی استایرن شفافیت (وضوح) بالایی دارد و سفت است، با چروک مشخص و نشان دهنده تازگی است [۵]. وقتی این پلیمرها با نانوذرات ترکیب شوند، نانوکامپوزیت حاصله ممکن است خواص بهتری نسبت به پلیمر عادی داشته باشد. به طور کلی، نتایج مطالعات نشان می دهد که نانوکامپوزیت های پلیمری خواص ممانعت کنندگی، مکانیکی و حرارتی بهتری نسبت به پلیمرهای عادی دارند. انواع مختلفی از پرکننده ها برای تولید مواد نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار می گیرند و خواص مختلف نانوکامپوزیت ها را تحت تاثیر قرار می دهند. پرکننده های با سایز نانو هم ارگانیک هم غیر ارگانیک هستند مانند اکسیدهای فلزی (به عنوان مثال TiO_2 , CuO , ZnO)، فلزات (به عنوان مثال نقره)، عوامل ضد میکروبی طبیعی (به عنوان مثال عصاره هسته انگور، نایسین)، بیوپلیمرهای طبیعی (به عنوان مثال کیتوزان) و خاک رس (به عنوان مثال مونت موریلونیت). بر اساس مطالعات متعدد، NP های فلزی مانند روی، مس، تیتانیوم، منیزیم، نقره، طلا و سیلیکون در بسته بندی مواد غذایی استفاده می شوند [۶، ۷].

دی اکسید تیتانیوم، پرکاربردترین فوتوکاتالیزور است که با تشعشع UV-A فعال شده. TiO_2 می تواند باکتری های گرم مثبت و گرم منفی را بکشد. خواص فوتوکاتالیزوری آن در کاربردهای مختلف محیطی نمود پیدا می کنند تا آلوده کننده ها را از آب و هوا حذف نمایند [۸، ۹]. تجمع دی اکسید تیتانیوم مورد نیاز جهت از بین بردن ویروسها و باکتری بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm است که به اندازه ی ذرات، شدت و طول موج نور به کار رفته، بستگی دارد [۱۰، ۱۱]. برای برآوردن انتظارات روزافزون مصرف کنندگان ایمنی غذا، کیفیت و ویژگی های حسی خوب و ماندگاری حائز اهمیت می باشد [۱۲، ۱۳]. اهمیت نانو کامپوزیت ها برای بسته بندی مواد غذایی به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۴، ۱۵، ۱۶]. این مطالعه، مروری بر خصوصیات ممانعت کنندگی، حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت ها در صنایع بسته بندی و بررسی نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید و ایمنی نانوذرات در سیستم های بسته بندی مواد غذایی است.

۲. ویژگی های نانو کامپوزیت ها

برای درک بهتر ساختار نانوکامپوزیت ها نیاز به تکنیک های مشخصه سازی وجود دارد. روش های تعیین ویژگی ما را در مورد پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلیمری، برهم کنش های بین سطح نانو پرکننده ها و زنجیره های پلیمری و اثرات پارامترهای فرآیند بر خواص نهایی نانوکامپوزیت ها آگاه می کند. در بسیاری از موارد، برای به دست آوردن داده های دقیق در مورد مواد نانوکامپوزیت، استفاده از بیش از یک تکنیک تعیین خصوصیات ضروری است.

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

به عنوان مثال، تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) در ابتدا برای شناسایی ساختارهای لایه برداری شده نانوکامپوزیت‌های پلیمر/رس مورد استفاده قرار گرفت، در حالی که نشان داده شد که پراش پرتو ایکس به تنهایی برای شناسایی مورفولوژی یک نانوکامپوزیت کافی نیست. در واقع، استفاده از XRD به تنهایی می‌تواند گمراه‌کننده باشد، زیرا هم ساختارهای لایه برداری شده و هم ساختارهای بی‌نظم هیچ پیکی را نشان نمی‌دهند [۱۷]. برای به دست آوردن اطلاعات دقیق و جامع در مورد مورفولوژی نانوکامپوزیت، به تکنیک‌های بیشتری نیاز است. به طور کلی، برای داشتن دید بهتری از ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها، ترکیب‌های سینترژیست تکنیک‌های مختلف تعیین خصوصیات مفید هستند. تعدادی از روش‌های مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌ها در دسترس هستند که شامل کلاریسنجی روبشی تفاضلی، آنالیز گرما وزن‌سنجی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس [۱۸]، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و ... است. طیف سنجی رامان، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس، طیف سنجی آرامش دی الکتریک، میکروسکوپ نیروی اتمی [۱۹]. علاوه بر این، برخی از تکنیک‌ها برای ارزیابی خواص نانوکامپوزیت‌ها مانند عملکرد مکانیکی، عملکرد ممانعت‌کنندگی، خواص حرارتی [۲۰] استفاده می‌شوند.

۳. تهیه نانوکامپوزیت‌ها

نانوکامپوزیت‌ها به طور کلی به روش‌های زیر تهیه می‌شوند: ۱. لایه برداری-جذب: سیلیکات لایه ای با استفاده از یک حلال به لایه‌های تک لایه لایه برداری می‌شود که در آن پلیمر (یا یک پیش‌پلیمر در مورد پلیمرهای نامحلول مانند پلی‌آمید) محلول است. به خوبی شناخته شده است که چنین سیلیکات‌های لایه ای، به دلیل نیروهای ضعیفی که لایه‌ها را روی هم قرار می‌دهند، می‌توانند به راحتی در یک حلال کافی پراکنده شوند. سپس پلیمر روی ورقه‌های لایه لایه جذب می‌شود و هنگامی که حلال تبخیر می‌شود (یا مخلوط رسوب می‌کند)، ورقه‌ها دوباره جمع می‌شوند و پلیمر را در تنگنا قرار می‌دهند تا در بهترین حالت، یک ساختار چند لایه منظم تشکیل دهند. این فرآیند همچنین شامل پلیمریزاسیون امولسیون است که در آن سیلیکات لایه ای در محلول پراکنده می‌شود [۲۱]. ۲. پلیمریزاسیون میان لایه ای درجا: روش درجا که به پلیمریزاسیون بین لایه ای نیز معروف است، شامل تورم سیلیکات‌های لایه ای با جذب یک مونومر مایع یا محلول مونومر است. مونومر به داخل مجموعه‌های سیلیکات لایه‌ای مهاجرت می‌کند، به طوری که پلیمریزاسیون می‌تواند در ورقه‌های درهم‌پوشیده اتفاق بیفتد. پلیمریزاسیون می‌تواند توسط گرما یا تشعشع، با انتشار یک آغازگر مناسب یا توسط یک آغازگر آلی آغاز شود [۲۱]. ۳. فرآوری مذاب: در این تکنیک، نیازی به حلال نیست [۲۲] و سیلیکات لایه ای در داخل ماتریس پلیمری در حالت مذاب مخلوط می‌شود. یک پلیمر ترموپلاستیک به طور مکانیکی با روش‌های مرسوم مانند اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی با خاک رس ارگانوفیل در دمای بالا مخلوط می‌شود [۲۳]. سپس زنجیرهای پلیمری برای تشکیل نانوکامپوزیت‌ها درهم می‌شوند یا لایه برداری می‌شوند. این یک روش رایج برای تهیه نانوکامپوزیت‌های ترموپلاستیک است. پلیمرهایی که برای جذب یا پلیمریزاسیون درجا مناسب نیستند، می‌توانند با استفاده از این تکنیک پردازش شوند.

۴. خواص ممانعت‌کنندگی نانوکامپوزیت‌ها

بهبود خواص ممانعت‌کنندگی نانوکامپوزیت‌های پلیمری-رس ناشی از افزایش خمیدگی مسیر انتشار برای مواد نفوذی است. آن‌ها را مجبور می‌کند که مسیر طولانی‌تری را طی کنند تا در فیلم پخش شوند. در رابطه با بسته بندی مواد غذایی، وجود نانوذرات با نسبت ابعاد بالا در بسته بندی، سرعت انتقال گازهایی مانند اکسیژن، دی‌اکسید کربن و بخار آب را که از بسته بندی عبور می‌کند، کاهش می‌دهد. این نظریه توسط نیلسن ارائه شد [۲۴].

سانچز-گارسیا و همکاران [۲۵] نشان داد که نانوکامپوزیت‌های PET جدید خواص ممانعت‌کنندگی در برابر اکسیژن و آب دارند. ویژگی‌های ممانعت‌کنندگی لایه‌های پلی‌پروپیلن پوشش داده شده با نانوکامپوزیت ذرت برای کاربردهای بسته بندی مواد غذایی با ترکیب سیلیکات‌های لایه‌ای بهبود یافت [۲۶] [۱۳۵]. نفوذپذیری بخار آب نانوکامپوزیت‌های نشاسته-رس نیز به جای فیلم نشاسته تمیز بهبود یافته است. سبب‌های بالای نانوذرات می‌تواند سطح وسیعی را با اثرات تقویت‌کننده بهتری فراهم کند. از سوی دیگر، تغییر در اندازه و تعداد ذرات در واحد حجم پلیمر تأثیر بسزایی بر خواص پلیمر حجیم خواهد داشت [۲۷].

۵. خواص حرارتی نانوکامپوزیت‌ها

نانوذرات اگر به خوبی در ماتریس پلیمری پراکنده شوند، می‌توانند خواص حرارتی پلیمرهای بسته بندی مواد غذایی را بهبود بخشند. نقطه انتقال شیشه‌ای (Tg) و بلورینگی دو پارامتر مهم در ارزیابی خواص حرارتی پلیمرها هستند. نانوذرات ممکن است Tg پلیمر را افزایش یا کاهش دهند. وقتی زنجیره‌های پلیمری در صفحاتی مانند نانوذرات (مانند خاک رس و میکا) قرار می‌گیرند، در حرکت محدود می‌شوند و Tg افزایش می‌یابد، در حالی که ساختار لایه برداری ممکن است Tg نانوکامپوزیت پلیمری را تغییر ندهد. از سوی دیگر، نانوذرات آگلومره شده استحکام شبکه پلیمری را کاهش می‌دهد و این می‌تواند منجر به کاهش Tg شود. هنگامی که نانوذرات آگلومره شدند، برهمکنش بین ذرات بیشتر از ذره و پلیمر است [۲۸].

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

۶. خواص مکانیکی نانو کامپوزیت ها

نانوذرات پتانسیل بهبود خواص مکانیکی پلیمر را حتی در سطوح بارگذاری پایین دارند. ادغام نانوذرات در زمینه پلیمری به طور قابل توجهی بر خواص مکانیکی پلیمرهای مصنوعی و طبیعی تأثیر می گذارد [۲۹]. مدول الاستیک نانوکامپوزیت ها با افزودن نانوذرات سخت معدنی افزایش می یابد، در حالی که شکل پذیری پلیمر ممکن است بر اساس نوع نانوذره تغییر کند. فرهودی و همکاران [۳۰] نشان داد که شکل پذیری نانوکامپوزیت PET با افزودن TiO_2 کروی افزایش یافته است، اما با افزودن نانورس ها کاهش می یابد. اثر تقویت کننده نانوذرات TiO_2 بر شکل پذیری پلیمر می تواند نتیجه ایجاد مکانیسم های تعدیل انرژی جدید در حضور نانوذرات باشد، مانند شکسته شدن آگلومرها، هسته زایی خالی، جدا شدن نانوپرکننده، تغییر شکل ماتریس و پل زدن [۳۱].

۷. تقویت کننده های با مقیاس نانو جهت بسته بندی مواد غذایی

تقویت کننده های نانو، پرکننده هایی در مقیاس نانو هستند که در حین فرایند در ماتریس مشخصی پراکنده می شوند. نسبت بزرگترین به کوچکترین ابعاد پرکننده یک ویژگی مهم است که به عنوان نسبت ابعاد شناخته می شود. از این ترکیبات می توان به خاک رس و سیلیکات، سیلیس، نانو ذرات نقره، تقویت کننده های نانو بر پایه سلولز، دی اکسید تیتانیوم و غیره اشاره داشت.

۷.۱. دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)

در میان انواع مختلفی از پرکننده ها در مقیاس نانو، نانو پودر TiO_2 به طور فزاینده ای در حال بررسی است زیرا از نظر شیمیایی بی اثر است، دارای ویژگی های فیلتر UV پهن باند است، دارای خاصیت ضد باکتریایی است، در برابر خوردگی مقاوم است، از سختی بالایی برخوردار است، دارای اندیس شکست بالا است و ارزان است [۳۲]. در طبیعت، دی اکسید تیتانیوم در سه مرحله اولیه؛ آناز، روتیل و بروکیت با اندازه های مختلف سلول های کریستالی در هر مورد وجود دارد [۳۳].

TiO_2 توانایی فوتوکاتالیستی خود را حفظ می کند. در مقیاس نانو دارای یک واکنش پذیری سطحی است که برهم کنش های خود را با مولکول های بیولوژیکی مانند پروتئین ها و پپتیدهای فسفریله [۳۴] و همچنین برخی از اتصالات غیر اختصاصی با DNA را تقویت می کند [۳۵]. نانو آناز TiO_2 ، که کوچکتر از ۲۰ نانومتر است دارای نقص گوشه سطحی است که اندازه سلول بلوری را تغییر می دهد [۳۶] (جدول ۱). انرژی سطحی نانوذرات TiO_2 یک پارامتر مهم در برهم کنش پلیمر/پرکننده است. Naicker و همکاران گزارش کردند که انرژی سطحی نانوذرات TiO_2 افزایش یافته و با بزرگ شدن ذره به مقدار ثابتی نزدیک می شود. انرژی سطحی ذرات کوچک روتیل بیشتر از ذرات آناز با اندازه مشابه است، مطابق با آناز که پایدارترین فاز دی اکسید تیتانیوم نانوکریستالی است. در سالهای اخیر، TiO_2 به طور گسترده ای در تهیه انواع مختلف نانومواد از جمله نانوذرات، نانومیله ها، نانوسیم ها، نانولوله ها و مواد حاوی TiO_2 نانوحفره مورد استفاده قرار گرفته است [۳۷]. اثرات TiO_2 در مقیاس نانو بر تبلور و رفتار ویسکوالاستیک پلیمرهای مصنوعی و طبیعی در برخی تحقیقات مورد بحث قرار گرفته است [۳۸]. بسته به نوع ماتریس پلیمری، افزودن نانوذرات TiO_2 می تواند درجه بلوری بودن نانوکامپوزیت ها را افزایش یا کاهش دهد. پارامترهای دیگر مانند نقطه ذوب، گذار شیشه ای و نرخ تبلور نیز می توانند با توجه به ساختار پلیمر تغییر کنند [۳۹]. مکانیسم ضد باکتریایی TiO_2 توسط چندین محقق مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۰]. توانایی ضدباکتریایی نانو TiO_2 عمدتاً به تابش اشعه ماوراء بنفش بستگی دارد که کاربرد آن را محدود می کند [۴۱].

جدول ۱- فازهای TiO_2

فازها	سیستم های کریستالی	a (A°)	b (A°)	c (A°)
Rutile	Tetragonal	۴/۵۹۴	۴/۵۹۴	۲/۹۵۹
Anatase	Tetragonal	۳/۷۸۹	۳/۷۸۹	۹/۵۱۴
Brookite	Orthorhombic	۹/۱۶۶	۵/۴۳۶	۵/۱۳۵

۸. ارزیابی ایمنی بسته بندی مواد غذایی نانوکامپوزیت و جنبه های ایمنی بهداشتی آن ها برای مصرف کننده

برای اطمینان از حفظ سلامت مصرف کننده و جلوگیری از تقلب در مواد غذایی، آزمایش های مهاجرت روی مواد بسته بندی انجام می شود [۴۲، ۴۳]. دو نوع محدودیت مهاجرت در زمینه مواد پلاستیکی ایجاد شده است: محدودیت کلی مهاجرت (OML) ۶۰ میلی گرم (از مواد) / کیلوگرم (مواد غذایی) یا شبیه سازهای غذایی، که برای همه موادی که می توانند از مواد در تماس با غذا به مواد غذایی مهاجرت کنند، اعمال می شود و یک محدودیت

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

خاص مهاجرت (SML) که برای مواد مجاز منحصر به فردی اعمال می شود و بر اساس ارزیابی سم شناسی ماده تعیین می شود. SML به طور کلی با توجه به میزان مصرف روزانه قابل قبول (ADI) یا مصرف روزانه قابل تحمل (TDI) که توسط سازمان ایمنی مواد غذایی اروپا (EFSA) تعیین شده است، ایجاد می شود. برای تعیین حد مجاز، فرض بر این است که هر روز در طول زندگی خود، یک فرد ۶۰ کیلوگرمی ۱ کیلوگرم مواد غذایی بسته بندی شده در پلاستیک حاوی مواد مرتبط را در حداکثر مقدار مجاز (طبق استانداردهای اتحادیه اروپا) می خورد. با این حال، فناوری جدید نیاز به آزمایش دارد تا مشکلات احتمالی مربوط به محصول را شناسایی کند. مطالعات زیادی در مورد مهاجرت مونومرها، نرم کننده ها و سایر افزودنیها از PET، پلی استایرن [۴۴،۴۵] و پلی وینیل کلراید [۴۶] در شبیه سازهای غذا/غذا انجام شده است. این پلیمرها معمولاً به عنوان مواد بسته بندی محصولات غذایی استفاده می شوند.

با توسعه سریع فناوری نانو، دانش دقیق در مورد فعل و انفعالات بین نانوذرات و سلول ها، بافت ها و ارگانیسم ها بطور پیوسته جدی شده است. به ویژه در مورد خطرات احتمالی برای سلامتی انسان. نانوذرات ممکن است از طریق تنفس، بلع و یا قرار گرفتن در معرض پوست وارد بدن شوند. هنگامی که نانوذرات وارد محیط بیولوژیکی می شوند، ناگزیر با انواع زیادی از مولکول های زیستی از جمله پروتئین ها، قندها و لیپیدها که در مایعات بدن حل شده اند، مانند مایع بینابینی بین سلول ها، لنف یا خون، در تماس خواهند بود. مشاهده شده است که نانوذرات کوچکتر به نظر می رسد نسبت به بزرگترها سمی تر هستند. نانوذرات کوچک نسبت به جرم کل آنها دارای سطح بالایی هستند، که این امر فرصت تعامل با مولکول های بیولوژیکی در اطراف و در نتیجه واکنش های نامطلوب را ایجاد می کند [۴۷]. با این حال، اندازه تنها عاملی نیست که باعث مسمومیت می شود. عوامل دیگر مانند عملکرد سطح نیز نقش مهمی ایفا می کنند. نانوذرات کاتیونی بیشتر از آنهایی که خنثی یا آنیونی هستند سمی تلقی می شوند، احتمالاً به دلیل میل زیاد آن ها به غشای پلاسمایی با بار منفی. بنابراین، سمیت نانوذرات باید با تغییر سیستماتیک خواص نانوذرات، یکی یکی ارزیابی شود [۴۸]. Nel و همکاران آسیب لیوزومی و القای سمیت سلولی توسط نانوذرات کاتیونی را مورد بررسی قرار داد. ذرات کاتیونی با میل چسبندگی بالا به گروه های چربی در غشای سطحی متصل می شوند و در وزیکول های محکم اندوسیتوز می شوند. هنگامی که این نانوذرات کاتیونی وارد یک محفظه اسیدی کننده لیوزومی می شوند، گروه های آمینه اشباع نشده قادر به جداسازی پروتون هایی هستند که توسط ATPase (پمپ پروتون) تأمین می شوند. این فرآیند عملکرد پمپ را حفظ کرده و منجر به حفظ یک یون کلر و یک مولکول آب در هر پروتون می شود [۴۹].

۹. نتیجه گیری

تکنولوژی نانو در صنعت بسته بندی مواد غذایی دارای اهمیت بسیاری است. بهبود ویژگی های ممانعت کنندگی، مکانیکی و حرارتی مواد بسته بندی از مزایای کاربرد ترکیبات نانو ذرات در بسته بندی مواد غذایی است. در میان نانوکامپوزیت های مورد استفاده در صنایع بسته بندی مواد غذایی، دی اکسید تیتانیوم ماده ای ارزان قیمت با بازده بالا می باشد. این ماده سبب حفظ حداکثر مواد مغذی، تازگی و کاهش بار میکروبی در ماده غذایی بسته بندی شده می گردد. علاوه بر گسترش بهره وری از نانوکامپوزیت در بسته بندی مواد غذایی، این مقوله نیازمند تحقیقات تکمیلی در خصوص ایمنی مواد نانوکامپوزیت می باشد تا مصرف کنندگان با اعتماد کامل اقدام به استفاده از این بسته بندی ها نمایند. با توجه به اینکه ترکیبات نانوذرات مورد استفاده در بسته بندی ها اکثراً معدنی هستند، روند پخش آن ها در ماترس غیر قطبی پلیمرها به طور ناشناخته باقی مانده است. در هر حال، به نظر می رسد که مواد بسته بندی نانوکامپوزیت ها دارای مزایای فراوان و آینده بسیار روشنی برای طیف گسترده ای از کاربردها در صنایع غذایی هستند. در نهایت، موفقیت در سطح پایه باید با افزایش چنین فناوری هایی به سطح تولید تجاری دنبال شود، که فرصتی چالش برانگیز است که به آن نیاز است.

۱۰. منابع

- [1] Hermawan, D., Lai, T.K., Jafarzadeh, S., Gopakumar, D.A., Hasan, M., Owolabi, F.T., Aprilia, N.S., Rizal, S. and Khalil, H.A., 2019. Development of seaweed-based bamboo microcrystalline cellulose films intended for sustainable food packaging applications. *BioResources*, 14(2), pp.3389-3410.
- [2] Hernandez, R.J., Selke, S.E. and Culter, J.D., 2000. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. Munich
- [3] Sleytr, U.B., Sára, M.A.R.G.I.T., Pum, D.I.E.T.M.A.R., Schuster, B. and Rosoff, M., 2001. Molecular nanotechnology and nanobiotechnology with two-dimensional protein crystals (S-layers). *Nano-Surface Chemistry*, pp.333-389.
- [4] Saujanya, C. and Radhakrishnan, S., 2001. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. *Polymer*, 42(16), pp.6723-6731.

یازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [5] Coles, R., McDowell, D. and Kirwan, M.J. eds., 2003. *Food packaging technology* (Vol. 5). CRC press.
- [6] De Silva, R.T., Mantilaka, M.M.M.G.P.G., Ratnayake, S.P., Amaratunga, G.A.J. and de Silva, K.N., 2017. Nano-MgO reinforced chitosan nanocomposites for high performance packaging applications with improved mechanical, thermal and barrier properties. *Carbohydrate polymers*, 157, pp.739-747.
- [7] Liu, X., Chen, X., Ren, J., Chang, M., He, B. and Zhang, C., 2019. Effects of nano-ZnO and nano-SiO₂ particles on properties of PVA/xylan composite films. *International journal of biological macromolecules*, 132, pp.978-986.
- [8] Gelover, S., Gómez, L. A., Reyes, K. and Leal, M. T. 2006. A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. *Water Res*, 40, 3274–3280.
- [9] Murray, C. A., Goslan, E. H., Parsons, S. A. 2007. TiO₂/UV: single stage drinking water treatment for NOM removal. *J. Environ. Eng. Sci.* 6 (3), 311–317.
- [10] Hajkova, P., Spatenka, P., Horsky, J., Horska, I. and Kolouch, A. 2007. Photocatalytic effect of TiO₂ films on viruses and bacteria. *Plasma process, Polymer*, 4, S397–S401
- [11] Wei, C., Lin, W. Y., Zainal, Z., Williams, N. E., Zhu, K., Kruzic, A.P. 1994. Bactericidal activity of TiO₂ photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system, *Environ. Sci. Technol*, 28 (5), 934–938.
- [12] Kilcast, D. and Subramaniam, P., 2000. The stability and shelf-life of food. Woodhead Food Series.
- [13] Ray, S., Quek, S.Y., Eastal, A. and Chen, X.D., 2006. The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering*, 2(4).
- [14] Arora, A. and Padua, G.W., 2010. Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food science*, 75(1), pp.R43-R49.
- [15] De Azeredo, H.M., 2009. Nanocomposites for food packaging applications. *Food research international*, 42(9), pp.1240-1253.
- [16] Cen, H. and He, Y., 2007. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), pp.72-83.
- [17] Zhang, J., Manias, E. and Wilkie, C.A., 2008. Polymerically modified layered silicates: an effective route to nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), pp.1597-1615.
- [18] Morgan, A.B. and Gilman, J.W., 2003. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(8), pp.1329-1338.
- [19] Nakajima, K., Wan, D. and Nishi, T., 2012. AFM characterization of polymer nanocomposites. In *Characterization techniques for polymer nanocomposites* (pp. 185-228). Wiley-VCH.
- [20] Mittal, V., 2012. Thermal characterization of fillers and polymer nanocomposites. *Characterization Techniques for Polymer Nanocomposites*, pp.13-32.
- [21] Alexandre, M. and Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2), pp.1-63.
- [22] Dennis, H., Hunter, D.L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W. and Paul, D.R., 2001. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42(23), pp.9513-9522.
- [23] Kornmann, X., Lindberg, H. and Berglund, L.A., 2001. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. *Polymer*, 42(4), pp.1303-1310.
- [24] Nielsen, L.E., 1967. Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1(5), pp.929-942.

یازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [25] Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E. and Lagaron, J.M., 2007. Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 23(2), pp.133-148.
- [26] Utrilla-Coello, R.G., Bello-Perez, L.A., Vernon-Carter, E.J., Rodriguez, E. and Alvarez-Ramirez, J., 2013. Microstructure of retrograded starch: quantification from lacunarity analysis of SEM micrographs. *Journal of Food Engineering*, 116(4), pp.775-781.
- [27] Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A. and Jasiuk, I., 2005. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials science and engineering: A*, 393(1-2), pp.1-11.
- [28] Rodgers, R.M., Mahfuz, H., Rangari, V.K., Chisholm, N. and Jeelani, S., 2005. Infusion of SiC nanoparticles into SC-15 epoxy: an investigation of thermal and mechanical response. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290(5), pp.423-429.
- [29] Khan, A., Khan, R.A., Salmieri, S., Le Tien, C., Riedl, B., Bouchard, J., Chauve, G., Tan, V., Kamal, M.R. and Lacroix, M., 2012. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 90(4), pp.1601-1608.
- [30] Farhoodi, M., Mousavi, S.M.A., Sotudeh-Gharebagh, R., Emam-Djomeh, Z. and Oromiehie, A., 2014. Effect of spherical and platelet-like nanoparticles on physical and mechanical properties of polyethylene terephthalate. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(8), pp.1127-1138.
- [31] Sun, L., Gibson, R.F., Gordaninejad, F. and Suhr, J., 2009. Energy absorption capability of nanocomposites: a review. *Composites Science and Technology*, 69(14), pp.2392-2409.
- [32] Solomon, D.H. and Hawthorne, D.G., 1983. Chemistry of pigments and fillers. Wiley, New York
- [33] Naicker, P.K., Cummings, P.T., Zhang, H. and Banfield, J.F., 2005. Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(32), pp.15243-15249.
- [34] Liang, S.S., Makamba, H., Huang, S.Y. and Chen, S.H., 2006. Nano-titanium dioxide composites for the enrichment of phosphopeptides. *Journal of Chromatography A*, 1116(1-2), pp.38-45.
- [35] Brown, E.M., Paunesku, T., Wu, A., Thurn, K.T., Haley, B., Clark, J., Priester, T. and Woloschak, G.E., 2008. Methods for assessing DNA hybridization of peptide nucleic acid–titanium dioxide nanoconjugates. *Analytical biochemistry*, 383(2), pp.226-235.
- [36] Rabatic, B.M., Dimitrijevic, N.M., Cook, R.E., Saponjic, Z.V. and Rajh, T., 2006. Spatially confined corner defects induce chemical functionality of TiO₂ nanorods. *Advanced Materials*, 18(8), pp.1033-1037.
- [37] Chen, X. and Mao, S.S., 2006. Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 6(4), pp.906-925.
- [38] Farhoodi, M., Dadashi, S., Mousavi, S.M.A., Sotudeh-Gharebagh, R., Emam-Djomeh, Z., Oromiehie, A. and Hemmati, F., 2012. Influence of TiO₂ nanoparticle filler on the properties of PET and PLA nanocomposites. *Polymer Korea*, 36(6), pp.745-755.
- [39] Rhim, J.W., Hong, S.I. and Ha, C.S., 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Science and Technology*, 42(2), pp.612-617.
- [40] Montazer, M. and Seifollahzadeh, S., 2011. Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photochemistry and photobiology*, 87(4), pp.877-883.
- [41] Shi, L., Zhao, Y., Zhang, X., Su, H. and Tan, T., 2008. Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano-TiO₂ composite emulsion. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(6), pp.1434-1438.
- [42] Khoshdouni Farahani, Z., 2021. Halal edible biopolymers used in food encapsulation: a review. *Human, Health and Halal Metrics*, 2(1), pp.12-22.

یازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [43] Khoshdouni Farahani, Z., Mousavi, S.M.A.E., Seyedain Ardebili, S.M. and Bakhoda, H., Functional beverage based on alginate/insoluble fraction of Persian gum, WPI and PPC beads loaded with jujube extract: physicochemical, rheometry and sensory properties. *International Journal of Food Science & Technology*.
- [44] Philo, M.R., Fordham, P.J., Damant, A.P. and Castle, L., 1997. Measurement of styrene oxide in polystyrenes, estimation of migration to foods, and reaction kinetics and products in food simulants. *Food and chemical toxicology*, 35(8), pp.821-826.
- [45] Ramesh, N. and Duda, J.L., 2001. Predicting migration of trace amounts of styrene in poly (styrene) below the glass transition temperature. *Food and chemical toxicology*, 39(4), pp.355-360.
- [46] Fasano, E., Bono-Blay, F., Cirillo, T., Montuori, P. and Lacorte, S., 2012. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging. *Food Control*, 27(1), pp.132-138.
- [47] Chithrani, B.D., Ghazani, A.A. and Chan, W.C., 2006. Determining the size and shape dependence of gold nanoparticle uptake into mammalian cells. *Nano letters*, 6(4), pp.662-668.
- [48] Love, S.A., Maurer-Jones, M.A., Thompson, J.W., Lin, Y.S. and Haynes, C.L., 2012. Assessing nanoparticle toxicity. *Annual review of analytical chemistry*, 5, pp.181-205.
- [49] Nel, A.E., Mädler, L., Velegol, D., Xia, T., Hoek, E.M., Somasundaran, P., Klaessig, F., Castranova, V. and Thompson, M., 2009. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. *Nature materials*, 8(7), pp.543-557.

Barrier, thermal and mechanical properties of nanocomposites and investigation of titanium dioxide (TiO₂) nanocomposite for use in packaging industry

Zahra Khoshdouni Farahani (corresponding author)¹, Mehdi Zojaji²

¹ Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture and Food Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, z.farahani69@yahoo.com

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum and Chemical Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, Mehdizojaji@yahoo.com

Abstract

The application of nanotechnology in the packaging industry has made significant progress in recent years. The use of nanocomposites in food packaging increases the shelf life and creates desirable properties to maintain the quality and health of food. Polymer nanocomposites have shown a number of advantages over the past decade, including their barrier, thermal and mechanical properties. Titanium dioxide nanocomposite is one of the most widely used photocatalysts and nano-sized reinforcements used in food packaging polymers and by improving the barrier, mechanical and thermal properties of polymers, limits their use in the packaging industry solves. Awareness of the safety of nanocomposite packaging materials used for food is important and ensuring that nanoparticles do not migrate and maintain consumer health must be considered. In this paper, we investigate the barrier, thermal and mechanical properties of nanocomposites as well as the application of titanium dioxide nanocomposites in the packaging industry.

Keywords: Food packaging, nanocomposites, titanium dioxide, thermal-mechanical properties, safety