

## بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی و ضد باکتریایی فیلم‌های فعال پلی اتیلنی دانسیته پایین حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح شده با نانوذرات نقره

سهیلا صمدپورهندواری<sup>۱</sup>، سید هادی پیغمبردوست<sup>۲\*</sup>، سید جمال الدین پیغمبردوست<sup>۳</sup>

۱. دانش آموخته، کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۲. دانشیار، گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

۳. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: 93/5/26، تاریخ پذیرش: 93/7/21)

### چکیده

کارایی ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی اتیلن با دانسیته پایین حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح شده با نقره در مقابل باکتری‌های *اشرشیاکلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* مورد بررسی قرار گرفت. خاک رس اصلاح شده با نقره توسط واکنش تبادل یونی در محلول نیترات نقره به دست آمد و فیلم‌های پلیمری با روش اختلاط مذاب در اکسترودر دوپیچه تهیه شدند. ویژگی‌های فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی اتیلن با دانسیته پایین حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح شده با نقره با استفاده از آنالیزهای اسپکتروسکوپی جذب اتمی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، آزمون‌های مکانیکی و آزمون‌های میکروبی مورد بررسی قرار گرفت. مقدار ذرات نقره فلزی در خاک رس با آنالیز اسپکتروسکوپی جذب اتمی، 2/3 درصد وزنی برای خاک رس Cloisite 30B اصلاح شده با نقره به دست آمد. در مقایسه نتایج میکروبی فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی اتیلن حاوی خاک رس اصلاح شده با نقره با فیلم پلی اتیلن خالص، کاهش 90 درصدی جمعیت باکتریایی *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیاکلی* بعد از اصلاح پلی اتیلن مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: بسته‌بندی فعال، پلی اتیلن با دانسیته پایین، نانورس، نقره، ویژگی‌های ضد باکتریایی.

## 1- مقدمه

با توجه به این که افزودن مستقیم مواد ضد باکتریایی برای سلامت مصرف‌کننده مضر است، استفاده از عناصر ضدباکتریایی در بسته‌بندی غذا اهمیت زیادی دارد. مواد بسته‌بندی ضد باکتریی غذا باید فاز تأخیر را در دوره رشد میکروارگانیسم‌ها افزایش دهند و سرعت رشد آن‌ها را کاهش دهند تا ماندگاری افزایش یابد و ایمنی و کیفیت غذا حفظ شود [1]. بسته‌بندی فعال راه حل مناسبی برای بسته‌بندی غذا فراهم می‌کند که می‌تواند باعث افزایش قابل توجه ماندگاری محصول بدون تأثیر روی غذا یا فرایند شود. زیرا راه حل درون ماده بسته‌بندی قرار دارد. بنابراین غذا می‌تواند سالم‌تر، طبیعی‌تر و بدون مواد نگهدارنده باشد، در حالی که ویژگی‌های خوب ماده غذایی حفظ می‌شود [2,3,4]. یکی از نکات کلیدی در بسته‌بندی فعال، نوع ماده فعالی است که به کار می‌رود و بستگی به هدف کاربردی ماده بسته‌بندی دارد. فساد میکروبی مهم‌ترین عامل محدود کننده ماندگاری مواد غذایی است [5]. بسته‌بندی ضد باکتریایی سیستمی است که می‌تواند میکروب‌ها را نابود یا از رشد آن‌ها جلوگیری کند. بنابراین بسته‌بندی ضدباکتریایی می‌تواند ماندگاری و ایمنی محصولات فسادپذیر را افزایش دهد [6]. فلز نقره دارای ویژگی‌های ضدباکتریایی منحصر بفردی است. نقره از طریق واکنش با ترکیبات سیتوپلاسمی میکروبی و اسیدهای نوکلئیک می‌تواند مانع عملکرد آن‌ها شود و در نفوذپذیری غشا دخالت نماید و بدین‌وسیله رشد باکتری‌ها و مخمرها را محدود کند [7]. رها شدن مداوم و تدریجی نقره در غلظتی که اثر ضدباکتریایی داشته باشد، یک عامل مهم برای طراحی این گروه از مواد است [3,8,9]. متداولترین و اقتصادیترین ماده بسته‌بندی غذا و محصولات کشاورزی، پلیاتیلن است [3]. ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ممانعت‌کنندگی پلی‌اتیلن می‌تواند با افزودن خاک رس اصلاح شده با نقره بهبود یابد. جاگیری لایه‌های خاک رس در بین زنجیرهای پلیمری و برقراری برهم‌کنش‌های قوی، باعث تقویت شبکه پلیمری و بهبود خواص مکانیکی [1]، بازدارندگی در برابر گازها، کاهش نفوذپذیری به بخار آب، افزایش مقاومت حرارتی [10]، ایجاد خواص ضدباکتریایی و افزایش کارایی فیلم در استفاده به عنوان بسته‌بندی فعال در مواد غذایی

می‌شود. [11] هان و همکاران (2010) در مطالعه‌ای با اصلاح پلیمر زیستی کیتوزان با خاک رس، به پایداری حرارتی بیش‌تر و اثر ضدباکتریایی بهتری دست یافتند [12]. هم‌چنین برونا و همکاران (2012) با تهیه فیلم نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی خاک رس اصلاح شده با یون‌های مس مشاهده کردند که این نوع فیلم پایداری حرارتی و اثر ضدباکتریایی بیش‌تری نسبت به پلی‌اتیلن خالص دارد [11]. در تحقیق دیگری که توسط کاستا و همکاران (2011) انجام شد، تأثیر خاک رس اصلاح شده با نقره روی سالاد میوه مورد بررسی قرار گرفت و افزایش ماندگاری محصول به اندازه پنج روز را با این ماده به‌دست آمد [13]. هم‌چنین کاستا و همکاران (2012) اثر پوشش فعال حاوی نانوذرات خاک رس اصلاح شده با نقره را بر ماندگاری برش‌های هویج بررسی کردند و به خاصیت ضدباکتریایی و بازدارندگی از رطوبت بهتری دست یافتند، به‌طوری که توانستند ماندگاری برش‌های هویج را به حدود 70 روز افزایش دهند [14]. هدف این مقاله بررسی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلنی حاوی خاک‌های رس اصلاح شده با نقره برای استفاده در بسته‌بندی فعال مواد غذایی بود.

## 2- مواد و روش‌ها

### 2-1- مواد مورد استفاده در تهیه فیلم

در این تحقیق برای تهیه ماتریکس پلیمری، از پلیمر پلی‌اتیلن دانسیته پایین نوع LH0075 محصول شرکت پتروشیمی بندر امام استفاده شد. خاک رس اصلاح شده آلی مورد استفاده در این تحقیق از نوع Cloisite 30B از شرکت ساوترن کلی<sup>1</sup> آمریکا تهیه شد. برای افزایش سازگاری خاک رس با ماتریکس پلی‌اتیلن، سازگارنده پلی‌اتیلن پیوند شده با مالئیک انیدرید به نسبت 1:1 خاک رس از شرکت کیمیا جاوید سپاهان تهیه شد. برای اصلاح خاک‌های رس مورد استفاده توسط ذرات نقره فلزی، از محلول نیترات نقره<sup>2</sup> بعنوان منبع نقره و از محلول سدیم بوروهیدرید<sup>3</sup> به عنوان احیاء کننده یون‌های نقره به نقره فلزی از شرکت مرک<sup>4</sup> آلمان استفاده شد.

1. Southern Clay

2. AgNO<sub>3</sub>

3. NaBH<sub>4</sub>

4. Merck

## 2-2- مواد مورد استفاده در آنالیزهای میکروبی

برای انجام آنالیزهای میکروبی از باکتری *اشرشیاکلا* ATCC 25922 به عنوان نماینده میکروارگانسیم‌های گرم منفی و از باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* ATCC 29523 به عنوان نماینده میکروارگانسیم‌های گرم مثبت استفاده شده است که از بخش میکروبی‌شناسی دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی تبریز تهیه شدند. محیط کشت مانیتول سالت آگار برای کشت استافیلوکوکوس اورئوس از شرکت میرمدا ایران و محیط کشت وایولت رد بایل آگار به منظور کشت باکتری *اشرشیاکلا* از شرکت شارلو ایتالیا تهیه شدند.

## 2-3- روش اصلاح خاک رس توسط نقره فلزی

برای تهیه خاک‌های رس نوع Cloisite 30B و سدیم مونتموریلونیت اصلاح شده با نقره، ابتدا خاک رس نوع Cloisite 30B و سدیم مونتموریلونیت به‌طور جداگانه به‌وسیله همزدن شدید به مدت یک ساعت در آب مقطر پخش شدند و سپس محلول نترات نقره به سوسپانسیون مزبور اضافه شد. سوسپانسیون برای یک ساعت دیگر در دمای اتاق به‌شدت هم زده شد تا واکنش تبادل یونی کامل شود. سپس محلول تازه تهیه شده سدیم بوروهیدرید با همزدن مداوم به سوسپانسیون اضافه گردید. بعد از افزودن عامل احیاء کننده، همزدن برای یک ساعت دیگر ادامه یافت. سپس بخش جامد و مایع سوسپانسیون با کاغذ صافی از هم جدا شدند. رسوب حاصل سه بار با آب مقطر شسته شد. محصول این مرحله در دمای 60 درجه سانتی‌گراد در طول شب خشک شده و سپس برای دستیابی به پودر یکنواخت آسیاب گردید.

## 2-4- روش تهیه نانوکامپوزیت‌ها و فیلم‌ها

برای مخلوط کردن مواد اولیه و انجام فرایند اکستروژن و تهیه نانوکامپوزیت مورد نظر، از اکسترودر با نام تجاری پلاتک اس ام<sup>1</sup> ساخت کشور کره جنوبی استفاده شد. درجه حرارت مناطق مختلف اکسترودر از قسمت تغذیه تا خروجی به ترتیب 125، 145، 155، 170، 185، 195، 195 و 200 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. فشار اکسترودر به 12/5 بار و دمای ذوب به 200

1. PLATEK SM

درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. پس از اطمینان از تمیز شدن مسیر و ایجاد شرایط مذکور، پلی اتیلن و نانوذرات فلزی با درصدهای معین وزن شده به خوبی با هم مخلوط و از طریق کیف تغذیه وارد محفظه اکسترودر گردید. مواد طی عبور از داخل اکسترودر ذوب شده و با اعمال انواع نیروهای برشی و فشار به طور کامل با هم مخلوط شدند. مذاب حاصل به صورت نوری از قالب انتهایی اکسترودر خارج شده و با عبور از حوضچه آب سرد، خنک شده و وارد دستگاه گرانول‌ساز گردید. برای تولید فیلم از اکسترودر دو پیچه با نام کستینی<sup>1</sup> ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. در این مرحله گرانول‌های تهیه شده از قسمت تغذیه وارد دستگاه شده و بعد از حرارت‌دهی و اختلاط، به صورت فیلمی نازک بر روی غلطک خنک‌کننده پخش شده و هم‌زمان با خنک شدن به وسیله چند غلطک سرد متوالی<sup>2</sup> کشیده شده و در انتهای دستگاه به دور لوله‌ای چرخانده می‌شود. دمای نواحی مختلف این اکسترودر نیز به ترتیب 239، 239، 223، 223، 218، 215، 185 درجه سانتی‌گراد بود. در این تحقیق فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی 2 و 4 درصد وزنی از خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی و 4 درصد وزنی از خاک رس نوع سدیم مونتموریلونیت اصلاح شده با نقره فلزی تهیه شد. برای تعیین درصد بهینه مورد استفاده نانوذرات در ترکیب فیلم‌ها از گزارش‌های دیگر پژوهشگران [11، 15، 16] استفاده شده است که اغلب در محدوده زیر 4 درصد وزنی بوده است. زیرا از یک طرف استفاده بیش از 4 درصد از این نانوذرات باعث کاهش کیفیت فیزیکی و مکانیکی فیلم می‌شود و از طرف دیگر احتمال نشت و مهاجرت آن‌ها به داخل توده غذایی را بالا برده و ایمنی جنس بسته بندی مورد سوال قرار می‌دهد.

## 2-5- تعیین مشخصات فیلم‌های تهیه شده

### 2-5-1- آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی<sup>3</sup>

دستگاه جذب اتمی جهت مطالعه میزان انرژی تابشی جذب شده توسط عناصر مختلف، در حالت گازی به کار گرفته می‌شود. در این دستگاه عناصر موجود در نمونه توسط شعله تبخیر شده و در مقابل شعاع‌های یک منبع تابشی قرار می‌گیرند تا توسط

1. Castiny

2. Chill-Rolls

3. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

از دستگاه آزمون عمومی اینسترون (Tiniusolsen مدل H10KS 0721، انگلستان) با میزان بارگذاری 250 نیوتن انجام شد. فاصله دو فک 5 سانتی‌متر و سرعت حرکت دو فک مقابل 500 میلی‌متر بر دقیقه تنظیم شد. عرض نمونه‌ها 15 میلی‌متر و طول آن‌ها کمی بیش از 5 سانتی‌متر بود. اندازه گیری مقاومت کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست برای هر نمونه فیلم دو بار تکرار شد و نتایج به صورت میانگین نشان داده شد.

### 2-5-6- آزمون‌های میکروبی

برای آنالیزهای میکروبی فیلم‌های تولید شده به صورت دایره‌هایی با قطر 5 سانتی‌متر با ضخامت یکسان بریده شده و دیسک‌های تهیه شده در داخل دو فالکون 15 سی‌سی استریل مجزا قرار گرفته و از هر میکروارگانیسم 10 سی‌سی اضافه شد. فالکون‌های حاوی فیلم و میکروارگانیسم‌ها به مدت 24 ساعت در دمای 37 درجه سانتی‌گراد گرمخانه‌گذاری شده و بعد از تهیه رقت مورد نظر و کشت روی محیط مخصوص هر باکتری و گرمخانه‌گذاری به مدت 24 ساعت، شمارش تعداد «کلنی‌های تشکیل شده در واحد میلی‌لیتر»<sup>1</sup> انجام شد.

### 2-6- آنالیز آماری داده‌ها

برای آنالیز آماری تیمارها از نرم افزار Minitab 15 و تحلیل و ارزیابی One Way ANOVA در سطح احتمال 5 درصد ( $p < 0/05$ ) و آزمون توکی برای تأیید وجود اختلاف معنی‌دار بین میانگین‌ها استفاده شد. آزمایش‌ها در دو تکرار انجام شده و نتایج به صورت میانگین دو تکرار بیان شده است.

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی

نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز<sup>2</sup> نشان از حضور و اتصال نقره فلزی در فضای بین لایه‌ای خاک رس استفاده شده دارد (نتایج این آنالیز در این بخش نشان داده نشده‌اند). همچنین مقدار نقره فلزی موجود در فضای بین لایه‌ای خاک رس توسط آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی به دست آمد. طبق

این تکنیک شناسایی کیفی و کمی انواع مختلف فلزات در تمام انواع مواد و محلول‌ها میسر گردد. در این تحقیق برای تعیین درصد نقره فلزی موجود در خاک‌های رس اصلاح شده با نقره، از این آنالیز استفاده شد. این آنالیز در شرکت کانساران بینالود در تهران انجام شد.

#### 2-5-2- آنالیز پراش اشعه ایکس<sup>1</sup>

آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده دارای خاک رس با استفاده از طیف‌سنج اشعه ایکس با منبع تشعشع Cu- $\alpha$  با طول موج لاندرا برابر با 1/54 آنگستروم و ولتاژ کاری 40 کیلوولت و جریان 30 میلی‌آمپر انجام شده است. الگوهای پراش ایکس نمونه‌های مورد آزمایش در محدوده 2 تا 20 $^{\circ}$  بین 1/5 $^{\circ}$  تا 10 $^{\circ}$  با اندازه گام 0/02 درجه بر ثانیه و در دمای 25 درجه سانتی‌گراد به دست آمده‌اند.

#### 2-5-3- میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>2</sup>

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. برای دستیابی به سطح شکست مطلوب، نمونه‌ها در نیتروژن مایع قرار گرفته و بعد از ترد شدن کامل آن‌ها، دچار شکست شده و سطح مقطع شکست آن‌ها ابتدا با دستگاه پوشش‌دهی با لایه نازکی از طلا روکش‌دار شده و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت تسکن<sup>3</sup> جمهوری چک) در 3 کیلوولت در اتمسفر خنثی با بزرگ‌نمایی 35000 برابر مورد بررسی قرار گرفتند.

#### 2-5-4- اندازه‌گیری خواص مکانیکی

به منظور بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های نانوکامپوزیتی، ویژگی‌های مقاومت کششی<sup>4</sup> و ازدیاد طول تا نقطه شکست<sup>5</sup> فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفت. استحکام کششی فیلم و درصد ازدیاد طول در نقطه شکست در دمای اتاق انجام شده و با توجه به روش اصلاح شده استاندارد D882 ASTM با استفاده

1. X-ray diffraction (XRD)

2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

3. Tescan

4. Tensile Strength (TS)

5. Elongation to Break (ETB)

1. cfu/ml

2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

این آنالیز، مقدار ذرات نقره فلزی در خاک رس اصلاح شده، Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی در شکل 1 نشان داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که فضای بین لایه‌های خاک رس نوع Cloisite 30B از 1/841 نانومتر به

1/855 نانومتر بعد از اصلاح با نقره فلزی افزایش یافته است که این مقادیر فواصل بین لایه‌های با استفاده از رابطه براگ

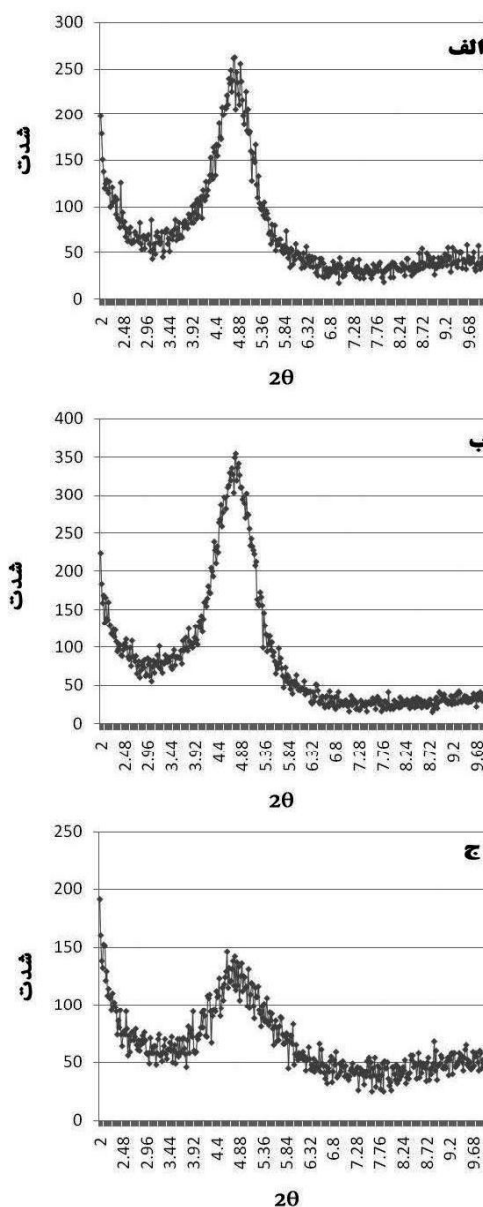
محاسبه شده است. این افزایش مربوط به جایگزینی نقره فلزی در فضای بین لایه‌های خاک رس نوع Cloisite 30B می‌باشد.

این نتیجه مطابق با یافته‌های هوآ-لی و همکاران 2010

حدود 2/3 درصد وزنی برای خاک رس نوع Cloisite 30B به‌دست آمد.

### 3-2- آنالیز پراش اشعه ایکس

نمودارهای پراش اشعه ایکس مربوط به خاک رس نوع Cloisite 30B، خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی و فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن-خاک رس نوع



شکل (1) الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به (الف) خاک رس نوع Cloisite 30B، (ب) خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره و (ج) فیلم نانوکامپوزیت حاوی 4 درصد وزنی خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره

افزودن نانوذرات خاک رس اصلاح شده با فلز در مطالعه برونو و همکاران (2012) گزارش شده است که افزایش فضای بین لایه‌های را پس از تبادل یونی مونتوریلونیت با مس مشاهده کرده‌اند و بیان نمودند که این افزایش در نتیجه پیوند مؤثر مس و مونتوریلونیت است [11]. در مقایسه نمودارهای خاک رس نوع Cloisite 30B و فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن - خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی، ساختار ورقه‌ای در فیلم نانوکامپوزیت مشاهده شد که احتمالاً به دلیل عدم وجود پیک یا پهن شدگی بیش از حد در نمودار پراش اشعه ایکس است و با یافته‌های مگانا و همکاران (2008) مطابقت می‌کند [16] و این پدیده نشان دهنده نحوه پخش شدن مطلوب نانوذرات در ماتریکس پلی‌اتیلن است.

### 3-4- نتایج اندازه گیری خواص مکانیکی

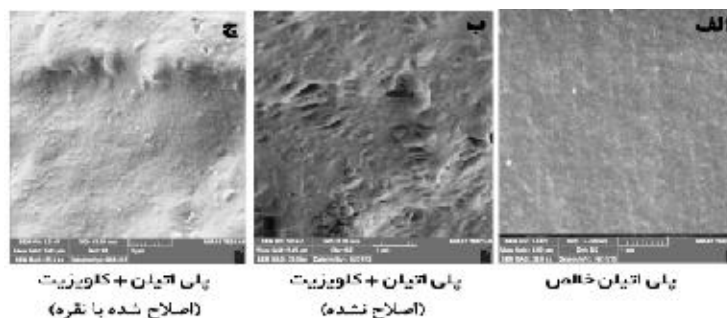
نتایج این آزمون در شکل‌های 3 و 4 آورده شده است. همانطور که در شکل 3 مشاهده می‌شود، بیش‌ترین استحکام کششی با افزودن ترکیبی از Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی به پلی‌اتیلن به دست آمد. استحکام کششی مربوط به افزودن خاک رس نوع Cloisite 30B بدون اصلاح با نقره اندکی بیش‌تر از استحکام کششی پلی‌اتیلن خالص بود ولی تفاوت معنی‌داری با پلی‌اتیلن خالص ندارد ( $p > 0/05$ ). ولی تفاوت استحکام کششی پلی‌اتیلن حاوی Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی با پلی‌اتیلن خالص معنی‌دار است ( $p < 0/05$ ). افزایش استحکام کششی مربوط به واکنش خوب بین پلی‌اتیلن و نانوذرات مورد استفاده می‌باشد [11].

شکل 4 ویژگی ازدیاد طول تا نقطه شکست برای فیلم‌های نانوکامپوزیتی را در مقایسه با فیلم پلی‌اتیلنی خالص را نشان می‌دهد. در این مورد نیز هر دو نمونه نانوکامپوزیتی باعث افزایش کشش تا نقطه شکست نسبت به پلی‌اتیلن خالص شدند.

می‌باشد [15]. همچنین نتایج مشابهی توسط برونو و همکاران (2012) گزارش شده است که افزایش فضای بین لایه‌های را پس از تبادل یونی مونتوریلونیت با مس مشاهده کرده‌اند و بیان نمودند که این افزایش در نتیجه پیوند مؤثر مس و مونتوریلونیت است [11]. در مقایسه نمودارهای خاک رس نوع Cloisite 30B و فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن - خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی، ساختار ورقه‌ای در فیلم نانوکامپوزیت مشاهده شد که احتمالاً به دلیل عدم وجود پیک یا پهن شدگی بیش از حد در نمودار پراش اشعه ایکس است و با یافته‌های مگانا و همکاران (2008) مطابقت می‌کند [16] و این پدیده نشان دهنده نحوه پخش شدن مطلوب نانوذرات در ماتریکس پلی‌اتیلن است.

### 3-3- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به فیلم پلی‌اتیلن با دانسیته پایین خالص و فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌اتیلن - خاک رس نوع Cloisite 30B و پلی‌اتیلن - خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره در شکل 2 نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود، هر دو فیلم نانوکامپوزیت دارای مورفولوژی زبرتری نسبت به فیلم‌های تهیه شده از پلی‌اتیلن خالص هستند. زیرا پلی‌اتیلن‌ها مثل پلی‌اتیلن بسیار آب‌گریز هستند و نمی‌توانند با آلومینوسیلیکات قطبی سطح خاک رس واکنش مناسبی برقرار کنند [17]. زبر شدن پلی‌اتیلن پس از



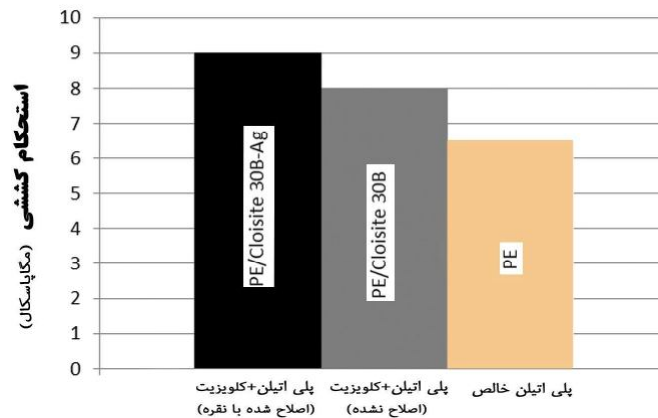
شکل (2) ریزساختار میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به (الف) پلی‌اتیلن خالص، (ب) نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی 4 درصد وزنی خاک رس نوع Cloisite 30B و (ج) نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن حاوی 4 درصد وزنی خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره

استحکام کششی مربوط به فیلم حاوی Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی بیشتر از فیلم حاوی Cloisite 30B اصلاح نشده است. در این مورد نیز فیلم حاوی Cloisite 30B اصلاح نشده تفاوت معنی داری با پلی اتیلن خالص ندارد ( $p > 0/05$ ).

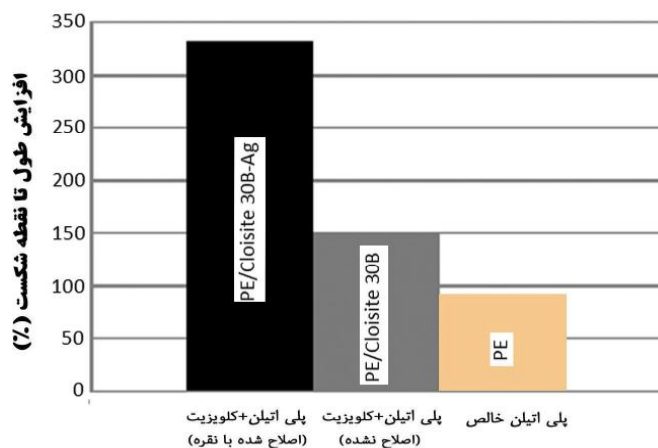
ولی فیلم حاوی Cloisite 30B اصلاح شده با نقره فلزی باعث افزایش چشمگیر افزایش طول تا نقطه شکست پلی اتیلن گردید ( $p < 0/05$ ). مطابق این نمودار هر دو فیلم نانوکامپوزیت باعث افزایش کشش تا نقطه شکست شدند و این بهبودهای مکانیکی می توانند باعث کاربردهای گسترده تر پلی اتیلن در صنعت بسته بندی شوند. در مطالعه‌ای که توسط برونا و همکاران 2012 انجام شده است، نتایج متفاوتی با افزودن نانوذرات مونتموریلونیت اصلاح شده با مس به دست آمده است

### 3-6- نتایج آزمون میکروبی

اثرات ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B، خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره در مقابل باکتری‌های /شرشیاکلی و /استافیلوکوکوس /ورنوس به ترتیب در جداول 1 و 2 نشان داده شده است. با توجه به اطلاعات حاصل و استفاده از نرم افزار Minitab معلوم شد که فیلم‌های حاوی Cloisite 30B اصلاح نشده دارای تفاوت معنی داری ( $p > 0/05$ ) با پلی اتیلن خالص در مورد



شکل (3) تأثیر افزودن نانوذرات خاک رس اصلاح شده با فلز نقره بر میزان استحکام کششی فیلم پلی اتیلنی



شکل (4) تأثیر افزودن نانوذرات خاک رس اصلاح شده با فلز نقره بر میزان افزایش طول تا نقطه شکست فیلم پلی اتیلنی

گرفت که نانوذره‌های فلزی پخش شده در ماتریکس پلیمری توانسته اند به طور مؤثری با باکتری‌ها تماس برقرار کرده و اثر خود را اعمال نمایند.

مسئله دیگر در استفاده از نانوذرات فلزی نظیر نقره و مس در بسته بندی‌های فعال مواد غذایی مهاجرت و نشست نانوذرات فلزی به درون مواد غذایی بسته بندی شده می‌باشد. در این پژوهش میزان نقره به کار رفته در تهیه فیلم‌ها به اندازه‌ای کم بوده که میزان نقره آزاد شده در حد ایمن برای سلامتی مصرف کننده باقی بماند. نتایج پژوهش‌های مشابه که از غلظت مشابه نانوذرات فلزی استفاده کرده‌اند و با آزمون مهاجرت میزان نفوذ نانوذرات به مواد غذایی را سنجیده‌اند [13, 14, 16] حاکی از ایمن بودن غلظت‌های بکار رفته در این پژوهش است.

#### 4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فعالیت ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B و خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نانوذرات نقره فلزی بررسی شد. نتایج نشان داد که فعالیت ضد میکروبی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره بیش تر از خاک رس دیگر بود. نقره از طریق آزاد شدن به محیط و واکنش با ترکیبات گوگردار در باکتری‌ها، اثر ضدباکتری خود را اعمال می‌کند. نمودارهای پراش اشعه ایکس، ساختار ورقه‌ای را برای فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره نشان داد. نانوذرات خاک رس در داخل ماتریکس پلیمری توزیع بهتری یافته و این موضوع می‌تواند دلیل دیگری برای اثر ضدباکتری خوب خاک‌های رس اصلاح شده با نقره باشد. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی بخش عرضی یکنواخت‌تری را برای فیلم‌های نانوکامپوزیت حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره در مقایسه با فیلم نانوکامپوزیت خاک رس نوع Cloisite 30B نشان داد، زیرا خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره نسبت به خاک رس نوع Cloisite 30B با ماتریس پلیمری سازگارتر است. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان دادند که خاک‌های رس اصلاح شده با فلز نقره، ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های پلی اتیلنی را به میزان زیادی بهبود می‌بخشند.

باکتری استافیلوکوکوس اورئوس نیستند، ولی در مقابل باکتری اشرشیاکلی به طور معنی داری ( $p > 0/05$ ) باعث کاهش تعداد باکتری‌ها شدند. اثر ضدباکتریایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B اصلاح شده با نقره بیش تر از فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاوی خاک رس نوع Cloisite 30B بود و این فیلم‌ها به طور معنی داری ( $p > 0/05$ ) باعث افزایش فعالیت ضدباکتری فیلم پلی اتیلن در مقابل هر دو باکتری اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس شدند. ولی بین درصد‌های مختلف این نانوذره اصلاح شده تفاوت معنی داری وجود نداشت. اثر ضدباکتریایی خاک رس اصلاح شده با نقره در تحقیقات مختلفی به اثبات رسیده است. از جمله کاستا و همکاران (2011) اثر ضدباکتری خاک رس اصلاح شده با نقره را روی باکتری‌های مزوفیل نشان دادند [13]. هم‌چنین نتایج این پژوهش با یافته‌های کاستا و همکاران (2012) که خاک رس اصلاح شده با نقره را روی برش‌های هویج مورد آزمایش قرار دادند و بهبود اثر ضدباکتری را مشاهده کردند مطابقت می‌کند [14]. مالاکوا و همکاران (2011) نیز اثر خاک رس اصلاح شده با نقره، مس و روی را روی باکتری اشرشیاکلی بررسی کردند و دریافتند که خاک رس اصلاح شده با نقره دارای اثر ضدباکتریایی بیش تری نسبت به نانوذرات خاک رس اصلاح شده با مس و خاک رس اصلاح شده با روی دارد [18]. ماگانا و همکاران (2008) نیز اثر ضدباکتریایی مونتموریلونیت نقره را روی باکتری اشرشیاکلی اثبات کردند [16]. هم‌چنین نتایج این پژوهش با یافته‌های اینکوروناتو و همکاران (2011) مطابقت دارد [9].

در ارتباط با موثر بودن نانوذرات فلزی برای ارائه خواص ضد باکتریایی مسئله‌ای که می‌تواند در این نوع پلیمرها مطرح باشد ذوب شدن پلیمر در طول فرایند روزن رانی پخت و احتمال تشکیل پوسته پلیمری در اطراف نانورس و نانو نقره باشد که در دسترس بودن نانوذرات فلزی را محدود نماید. در این پژوهش همانند بسیاری از گزارش‌های منتشر شده (کاستا و همکاران 2011، مالاکوا و همکاران 2011، ماگانا و همکاران 2008) اثر ضدباکتریایی نانوذرات در ماتریکس پلی اتیلنی با آزمون‌های میکروبی به اثبات رسیده و کاهش قابل توجهی در تعداد باکتری‌ها مشاهده گردید [13, 14, 16]. لذا می‌توان نتیجه



جدول (1) فعالیت ضدباکتری فیلم‌های نانو کامپوزیتی در مقابل *اشرشیاکلی*

| نمونه نانو کامپوزیت   | لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی لیتر (در نمونه‌های حاوی 2 درصد وزنی از نانوذره) | لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی لیتر (در نمونه‌های حاوی 4 درصد وزنی از نانوذره) |
|---|---|---|
| پلی اتیلن با دانسیته پایین - کلویزیت 30ب اصلاح شده با نقره فلزی | 7/856 ± 0/0430  | 8/057 ± 0/0175  |
| پلی اتیلن با دانسیته پایین - کلویزیت 30ب                        | 8/698 ± 0/0018  | 8/794 ± 0/0074  |
| پلی اتیلن با دانسیته پایین                                      | 9/85 ± 0/0172   | 9/85 ± 0/0172   |

جدول (2) فعالیت ضدباکتری فیلم‌های نانو کامپوزیتی در مقابل *استافیلوکوکوس اورئوس*

| نمونه نانو کامپوزیت   | لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی لیتر (در نمونه‌های حاوی 2 درصد وزنی از نانوذره) | لگاریتم تعداد کلنی تشکیل شده در یک میلی لیتر (در نمونه‌های حاوی 4 درصد وزنی از نانوذره) |
|---|---|---|
| پلی اتیلن با دانسیته پایین - کلویزیت 30ب اصلاح شده با نقره فلزی | 7/0527 ± 0/0475   | 7/522 ± 0/0268  |
| پلی اتیلن با دانسیته پایین - کلویزیت 30ب                        | 8/7086 ± 0/0582   | 8/5689 ± 0/3092   |
| پلی اتیلن با دانسیته پایین                                      | 8/88 ± 0/0367   | 8/88 ± 0/0367   |

flavors in active packaging films. Journal of agricultural and food chemistry., 57: 8564-8571.

[6] Han, J.H. (2013). antimicrobial packaging systems. Plastic Films in Food Packaging., 151-180.

[7] Sondi, I. and Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. Journal of Colloid and Interface Science., 27, 177-182.

[8] Dallas, P., Sharma, V.K., Zboril, R. (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives. Advances in Colloid and Interface Science., 166, 119-135

[9] Incoronato, A.L., Conte, A., Buonocore, G.G., Del Nobile, M.A. (2011). Agar hydrogel with silver nanoparticles to prolong the shelf life of Fior di Latte cheese. Journal of dairy science., 94: 1697-1704.

[10] Duncan, T.V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier

## منابع

[1] Arora, A., Padua, G.W. (2009). Nanocomposites in food packaging. Journal of Food Science., 75, 43-49.

[2] Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., Bigger, S.W. (2003). Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. Journal of Food Science., 68, 408-420.

[3] Jokar, M., Abdol Rahman, R., Ibrahim, N.A., Abdollah, L.C., Tan, C.P. (2010). Melt Production and Antimicrobial Efficiency of Low-Density Polyethylene (LDPE)-Silver Nanocomposite Film. Food Bioprocess Technology., 5, 719-728.

[4] Resstuccia, D., Spizzirri, U.G., Parisi, O.I., Cirillo, G., Curcio, M., Lemma, F., Puoci, F., Vinci, G., Picci, N. (2010). New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. Food Control., 21, 1425-1435.

[5] Gutierrez, L., Escudero, A., Batlle, R., Nerin, C. (2009). Effect of mixed antimicrobial agents and

materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 363, 1-24.

[11] Bruna, J.E., Penaloza, A., Guarda, A., Rodriguez, F., Galotto, M.J. (2012). Development of MtCu+2-LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging. *Applied Clay Science.*, 58, 79-87.

[12] Han, Y-S., Lee, S-H., Choi, K.H., Park, I. (2010). Preparation and characterization of chitosan-clay nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, 71, 464-467.

[13] Costa, C., Conte, A., Buonocore, G.G., Del Nobile, M.A. (2011). Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. *International Journal of Food Microbiology.*, 148, 164-167.

[14] Costa, C., Conte, A., Buonocore, G.G., Lavoregna, M., Del Nobile, M.A. (2012). Calcium-alginate coating loaded with silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf-life of fresh-cut carrots. *J. Food Research International.*, 48, 164-169.

[15] Li-Hua, L., Jian-Cheng, D., Hui-Ren, D., Zi-Ling, L., Xiao-Li, L. (2010). Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chemical Engineering Journal.*, 160, 378-382.

[16] Magana, S.M., Quintana, P., Aguilar, D.H., Toledo, J.A., Angeles-Chavez, Cortes, M.A., Leon, L., Freile-Pelegrin, Lopez, T., Torres Sanchez, R.M. (2008). Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis. J. A: Chemical.*, 281, 192-199.

[17] Hottal, S., D.R. Paul S. (2004). Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *J. Polymer.*, 45, 7639-7654.

[18] Malachova, K., Praus, P., Rybkova, Z., Kozak, O. (2011). Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science.*, 53, 642-645.