

بررسی تخریب آنزیمی فیلم چندسازه (نشاسته/ پلی وینیل الکل) حاوی مونت موریلونیت با استفاده از آنزیم آلفا آمیلاز

محمد تقی تقی زاده^{*}، زهرا عباسی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک

پیام نگار: mttaghizadeh@tabrizu.ac.ir

چکیده

توسعه بعضی مواد که توانایی زیست تخریبی دارند و آلودگی محیط را به حداقل می‌رسانند بسیار اهمیت دارد. این مواد نه تنها باعث راحتی در زندگی می‌شود، بلکه بعد از استفاده اثر کمتری بر محیط می‌گذارند و در مدت طولانی، به مولکولهای کوچکتر سازگار با محیط تجزیه می‌شوند و در محیط قابل کنترل هستند.

در این پژوهش فیلم‌های نانوکامپوزیت (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ خاک رس) به عنوان یک پلاستیک قابل مصرف در صنایع بسته‌بندی به روش محلول تولید شد و تخریب آن با آنزیم آلفا آمیلاز بررسی گردید. تأثیر عواملی مانند: شرایط دما و درصد نانوذره بر میزان تخریب نانوکامپوزیت بررسی شد. میزان تخریب فیلم‌های نانوکامپوزیت با آزمون‌های: میزان جذب آب، میزان کاهش وزن، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و اسپکتروسکوپی UV/ارزیابی گردید. تخمین زده شد که نانوذره باعث کاهش تخریب می‌شود. قابلیت تخریب آنزیمی به این صورت متفاوت است: (نشاسته/ پلی وینیل الکل) < (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ مونت موریلونیت).

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، مونت موریلونیت، تخریب آنزیمی، آلفا آمیلاز

۱- مقدمه

بسته‌بندی مصرف می‌شوند. این امر نشانگر کاربرد بسیار مهم این مواد است. بازیافت و استفاده مجدد از بسپارهای سنتزی قابل قبولترین راه حل مشکل زباله است. روش دیگری که برای حل مسئله زباله‌های بسپاری وجود دارد ساخت بسپارهای قابل تخریب است. نظرات مختلفی برای طراحی بسپارهای قابل تخریب وجود دارد، اما اجرای این نظرات به کندی عملی می‌شود. بسپارهای قابل تخریب باید یک عمر منطقی در طول سرویس دهی خود داشته باشند. کیسه‌های پلاستیکی فروشگاه‌ها نمی‌توانند فرایند قابل تخریب ساخته شوند، زیرا هر گونه کشش و یا کشیدگی از لحظه‌ای که آنها تولید می‌شوند آنها را غیرقابل استفاده می‌کند. بنابراین بسپارهایی

در جهان حدود ۱۲۵ میلیون تن پلاستیک تولید می‌شود که حدود ۳۰ میلیون تن آن در بخش بسته بندی مصرف می‌شود. آلودگی ناشی از مواد بسته بندی تولید شده از مشتقات نفتی و مشکلات ناشی از روش‌های مختلف آلودگی زادایی (مانند دفن کردن، سوزاندن و بازیافت آنها) توجه پژوهش گران را طی سال‌های اخیر به یافتن جایگزین‌های مناسب برای این نوع مواد بسته‌بندی معطوف کرده است [۱، ۲]. این مواد مطلوبترین وسیله برای حفاظت غذا بحساب می‌آیند، ولی بیشترین حجم زباله‌های بسپاری را تشکیل می‌دهند. بیشتر از ۳۰ درصد از تمام بسپارهای سنتزی در صنایع

معتقدند که افزودن دو درصد نانوذره رس به بسته بندی، ۷۵ درصد تبادل اکسیژن و دی اکسید کربن را کاهش می‌دهد که این امر به افزایش طول مدت نگهداری مواد غذایی کمک می‌کند [۱۴]. برای تخریب فیلم پلاستیک بلند (نشاسته/ پلی وینیل الکل) در شرایط عادی به زمان زیادی نیاز هست اگر ما تلاشی برای بهبود شرایط تخریب نکنیم تجزیه به تکه‌های کوچک سریع انجام نمی‌گیرد و فیلم برای مدت زمان طولانی باقی می‌ماند [۱۵]. آلفا آمیلاز یکی از آنزیم‌های اکسترا سلولار است که به طور وسیعی در صنعت نشاسته مورد استفاده قرار گرفته است. [۱۶ و ۱۵].

در سال ۱۹۷۵ گریفین [۱۷] روشی برای افزایش زیست تخریب پذیری سپارها با بلند کردن آنها پیشنهاد کرد. در سال ۱۹۹۲ باستیدی و همکارانش [۱۸] گزارش کردند که کامپوزیت (نشاسته/ پلی وینیل الکل) به آهستگی در طبیعت تخریب می‌شود و برای تخریب ۷۵٪ از آن به ۳۰۰ روز آزمایش تخریب نیاز هست. در سال ۲۰۰۰ تودورچی و همکارانش [۱۹] خواص مکانیکی رفتار حرارتی و تخریب زیستی بعضی از مواد بسپاری شامل نشاسته و پلی وینیل الکل در حضور اوره و گلیسرین را به عنوان نرمساز مطالعه کردند.

در سال ۲۰۰۶ یان و همکارانش [۲۰] خواص مکانیکی و درجه تورم (بلند نشاسته/ پلی وینیل الکل) با گروههای عامل هیدروکسیل و کربوکسیل افزودنی‌ها مورد بررسی قرار دادند. در سال ۲۰۰۸ تانگ و همکارانش [۲۱] اثر نانوذرات SiO_2 را بر روی فیلم‌های (نشاسته/ پلی وینیل الکل) بررسی کردند. آنها خواص فیزیکی و زیست تخریب پذیری آنها را مطالعه کرده و قدرت کششی فیلمها را اندازه گیری می‌کردند و نتایج نشان دادند که افزایش نانوذرات SiO_2 خواص فیلم را بهبود می‌دهد. در سال ۲۰۰۹ ایلان و همکارانش [۷] اثر ۳ نوع نانو ذره نانوکور، بنتونیت و پرویین رس را بر میزان تخریب نانوجندسازه (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ نانوذره) را بررسی کردند. در بررسی‌های انجام شده به این نتیجه رسیدند که نانوجندسازه حاوی نانوذره پرویین رس، بیشترین میزان تخریب را نسبت به نانوجندسازه‌های حاوی نانوکور و بنتونیت دارند.

در این پژوهش برای اولین بار تخریب آنزیمی فیلم چندسازه (نشاسته/ پلی وینیل الکل) حاوی نانوذرات مونت موریلونیت اصلاح نشده با آلفا آمیلاز به مدت ۷۲ ساعت در دو دمای

باید قابل تخریب طراحی شوند که تخریبی طولانی مدت داشته باشند. تخریب سپارها تحت شرایط فعال محیطی باعث کاهش مسئله زباله‌های پلاستیکی می‌شود که این امر موجب گسترش بسپارهای زیست تخریب می‌گردد [۵-۳]. براندهای نشاسته با بسپارهای مصنوعی مانند: پلی وینیل الکل و پلی استرهای آلیفاتیک و بسپارهای مصنوعی دیگر برای انجام دادن کارهای مختلفی صورت می‌گیرد. در بعضی براندها ذرات نشاسته به عنوان پیش برنده در مخلوط پلاستیک زیست تخریب پذیر در کاربردهایی همچون: سیستم‌های دارورسانی، و هیدروژل‌ها و در مشتقات (تثبیت/ جایگزینی) استخوان به کار برده می‌شوند [۷ و ۶]. در همه این کاربردها نیاز به کنترل دقیق مکانیسم انجام مواد با حساسیت آبی بسپار و سرعت تخریب می‌باشد [۸]. نشاسته یک بسپار طبیعی است که به مقدار زیادی در گیاهان به طور دانه دانه با قطر ۱۵ تا ۱۰۰ میکرومتر وجود دارد. پلی وینیل الکل یک بسپار شامل گروههای هیدروکسیل زیادی است که در آب قابل انحلال است و این ویژگی باعث ایجاد خواص ویژه‌ای در این بسپار شده است. خواصی همچون: قابلیت نفوذ پایین و توانایی بالای جذب آب و خواص دیگر پلی وینیل الکل به طور وسیعی در صنعت و کشاورزی استفاده می‌شود [۹]. قابلیت زیست تخریبی این دو بسپار باعث می‌شود که به طور فوق العاده‌ای بلند شوند و انحلال پذیری پلی وینیل الکل باعث وسعت مخلوط شدن با نشاسته می‌شود. این ویژگی‌ها باعث شده است که تحقیقات چند دهه اخیر به براند (نشاسته/ پلی وینیل الکل) توجه زیادی شود. روشهای سنجش مواد زیست تخریبی مواد را در زمان کوتاهی در محیط هستند [۱۰]. برای بهبود تشکیل بسپارها و زیست تخریبی آنها و بنابراین قابل قبول بودن این مواد در طبیعت یک روش، اضافه کردن رس طبیعی و تولید نانوکامپوزیت‌هاست [۱۱].

خاک رس باعث استحکام براند می‌شود. ماده معدنی فراوان و طبیعی که سمی نمی‌باشند و می‌توان از آنها به عنوان یک جزء مخلوط در براندها استفاده کرد در زمینه‌های همچون: دارویی، آرایشی، کشاورزی، غذایی و زمینه‌های دیگر کاربرد دارند. تولید TPS با خاک رس اخیرا مورد توجه قرار گرفته است [۱۴-۱۲]. مهمترین تاثیر نانوکامپوزیت‌های بسپاری در بسته بندی مواد غذایی به کار می‌روند تا سدی بزرگتر در برابر نفوذ گازها (حفظ نیتروژن درون بسته و مقابله با اکسیژن بیرونی) و جلوگیری از فاسد شدن مواد باشند. محققان

$^{\circ}\text{C}$ (25 ± 1) (دمای محیط) و $^{\circ}\text{C}$ (37 ± 1) بررسی شد. میزان تخریب فیلم‌ها با روش تصویربرداری الکترونی روبشی (SEM) و استفاده از اسپکتروسکوپی (UV-Vis) بررسی شده است.

۲- تجربی

۲-۱ مواد

نشاسته محلول به فرمول کلی $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ پلی وینیل الکل به فرمول کلی $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$ با جرم ملکولی ۷۲۰۰۰، گلیسرول با فرمول بسته $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ و جرم مولکولی (g/mol) ۹۲/۱۰ و درجه خلوص ۷۸٪ به عنوان نرمساز، ۵۰۳ دی نیترو سالیسیلیک اسید، فنول، پتاسیم سدیم تارتارات، کلسیم کلرید، سدیم سولفیت و گلوکوز (جهت تهیه منحنی استاندارد) که همه از شرکت مرک تهیه شده‌اند. سدیم هیدروکسید محصول شرکت فلوکا، نانوذره مونت‌موریلونیت Na^+ Cloisite از شرکت Southern clay products (USA)، آنزیم آلفا آمیلاز (از منبع *Bacillus subtilis*) محصول شرکت سیگما.

۲-۲ دستگاهها

به منظور صوت دهی از دستگاه اولتراسونیک مدل UP-200H استفاده شد. ترازوی دیجیتالی Sartorius cp224s با حساسیت $(1 \pm 10^{-4})\text{g}$. دستگاه انکوباتور شیکر مدل 1SH 554D ساخت شرکت فن‌آوران سهندآذر. دستگاه سانتریفیوژ CT8. آون shimifan مدل ۱۴۸۰ s. دستگاه UV - VIS مدل T80 ساخت شرکت PG instruments Ltd در $\lambda = 540\text{ nm}$ برای اندازه‌گیری جذب نمونه‌های نهایی استفاده شد. برای تصاویر SEM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت Philips (هلند) مدل XL30 استفاده شد و با استفاده از دستگاه طلا نشان sputter coater ساخت شرکت BAL-TEC (سوئیس) مدل SCDOOS بر روی سطح نمونه‌ها به ضخامت $100\text{ \AA}$ طلا نشانده شد. دقت کمی اندازه‌گیری‌ها ۱ تا ۲٪ می‌باشد.

۲-۳ روش کار

۲-۳-۱ تهیه و آماده سازی فیلم (نشاسته/ پلی وینیل الکل)

(براند نشاسته/ پلی وینیل الکل) با درصد وزنی ۵۰:۵۰ با روش

زیر تهیه شد.

۱ گرم نشاسته در ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شد سپس ۱ گرم پلی وینیل الکل به محلول آن اضافه شد (نسبت ۱:۱) و محلول را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۹۵ رفلاکس کردیم سپس گلیسرول را به عنوان نرمساز به محلول اضافه کرده و به منظور تهیه محلول یکنواخت به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله دستگاه همزن، همزده شد و سپس با استفاده از روش کستینگ (قالب‌ریزی) محلول بر روی صفحه‌های شیشه‌ای و صفحه‌های پلی اتیلنی که بر روی سطح صاف به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون با دمای $^{\circ}\text{C}$ ۵۰ قرار داده شد تا خشک شود.

۲-۳-۲ تهیه و آماده سازی فیلم زیست نانوچندسازه‌ای

(نشاسته/ پلی وینیل الکل/ مونت‌موریلونیت)

برای سنتز فیلم‌های (نشاسته/ پلی وینیل الکل) با مقادیر مختلف ۱، ۳ و ۵ درصد مونت‌موریلونیت سدیم، به ترتیب مقادیر ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ گرم از نانوذره مونت‌موریلونیت را در ظرف‌های جداگانه حاوی ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده و به مدت ۴۸ ساعت با هم‌زدن نگره داری شدند. سپس محلول‌ها را جهت باز شدن کامل لایه‌ها به مدت ۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. ۱ گرم نشاسته به دوغاب مونت‌موریلونیت اضافه شد و به مدت ۵ دقیقه هم زده شد سپس ۱ گرم پلی وینیل الکل را همراه با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه می‌کنیم. به مدت ۴ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ (۷۵-۸۰) رفلاکس کردیم سپس گلیسرول را به عنوان نرمساز به محلول اضافه کرده و به منظور تهیه محلول یکنواخت به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله دستگاه همزن، همزده شد و سپس با استفاده از روش کستینگ (قالب‌ریزی) محلول را بر روی صفحه‌های شیشه‌ای و صفحه‌های پلی اتیلنی که بر روی سطح صاف قرار داده شده است ریختیم و به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون با دمای $^{\circ}\text{C}$ ۶۰ قرار دادیم تا خشک شود.

۲-۴ تخریب آنزیمی

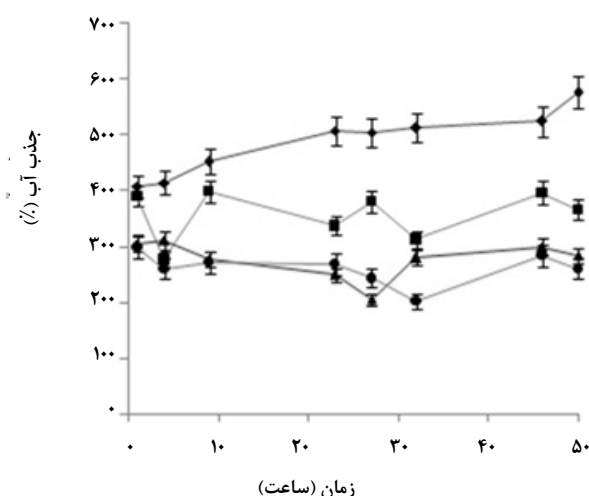
نمونه‌هایی از فیلم نانوچندسازه‌ها به وزن ۰/۱ گرم را در ارلن مایری که حاوی ۲۰ میلی‌لیتر بافر فسفات با $\text{pH}=6/8$ و ۱ میلی گرم آنزیم آلفا آمیلاز بود، به مدت ۷۲ ساعت درون انکوباتور همزن‌دار با دمای $^{\circ}\text{C}$ ۳۷ قرار دادیم. در زمان‌های مشخصی نمونه‌ها را از محلول بافر برداشتیم و خشک کردیم و سپس نمونه خشک شده را وزن کردیم.

۲-۵ جذب آب

نمونه‌هایی از فیلم‌ها به وزن ۰/۱ گرم و ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ را در لوله‌های آزمایشی که حاوی آب مقطر است قرار دادیم و در زمان‌های مشخص یکی از نمونه‌ها را برداشته و وزن کردیم. در صد جذب آب با استفاده از معادله زیر محاسبه شده است:

$$\% \text{ جذب آب} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \times 100$$

W_{dry} وزن نمونه خشک W_{wet} وزن نمونه خیس است. نتیجه در شکل (۳) دیده می‌شود.



شکل ۳- نمودار درصد جذب آب بر حسب زمان انجام آزمایش

(نشاسته/ پلی وینیل الکل) (♦) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۱٪)
 مونت موریلونیت (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۳٪)
 مونت موریلونیت (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۵٪)
 مونت موریلونیت (●)

۲-۶ تعیین قند کاهشی

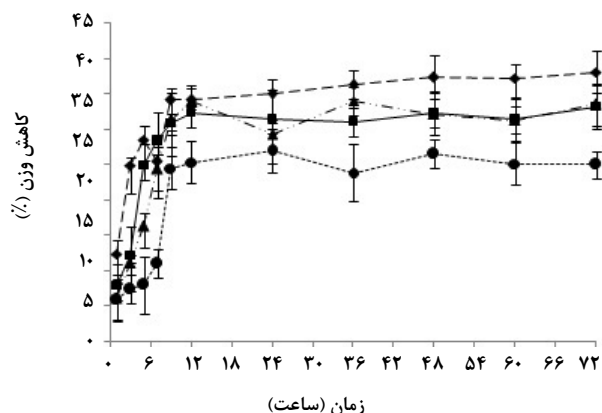
در این قسمت از پژوهش برای تعیین کمی قند کاهشی محلول تخریب شده، از روش DNS استفاده کرده ایم. به این صورت که؛ ۱ میلی لیتر از معرف DNS به ۱ میلی لیتر از نمونه مورد آنالیز اضافه شده است. مخلوط را در دمای $(90-100)^\circ\text{C}$ به مدت ۱۰ دقیقه حرارت دادیم سپس در دمای اتاق سرد کردیم و برای تثبیت رنگ نمونه‌ها ۳۰۰ میکرولیتر محلول ۴۰٪ سدیم پتاسیم تارتارات اضافه کردیم سپس به آن ۵ میلی لیتر آب مقطر افزودیم. جذب نمونه‌ها با

همین آزمایش را در دمای 25°C نیز تکرار کردیم. در صد کاهش وزن با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\% \text{ کاهش وزن} = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100$$

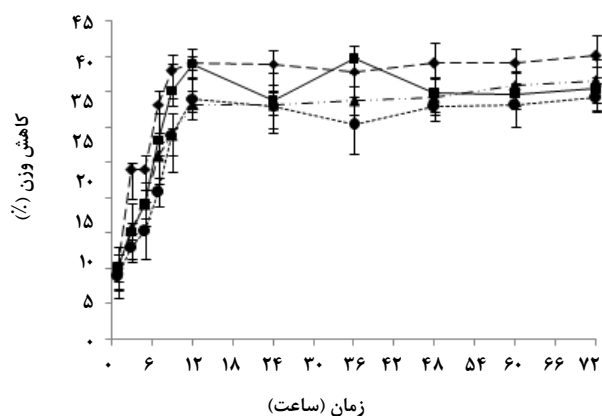
W_0 وزن ابتدایی نمونه است و W_1 وزن نمونه بعد از تخریب است.

نتیجه در شکل (۱) دیده می‌شود.



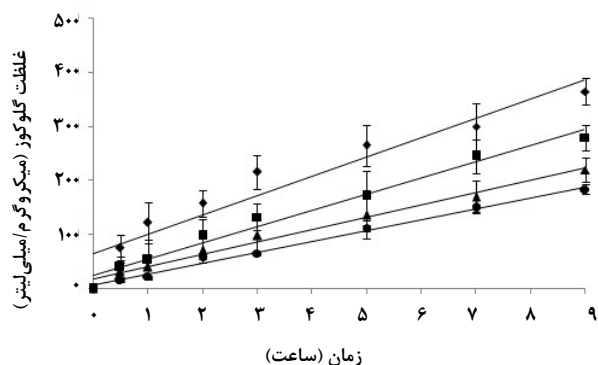
شکل ۱- درصد کاهش وزن به دست آمده از ۷۲ ساعت تخریب با آنزیم آلفا آمیلاز در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$

(نشاسته/ پلی وینیل الکل) (♦) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۱٪)
 مونت موریلونیت (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۳٪)
 مونت موریلونیت (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۵٪)
 مونت موریلونیت (●)



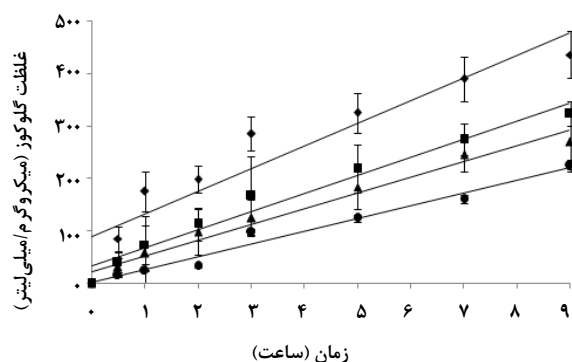
شکل ۲- درصد کاهش وزنی به دست آمده از ۷۲ ساعت تخریب با آنزیم آلفا آمیلاز در دمای $37 \pm 1^\circ\text{C}$

(نشاسته/ پلی وینیل الکل) (♦) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۱٪)
 مونت موریلونیت (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۳٪)
 مونت موریلونیت (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل / ۵٪)
 مونت موریلونیت (●)



شکل ۶- غلظت گلوکوز به دست آمده از ۹ ساعت اولیه تخریب با آنزیم آلفا آمیلاز در دمای $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

(◆) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۱٪
 (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۳٪
 (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۵٪
 (●) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۰٪



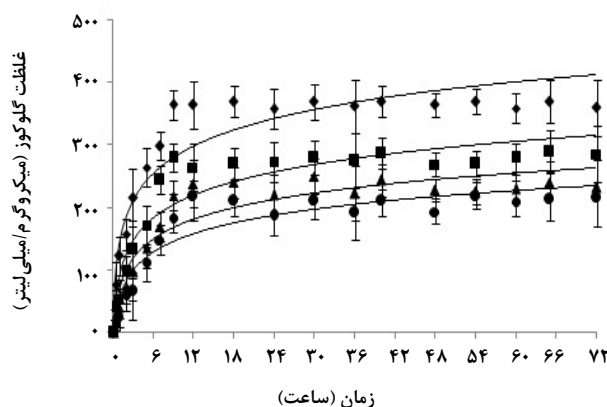
شکل ۷- غلظت گلوکوز به دست آمده از ۹ ساعت اولیه تخریب با آنزیم آلفا آمیلاز در دمای $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$

(◆) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۱٪
 (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۳٪
 (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۵٪
 (●) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۰٪

۲-۷ تصویربرداری الکترونی روبشی (SEM)

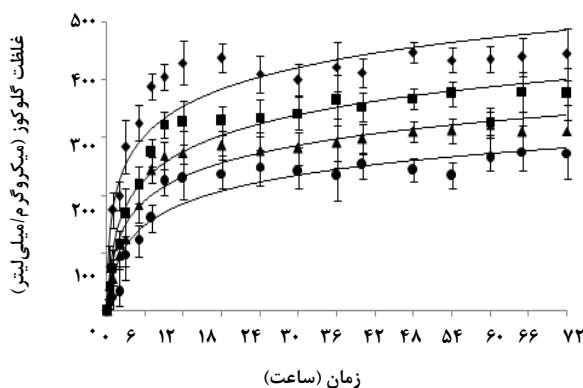
تغییرات ایجاد شده در ساختارهای بسپاری و در سطح نانوحندسازها را که به علت اثر آنزیم بر آن به وجود آمده با استفاده از دستگاه تصویربرداری الکترونی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس (Philips) هلد بررسی کرده ایم. تصاویر آنها در شکل (۸) دیده می شوند.

طیف بینی UV در 540 نانومتر اندازه گیری شد. غلظت گلوکوز بر حسب زمان را در طول ۷۲ ساعت انجام آزمایش با استفاده از منحنی استاندارد گلوکوز به دست آوردیم. نتایج در شکل (۴) تا (۷) دیده می شوند.



شکل ۴- غلظت گلوکوز به دست آمده از ۷۲ ساعت تخریب با آنزیم آلفا آمیلاز در دمای $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$

(◆) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۱٪
 (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۳٪
 (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۵٪
 (●) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۰٪



شکل ۵- غلظت گلوکوز به دست آمده از ۷۲ ساعت تخریب با آنزیم آلفا آمیلاز در دمای $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$

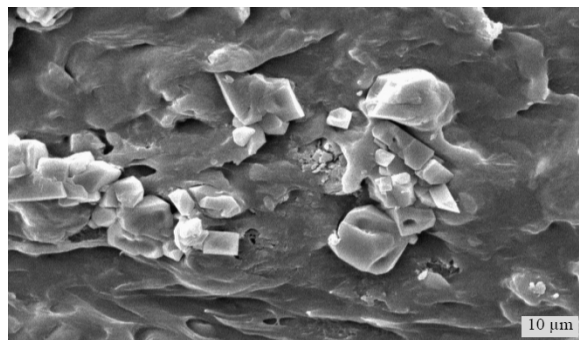
(◆) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۱٪
 (■) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۳٪
 (▲) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۵٪
 (●) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) / ۰٪

۳- بحث و نتیجه‌گیری

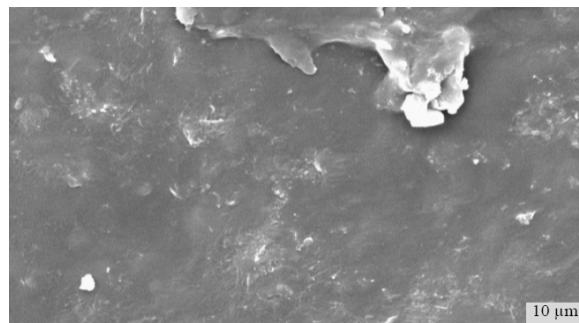
یکی از فاکتورهای اصلی کاربرد بسپارها استفاده در صنعت زیست تخریب پذیری آنها است. به طور کلی روش معتبر و مرجعی برای تعیین میزان تخریب پذیری بسپارها وجود ندارد. روش آنزیمی [۲۲] روش میکروب شناسی [۲۳] و روش دفن در خاک [۲۴] توسط محققین بررسی شده‌اند. باجپایی و همکارانش [۲۵] زیست تخریب‌پذیری (بلند کربوکسیل متیل سلولوز/ نشاسته) را بررسی کرده‌اند. طی پژوهشی که انجام داده‌اند، مقدار کمی نشاسته حداکثر درصد بالای کاهش جرم را نشان می‌دهد در حالیکه مقدار زیاد نشاسته باعث پایین آمدن مقدار کاهش جرم براند می‌شود. این مشاهدات را به این صورت توجیه کرده اند که در مرحله اول با افزایش مقدار نشاسته مولکول‌های نشاسته با آلفا آمیلاز برهمکنش داشته بنابراین مقدار تخریب را افزایش می‌دهند ولی در مقدار بیشتر نشاسته در براند مواد برهمکنش بیشتری داشته و باعث کاهش توزیع آنزیم در سطح فیلم بسپاری می‌شود. در این پژوهش برای اولین بار تخریب آنزیمی فیلم چندسازه‌ای (نشاسته/ پلی وینیل الکل) حاوی نانوذرات مونت موریلونیت اصلاح نشده با آلفا آمیلاز را به مدت ۷۲ ساعت در دو دمای محیط و دمای بهینه آنزیم بررسی کرده ایم.

۳-۱ جذب آب و کاهش وزن

جذب آب و تخریب پذیری از مهمترین ویژگی‌های بسپارهای زیستی می‌باشند [۲۴]. افزایش نانوذرات منجر به کاهش جذب آب می‌شود. جذب آب با تخریب بسپار رابطه مستقیمی دارد. در شکل (۳) جذب آب در فیلم (نشاسته/ پلی وینیل الکل) دیده می‌شود که با افزایش زمان، جذب آب افزایش یافته است. جذب آب در طول آزمایش نسبت به زمان اولیه آزمایش کمتر شده است ولی سیر صعودی را حفظ کرده است ولی در فیلم (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ نانوذره مونت موریلونیت) میزان جذب آب با افزایش درصد نانوذره، کاهش یافته است. نانوذره با گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و پلی وینیل الکل پیوند هیدروژنی برقرار کرده و مانع از نفوذ آب در فیلم‌ها می‌شود. میزان جذب آب در نانوکامپوزیت‌ها از ن ظم خاصی برخوردار نیست که نشان دهنده عدم توزیع یکنواخت نانوذره می‌باشد. طبق یافته‌های ما جذب آب فیلم‌های



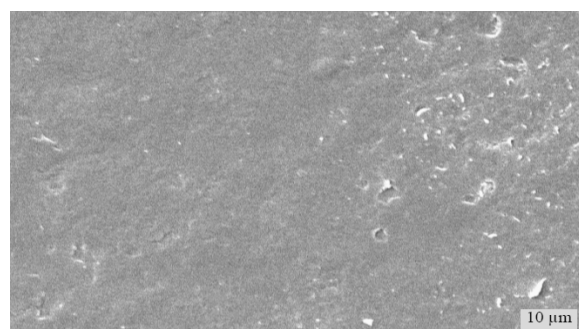
(الف)



(ب)



(پ)



(ت)

شکل ۸- تصویربرداری SEM نمونه‌های تخریب شده

(الف) (نشاسته/ پلی وینیل الکل) (ب) (نشاسته/ پلی وینیل الکل/

۱٪ مونت‌موریلونیت) (پ) (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ ۳٪

مونت‌موریلونیت) (ت) (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ ۵٪

مونت‌موریلونیت)

است. در این شکل‌ها تغییرات سطح فیلم‌ها را که به علت اثر آنزیم بر آن به وجود آمده بررسی کردیم. همانطور که در شکل‌ها دیده می‌شود بر اثر اعمال آلفا آمیلاز بر فیلم (نشاسته/پلی وینیل الکل) تخریب بیشتری دیده می‌شود و نانوکامپوزیت با ۱٪ نانوذره نیز نسبت به نانوجندسازه‌های با ۳٪ و ۵٪ نانوذره تخریب بیشتری را نشان می‌دهد. در واقع با افزایش درصد وزنی نانوذره میزان تخریب کاهش یافته است.

مراجع

- [1] Larotonda F.D.S., Matsui K.N., Sobral P.J.A., and Laurindo J.B., "Hygroscopicity and Water Vapor Permeability of Kraft Paper Impregnated with Starch Acetate", J. Food Eng., 71, 394-402 (2005).
- [2] Mariniello L., Giosafatto C.V.L., Moschetti G., Aponte M., Masi P., Sorrentino A., and Porta R., "Fennel Waste-based Films Suitable for Protecting Cultivations", Biomacromolecules, 8, 3008-3014 (2007).
- [3] Averous, L., "Biodegradation multiphase systems based on plasticized starch: A review", Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews, C44, 231-274 (2004).
- [4] Kim HS et al, "Thermal properties of maize starch filled biodegradable polymer biocomposites", J Korean Wood Sci Technol, 32(5):20-38 (2004).
- [5] Tomonori Ishigaki et al, "Biodegradation of a polyvinyl alcohol-starch blend plastic film", World Journal of Microbiology and Biotechnology, 15:321-327 (1999).
- [6] Zhao Guohua et al, "Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-corn starch/poly(vinyl alcohol) blend film", Polymer Degradation and Stability, 91, 703-711 (2006).
- [7] Iuliana Spiridon et al. "Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch", Polymer Degradation and Stability, 93, 1884-1890 (2008).
- [8] Simons S, Thoms EL, "Structure characteristics of biodegradable thermoplastic starch/poly(ethylene-vinylalcohol) blend", J Appl Polym Sci, 58:2259-85 (2008).
- [9] Van Beynum GMA, Roels JA, "Starch conversion technology", Marcel Dekker, Inc, New York (1985).
- [10] Wan-Lan Chai et al, "Evaluation of Biodegradability of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends: A Methodological Comparison of Environmentally Friendly Materials", J. Polym. Environ., 17:71-82 (2009).
- [11] Biqiong Chen, Julian R.G. Evans, "Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics", Carbohydrate Polymers, 61:455-463 (1999).

(نشاسته/ پلی وینیل الکل) و (نشاسته/ پلی وینیل الکل/ مونت موریلونیت) به طور قابل توجهی با هم اختلاف دارند. یافته‌های ما با نتایج فولویین و همکارانش سازگاری دارند [۲۶]. افزایش نانوذرات منجر به کاهش جذب آب و همچنین کم شدن کاهش وزن می‌شود. جذب آب با تخریب بسیار رابطه مستقیمی دارد. در شکل (۳) دیده می‌شود که با افزایش درصد وزنی از نانوذرات درصد جذب آب کاهش یافته که نشان دهنده کاهش تخریب پذیری نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد.

اثر آنزیم بر فیلم‌ها که به صورت کاهش وزن آن بررسی شده در شکل‌های (۱) و (۲) دیده می‌شود. در این شکل‌ها دیده می‌شود که با وجود نانوذره در فیلم، میزان تخریب کاهش یافته است. همانطور که در شکل (۲) دیده می‌شود در دمای $37 \pm 1^\circ\text{C}$ سرعت کاهش وزن بیشتر است. بعد از ۹ ساعت از شروع واکنش سرعت کاهش وزن ثابت می‌ماند.

۳-۲ تعیین قند کاهشی

در این پژوهش از روش DNS برای تعیین کمی قند کاهشی استفاده شد؛ میزان کمی آن در شکل (۳) دیده می‌شود. همانطور که در شکل‌ها دیده می‌شود میزان گلوکوز آزاد شده (براند نشاسته/ پلی وینیل الکل) بیشتر از نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد و با افزایش درصد نانوکامپوزیت غلظت گلوکوز به دست آمده نیز کمتر شده است. از این یافته‌ها نتیجه گرفتیم که نانوذره باعث کاهش برهمکنش آنزیم و نشاسته شده است. از آغاز واکنش تا ۹ ساعت اولیه افزایش غلظت گلوکوز را می‌بینیم اما بعد از ۹ ساعت سرعت تقریباً ثابت است با تاثیر آلفا آمیلاز بر فیلم‌ها نشاسته موجود در نمونه‌ها تخریب شده و میزان (پلی وینیل الکل / مونت موریلونیت) ثابت مانده که از تاثیر آنزیم بر نشاسته باقی مانده ممانعت می‌کند. از طرفی فعالیت آنزیم نیز با گذشت زمان کاهش یافته که این عوامل باعث ثابت شدن سرعت واکنش شده اند. همانطور که دیده شد با افزایش درصد نانوذره میزان تخریب کاهش یافته است که با داده‌های حاصل از کاهش وزن و جذب آب همخوانی دارد.

۳-۳ تصویربرداری الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM فیلم‌های تخریب شده در شکل (۸) نشان داده شده

- [12] Bakraji, E.H., Karajoun, J., "Determination of trace elements in Syrin bentonite clay using X-Ray fluorescence technique and discussion on the health implication on pregnant women", *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21(2), 397-405 (2003).
- [13] Jinadasa, K.B.P.N and Dissanayake, C.B., "The effect of selenium on fluoride-clay interactions-possible environmental-health implications", *Environmental Geochemistry and Health*, 14(1), 3-7 (1992).
- [14] Pang, J.T et al, "A nitric oxide biosensor based on the multi-assembly of hemoglobin/montmorillonite/polyvinyl alcohol at a pyrolytic graphite electrode". *Biosensors and Bioelectronics*, 19(5), 441-445 (2003).
- [15] Araju' o, MA., Cunha, AM and Mota M. "Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution". *Biomaterials* , 25, 2687-93 (2004).
- [16] Miller GL. "Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar". *Anal Chem*; 3:426-8 (1959).
- [17] Griffin GJL. "ACS advance in chemistry" 134 (1975).
- [18] Bastioli, C. et al. "Microstructure and biodegradability of Mater-bi products". In *Biodegradable Polymers and Plastics*, ed. M. Vert et al. pp. 101-110 (1992).
- [19] Tudorachi, N., et al. "Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradation polymeric materials". *Polymer Testing*, 19, 785-799 (2000).
- [20] Yun, Y., Na, Y., Yoon, S. "Mechanical properties with the functional group of additives for starch/PVA blend film", *Journal of polymers and the Environment*, 14, 71-77 (2006).
- [21] Tang, S.H. et al. "effect of nano-sio₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend film", *Carbohydrate Polymers*, 72, 521-526 (2008).
- [22] Biqiong Chen., Julian R., G., Evans. "Thermoplastic starch-clay nanocomposites and their characteristics". *Carbohydrate Polymers*, 61, 455-463 (2005).
- [23] Demirgo, D., Elvirs, C., Mano, J.F., Cunha, AM., Piskin, E., & Reis RL. "Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties". *Polymer Degradation and Stability*, 70, 161-70 (2000).
- [24] Xu, YX., Hanna, MA. "Preparation and properties of biodegradable foams from starch acetate and poly (tetramethylene adipate-co-terephthalate)". *Carbohydrate Polymers* , 59, 521-9 (2005).
- [25] Bajpai AK., & Shrivastava J. "In vitro enzymatic degradation kinetics of polymeric blends of crosslinked starch and carboxymethyl cellulose". *Polym Int*, 54(11), 1524-36 (2005).
- [26] Follain, N., Joly, C., Dole, P., & Bliard C. "Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly vinyl alcohol addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties". *Carbohydrate Polymers*, 60, 185-92 (2005).