

بهینه‌سازی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر کیتوزان-نانوسلولز

دانیال دهناد¹، حبیب‌الله میرزایی^{2*}، زهرا امام‌جمعه³، سید مهدی جعفری⁴، سعید داداشی⁵

1- دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
2- دانشیار گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
* نویسنده مسئول (habibmirzaei@yahoo.ca)
3- استاد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران
4- استادیار گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان
5- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

چکیده

تاریخ دریافت: 92/02/29

تاریخ پذیرش: 92/08/19

واژه‌های کلیدی

بیوپلیمر
سطح پاسخ
فیلم خوراکی
کشسان‌کننده

پودر کیتوزان حاصل از پوست سخت‌پوستان قابلیت تشکیل فیلم بالایی دارد؛ فیلم‌های کیتوزان در برابر پارگی بسیار مقاومند. از طرف دیگر، نانوذرات سلولز دارای نرخ زیست‌تخریب‌پذیری بالا و نسبت به سایر نانوپرکن‌ها ارزان‌تر هستند. پژوهش حاضر سعی در بهینه‌سازی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز تهیه شده به روش قالب‌ریزی، به منظور استفاده از تمامی قابلیت‌های این مواد فراوان در طبیعت دارد. پودر کیتوزان با وزن مولکولی بالا، نانوسلولز با قطر الیاف 20-50 نانومتر و نیز گلیسرول به منظور بهینه‌سازی ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها، به کار گرفته شد. افزودن نانوذرات سلولز به فیلم‌های کیتوزان باعث کاهش محتوای رطوبتی، افزایش درصد کشش در نقطه پارگی (تا 30/1 درصد) و نیز بهبود پارامترهای رنگی فیلم‌ها گردید؛ کاهش غلظت گلیسرول در نانوکامپوزیت‌ها سبب کاهش مقادیر حلالیت در آب (تا 28/7 درصد) و نفوذپذیری بخار آب و به طور همزمان افزایش مدول کشسانی نانوکامپوزیت‌ها (تا 3/7 گیگاپاسکال) شد. نانوکامپوزیت حاصل از مقادیر 1 گرم کیتوزان، 0/18 درصد نانوسلولز و 30 درصد گلیسرول بالاترین مطلوبیت کلی (75 درصد)، بر اساس ارزیابی تمامی پارامترهای مکانیکی و فیزیکی را حاصل کرد. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که غلظت‌های بالای کیتوزان (1/3 گرم) و نانوسلولز (2 درصد) تشکیل ساختاری شبکه مانند و تودرتو می‌دهند که این ساختار، توجیه‌کننده بهبود قابلیت کشش‌پذیری فیلم کیتوزان پس از افزودن نانوذرات نیز می‌باشد.

دی-گلوکوز تشکیل می‌شود (Srinivasa et al.,)

2007). کیتوزان غیرسمی و زیست‌تخریب‌پذیر است و عملکرد فوق‌العاده‌ای از لحاظ تشکیل فیلم دارد. وزن مولکولی کیتوزان مورد استفاده تاثیر عمیقی روی

مقدمه

کیتوزان، دومین پلیمر فراوان موجود در طبیعت است که از پوست خرچنگ و میگو بدست می‌آید و اساساً از واحدهای بتا (1-4)-2-آمینو-2-داکسی-

با قطر الیاف 50-20 نانومتر از شرکت Asahi Kasei Corp ژاپن خریداری شدند. اسید استیک و گلیسرول درجه مطلق، کلرید سدیم، کلرید کلسیم و نیترات منیزیم از شرکت Merck آلمان تهیه گردیدند.

تهیه فیلم

فیلم‌های نانوکامپوزیت با استفاده از روش قالب‌ریزی تهیه شدند. پودر کیتوزان به میزان مشخص (مطابق جدول 1) به 40 میلی‌لیتر اسید استیک 1 درصد (حجمی-حجمی) اضافه گردید. سپس در دمای 50 درجه سانتی‌گراد و با سرعت 250 دور در دقیقه، عمل هم‌زدن با دستگاه هم‌زن (مدل CB162، محصول شرکت Stuart[®] کشور انگلستان) طی 2 ساعت انجام شد. به طور موازی، مقدار مشخصی (مطابق جدول 1) از نانوذرات سلولز به 20 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و تحت شرایط هم‌زنی مشابه به مدت 2 ساعت پخش گردید. در نهایت، محلول آب مقطر به همراه محتویات، به محلول کیتوزان اضافه شد. گلیسرول (مطابق جدول 1) هم به محلول نهایی اضافه و اجازه داده شد تا محلول نهایی به مدت 24 ساعت، کاملاً یکنواخت گردد. محلول بالا با همگن‌کننده (مدل IKA[®]T25 digital ساخت شرکت ULTRA-[®] TURAX کشور آلمان) با دور 8000 دور در دقیقه به مدت 15 دقیقه و سپس با استفاده از دستگاه فراصوت (مدل TI-H-10 ساخت شرکت Elma[®] کشور آلمان) تحت فرکانس 35 کیلوهرتز و توان 100 درصد به مدت 30 دقیقه همگن گردید. هواگیری در دستگاه آون تحت خلاء (نوع Croydon محصول Townson & Mercer Ltd.) تحت فشار 600 میلی‌متر جیوه و بدون اعمال دما به مدت یک ساعت انجام شد. محلول‌ها به آرامی در مرکز پلیت‌های شیشه‌ای قرار داده شده درون آون (کیمیائز، ساخت ایران) 25 درجه سانتی‌گراد به مساحت 100 سانتی‌متر مربع ریخته شد؛ مدت زمان لازم برای تشکیل فیلم، 48 ساعت اعمال گردید. نهایتاً، فیلم‌ها از قالب‌ها جدا و به مدت دو روز دیگر جهت حذف باقیمانده‌ی حلال در آون 37 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند سپس درون پلاستیک‌های بسته‌بندی زیپ-کیپ (14×18 سانتی‌متر مربع، ساخت کارخانه‌ی پلی‌اتیلن ایران) قرار گرفتند.

ویژگی حرارتی، مکانیکی و نفوذپذیری فیلم نهایی دارد (Butler *et al.*, 1996). فیلم‌های کیتوزان ویژگی‌های نفوذپذیری بخار آب متعادلی دارند و ممانعت‌کنندگی خوبی در برابر نفوذپذیری اکسیژن از خود نشان می‌دهند (Rudrapatnam & Farooqahmed, 2003).

سلولز به عنوان فراوان‌ترین پلیمر دنیا، از عناصر ساختاری بسیار مهم در گیاهان به شمار می‌رود که انسجام ساختار سلولی را تضمین می‌کند. با اعمال تیمارهای فیزیکوشیمیایی روی سلولز می‌توان به انواع مشتقات سلولز با کاربردهای متنوع دست یافت (Klemm *et al.*, 2005). کریستال‌های بدست آمده دارای دانسیته پایین، مدول کشسانی و استحکام کششی بالایی می‌باشند؛ به علاوه، دارای نرخ زیست‌تخریب‌پذیری بالا و نسبت به سایر نانوپرکن‌ها ارزانترند (داداشی و همکاران، 1390).

Hosokawa و همکاران (1990) نانوکامپوزیتی جدید و زیست‌تخریب‌پذیر حاصل از کیتوزان و نانوسلولز گزارش کردند که ظرفیت ممانعتی بالایی در برابر نفوذ اکسیژن داشت و آب‌دوست (ولی غیرمحلول در آب) بود؛ استحکام کششی کامپوزیت‌ها به بیش از 100 مگاپاسکال می‌رسید. Hassan و همکاران (2011) گزارش کردند که بهبود استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز حتی با ورود 2/5 درصد نانوسلولز دارای قطر 7-24 نانومتر نیز بسیار چشمگیر است که این افزایش مقدار، به وجود شبکه‌ای به هم پیوسته و درهم‌تنیده از نانوذرات سلولز درون بافت زمینه کیتوزان نسبت داده شد. پژوهش حاضر سعی بر آن دارد تا ضمن تبیین اثرات به‌کارگیری نانوذرات سلولزی دارای دو بعد در مقیاس نانو بر بهبود هر یک از ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان، مقدار بهینه‌ای با توجه به میزان مواد اولیه مصرفی و ویژگی‌های نهایی نانوکامپوزیت حاصل، ارائه دهد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

پودر کیتوزان با وزن مولکولی 600-800 کیلوالتون از شرکت Acros آمریکا و نانوذرات سلولز

جدول 1- طرح آزمایشی Box-Behnken بکاررفته برای متغیرهای مستقل

شماره استاندارد تیمار	میزان کیتوزان (درصدوزنی/0/6حجمی)	میزان نانوسلولز (درصدوزنی/وزن کیتوزان)	میزان گلیسرول (درصدحجمی/وزن کیتوزان)
1	1/00	0	60
2	1/30	0	60
3	1/00	2	60
4	1/30	2	60
5	1/00	1	30
6	1/30	1	30
7	1/00	1	90
8	1/30	1	90
9	1/15	0	30
10	1/15	2	30
11	1/15	0	90
12	1/15	2	90
13	1/15	1	60
14	1/15	1	60
15	1/15	1	60

ضخامت فیلم

ضخامت نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکرومتر نوع Mitutoyo ساخت کشور ژاپن، با دقت 0/001 میلی‌متر اندازه‌گیری شدند. برای هر نمونه 8 نقطه از جهات مختلف اندازه‌گیری و میانگین آن‌ها محاسبه شد.

شفافیت فیلم

شفافیت با استفاده از دستگاه لوکسومتر (Testo 540 pocket sized) ساخت انگلستان اندازه گرفته شد. بدین منظور، ابتدا حباب دستگاه زیر منبع نوری قرار داده شد و تعداد لوکس دریافتی از منبع یادداشت گردید. سپس در شرایط ثابت نمونه موردنظر را روی حباب دستگاه قرار داده، دوباره لوکس دریافتی یادداشت و از روی دو عدد بدست آمده، شفافیت نمونه‌ها به صورت درصد گزارش شد (داداشی و همکاران، 1390). اندازه‌گیری میزان عبور نور از 4 جهت مختلف فیلم انجام و میانگین در نظر گرفته شد.

اندازه‌گیری محتوای رطوبتی فیلم‌ها

برای انجام این آزمایش، کپسول‌های خالی به منظور رسیدن به وزن ثابت به مدت 1 ساعت در آون با دمای 110 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

نمونه‌های فیلم به ابعاد 3×1 سانتی‌متر مربع بریده، درون کپسول‌ها قرار داده و توزین شدند؛ کپسول‌های حاوی فیلم در آون با دمای 110 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند (قاسملو و همکاران، 1391). پس از سردشدن در خشکانه، مجموعه وزن شد تا وزن نمونه خشک شده بدست آید. محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه 1 محاسبه گردید:

رابطه(1)

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{\text{وزن نمونه خشک شده} - \text{وزن نمونه مرطوب}}{\text{وزن نمونه مرطوب}} \times 100$$

اندازه‌گیری حلالیت فیلم‌ها در آب

پس از تعیین میزان رطوبت موجود در هر فیلم، میزان مواد جامد موجود در هر نمونه قابل تعیین بود. با توجه به این مساله، تکه‌های فیلم خشک شده درون 50 میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور شدند و در حالی که به صورت مقطعی هم‌زده می‌شد، در دمای 25 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت قرار گرفت (Ghasemlou et al., 2011). سپس مجموعه بر روی کاغذهای صافی که قبلاً کاملاً خشک و دقیقاً توزین شده بودند، صاف گردید. کاغذ صافی‌های محتوی

رابطه (3)

$$\text{نرخ انتقال بخار آب} = \frac{\text{شیب منحنی}}{\text{مساحت سطحی فیلم}}$$

رابطه (4)

$$\text{نفوذپذیری بخار آب} = \frac{\text{نرخ انتقال بخار آب} \times \text{ضخامت}}{\text{اختلاف فشار}}$$

خواص مکانیکی

فیلم‌های تهیه شده بر روی فویل آلومینیومی قرار گرفتند و برای تعدیل رطوبتی به مدت 24 ساعت در خشکانه در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 50 درصد نگهداری شدند. برای ایجاد رطوبت نسبی 50 درصد از محلول اشباع نیترات منیزیم استفاده شد. آزمایشات مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه SANTAM مدل STM-5 ساخت ایران انجام گرفت. مطابق استاندارد ASTM D882-91، فیلم‌ها به شکل مستطیل با ابعاد 9×1 سانتی‌متر مربع بریده شدند؛ فاصله بین دو فک دستگاه 50 میلی‌متر و سرعت حرکت آن‌ها 50 میلی‌متر بر دقیقه تنظیم گردید. فاکتورهای استحکام کششی، مدول کشسانی و درصد کشش (تغییر طول نمونه تقسیم بر طول اولیه) در نقطه پارگی از روی منحنی‌های تنش-کرنش بدست آمدند. استحکام کششی فیلم‌ها از رابطه‌ی 5 محاسبه گردید:

رابطه (5)

$$\text{استحکام کششی} = \frac{\text{حداکثر نیرو در لحظه پارگی}}{\text{عرض فیلم} \times \text{ضخامت فیلم}}$$

آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی تاثیر افزودن نانوذرات بر ریزساختار نانوکامپوزیت‌های تولید شده، نحوه ی توزیع و چگونگی برهم‌کنش آن‌ها با بستر پلیمری، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و سطح مقطع عرضی نمونه‌ها تهیه شد. تصویربرداری از نمونه‌ها به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی FESEM مدل SU8040 با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی 10 kV و در بزرگ‌نمایی‌های 5-1 KX انجام گرفت.

نمونه در دمای 110 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا به وزن ثابت برسند. درصد حلالیت فیلم‌ها در آب از رابطه 2 محاسبه گردید.

رابطه (2)

درصد حلالیت =

$$100 \times \frac{\text{وزن خشک نهایی} - \text{وزن خشک اولیه}}{\text{وزن خشک اولیه}}$$

رنگ

جهت تعیین رنگ نمونه‌ها از دستگاه رنگ‌سنج Minolta CR 300 Series ساخت شرکت Minolta Camera Osaka کشور ژاپن استفاده شد. قبل از اندازه‌گیری رنگ فیلم‌ها، دستگاه با استفاده از یک صفحه سفید استاندارد تنظیم شد (Ojagh *et al.*, 2010) و پارامترهای استاندارد دستگاه به صورت $L^* = 93/49$ و $a^* = -0/25$ و $b^* = -0/09$ تعیین گردید. پارامترهایی که دستگاه خواند عبارتند از: وضوح یا L (سفید = 100 و سیاه = 0)، a (سبز = -60 تا قرمز = 60) و b (آبی = -60 تا زرد = 60). در مورد هر نمونه، 3 نقطه مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

نفوذپذیری بخار آب

آزمایش مطابق با استاندارد ASTM E96 انجام گرفت. ابتدا درون سلول‌های اندازه‌گیری نفوذپذیری، کلرید کلسیم بدون آب ریخته شد سپس سطوح سلول‌ها به وسیله فیلم و با استفاده از پارافین مذاب پوشانده شدند. بدین ترتیب درون سلول‌ها رطوبت نسبی صفر درصد وجود داشت. سلول‌ها درون خشکانه حاوی آب نمک اشباع قرار گرفتند؛ آب نمک اشباع در دمای 25 درجه سانتی‌گراد ایجاد رطوبت 75 درصد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در چنین شرایطی، فشار بخاری معادل 1753/55 پاسکال ایجاد می‌کند. تغییرات وزن سلول‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت 0/0001 گرم (مدل GK1203، محصول شرکت Sartorius کشور آلمان) اندازه‌گیری شد، منحنی تغییرات رسم و شیب هر خط رسم شده به وسیله رگرسیون خط محاسبه گردید. نرخ انتقال بخار آب و در نهایت میزان نفوذپذیری بخار آب از رابطه‌های 3 و 4 محاسبه شدند:

تجزیه و تحلیل آماری

در این تحقیق روش سطح پاسخ و طرح Box- Behnken با سه متغیر مستقل شامل کیتوزان، نانوسلولز و گلیسرول در سه سطح و سه تکرار در نقطه مرکزی طرح (برای محاسبه تکرارپذیری فرآیند) جهت بررسی تاثیر شرایط تهیه فیلم بر بهبود نتایج بدست آمده و نیز بهینه سازی فرآیند مذکور استفاده شد. نرم افزار Design-Expert[®] 6.0.2 جهت آنالیز رگرسیونی، تعیین مدل برازش مناسب، تشکیل جدول تجزیه واریانس (در سطح اطمینان 95 درصد) و تخمین ضرایب مدل هم‌چنین تعیین نقطه‌ی بهینه‌ی نهایی بکار گرفته شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های فیزیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان- نانوسلولز

خواص فیزیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان- نانوسلولز در جدول 2 آمده است. ضخامت نانوکامپوزیت‌ها از 0/118 تا 0/225 میلی‌متر متغیر بود که در مقایسه با ضخامت معمول فیلم‌های تهیه شده از کیتوزان بیشتر است؛ دلیل این امر را می‌توان بکارگیری کیتوزان دارای وزن مولکولی بالاتر دانست. میزان شفافیت نانوکامپوزیت‌ها 85 تا 92 درصد بود که بیان‌گر عبور نور بالا از فیلم‌های کیتوزان-نانوسلولز است. میزان رطوبت باقیمانده در فیلم‌ها پس از مراحل خشک کردن، حدود 13-18 درصد بود که کمی پایین‌تر از میزان گزارش شده (20 درصد) برای فیلم کیتوزان توسط Ojagh و همکاران (2010) است و نشان‌دهنده شرایط مناسب خشک‌شدن فیلم‌ها می‌باشد. میزان حلالیت نانوکامپوزیت‌های کیتوزان- نانوسلولز از 26 تا 57 درصد متغیر بود. گلیسرول و نانوذره عوامل موثر بر میزان حلالیت در آب فیلم‌ها بودند؛ تیمار 12 که دارای بیشترین میزان گلیسرول و نانوذره بود، بیشترین نرخ حلالیت را داشت. به طور کلی، حلالیت در آب فیلم‌های نانوکامپوزیت به طبیعت بافت زمینه و ماده پرکن بستگی دارد. حلالیت فیلم‌های کیتوزانی با افزایش میزان نانوذرات سلولز، افزایش یافت؛ که این مطلب در تطابق با افزایش

نفوذپذیری بخار آب این فیلم‌ها هم‌زمان با ورود نانوذرات بود. پارامترهای L^* ، a^* و b^* اندازه‌گیری شده برای نانوکامپوزیت‌های مختلف نیز در جدول 2 فهرست شده است. تیمارهای 1 و 7 که حاصل کمترین غلظت کیتوزان به کار رفته بودند بیشترین میزان a^* و کمترین میزان b^* را داشتند و از این نظر نزدیکترین مقادیر به پارامترهای استاندارد را ایجاد نمودند.

نتایج پیش‌بینی رفتار پاسخ‌های فیزیکی توسط مدل‌های مختلفی که بهترین برازش را با داده‌ها نشان دادند، در جدول 3 آورده شده است. در حالی که افزایش کیتوزان در نواحی خطی تمامی محدوده‌ی به کارگیری، کاهش شفافیت را به همراه داشت اما فاکتورهای گلیسرول و کیتوزان در نواحی درجه دوم، رابطه‌ای مستقیم با افزایش شفافیت نشان دادند. متغیرهای گلیسرول و نانوسلولز تنها فاکتورهای تاثیرگذار بر میزان رطوبت باقیمانده درون فیلم بودند که اثری معکوس بر محتوای رطوبتی نهایی فیلم برجای گذاشتند؛ به طوری که تیمارهای 7 و 8 که دارای بیشترین میزان گلیسرول بودند کمترین میزان رطوبت را ذخیره کرده بودند. محتوای رطوبتی نانوکامپوزیت‌ها رابطه‌ای معکوس با میزان نانوذرات محتوایی آن‌ها نشان داد؛ طبق گزارش Fernandes و همکاران (2010)، ورود سلولز باکتریایی با ضخامت کمتر از 10-200 نانومتر منجر به کاهش مختصر محتوای رطوبتی فیلم‌های کیتوزان می‌گردد. مدل خطی با ضریب همبستگی 96/23 درصد رفتار حلالیت در آب نانوکامپوزیت‌ها را به نحوی مطلوب پیش‌بینی نمود؛ ضریب همبستگی پیش‌بینی شده مدل برابر 0/9231 بود که تطابق مطلوبی با ضریب همبستگی تعریف شده معادل 0/952 احراز کرد. پارامتر رنگی L^* هیچ‌گونه وابستگی به سه فاکتور کیتوزان، نانوسلولز و گلیسرول از خود نشان نداد؛ به عبارت دیگر، تمامی مقادیر این پارامتر برای نانوکامپوزیت‌های مختلف معادل یک عدد میانگین بود. پارامترهای a^* و b^* به طور مطلوبی با معادله‌ی درجه‌ی دوم برازش شدند و به ترتیب ضریب همبستگی 99/11 و 98/27 درصد را نشان دادند.

جدول 2- ویژگی‌های فیزیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز

شماره تیمار	ضخامت (میلی متر)	شفافیت (درصد)	درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب	حلالیت در آب (درصد)	L*	a*	b*
1	0/126	91/8440	16/8630	43/3604	69/795	-1/155	6/820
2	0/181	88/9184	16/4384	40/4792	73/175	-2/765	17/835
3	0/139	90/6028	15/9420	42/7586	65/665	-2/140	11/960
4	0/184	89/0957	15/1088	45/5505	68/125	-1/755	9/185
5	0/118	90/7801	17/0000	29/3976	71/605	-1/685	8/995
6	0/159	86/7021	17/6000	26/4563	66/395	-2/125	11/185
7	0/152	90/4255	14/0173	55/9664	73/795	-1/190	7/270
8	0/225	89/0071	13/7850	55/1491	70/060	-1/800	11/485
9	0/175	88/6525	17/5207	29/8597	63/637	-1/897	11/3433
10	0/220	88/8298	16/4390	36/3378	67/435	-1/905	12/070
11	0/225	87/5000	14/8456	54/8117	66/090	-2/050	16/375
12	0/188	88/3865	14/2582	56/5169	68/970	-1/725	11/570
13	0/188	87/0563	15/0350	42/1811	68/775	-4/060	22/263
14	0/182	85/0473	15/4692	41/7891	63/730	-4/340	24/372
15	0/161	86/9741	16/2996	55/7368	73/780	-4/300	22/375

جدول 3- پیش بینی رفتار پاسخ‌ها توسط مدل‌های حائز بالاترین نرخ‌های برازش، احتمال مدل و عدم برازش مدل

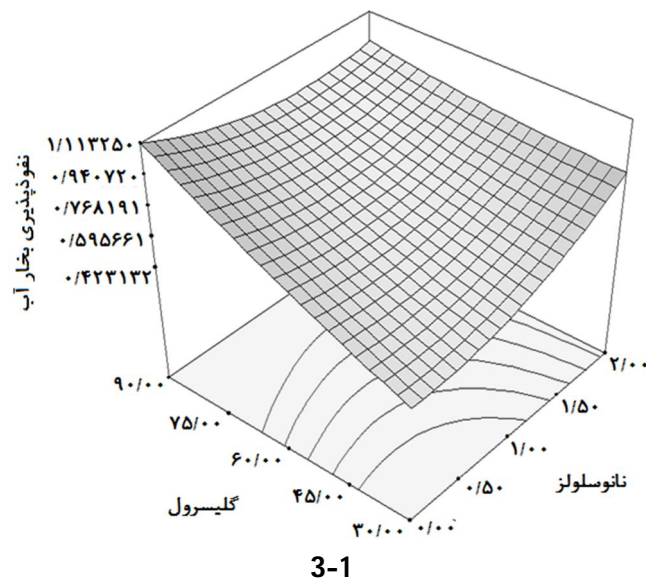
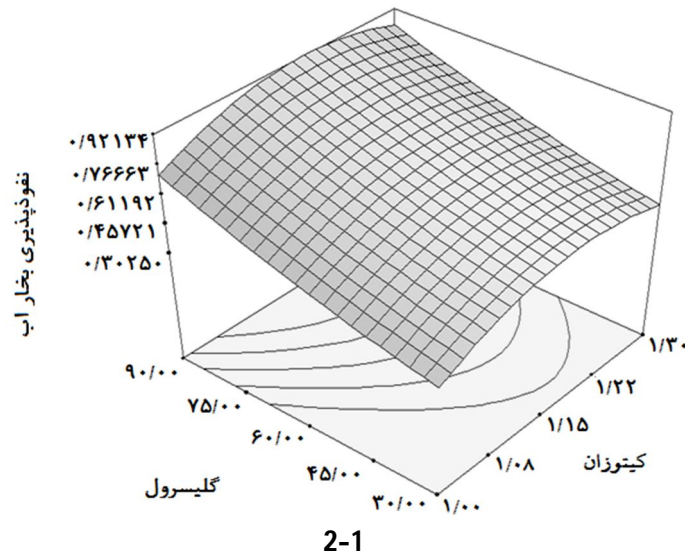
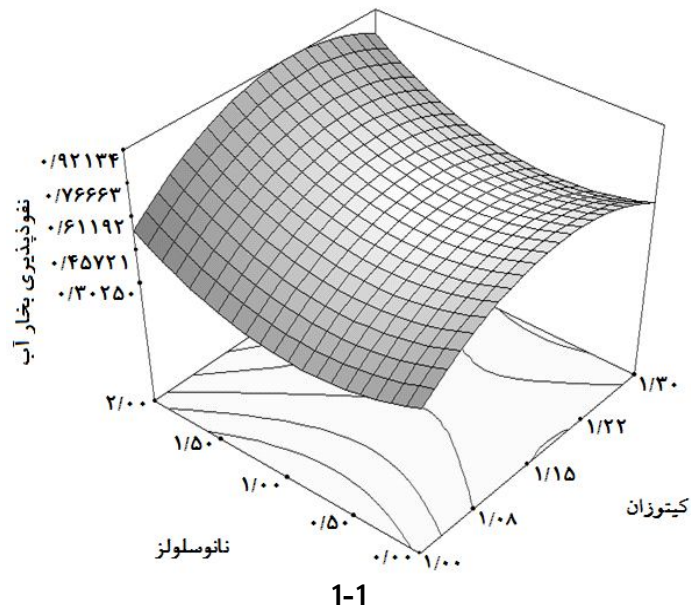
پاسخ مورد نظر	بهترین مدل برازش شده	احتمال مدل	عدم برازش
ضخامت	$TH = 0/027$ (گلیسرول) + $0/015$ (کیتوزان) ² - $0/029$	0/0295	0/4334
شفافیت	$TP = 2/25$ (کیتوزان) ² + (کیتوزان) - $1/24$ - (نانوسلولز) ² - $1/36$	0/0364	0/5476
درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب	$MC_{wb} = 1/46$ (گلیسرول) - (نانوسلولز) - $0/49$	0/0001 <	0/8281
حلالیت در آب	$WS = 12/55$ (گلیسرول) + (نانوسلولز) $1/58$	0/0001 <	0/3839
a*	$a^* = 0/28$ (کیتوزان) - $0/28$ (کیتوزان) ² + $1/24$ (نانوسلولز) ² + $1/04$ + $1/3$ (گلیسرول) ² + (نانوسلولز) (کیتوزان) $0/5$	0/0001	0/4516
b*	$b^* = 7/33$ (کیتوزان) - $7/33$ (کیتوزان) - $1/83$ (نانوسلولز) ² - $4/22$ (گلیسرول) ² - $5/49$ (نانوسلولز) (کیتوزان) - $3/45$	0/0007	0/4941
نفوذپذیری بخار آب	$WVP = 0/063$ (کیتوزان) (نانوسلولز) $0/059$ + (گلیسرول) $0/02$ + (کیتوزان) ² - $0/14$ (نانوسلولز) ² + $0/11$ (گلیسرول) ² - $0/14$ (گلیسرول) (نانوسلولز)	0/0006	0/0705
درصد کشش در نقطه پارگی	$EB = 6/83$ (کیتوزان) - $7/12$ (نانوسلولز) + $17/77$ (کیتوزان) ² + $9/73$ (نانوسلولز) ²	0/0169	0/4032
استحکام کشش	$TS = 34/48$ (گلیسرول) - $34/48$ (گلیسرول) - $62/17$ (نانوسلولز) (گلیسرول) + 66	0/0007	0/2503
مدول کشسانی	$EM = 1/56$ (گلیسرول)	0/0001 <	0/2397

کلی، افزایش مقدار نانوسلولز در فیلم کیتوزانی از صفر به 2 درصد، قادر بود درصد کشش در نقطه‌ی پارگی را از 14/6 تا 30/1 درصد افزایش دهد. افزایش مقدار مذکور را می‌توان به دو عامل نسبت داد: (1) اتصالات مطلوب پلیمر-نانوکریستال (2) انتقال موثر تنش از سطوح پلیمر-نانوسلولز. در حقیقت بهبود ویژگی‌های کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت را می‌توان نتیجه‌ی انتقال موثر فشار به شبکه‌ی نانوسلولز، توزیع یکنواخت تنش و به حداقل رسیدن مساحت تمرکز تنش دانست (Kanagaraj *et al.*, 2007).

همان طور که در جدول 3 نیز مشاهده می‌شود از بین متغیرهای بررسی شده، گلیسرول بیشترین تاثیر را بر ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز برجا گذاشت. مدول کشسانی که برآیندی از پارامترهای استحکام کششی و درصد کشش در نقطه پارگی را معرفی می‌کند تنها با گلیسرول ارتباط معنی‌داری داشت. کاهش گلیسرول از سطح 90 به 30 درصد باعث بهبود چشمگیر استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها گردید. افزودن کشسان‌کننده برای اغلب فیلم‌های بیوپلیمری جهت غلبه بر شکنندگی فیلم که بر اثر نیروهای شدید بین مولکولی بوجود می‌آید ضروری است (Azeredo *et al.*, 2009)؛ کشسان‌کننده‌ها این نیروها را کاهش می‌دهند، در نتیجه انعطاف‌پذیری و کشش‌پذیری فیلم‌ها را بهبود می‌بخشند (Forssell *et al.*, 2002). از سوی دیگر، کشسان‌کننده‌ها میزان کریستاله شدن فیلم‌های بیوپلیمر را کاهش می‌دهند و منجر به کاهش چشمگیر در استحکام و مدول می‌گردند (Bangyekan *et al.*, 2006). مدول درجه‌ی دوم برای درصد کشش در نقطه‌ی پارگی، مدول برهم‌کنش بین دو متغیر برای استحکام کششی و مدول خطی برای مدول کشسانی بهترین برآزش را نشان دادند.

نفوذپذیری بخار آب به واسطه‌ی مشارکت آب در واکنش‌های منجر به فساد مواد غذایی، گسترده‌ترین ویژگی مطالعه شده‌ی فیلم‌های خوراکی است. روند تغییر نرخ نفوذپذیری بخار آب نانوکامپوزیت‌ها در شکل 1 مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود تیمار 5 که حداقل میزان گلیسرول و کیتوزان را داشت، دارای کمترین نرخ نفوذپذیری در برابر بخار آب ($0/293 \times 10^{-11}$ گرم/متر.ثانیه.پاسکال) بود. مدل درجه‌ی دوم به بهترین شکل (با ضریب همبستگی = 98/33 درصد) توانست نفوذپذیری بخار آب فیلم‌ها را پیش‌بینی نماید؛ این در حالی است که پاسخ مورد بحث، بیشترین وابستگی را به متغیرها نشان داد و با توان اول گلیسرول، کیتوزان و نانوسلولز و نیز توان دوم نانوذره به طور مستقیم و با توان دوم کیتوزان و برهم‌کنش نانوسلولز با گلیسرول به طور معکوس ارتباط داشت (جدول 3). با افزایش غلظت گلیسرول از 30 تا 90 درصد، نفوذپذیری بخار آب افزایش یافت که تاییدکننده طبیعت جاذب الرطوبه این ماده است. کشسان‌کننده‌ها ساختار شبکه‌ی پلیمری را تغییر می‌دهند به طوری که نواحی متحرک و نیز فواصل بین زنجیره‌ی بیشتری در شبکه ایجاد می‌نمایند؛ نواحی متحرک شبکه از طریق رقابت با آب در مناطق فعال بافت زمینه پلیمر و افزایش فاصله از طریق کاهش تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های کیتوزان، به همراه هم باعث افزایش تجمع مولکول‌های آب می‌شوند (Diab *et al.*, 2011; Olivas & Barbosa-Cánovas, 2008; Thakhiew *et al.*, 2010).

ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز
خواص مطلوب مکانیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز در جدول 4 ارائه شده است. به طور



شکل 1- مقادیر نفوذپذیری بخار آب نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز به صورت تابعی از (1) کیتوزان و نانوسلولز (2) کیتوزان و گلیسرول (3) نانوسلولز و گلیسرول.

جدول 4- ویژگیهای مکانیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز

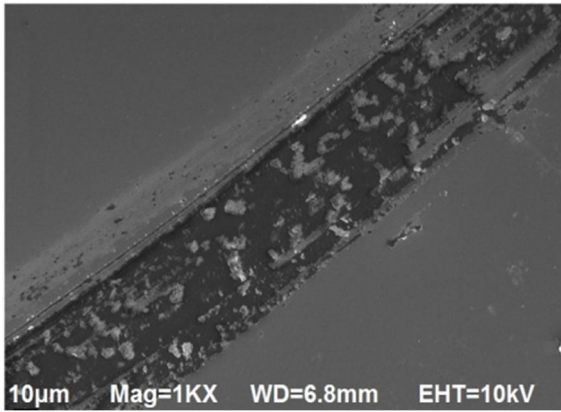
شماره استاندارد تیمار	درصد کشش در نقطه ی پارگی (درصد)	استحکام کششی (مگاپاسکال)	مدول کشسانی (گیگاپاسکال)
1	40/330	112/640	3/003
2	34/166	67/643	1/997
3	70/479	64/430	3/418
4	45/393	74/266	1/703
5	36/680	152/640	3/872
6	17/351	146/822	4/421
7	30/780	28/125	0/947
8	34/413	17/371	0/716
9	41/590	273/460	3/866
10	35/536	24/030	3/981
11	22/456	19/744	0/892
12	41/780	34/332	1/129
13	25/221	84/529	3/322
14	14/996	97/355	2/820
15	20/064	66/052	3/297

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

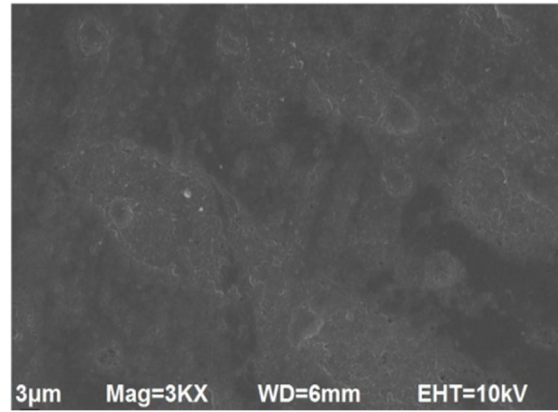
سطح فیلم‌های کیتوزانی به کار گرفته شده، صاف و هموار مشاهده شد که دلیل بر انحلال مناسب پودر کیتوزان در محلول است. در عکس‌های میکروسکوپی، جهت‌گیری تصادفی و توزیع مناسب نانوکریستال‌های سلولز درون بافت‌های زمینه‌ی کیتوزان مشهود بود؛ این مسأله نشان‌دهنده‌ی سازگاری مناسب بین دو جزء تشکیل دهنده‌ی فیلم‌های نانوکامپوزیت است که منجر به تشکیل ساختاری همگن و بهبود ویژگی‌های مکانیکی گردید (Azeredo *et al.*, 2009).

شکل شماره 2 ساختار درونی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز تهیه شده را نشان می‌دهد. شکل 2-1 که مربوط به نانوکامپوزیت شماره 12 حاوی 2 درصد نانوسلولز و 90 درصد گلیسرول است، به خوبی نشان‌دهنده توزیع مناسب ذرات نانوسلولز درون بافت زمینه‌ی کیتوزان است که حاکی از کفایت روش همگن‌سازی به کار رفته در پژوهش حاضر است. عکس 2-2 که مربوط به فیلم شماره‌ی 9 است مقطع عرضی فیلم کیتوزان را نشان می‌دهد. نقاط سفید رنگی که درون ریزساختار اغلب نانوکامپوزیت‌ها مشاهده شد را می‌توان به ناخالصی‌های طبیعی موجود در درون پودر اولیه کیتوزان نسبت داد؛ در عکس 2-3 که از فیلم شماره 11 گرفته شده است و نشان‌دهنده‌ی ساختار

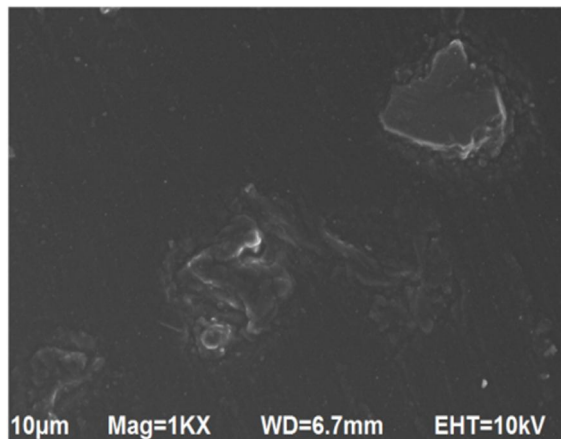
کیتوزان خالص (بدون حضور نانوذرات) است می‌توان حضور این ناخالصی‌های سفید رنگ را مشاهده کرد. نکته‌ی دیگر این که می‌توان نشان داد با افزایش کیتوزان و گلیسرول پخش نانوذرات بهتر و مناسب‌تر و از طرف دیگر با کاهش کیتوزان و گلیسرول پخش نانوذرات نامناسب‌تر و یا همراه با ترک است؛ به عنوان یک نمونه، اگر عکس 2-1 را با عکس 2-4 که مربوط به نانوکامپوزیت شماره‌ی 5 (حاوی کمترین غلظت کیتوزان و گلیسرول) است مقایسه شود توزیع یکنواخت‌تر و بهتر نانو ذرات را در نانوکامپوزیت شماره‌ی 12 مشاهده می‌شود. با استفاده از عکس‌های میکروسکوپی تایید می‌شود که غلظت‌های بالای کیتوزان و نانوسلولز قادر به تشکیل ساختاری شبکه‌مانند و به هم پیچیده می‌دهند که انتقال مولکول‌ها شامل مولکول‌های بخار آب را از مقطع فیلم تسهیل می‌کنند و نرخ نفوذپذیری بخار آب را افزایش می‌دهند. عکس‌های شماره‌ی 2-5 و 2-6 که مربوط به نانوکامپوزیت شماره‌ی 4 حاوی 1/3 گرم کیتوزان و 2 درصد نانوسلولز است این ساختار تو در تو را به خوبی نمایان می‌سازد؛ ساختار مذکور شامل پیوندهای در هم تنیده‌ی شکل گرفته، همچنین، توجیه کننده بهبود قابلیت کشش‌پذیری فیلم کیتوزان پس از افزودن نانوذرات نیز می‌باشد.



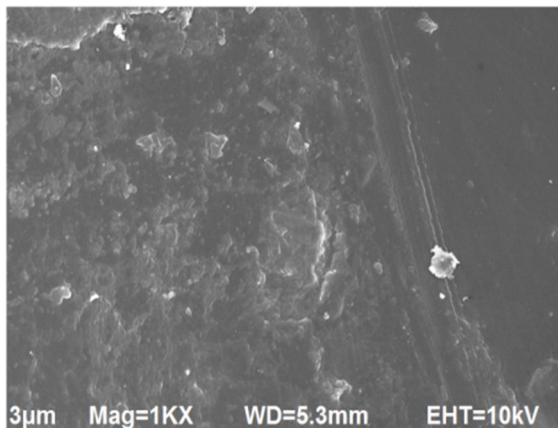
2-2



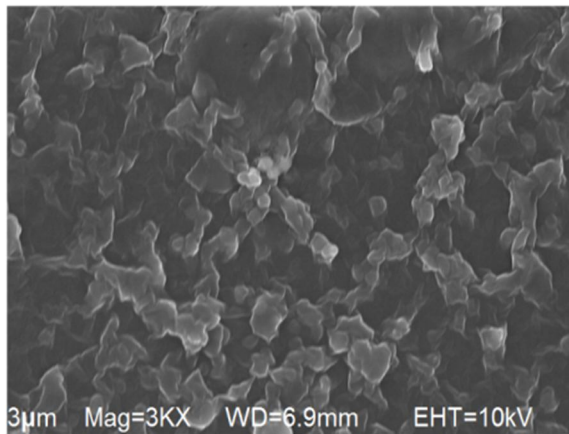
1-2



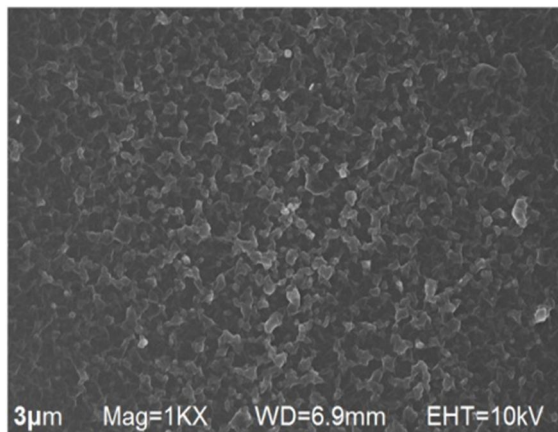
4-2



3-2



6-2



5-2

شکل 2- ریزساختار نانوکامپوزیت های 9، 11، 12 و 5 و 4 به ترتیب از بالا (سمت راست) به پایین (سمت چپ)؛ از ساختار درونی نانوکامپوزیت شماره 4 دو عکس نمایش داده شده است.

نتایج بهینه‌سازی

شامل شفافیت، پارامتر a^* و مدول کشسانی در مقادیری حتی بیشتر از میزان بیشینه‌ی به دست آمده در تیمارها، بودند (جدول 5)؛ از طرف دیگر، برخی پاسخ‌ها شامل نفوذپذیری بخار آب و پارامتر b^* حتی از میزان کمینه‌ی تیمارهای انجام شده نیز کمتر بود که به این دلایل، میزان مطلوبیت کلی بالایی در فیلم نهایی حاصل شد.

نانوکامپوزیت حاصل از مقادیر 1 درصد (وزنی/وزنی) کیتوزان، 0/18 درصد (وزنی/وزنی) کیتوزان، نانوسولوز و 30 درصد (وزنی/حجمی) گلیسرول بالاترین مطلوبیت کلی (75 درصد)، بر اساس ارزیابی تمامی پارامترهای مکانیکی و فیزیکی، را حاصل کرد. در فیلم بهینه شده، برخی از پاسخ‌ها

جدول 5- بهینه‌سازی تولید نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسولوز بر اساس پاسخ‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها

نام فاکتور موردنظر	هدف	ضریب اهمیت	مقدار بهینه
کیتوزان	کمینه	2	1/00 (درصد وزنی/0/6حجمی)
نانوسولوز	کمینه	2	0/18 (درصد وزنی/وزن کیتوزان)
گلیسرول	کمینه	1	30/00 (درصد حجمی/وزن کیتوزان)
شفافیت	بیشینه	1	92/44 (درصد)
محتوای رطوبتی	کمینه	1	17/74 (درصد)
حلالیت در آب	کمینه	3	29/66 (درصد)
L^*	بیشینه	1	68/74
a^*	بیشینه	1	-0/42
b^*	کمینه	2	2/00
نفوذپذیری بخار آب	کمینه	3	0/23 (10^{-11} * گرم/متر.ثانیه.پاسکال)
درصد کشش در نقطه پارگی	بیشینه	3	46/80 (درصد)
استحکام کششی	بیشینه	1	245/05 (مگاپاسکال)
مدول کشسانی	بیشینه	1	4/43 (گیگاپاسکال)
ضخامت	-	-	0/12 (میلی‌متر)

نتیجه‌گیری

مکانیکی مختلف بررسی شده، نفوذپذیری بخار آب بیشترین وابستگی را به سه متغیر مستقل نشان داد؛ ساختار به هم پیچیده و تو در توی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسولوز بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، به خوبی بیان‌گر دلیل افزایش نرخ نفوذپذیری بخار آب به هنگام افزودن ذرات نانوسولوز به کامپوزیت‌ها بود. افزایش میزان نانوسولوز در فیلم کیتوزانی از صفر به 2 درصد، درصد کشش در نقطه‌ی پارگی را به طور چشمگیری بهبود داد؛ اگرچه که در مجموع، گلیسرول بیشترین اثرگذاری را بر ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسولوز نشان داد.

شفافیت نانوکامپوزیت‌ها از 85 تا 92 درصد متغیر بود که بیان‌گر عبور نور بالا از فیلم‌های کیتوزان-نانوسولوز است. جذب آب فیلم‌های کیتوزانی با افزایش میزان نانوذرات سلولوز، افزایش یافت؛ که این مطلب در تطابق با افزایش نفوذپذیری بخار آب این فیلم‌ها هم‌زمان با ورود نانوذرات بود. در بین پارامترهای رنگی، پارامتر L^* هیچ‌گونه وابستگی به تغییرات سه فاکتور کیتوزان، نانوسولوز و گلیسرول درون نانوکامپوزیت‌ها نشان نداد؛ در حالی که، پارامترهای a^* و b^* به طور مطلوبی با معادله‌ی درجه‌ی دوم برازش شدند و به ترتیب ضریب همبستگی 99/11 و 98/27 درصد را نشان دادند. در میان خواص فیزیکی و

سپاسگزاری

گردید که همین‌جا از دو دانشگاه مذکور و مسئولین مرتبط قدردانی می‌شود. آزمایش‌های عملی پژوهش حاضر تماما در آزمایشگاه پدیده‌های انتقال پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران انجام شد که از مسئولین دست‌اندرکار این آزمایشگاه سپاسگزاری صمیمانه به‌عمل می‌آید.

بر خود لازم می‌دانیم از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به جهت همکاری‌های حمایت تشویقی، تشکر و قدردانی ویژه نماییم. این پژوهش با همکاری مشترک دانشگاه‌های علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان و پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران انجام

منابع

- 1- داداشی، س.، موسوی، س.م.ع. و امام جمعه، ز. 1390. اثر افزودن ذرات نانو بر خواص مکانیکی و حرارتی فیلم‌های تولیدشده از پلی لاکتیک اسید. انتشارات دانشگاه تهران، صفحات 72-82.
- 2- قاسملو، م.، خاکسار، ر.، مردانی، ت.، شهینیا، م. و راشدی، ح. 1391. تهیه و بررسی بیوفیلم بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر ضد میکروبی بر پایه نشاسته ذرت. مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، 7(5): 115-123.
- 3- American Society for Testing and Materials. 2001. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia, Standard D882.
- 4- American Society for Testing and Materials. 1995. Standard test methods for water vapour transmission of material. Philadelphia, Standard E 95-96.
- 5- Azeredo, H.M.C., Mattoso, L.H.C., Wood, D., Williams, T.G., Bustillos, R.J.A. & McHugh, T.H. 2009. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, 74 (5): 31–35.
- 6- Bangyekan, C., Aht-Ong, D. & Srikulkit, K. 2006. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 63 (1): 61–71.
- 7- Butler, B.L., Vergano, P.J., Testin, R.F., Bunn, J.M. & Wiles, J.L. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, 61: 953-955.
- 8- Diab, T., Biliaderis, C.G., Gerasopoulos, D. & Sfakiotakis, E. 2001. Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81: 988–1000.
- 9- Fernandes, S.C.M., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Pascoal, Neto, C., Gandini, A., Berglund, L.A. & Salmen, L. 2010. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 81 (2): 394-401.
- 10- Forssell, P., Lahtinen, R., Lahelin, M. & Myllarinen, P. 2002. Oxygen permeability of amylase and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 47:125–129.
- 11- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A. & Yarmand, M.S. 2011. Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefirin and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49 (3): 378-384.
- 12- Hassan, M., Hassan, E. & Oksman, K. 2011. Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 46(6):1732-1740.

- 13- Hosokawa, J., Nishiyama, M., Yoshihara, K. & Kubo, T. 1990. Biodegradable film derived from chitosan and homogenized cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29: 800–805.
- 14- Kanagaraj, S, Varanda, F.R., Zhiltsova, T.V., Oliveira, M.S. & Simoes, J.A.O. 2007. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, 67 (15–16): 3071–3077.
- 15- Klemm, D., Heublein, B. & Fink, H.P. 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*, 44: 3358-3393.
- 16- Ojagh, S.M., Rezaei, M., Razavi, S.H. & Hosseini, S.M.H. 2010. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. *Food Chemistry*, 122 (1): 161-166.
- 17- Olivas, G.I. & Barbosa-Cánovas, G.V. 2008. Alginate–calcium films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity. *LWT - Food Science and Technology*, 41: 359–366.
- 18- Rhim, J.W., Hong, S.I. & Ha, C.S. 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT- Food Science and Technology*, 42: 612–617.
- 19- Rudrapatnam, N.T. & Farooqahmed, S.K. 2003. Chitin - the undisputed biomolecule of great potential. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, 43: 61-87.
- 20- Srinivasa, P.C., Ravi, R. & Tharanathan, R.N. 2007. Effect of storage conditions on the tensile properties of eco-friendly chitosan films by response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80 (1): 184-189.
- 21- Thakhiew, W., Devahastin, S. & Soponronnarit, S. 2010. Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 99 (2): 216-224.

Optimisation of physical and mechanical properties for biodegradable chitosan-nanocellulose nanocomposites

Danial Dehnad¹, Habib Mirzaei*², Zahra Emam D-Jomeh³, Seyed Mahdi Jafari⁴, Saeed Dadashi⁵

1-MSc. Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Golestan, Iran

2- Associate Professor, Department of Food Material and Process Design Engineering, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Golestan, Iran

*Corresponding author (habibmirzaei@yahoo.ca)

3- Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture Engineering and Technology, College of Agriculture and Natural Resource, University of Tehran, Karaj, Iran

4- Assistant Professor, Department of Food Material and Process Design Engineering, Faculty of Food Science and Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Golestan, Iran

5- PhD. Student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture Engineering and Technology, College of Agriculture and Natural Resource, University of Tehran, Karaj, Iran

Abstract

Extracted chitosan powder from crustacean crust has a high capacity for film forming; chitosan films are very resistant against breaking. On the other hand, cellulose nanoparticles have high biodegradability rates and are cheaper than other nanofillers. The aim of current research was to prepare and optimize chitosan-nanocellulose nanocomposites in order to utilize whole capabilities of these common materials. Chitosan powder with a high molecular weight, nanocellulose particles having diameters of 20-50 nm and glycerol were applied for optimisation purposes of nanocomposite properties. Addition of cellulose nanoparticles to chitosan films decreased moisture content, increased (till 30.1%) elongation-at-break and improved a* and b* values for final nanocomposites; decrease of glycerol concentration caused a decrease (till 28.7%) in water solubility and water vapour permeability rate and simultaneously increased (till 3.7 GPa) elastic module of nanocomposite. Nanocomposites containing 1 gr chitosan, 0.18% nanocellulose and 30% glycerol led to the highest desirability (75%). Scanning electron microscopy revealed that high concentrations of chitosan powder and cellulose nanoparticles could construct an intricate structure which justifies improvement of elongation capability after addition of nanoparticles to the chitosan films.

Keywords: Biopolymer, Edible film, Plasticizer, Response Surface