

## بهینه‌سازی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های زیست‌تخریب‌پذیر کیتوزان-نانوسلولز

دانیال دهنادا<sup>۱</sup>، حبیب‌الله میرزایی<sup>۲\*</sup>، زهرا امام‌جمعه<sup>۳</sup>، سید مهدی جعفری<sup>۴</sup>، سعید داداشی<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی‌ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان  
۲- 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)  
۳- استاد گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران  
۴- استادیار گروه مهندسی مواد و طراحی صنایع غذایی، دانشکده علوم و صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان  
۵- دانشجوی دکتری گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

### چکیده

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۲/۲۹

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۸/۱۹

### 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 ۵۰-۲۰ 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 ۳۰/۱ درصد) و نیز بهبود پارامترهای رنگی فیلم‌ها گردید؛ کاهش غلظت گلیسرول در نانوکامپوزیت‌ها سبب کاهش مقادیر حلالیت در آب (تا ۲۸/۷ درصد) و نفوذپذیری بخار آب و به طور همزمان افزایش مدول کشسانی نانوکامپوزیت‌ها (تا ۳/۷ گیگاپاسکال) شد. نانوکامپوزیت حاصل از مقادیر ۱ گرم کیتوزان، ۰/۱۸ درصد نانوسلولز و ۳۰ درصد گلیسرول بالاترین مطلوبیت کلی (۷۵ درصد)، بر اساس ارزیابی تمامی پارامترهای مکانیکی و فیزیکی را حاصل کرد. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که غلظت‌های بالای کیتوزان (۱/۳ گرم) و نانوسلولز (۲ درصد) تشکیل ساختاری شبکه مانند و تودرتو می‌دهند که این ساختار، توجیه‌کننده بهبود قابلیت کشش‌پذیری فیلم کیتوزان پس از افزودن نانوذرات نیز می‌باشد.

### مقدمه

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

کیتوزان، دومین پلیمر فراوان موجود در طبیعت است که از پوست خرچنگ و میگو بدست می‌آید و اساسا از واحدهای بتا (۱-۴)-۲-آمینو-۲-داکسی-

با قطر الیاف ۵۰-۲۰ 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 ۱) به ۴۰ میلی‌لیتر اسید استیک ۱ درصد (حجمی-حجمی) اضافه گردید. سپس در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه، عمل هم‌زدن با دستگاه هم‌زن (مدل CB162، محصول شرکت Stuart<sup>®</sup> کشور انگلستان) طی ۲ ساعت انجام شد. به طور موازی، مقدار مشخصی (مطابق جدول ۱) از نانوذرات سلولز به ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و تحت شرایط هم‌زنی مشابه به مدت ۲ ساعت پخش گردید. در نهایت، محلول آب مقطر به همراه محتویات، به محلول کیتوزان اضافه شد. گلیسرول (مطابق جدول ۱) هم به محلول نهایی اضافه و اجازه داده شد تا محلول نهایی به مدت ۲۴ ساعت، کاملاً یکنواخت گردد. محلول بالا با هم‌گن کننده (مدل IKA<sup>®</sup> T25 digital ساخت شرکت ULTRA-<sup>®</sup> کشور آلمان) با دور ۸۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه و سپس با استفاده از دستگاه فراصوت (مدل TI-H-10 ساخت شرکت Elma<sup>®</sup> کشور آلمان) تحت فرکانس ۳۵ کیلوهرتز و توان ۱۰۰ درصد به مدت ۳۰ دقیقه هم‌گن گردید. هواگیری در دستگاه آون تحت خلاء (نوع Croydon محصول Townson & Mercer Ltd.) تحت فشار ۶۰۰ میلی‌متر جیوه و بدون اعمال دما به مدت یک ساعت انجام شد. محلول‌ها به آرامی در مرکز پلیت‌های شیشه‌ای قرارداده شده درون آون (کیمیائز، ساخت ایران) ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مساحت ۱۰۰ سانتی‌متر مربع ریخته شد؛ مدت زمان لازم برای تشکیل فیلم، ۴۸ ساعت اعمال گردید. نهایتاً، فیلم‌ها از قالب‌ها جدا و به مدت دو روز دیگر جهت حذف باقیمانده‌ی حلال در آون ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند سپس درون پلاستیک‌های بسته‌بندی زیپ-کیپ (۱۴×۱۸ 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، ۱۳۹۰). Hosokawa و همکاران (۱۹۹۰) 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 ۱۰۰ مگاپاسکال می‌رسید. Hassan و همکاران (۲۰۱۱) گزارش کردند که بهبود استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز حتی با ورود ۲/۵ درصد نانوسلولز دارای قطر ۷-۲۴ 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 ۸۰۰-۶۰۰ کیلودالتون از شرکت Acros آمریکا و نانوذرات سلولز

جدول ۱- طرح آزمایشی Box-Behnken بکاررفته برای متغیرهای مستقل

شماره استاندارد تیمار	میزان کیتوزان (درصدوزنی/۰/۱۶۱ حجمی)	میزان نانوسلولز (درصدوزنی/وزن کیتوزان)	میزان گلیسرول (درصدحجمی/وزن کیتوزان)
۱	۱/۰۰	۰	۶۰
۲	۱/۳۰	۰	۶۰
۳	۱/۰۰	۲	۶۰
۴	۱/۳۰	۲	۶۰
۵	۱/۰۰	۱	۳۰
۶	۱/۳۰	۱	۳۰
۷	۱/۰۰	۱	۹۰
۸	۱/۳۰	۱	۹۰
۹	۱/۱۵	۰	۳۰
۱۰	۱/۱۵	۲	۳۰
۱۱	۱/۱۵	۰	۹۰
۱۲	۱/۱۵	۲	۹۰
۱۳	۱/۱۵	۱	۶۰
۱۴	۱/۱۵	۱	۶۰
۱۵	۱/۱۵	۱	۶۰

#### ضخامت فیلم

ضخامت نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکرومتر نوع Mitutoyo ساخت کشور ژاپن، با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری شدند. برای هر نمونه ۸ 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، ۱۳۹۰). اندازه‌گیری میزان عبور نور از ۴ 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 ۱ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

نمونه‌های فیلم به ابعاد ۳×۱ سانتی‌متر مربع بریده، درون کپسول‌ها قرار داده و توزین شدند؛ کپسول‌های حاوی فیلم در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند تا به وزن ثابت برسند (قاسملو و همکاران، ۱۳۹۱). پس از سردشدن در خشکانه، مجموعه وزن شد تا وزن نمونه خشک شده بدست آید. محتوای رطوبت فیلم‌ها بر پایه وزن مرطوب از رابطه ۱ محاسبه گردید:

رابطه (۱)

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

#### 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 ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر غوطه‌ور شدند و در حالی که به صورت مقطعی هم‌زده می‌شد، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ 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

نمونه در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا به وزن ثابت برسند. درصد حلالیت فیلم‌ها در آب از رابطه ۲ محاسبه گردید.

رابطه (۲)

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

رابطه (۳)

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

رابطه (۴)

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

### خواص مکانیکی

فیلم‌های تهیه شده بر روی فویل آلومینیمی قرار گرفتند و برای تعدیل رطوبتی به مدت ۲۴ ساعت در خشکانه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد نگهداری شدند. برای ایجاد رطوبت نسبی ۵۰ 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 ۹×۱ سانتی‌متر مربع بریده شدند؛ فاصله بین دو فک دستگاه ۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت آن‌ها ۵۰ 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 ۵ محاسبه گردید:

رابطه (۵)

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

### 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 ۱۰ kV و در بزرگ‌نمایی‌های ۵-۱ KX انجام گرفت.

### 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  $L^* = 93/49$ ،  $a^* = -0/25$  و  $b^* = -0/09$  تعیین گردید. پارامترهایی که دستگاه خواند عبارتند از: وضوح یا L (سفید = ۱۰۰ و سیاه = ۰)، a (سبز = -۶۰ تا قرمز = ۶۰) و b (آبی = -۶۰ تا زرد = ۶۰). در مورد هر نمونه، ۳ 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 ۲۵ درجه سانتی‌گراد ایجاد رطوبت ۷۵ درصد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در چنین شرایطی، فشار بخاری معادل ۱۷۵۳/۵۵ پاسکال ایجاد می‌کند. تغییرات وزن سلول‌ها طی زمان با استفاده از یک ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ 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 ۳ و ۴ 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 ۹۵ 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 ۲ آمده است. ضخامت نانوکامپوزیت‌ها از ۰/۱۱۸ تا ۰/۲۲۵ 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 ۸۵ تا ۹۲ درصد بود که بیان‌گر عبور نور بالا از فیلم‌های کیتوزان-نانوسلولز است. میزان رطوبت باقیمانده در فیلم‌ها پس از مراحل خشک کردن، حدود ۱۳-۱۸ درصد بود که کمی پایین‌تر از میزان گزارش شده (۲۰ درصد) برای فیلم کیتوزان توسط Ojagh و همکاران (۲۰۱۰) است و نشان‌دهنده شرایط مناسب خشک‌شدن فیلم‌ها می‌باشد. میزان حلالیت نانوکامپوزیت‌های کیتوزان- نانوسلولز از ۲۶ تا ۵۷ درصد متغیر بود. گلیسرول و نانوذره عوامل موثر بر میزان حلالیت در آب فیلم‌ها بودند؛ تیمار ۱۲ 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 ۲ فهرست شده است. تیمارهای ۱ و ۷ 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 ۳ 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 ۷ و ۸ 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 (۲۰۱۰)، ورود سلولز باکتریایی با ضخامت کمتر از ۱۰-۲۰۰ نانومتر منجر به کاهش مختصر محتوای رطوبتی فیلم‌های کیتوزان می‌گردد. مدل خطی با ضریب همبستگی ۹۶/۲۳ درصد رفتار حلالیت در آب نانوکامپوزیت‌ها را به نحوی مطلوب پیش‌بینی نمود؛ ضریب همبستگی پیش‌بینی شده مدل برابر ۰/۹۲۳۱ بود که تطابق مطلوبی با ضریب همبستگی تعریف شده معادل ۰/۹۵۲ 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 ۹۹/۱۱ و ۹۸/۲۷ درصد را نشان دادند.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسولوز

شماره تیمار	ضخامت (میلی متر)	شفافیت (درصد)	درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب	حلالیت در آب (درصد)	L*	a*	b*
۱	۰/۱۲۶	۹۱/۸۴۴۰	۱۶/۸۶۳۰	۴۳/۳۶۰۴	۶۹/۷۹۵	-۱/۱۵۵	۶/۸۲۰
۲	۰/۱۸۱	۸۸/۹۱۸۴	۱۶/۴۳۸۴	۴۰/۴۷۹۲	۷۳/۱۷۵	-۲/۷۶۵	۱۷/۸۳۵
۳	۰/۱۳۹	۹۰/۶۰۲۸	۱۵/۹۴۲۰	۴۲/۷۵۸۶	۶۵/۶۶۵	-۲/۱۴۰	۱۱/۹۶۰
۴	۰/۱۸۴	۸۹/۰۹۵۷	۱۵/۱۰۸۸	۴۵/۵۵۰۵	۶۸/۱۲۵	-۱/۷۵۵	۹/۱۸۵
۵	۰/۱۱۸	۹۰/۷۸۰۱	۱۷/۰۰۰۰	۲۹/۳۹۷۶	۷۱/۶۰۵	-۱/۶۸۵	۸/۹۹۵
۶	۰/۱۵۹	۸۶/۷۰۲۱	۱۷/۶۰۰۰	۲۶/۴۵۶۳	۶۶/۳۹۵	-۲/۱۲۵	۱۱/۱۸۵
۷	۰/۱۵۲	۹۰/۴۲۵۵	۱۴/۰۱۷۳	۵۵/۹۶۶۴	۷۳/۷۹۵	-۱/۱۹۰	۷/۲۷۰
۸	۰/۲۲۵	۸۹/۰۰۷۱	۱۳/۷۸۵۰	۵۵/۱۴۹۱	۷۰/۰۶۰	-۱/۸۰۰	۱۱/۴۸۵
۹	۰/۱۷۵	۸۸/۶۵۲۵	۱۷/۵۲۰۷	۲۹/۸۵۹۷	۶۳/۶۳۷	-۱/۸۹۷	۱۱/۳۴۳۳
۱۰	۰/۲۲۰	۸۸/۸۲۹۸	۱۶/۴۳۹۰	۳۶/۳۳۷۸	۶۷/۴۳۵	-۱/۹۰۵	۱۲/۰۷۰
۱۱	۰/۲۲۵	۸۷/۵۰۰۰	۱۴/۸۴۵۶	۵۴/۸۱۱۷	۶۶/۰۹۰	-۲/۰۵۰	۱۶/۳۷۵
۱۲	۰/۱۸۸	۸۸/۳۸۶۵	۱۴/۲۵۸۲	۵۶/۵۱۶۹	۶۸/۹۷۰	-۱/۷۲۵	۱۱/۵۷۰
۱۳	۰/۱۸۸	۸۷/۰۵۶۳	۱۵/۰۳۵۰	۴۲/۱۸۱۱	۶۸/۷۷۵	-۴/۰۶۰	۲۲/۲۶۳
۱۴	۰/۱۸۲	۸۵/۰۴۷۳	۱۵/۴۶۹۲	۴۱/۷۸۹۱	۶۳/۷۳۰	-۴/۳۴۰	۲۴/۳۷۲
۱۵	۰/۱۶۱	۸۶/۹۷۴۱	۱۶/۲۹۹۶	۵۵/۷۳۶۸	۷۳/۷۸۰	-۴/۳۰۰	۲۲/۳۷۵

جدول ۳- 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	$TH = (کیتوزان)^{۰/۰۲۷} (گلیسرول)^{۰/۰۱۵} + (کیتوزان)^{۰/۰۲۹} -$	۰/۰۲۹۵	۰/۴۳۳۴
شفافیت	$TP = (کیتوزان)^{۲/۲۵} + (کیتوزان)^{۱/۲۴} - (نانوسولوز)^{۱/۳۶} -$	۰/۰۳۶۴	۰/۵۴۷۶
درصد رطوبت بر مبنای وزن مرطوب	$MC_{wb} = (گلیسرول)^{۱/۴۶} - (نانوسولوز)^{۰/۴۹} -$	۰/۰۰۰۱ <	۰/۸۲۸۱
حلالیت در آب	$WS = (گلیسرول)^{۱۲/۵۵} + (نانوسولوز)^{۱/۵۸} -$	۰/۰۰۰۱ <	۰/۳۸۳۹
a*	$a^* = (کیتوزان)^{-۰/۲۸} + (کیتوزان)^{۱/۲۴} (نانوسولوز)^{۱/۰۴} + (گلیسرول)^{۱/۳} + (نانوسولوز)^{۰/۵} (کیتوزان) -$	۰/۰۰۰۱	۰/۴۵۱۶
b*	$b^* = (کیتوزان)^{۷/۳۳} - (کیتوزان)^{۱/۸۳} - (نانوسولوز)^{۴/۲۲} - (گلیسرول)^{۵/۴۹} - (نانوسولوز)^{۳/۴۵} -$	۰/۰۰۰۷	۰/۴۹۴۱
نفوذپذیری بخار آب	$WVP = (کیتوزان)^{۰/۰۶۳} (نانوسولوز)^{۰/۰۵۹} + (گلیسرول)^{۰/۰۲} + (کیتوزان)^{۰/۱۴} - (نانوسولوز)^{۰/۱۱} + (گلیسرول)^{۰/۰۲۸} - (گلیسرول)^{۰/۱۴} (نانوسولوز) -$	۰/۰۰۰۶	۰/۰۷۰۵
درصد کشش در نقطه پارگی	$EB = (کیتوزان)^{۷/۱۲} - (نانوسولوز)^{۶/۸۳} + (کیتوزان)^{۹/۷۳} + (نانوسولوز)^{۱۷/۷۷} -$	۰/۰۱۶۹	۰/۴۰۳۲
استحکام کشش	$TS = (نانوسولوز)^{۳۴/۴۸} - (گلیسرول)^{۶۲/۱۷} - (نانوسولوز)^{(گلیسرول)^{۶۶} +$	۰/۰۰۰۷	۰/۲۵۰۳
مدول کشسانی	$EM = (گلیسرول)^{۱/۵۶} -$	۰/۰۰۰۱ <	۰/۲۳۹۷

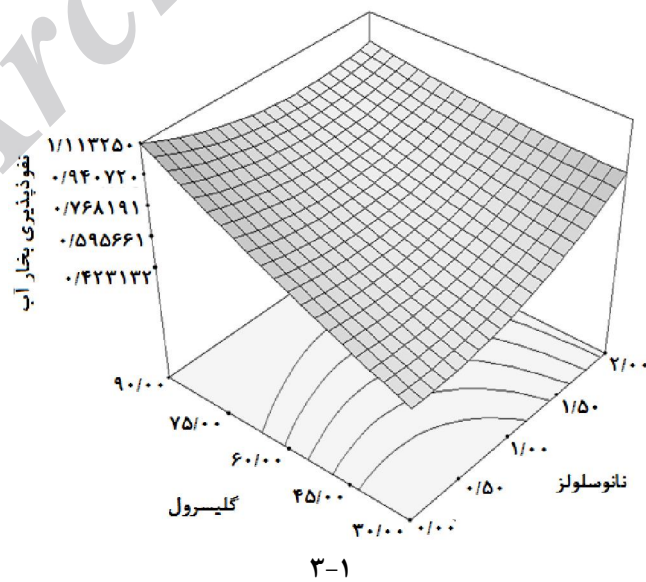
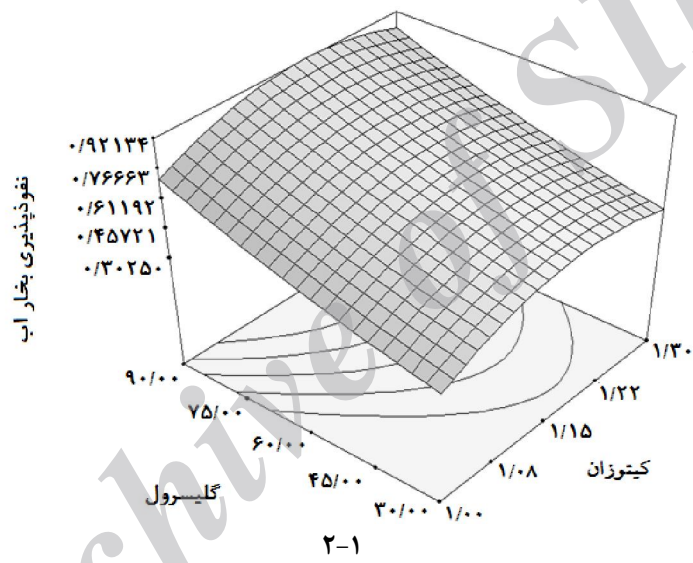
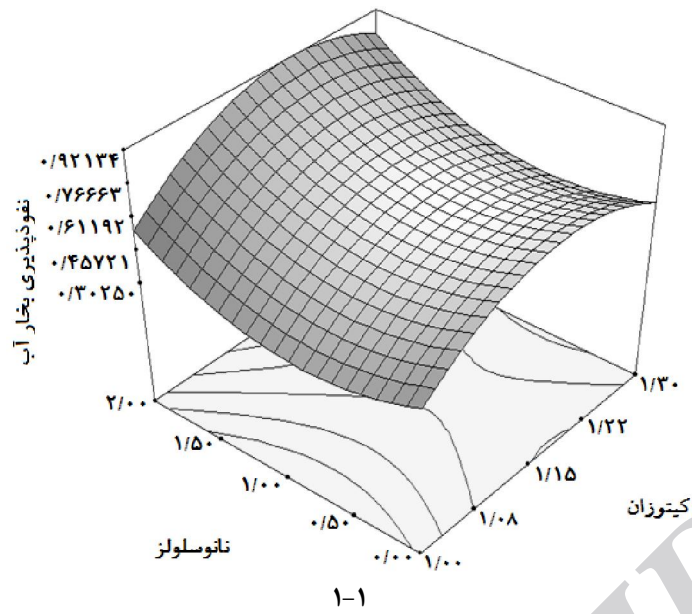
کلی، افزایش مقدار نانوسلولز در فیلم کیتوزانی از صفر به ۲ درصد، قادر بود درصد کشش در نقطه‌ی پارگی را از ۱۴/۶ تا ۳۰/۱ درصد افزایش دهد. افزایش مقدار مذکور را می‌توان به دو عامل نسبت داد: (۱) اتصالات مطلوب پلیمر-نانوکریستال (۲) انتقال موثر تنش از سطوح پلیمر-نانوسلولز. در حقیقت بهبود ویژگی‌های کششی فیلم‌های 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 ۳ 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 ۹۰ به ۳۰ 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 ۱ مقایسه شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود تیمار ۵ که حداقل میزان گلیسرول و کیتوزان را داشت، دارای کمترین نرخ نفوذپذیری در برابر بخار آب ( $10^{-11} \times 0/293$  گرم/متر.ثانیه.پاسکال) بود. مدل درجه‌ی دوم به بهترین شکل (با ضریب همبستگی = ۹۸/۳۳ 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 ۳). با افزایش غلظت گلیسرول از ۳۰ تا ۹۰ 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 ۴ ارائه شده است. به طور



شکل ۱- مقادیر نفوذپذیری بخار آب نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز به صورت تابعی از (۱) کیتوزان و نانوسلولز (۲) کیتوزان و گلیسرول (۳) نانوسلولز و گلیسرول.



جدول ۴- ویژگیهای مکانیکی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز

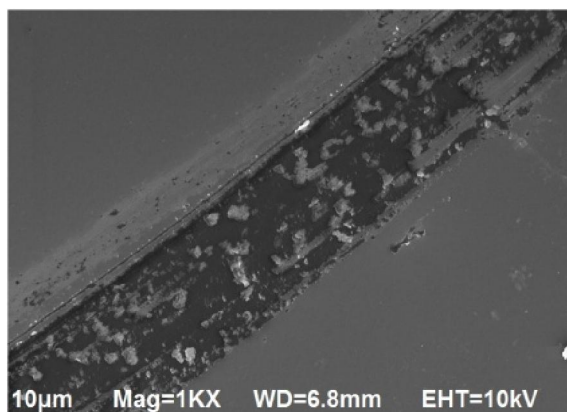
شماره استاندارد تیمار	درصد کشش در نقطه ی پارگی (درصد)	استحکام کششی (مگاپاسکال)	مدول کشسانی (گیگاپاسکال)
۱	۴۰/۳۳۰	۱۱۲/۶۴۰	۳/۰۰۳
۲	۳۴/۱۶۶	۶۷/۶۴۳	۱/۹۹۷
۳	۷۰/۴۷۹	۶۴/۴۳۰	۳/۴۱۸
۴	۴۵/۳۹۳	۷۴/۲۶۶	۱/۷۰۳
۵	۳۶/۶۸۰	۱۵۲/۶۴۰	۳/۸۷۲
۶	۱۷/۳۵۱	۱۴۶/۸۲۲	۴/۴۲۱
۷	۳۰/۷۸۰	۲۸/۱۲۵	۰/۹۴۷
۸	۳۴/۴۱۳	۱۷/۳۷۱	۰/۷۱۶
۹	۴۱/۵۹۰	۲۷۳/۴۶۰	۳/۸۶۶
۱۰	۳۵/۵۳۶	۲۴/۰۳۰	۳/۹۸۱
۱۱	۲۲/۴۵۶	۱۹/۷۴۴	۰/۸۹۲
۱۲	۴۱/۷۸۰	۳۴/۳۳۲	۱/۱۲۹
۱۳	۲۵/۲۲۱	۸۴/۵۲۹	۳/۳۲۲
۱۴	۱۴/۹۹۶	۹۷/۳۵۵	۲/۸۲۰
۱۵	۲۰/۰۶۴	۶۶/۰۵۲	۳/۲۹۷

#### نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

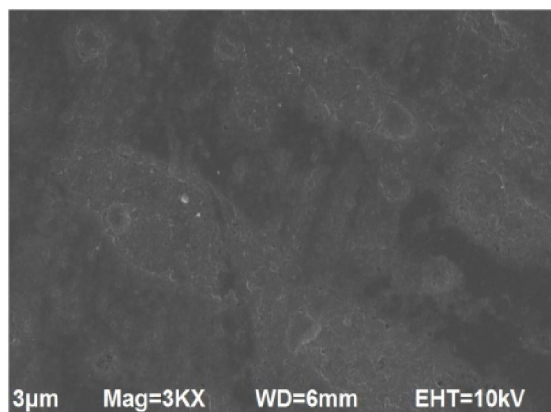
سطح فیلم‌های کیتوزانی به کار گرفته شده، صاف و هموار مشاهده شد که دلیل بر انحلال مناسب پودر کیتوزان در محلول است. در عکس‌های میکروسکوپی، جهت‌گیری تصادفی و توزیع مناسب نانوکریستال‌های سلولز درون بافت‌های زمینه‌ی کیتوزان مشهود بود؛ این مسأله نشان‌دهنده‌ی سازگاری مناسب بین دو جزء تشکیل دهنده‌ی فیلم‌های نانوکامپوزیت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

شکل شماره ۲ ساختار درونی نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز تهیه شده را نشان می‌دهد. شکل ۱-۲ که مربوط به نانوکامپوزیت شماره ۱۲ حاوی ۲ درصد نانوسلولز و ۹۰ 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 ۲-۲ که مربوط به فیلم شماره ۹ 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 ۲-۳ که از فیلم شماره ۱۱ گرفته شده است و نشان‌دهنده‌ی ساختار

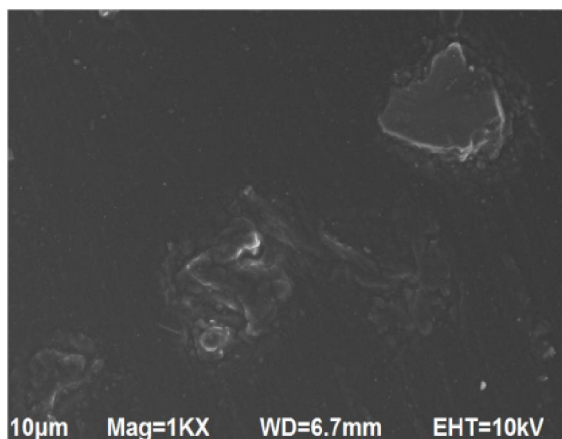
کیتوزان خالص (بدون حضور نانوذرات) است می‌توان حضور این ناخالصی‌های سفید رنگ را مشاهده کرد. نکته‌ی دیگر این که می‌توان نشان داد با افزایش کیتوزان و گلیسرول پخش نانوذرات بهتر و مناسب‌تر و از طرف دیگر با کاهش کیتوزان و گلیسرول پخش نانوذرات نامناسب‌تر و یا همراه با ترک است؛ به عنوان یک نمونه، اگر عکس ۲-۱ را با عکس ۲-۴ که مربوط به نانوکامپوزیت شماره ۵ (حاوی کمترین غلظت کیتوزان و گلیسرول) است مقایسه شود توزیع یکنواخت‌تر و بهتر نانو ذرات را در نانوکامپوزیت شماره ۱۲ مشاهده می‌شود. با استفاده از عکس‌های میکروسکوپی تایید می‌شود که غلظت‌های بالای کیتوزان و نانوسلولز قادر به تشکیل ساختاری شبکه مانند 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 شماره ۲-۵ و ۲-۶ که مربوط به نانوکامپوزیت شماره ۴ حاوی ۱/۳ گرم کیتوزان و ۲ 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.



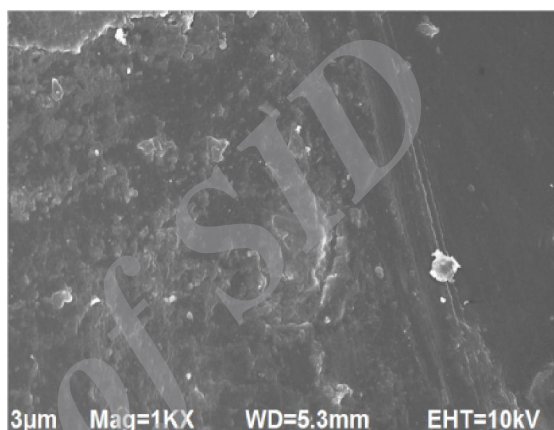
۲-۲



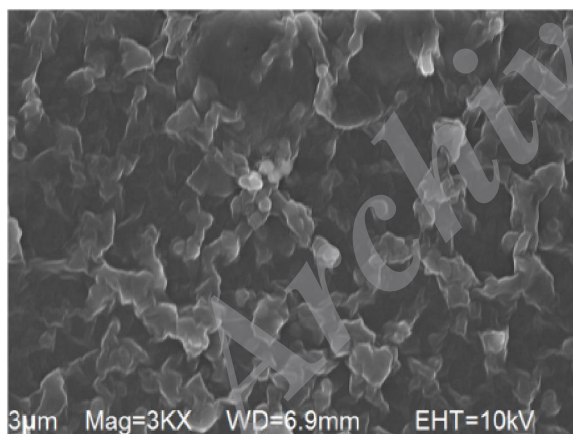
۱-۲



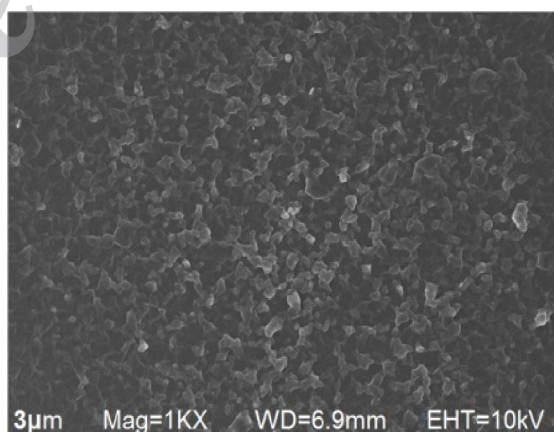
۴-۲



۳-۲



۶-۲



۵-۲

شکل ۲- ریزساختار نانوکامپوزیت های ۱۲، ۹، ۱۱، ۵ و ۴ به ترتیب از بالا (سمت راست) به پایین (سمت چپ)؛ از ساختار درونی نانوکامپوزیت شماره ۴ 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 ۵)؛ 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 ۱ درصد (وزنی/وزن-کیتوزان، ۰/۱۸ درصد (وزنی/وزن-کیتوزان) نانوسلولز و ۳۰ درصد (وزنی/حجمی) گلیسرول بالاترین مطلوبیت کلی (۷۵ درصد)، بر اساس ارزیابی تمامی پارامترهای مکانیکی و فیزیکی، را حاصل کرد. در فیلم بهینه شده، برخی از پاسخ‌ها

جدول ۵- بهینه‌سازی تولید نانوکامپوزیت‌های کیتوزان-نانوسلولز بر اساس پاسخ‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها

نام فاکتور مورد نظر	هدف	ضریب اهمیت	مقدار بهینه
کیتوزان	کمینه	۲	۱/۰۰ (درصد وزنی/حجمی) ۰/۱۸
نانوسلولز	کمینه	۲	(درصد وزنی/وزن کیتوزان) ۳۰/۰۰
گلیسرول	کمینه	۱	(درصد حجمی/وزن کیتوزان) ۹۲/۴۴ (درصد)
شفافیت	بیشینه	۱	۱۷/۷۴ (درصد)
محتوای رطوبتی	کمینه	۱	۲۹/۶۶ (درصد)
حلالیت در آب	کمینه	۳	۶۸/۷۴
$L^*$	بیشینه	۱	-۰/۴۲
$a^*$	بیشینه	۱	۲/۰۰
$b^*$	کمینه	۲	۰/۲۳
نفوذپذیری بخار آب	کمینه	۳	( $10^{-11}$ * گرم/متر.ثانیه. پاسکال) ۴۶/۸۰ (درصد)
درصد کشش در نقطه پارگی	بیشینه	۳	۲۴۵/۰۵ (مگاپاسکال)
استحکام کششی	بیشینه	۱	۴/۴۳ (گیگاپاسکال)
مدول کشسانی	بیشینه	۱	۰/۱۲ (میلی‌متر)
ضخامت	-	-	-

## 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-نانوسلولز بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، به خوبی بیان‌گر دلیل افزایش نرخ نفوذپذیری بخار آب به هنگام افزودن ذرات نانوسلولز به کامپوزیت‌ها بود. افزایش میزان نانوسلولز در فیلم کیتوزانی از صفر به ۲ 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-نانوسلولز نشان داد.

شفافیت نانوکامپوزیت‌ها از ۸۵ تا ۹۲ درصد متغیر بود که بیان‌گر عبور نور بالا از فیلم‌های کیتوزان-نانوسلولز است. جذب آب 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. در بین پارامترهای رنگی، پارامتر  $L^*$  هیچ‌گونه وابستگی به تغییرات سه فاکتور کیتوزان، نانوسلولز 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 ۹۹/۱۱ و ۹۸/۲۷ درصد را نشان دادند. در میان خواص فیزیکی و

## سیاسگزاری

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

- ۱- داداشی، س.، موسوی، س.م.ع. و امام جمعه، ز. ۱۳۹۰. اثر افزودن ذرات نانو بر خواص مکانیکی و حرارتی فیلم‌های تولیدشده از پلی لاکتیک اسید. انتشارات دانشگاه تهران، صفحات ۷۲-۸۲.
- ۲- قاسملو، م.، خاکسار، ر.، مردانی، ت.، شهنیا، م. و راشدی، ح. ۱۳۹۱. تهیه و بررسی بیوفیلم بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر ضد میکروبی بر پایه نشاسته ذرت. مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، ۷(۵): ۱۱۵-۱۲۳.
- 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 Dehnad<sup>1</sup>, Habib Mirzaei\*<sup>2</sup>, Zahra Emam D-Jomeh<sup>3</sup>, Seyed Mahdi Jafari<sup>4</sup>, Saeed Dadashi<sup>5</sup>

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