

## ساخت و توصیف فیلم‌های زیست کامپوزیت بر پایه کیتوزان/نشاسته جهت اهداف بسته‌بندی مواد غذایی

حسین نورانی<sup>۱</sup>، سید مهدی اجاق<sup>۲\*</sup>، مسعود رضائی<sup>۳</sup>، علیرضا عالیشاهی<sup>۱</sup>، جابر قادری<sup>۳</sup>

۱- دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

۲- گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳- گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

### چکیده

مطالعه حاضر با هدف تهیه و بررسی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه‌ی کیتوزان (CH) و نشاسته (ST) با نسبت‌های مختلف (100ST:0CH، 75ST:25CH، 50ST:50CH، 25ST:75CH و 0ST:100CH) به روش قالب‌گیری صورت پذیرفت. نتایج نشان داد افزودن نسبت‌های مختلف کیتوزان (۷۵-۲۵٪) به فیلم شاهد (100ST:0CH) باعث کاهش معنی‌دار ( $P < 0.05$ ) رطوبت، درصد افزایش طول در لحظه پارگی (EAB) و نفوذپذیری به بخار آب شده (WVP) به نحوی که مقادیر به دست آمده برای فیلم با نسبت 75ST:25CH کمتر از سایر فیلم‌ها بود؛ همچنین میزان حلالیت، مقاومت کششی، زاویه تماس و شاخص سفیدی، در مقایسه با فیلم شاهد افزایش معنی‌داری را نشان داد ( $P < 0.05$ ). طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه، FTIR، فیلم‌های مختلف نشان‌دهنده برهمکنش بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های آمین کیتوزان از طریق پیوند هیدروژنی می‌باشد و از همین رو باعث افزایش امتزاج‌پذیری دو پلیمر گردید؛ از طرفی شاخص‌های مرتبط با آزمون DSC حاکی از این مطلب بود که پایداری حرارتی فیلم‌های کامپوزیتی بعد از افزودن نشاسته کاهش یافت. مشاهدات ریزساختاری SEM، یکنواختی سطح فیلم‌های دو جزئی را به دلیل وجود ST نشان داد. بطور کلی نتایج به دست آمده نشان از کارایی شیوه چند ترکیبی در بهبود امتزاج‌پذیری پلیمرها و عملکرد کلی فیلم‌ها می‌باشد.

**کلیدواژه‌ها:** فیلم کامپوزیت؛ کیتوزان؛ نشاسته؛ بسته‌بندی مواد غذایی.

### نوع مقاله

مقاله پژوهشی اصیل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵

تاریخ چاپ الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳

\*نویسنده مسئول:

Ojagh@ut.ac.ir  
mahdi\_ojagh@yahoo.com

### مقدمه

یکی از اهداف بسته‌بندی، حفظ کیفیت مواد غذایی به بهترین شکل ممکن و با صرف کمترین میزان هزینه می‌باشد، به طوری که به ترتیب رضایت مصرف کننده و تولید کننده را به همراه داشته باشد. افزایش خطرهای زیست‌محیطی در نتیجه استفاده از بسته‌بندی‌های تولید شده از ترکیبات نفتی سبب افزایش تمایل به استفاده از پلیمرهای طبیعی برای بسته‌بندی مواد غذایی شده است [۱]. فیلم‌ها و پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر که در سال‌های اخیر توجه خاصی را به خود جلب کرده‌اند، می‌توانند به عنوان راهکاری برای جلوگیری از مضرات بسته‌بندی‌های معمول مورد استفاده قرار گیرند [۲]. به طوری که انتظار می‌رود زیست‌پلیمرهای طبیعی و زیست‌تخریب‌پذیر جایگزین دارای شاخصه‌های فیزیکی برابر یا بیشتری نسبت به مواد بسته‌بندی متعارف باشند؛ همچنین ضمن ممانعت از نفوذ رطوبت، اکسیژن و دی‌اکسید کربن موجب افزایش عمر ماندگاری و حفظ تازگی محصول غذایی گردند [۳]. زیست‌پلیمرها را می‌توان بر اساس منشأ تولید به پلیمرهای به دست آمده از میکروارگانیسم‌ها، لیپیدها (جانوری و گیاهی)، پروتئینی و پلی‌ساکاریدها (نظیر سلولز، نشاسته، کیتوزان) و منومرهای طبیعی دسته‌بندی نمود. نشاسته از جمله فراوان‌ترین و ارزان‌ترین پلیمرهای هیدروکلوئیدی موجود در طبیعت است که از واحدهای گلوکز آرایش یافته در دو شکل پلیمر خطی (آمیلاز) و پلیمر شاخه‌ای (آمیلوپکتین) تشکیل شده است. ویژگی عملکردی نشاسته به نسبت حضور این دو ماکرومولکول با وزن مولکولی بالا و شکل فیزیکی آن‌ها در

ساختار گرانولی نشاسته مربوط می‌باشد [۴]. قابلیت تشکیل فیلم نشاسته به محتوی آمیلوز موجود در آن نسبت داده شده است [۵]. استفاده از فیلم‌های بیوپلیمری به دلیل مشکلات مرتبط با عملکرد آن‌ها و حساسیت ذاتی به آب، مقاومت و سختی نسبتاً کم، به ویژه در محیط‌های مرطوب با محدودیت مواجه شده است [۶]. همچنین مطالعات پیشین نشان داده است که فیلم‌های تهیه شده از یک پلیمر به طور معمول نسبت به شرایط محیطی حساس بوده و خواص مکانیکی ضعیف‌تری را نشان می‌دهند. تاکنون راه‌های مختلفی برای غلبه بر این محدودیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷]. به منظور کاهش خواص آب‌دوستی و بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی یک سیستم چندترکیبی مانند ترکیب نشاسته با سایر زیست‌پلیمرها مانند کیتوزان مناسب است. کیتوزان یک پلی‌الکترولیت کاتیونی با خواص چسبندگی مخاطی<sup>۱</sup> عالی می‌باشد که از استیل‌زدایی کیتین ایجاد شده و از واحدهای گلوکزآمین تشکیل شده و تحت عنوان 2-amino-2-deoxy-(1-4)-β-D-glucopyranan شناخته می‌شود [۸]. این ترکیب یکی از فراوان‌ترین پلی‌ساکارید موجود در طبیعت است و در اسکلت خارجی سخت‌پوستانی مانند خرچنگ و میگو یافت می‌گردد [۹]. کیتوزان دارای خواص تشکیل فیلم و فعالیت‌های ضد میکروبی شناخته شده‌ای است؛ فیلم‌ها و پوشش‌های تولیدی بر مبنای کیتوزان، سخت، پایدار، انعطاف‌پذیر و مقاوم در برابر پارگی می‌باشند [۱۰]. بنابراین با توجه به نقاط ضعف فیلم‌های پلیمری تک و امکان بهبود ویژگی‌های این فیلم‌ها با ترکیب بیوپلیمرها، هدف اصلی این مطالعه تهیه فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه کیتوزان/نشاسته (CH/ST) و ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی فیلم‌های به دست آمده جهت کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد که بر طبق بهترین دانسته‌های ما مطالعه‌ای در این خصوص صورت نپذیرفته است.

## مواد و روش‌ها

### مواد

کیتوزان (وزن مولکولی متوسط، درجه استیل زدایی ۸۵-۷۵٪) و نشاسته از شرکت سیگما-آلدریج (آمریکا) خریداری شدند. اسید استیک، گلیسرول، کاغذ صافی (واتمن ۴۲)، از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

### تولید فیلم‌های بسته‌بندی دوجزئی کیتوزان/نشاسته

جهت تولید فیلم زیستی کیتوزان/نشاسته، ابتدا محلول‌های ۲٪ (وزنی/حجمی) کیتوزان و ۳٪ نشاسته (وزنی/حجمی) تهیه شدند. پس از آماده‌سازی محلول‌ها، ابتدا محلول کیتوزان و نشاسته با یکدیگر مخلوط شده، به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند [۱۱]؛ پس از اختلاط سپس گلیسرول به میزان ۰/۳٪ به محلول اضافه شده و ۱۵ دقیقه در همان دما بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه محلول تشکیل فیلم به مدت ۴۵ دقیقه داخل آون خلاء قرار داده شد تا عمل حباب‌زدایی انجام گردد. پس از حباب‌گیری، محلول به آرامی درون پلیت منتقل شد و جهت خشک‌شدن به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفته تا خشک شوند [۱۲].

### سنجش خواص ساختاری فیلم‌های تولیدی

#### طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از دستگاه FTIR اسپکتروفتومتر انجام شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل به مدت ۲ هفته خشک شدند. سپس تکه‌هایی از فیلم با قطر ۲ سانتی‌متر بین دو صفحه KBr قرار داده شدند. طیف‌های FTIR در گستره‌ی  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  و در تفکیک‌پذیری  $4\text{ cm}^{-1}$  تعیین گردید.

<sup>۱</sup>Mucoadhesive

**گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)**

به منظور بررسی رفتار حرارتی فیلم‌های تهیه شده، از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. مقدار تقریباً ۱۰ میلی‌گرم نمونه درون سلول‌های آلومینیومی قرار داده شد. نمونه‌ها با سرعت تقریبی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  مورد اسکن قرار گرفتند. سیکل حرارتی مورد استفاده برای هر نمونه در گستره دمایی ۲۵ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و تحت جریان ثابت اتمسفر نیتروژن بود. از روی منحنی‌های دمایی، نقطه ذوب (Tm) و دمای انتقال شیشه ای (Tg) تعیین شد.

**آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> (SEM)**

در راستای بررسی ریزساختارهای فیلم‌های تولیدی، با استفاده از روش میکروسکوپی الکترونی روبشی تصاویری از سطح و مقطع عرضی فیلم‌ها در بزرگنمایی ۱۰۰۰ تهیه گردید. بدین منظور تکه‌های خشک شده‌ای از فیلم به کمک چسب دوطرفه به نگهدارنده آلومینیومی<sup>۳</sup> چسبانده شدند. پس از آن فیلم‌ها به منظور رسانا شدن هرچه بیشتر، با لایه نازکی از طلا پوشانده شدند و سپس داخل میکروسکوپ الکترونی روبشی قرار گرفتند. در نهایت تصویربرداری از نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های مختلف انجام گرفت.

**سنجش خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تولیدی****ضخامت فیلم**

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از ریزسنج دیجیتالی (با دقت  $0/0001$  میلی‌متر، Mitutoyo ساخت کشور ژاپن) استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها به صورت تصادفی در ۹ نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت این نقاط برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها استفاده گردید.

**سنجش میزان نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP)**

این آزمون طبق روش مصوب ASTM E96/E96M-05 انجام شد [۱۳]. جهت انجام این آزمون، فیلم‌های تولیدی توسط گریس سیلیکون بر روی یک فنجان شیشه‌ای با قطر دهانه‌ی ۴۹ میلی‌متر حاوی ۶ میلی‌لیتر آب مقطر (رطوبت نسبی ۱۰۰٪، فشار بخار  $2/337 \times 10^3$  پاسکال در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) چسبانده شدند. دور فنجان‌ها نیز به آرامی با پارافیلیم پوشش داده شد؛ سپس فنجان‌های توزین شده در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل در دمای محیط قرار گرفتند؛ وزن فنجان‌ها در فواصل زمانی ۲ ساعت طی ۱۲ ساعت گزارش شد. در نهایت میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب طبق رابطه زیر محاسبه شد.

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P}$$

WVTR=(g mm/KPa h m<sup>2</sup>) میزان عبور بخار آب از فیلم

L= میانگین ضخامت فیلم بر حسب میلی‌متر

$\Delta P$  = اختلاف فشار بخار آب دو طرف فیلم

**سنجش میزان رطوبت و حلالیت در آب**

جهت سنجش میزان رطوبت، ابتدا نمونه‌ها در ابعاد (۴۰×۱۰ میلی‌متر) برش و توزین شدند، سپس در آون با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند؛ نمونه‌ها پس از خشک شدن توزین گشتند. مقدار رطوبت به صورت درصد از دست رفتن وزن بر اساس وزن اولیه محاسبه

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscopy

<sup>3</sup>Aluminum stub

گردید. سپس برای تعیین میزان حلالیت نمونه‌های توزین شده به درون ظروف حاوی ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر منتقل شده، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق در شیکر با دور ۱۰۰ قرار گرفتند؛ پس از طی ۲۴ ساعت، نمونه‌ها از کاغذ صافی که پیشتر توزین گشته بود، عبور داده شد و به همراه کاغذ صافی درون پلیت شیشه‌ای قرار داده شده و در آن ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند؛ سپس نمونه‌های خشک شده بار دیگر توزین گشتند. میزان رطوبت و حلالیت فیلم‌ها از طریق روابط زیر محاسبه گردید [۱۴].

$$100 \times (\text{وزن ثانویه} - \text{وزن اولیه}) = \text{درصد رطوبت}$$

$$100 \times (\text{وزن اولیه فیلم خشک} / \text{وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری} - \text{وزن اولیه فیلم خشک}) = \text{درصد حلالیت}$$

### سنجش میزان زاویه تماس فیلم‌ها

به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها، از روش قطره چسبنده (Sessile drop) استفاده شد. بدین منظور، ۵ میکرولیتر آب دو بار تقطیر شده ۴ توسط دستگاه بر روی نمونه‌ها قرار داده شد و زاویه تماس قطره با فیلم در زمان اولیه گزارش گردید [۱۵].

### اندازه‌گیری خواص مکانیکی

اندازه‌گیری میزان مقاومت کششی (TS) و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی (%) فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی مدل Instron Universal Testing Machine با استفاده از روش آزمایش استاندارد ASTM D882-02 اندازه‌گیری شد [۱۶]. ابتدا نمونه‌های فیلم به شکل مستطیل به ابعاد ۶۰×۱۰ میلی‌متر بریده شده و در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل جهت رسیدن به تعادل رطوبتی در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. سپس نمونه‌ها بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب برابر ۳۰ میلی‌متر و ۵۰ میلی‌متر/دقیقه تعیین و داده‌ها به وسیله رایانه ثبت شد.

### اندازه‌گیری رنگ سطحی فیلم‌ها

برای تعیین رنگ فیلم‌ها از دستگاه رنگ‌سنج مدل (BYK Gardner, USA) استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فیلم بر روی صفحه استاندارد سفید (b\* = 0/65, a\* = -0/88, L\* = 94/63) قرار داده شدند. سپس مقادیر L\*, a\* و b\* که به ترتیب بیانگر روشنایی (L) (luminosity)، سبز-قرمز (a) (greenness-redness) و آبی-زرد (b) (blueness-yellowness) هستند، برای هر نمونه با ۳ تکرار و با در نظر گرفتن ۳ نقطه به صورت تصادفی در هر تکرار به وسیله دستگاه رنگ‌سنج قرائت شد.  $\Delta E$  (اختلاف رنگ کل)، ابتدا پس از کسر اختلاف بین شاخص‌های L\*, a\* و b\* از صفحه استاندارد سفید، به وسیله فرمول زیر محاسبه شد.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2}$$

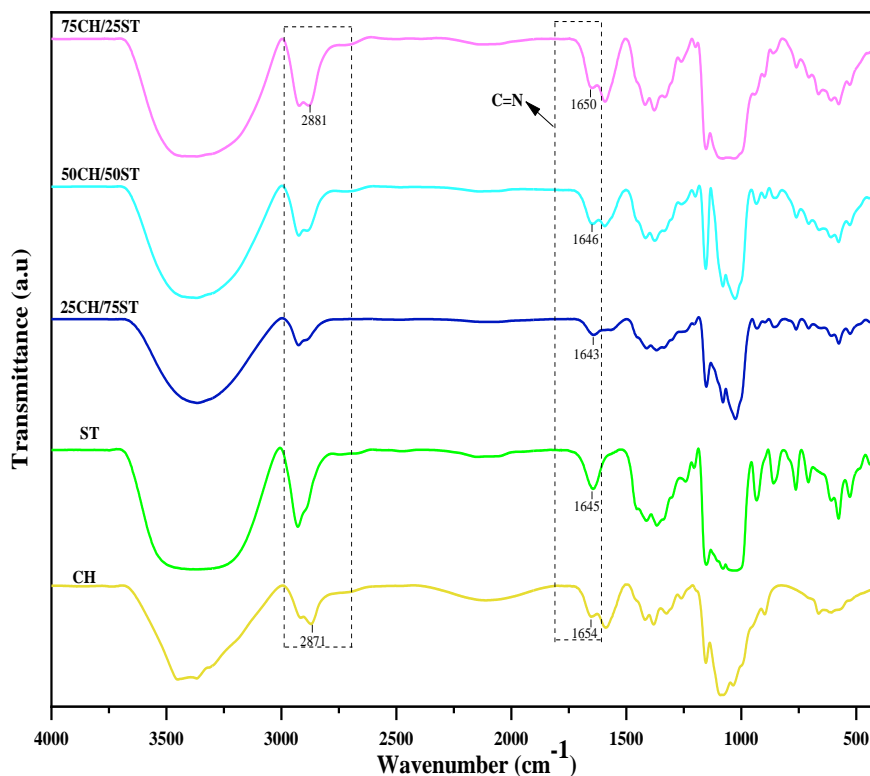
### تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS<sup>23</sup> انجام شد. ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها با استفاده از آزمون کولموگراف-اسمیرنوف و سپس همگنی واریانس‌ها با استفاده از آزمون لون (Leven) انجام شد. برای تعیین اختلاف بین تیمارها از روش آنالیز واریانس یک‌طرفه (One way ANOVA) استفاده شد. در مواردی که اثر کلی تیمارها معنی‌دار بود، برای مقایسه میانگین‌ها آزمون دانکن به کار رفت. خطای مجاز برای رد H<sub>0</sub>، در تمامی مراحل تجزیه و تحلیل ۵٪ در نظر گرفته شد.

## نتایج

## طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

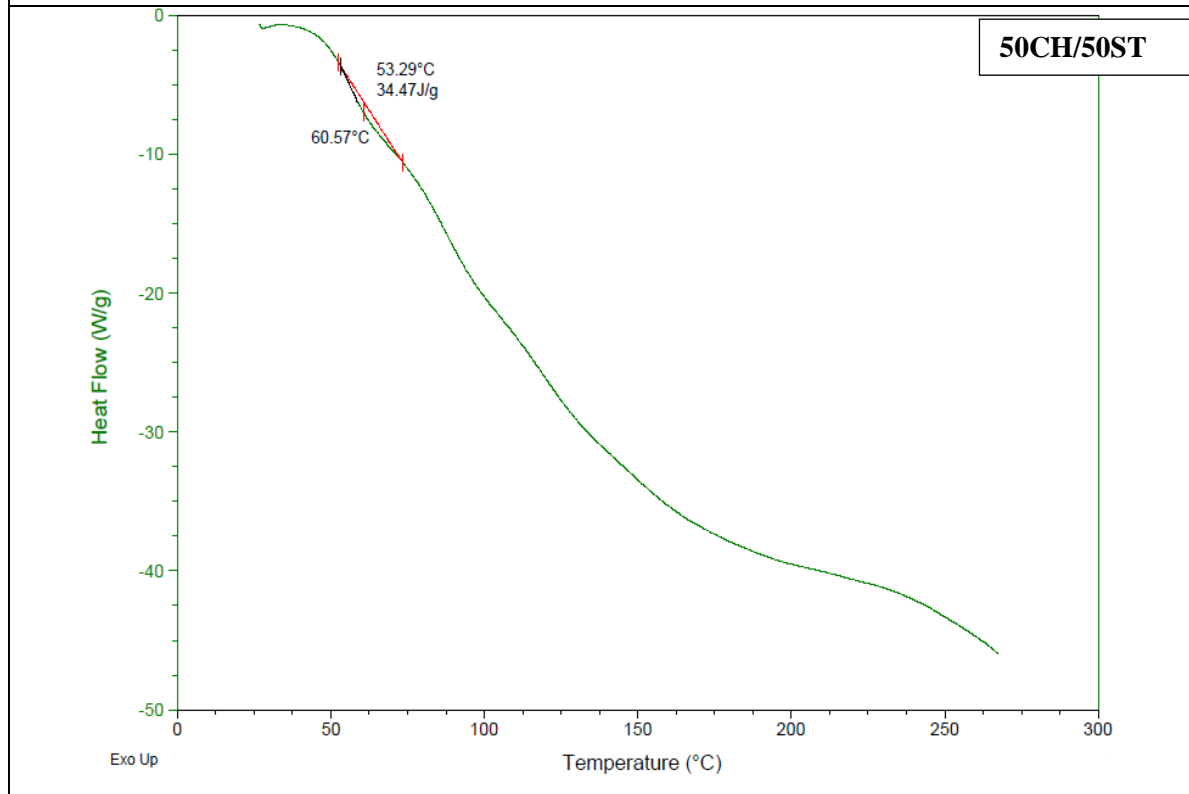
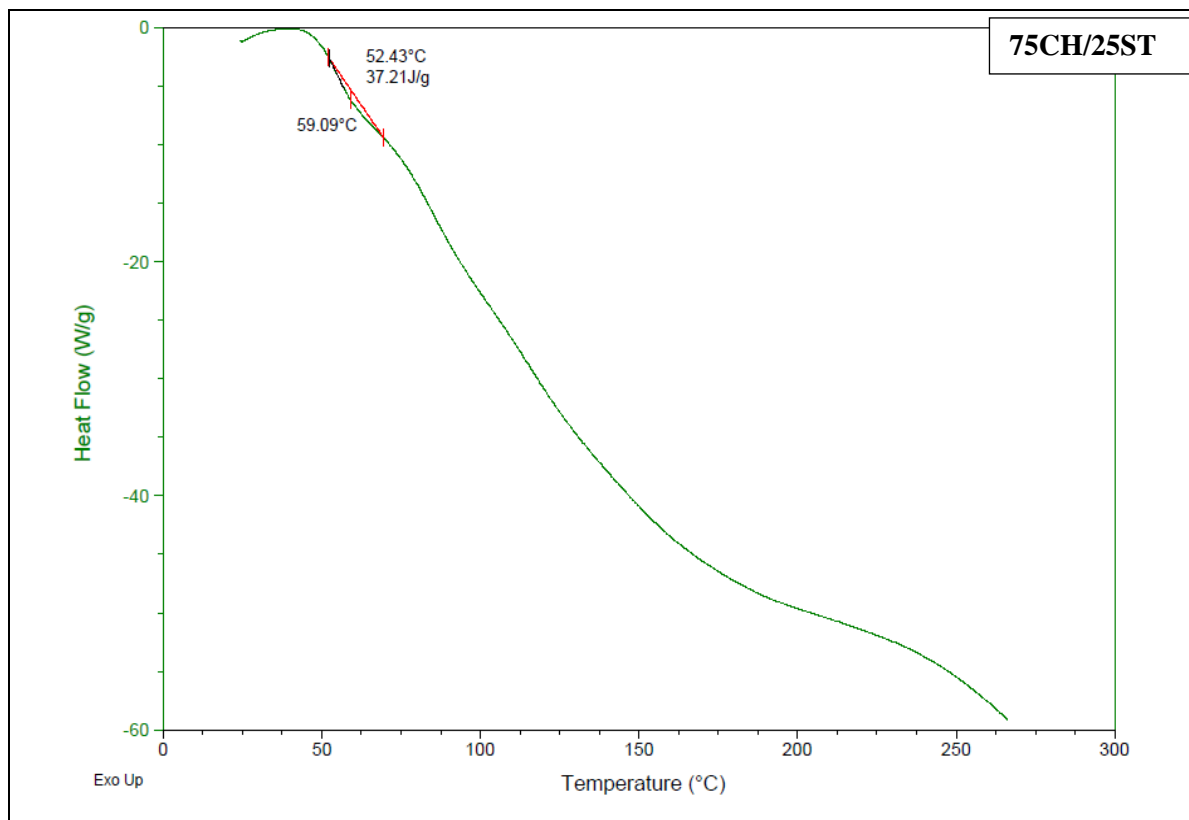
نتایج آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه فیلم‌های مختلف تولید شده در شکل ۶ نشان داده شده است. در طیف فیلم CH، پیک‌هایی در محدوده  $1655$ ،  $1578$ ،  $1655$  و  $1741$  نشان داده شده است. همچنین در فیلم ST، پیک‌هایی در محدوده  $1654$ ،  $1578$ ،  $1655$ ،  $1741$ ،  $2929$ ،  $1648$ ، و  $1458$  نشان داده شده است. در فیلم‌های کامپوزیت ST/CH با افزودن کیتوزان پیک  $1578$  به طول موج بالاتر  $1584$  منتقل شد.

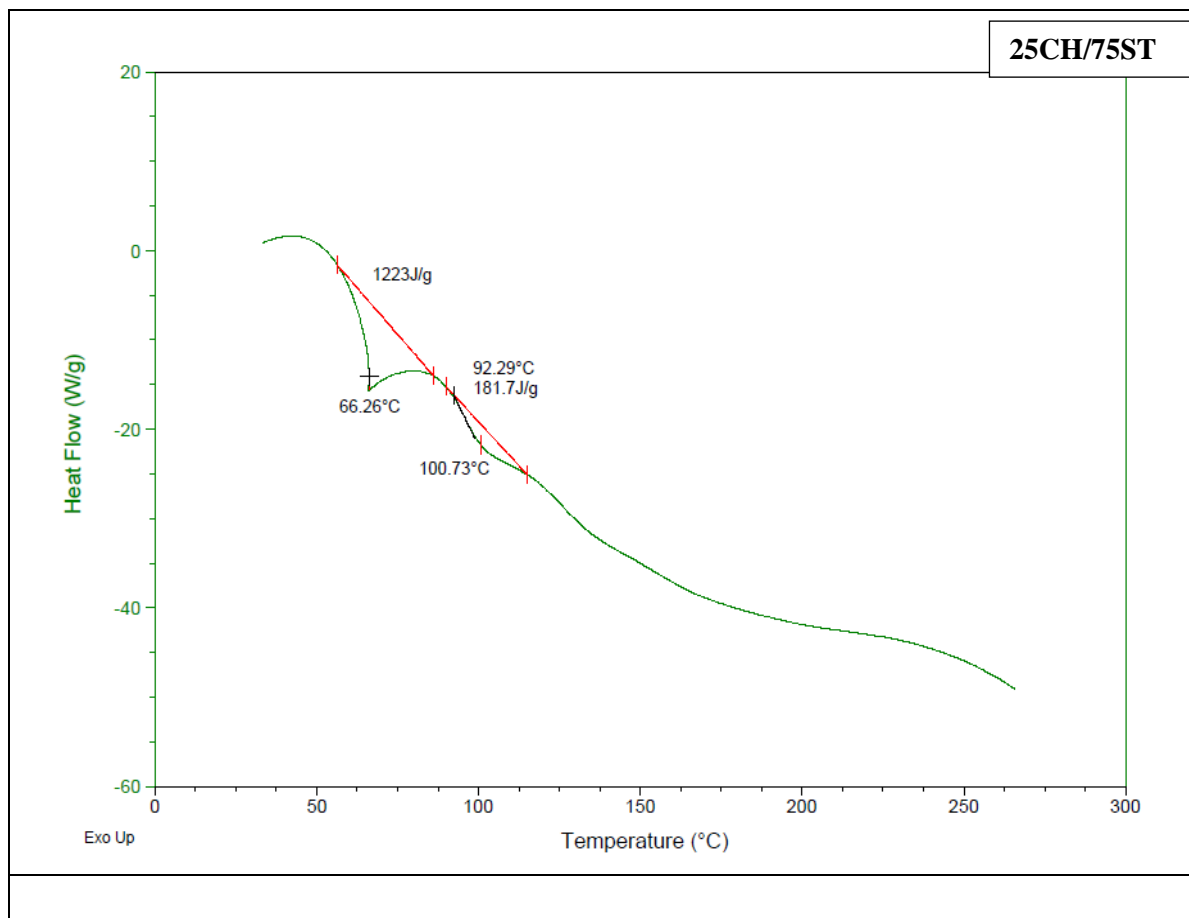


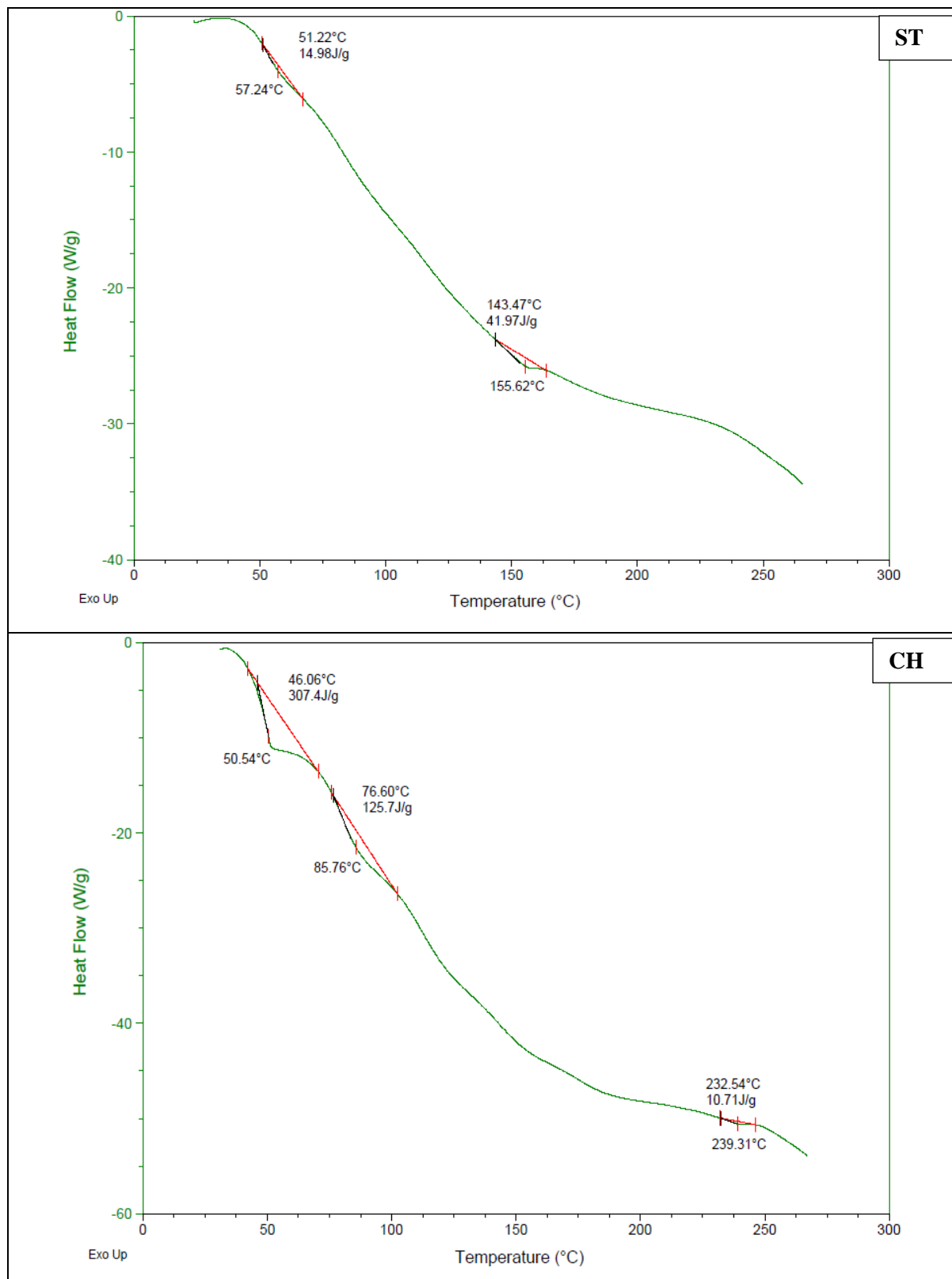
شکل ۶. طیف نگاره‌های FTIR فیلم‌های دوجزئی CH/ST در نسبت‌های مختلف.

## گرماسنج روبشی افتراقی (DSC)

نتایج پارامترهای حرارتی توسط گرمانگاشت DSC فیلم‌ها با نسبت مختلف نشاسته به کیتوزان از محدوده دمایی  $25$  تا  $300$  درجه سانتی‌گراد در شکل ۷ مشاهده می‌شود. نقطه ذوب (Tm) فیلم‌های کامپوزیتی در محدوده دمایی  $71/9$ – $43/2$  و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) در محدوده دمایی  $163/4$ – $87/4$  می‌باشد.





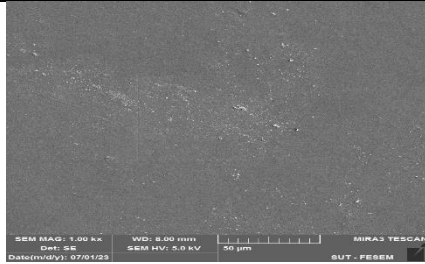
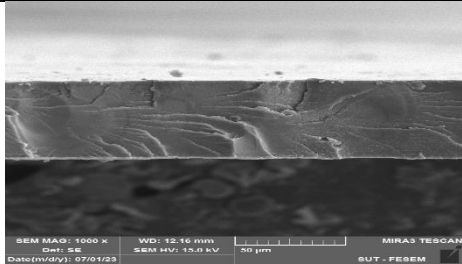
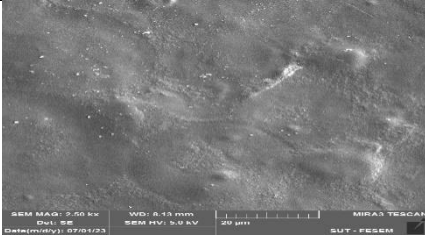
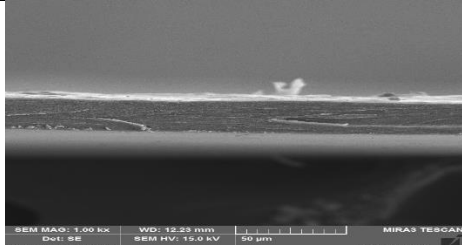
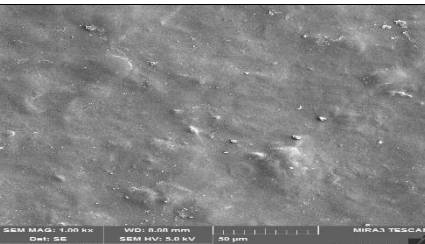
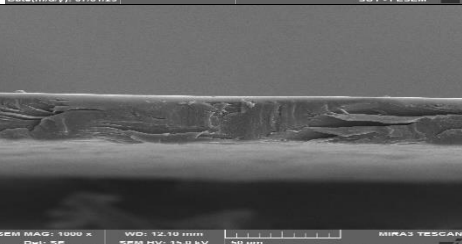
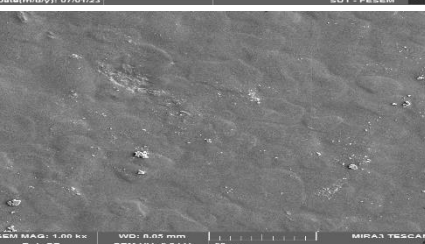
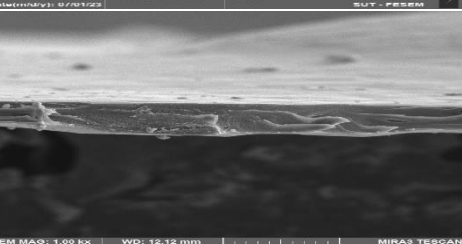


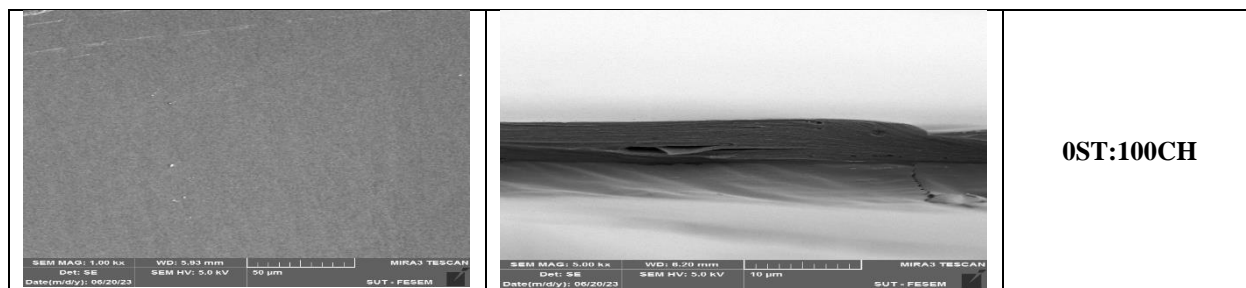
شکل ۷. دمانگاشت DSC فیلم‌های دوجزئی CH/ST در نسبت‌های مختلف.



## آزمون تعیین مشخصات فیلم‌ها به روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی حاصل از سطح و مقطع عرضی فیلم‌های کیتوزان، نشاسته و کیتوزان/نشاسته در بزرگنمایی بین ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ برابر بزرگتر در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر SEM فیلم 100ST:0CH و 0ST:100CH دارای سطحی نسبتاً صاف، فاقد منفذ و بدون ترک را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر سطح فیلم دارای ۲۵ و ۷۵ درصد نشاسته، دارای ساختاری با یکپارچگی کمتر می‌باشد؛ اما تمام فیلم‌ها دارای سختی خوب بودند و به اندازه کافی نرم بودند تا بتوانند در فرم‌های کاربردی مورد استفاده قرار گیرند. همچنین با توجه به تصاویر مقطع عرضی تا نسبتی به نظر می‌رسد دو پلیمر در ماتریس فیلم به خوبی مخلوط شده و هیچ جدایی فازی متمایز وجود ندارد.

Surface	Cross-section	فیلم
		100ST:0CH
		75ST:25CH
		50ST:50CH
		25ST:75CH

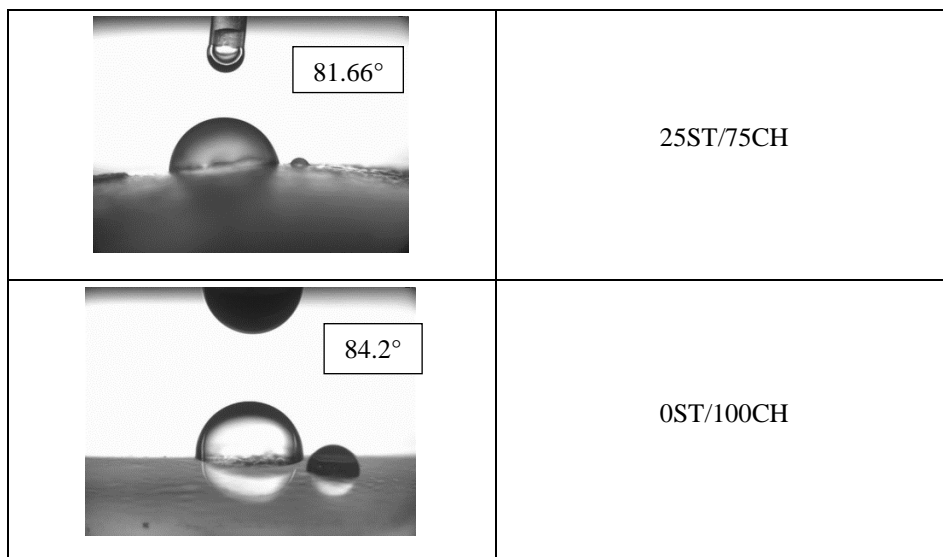


شکل ۳. ریزنگاشت SEM فیلم‌های کامپوزیتی کیتوزان و نشاسته

### زاویه تماس سطح فیلم (CA)

میزان زاویه تماس فیلم‌های کیتوزان، نشاسته و کیتوزان/نشاسته در شکل ۲ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزودن کیتوزان به بستر پلیمر زاویه تماس ابتدا کاهش و سپس به شکل معنی‌داری افزایش یافت ( $P < 0.05$ )؛ بطوری که بیشترین مقدار زاویه تماس مربوط به فیلم 0ST/100CH با میزان ۸۴/۲ درجه و کمترین میزان زاویه تماس مربوط به فیلم 75ST/25CH به مقدار ۶۱/۵۳ درجه می‌باشد.

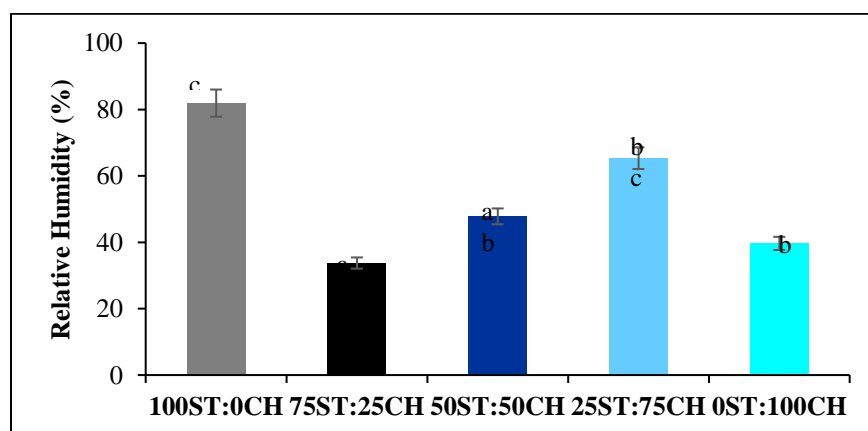
زمان = ۰ ثانیه T= 0 S	فیلم Film
	100ST/0CH
	75ST/25CH
	50ST/50CH



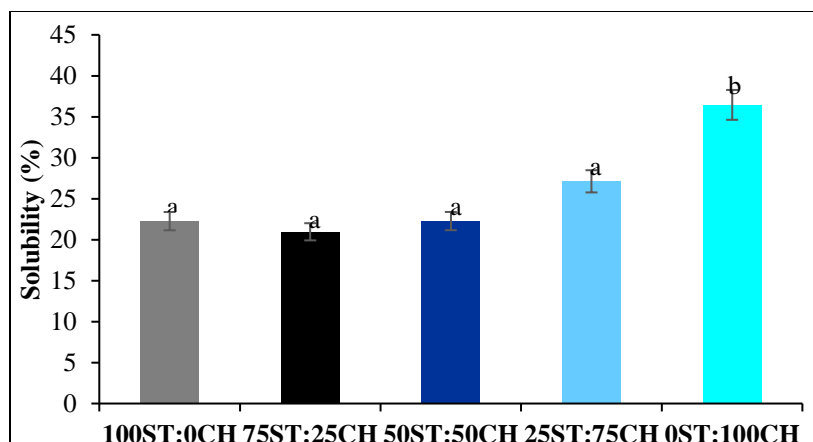
شکل ۲. تغییرات زاویه تماس ( $CA^\circ$ ) فیلم‌های نشاسته و کیتوزان

### میزان رطوبت و حلالیت فیلم‌ها

نتایج تغییرات رطوبت و حلالیت فیلم در آب به ترتیب در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار رطوبت فیلم شاهد (100ST:0CH) (۸۱/۹۲٪) به طور معنی‌داری بیشتر از سایر تیمارها بود. با افزایش نسبت کیتوزان (از ۲۵ تا ۷۵٪)، مقدار رطوبت فیلم‌ها ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرد، به طوری که فیلم کامپوزیت با نسبت (25ST:75CH:۶۵/۳۳٪) بیشترین مقدار رطوبت را دارا بود. بیشترین میزان حلالیت نیز مربوط به فیلم 0ST:100CH (۳۶/۴۳٪) بود؛ به طور کلی با افزودن کیتوزان به بستر پلیمر، میزان حلالیت فیلم در آب تغییرات چشمگیری را نشان نداد تا جایی که در فیلم شاهد (0ST:100CH) مقدار ۲۲/۲۶٪ و فیلم حاوی ۷۵٪ کیتوزان (25ST:75CH) میزان حلالیت آب به ۲۷/۱۲٪ مشاهده شد.



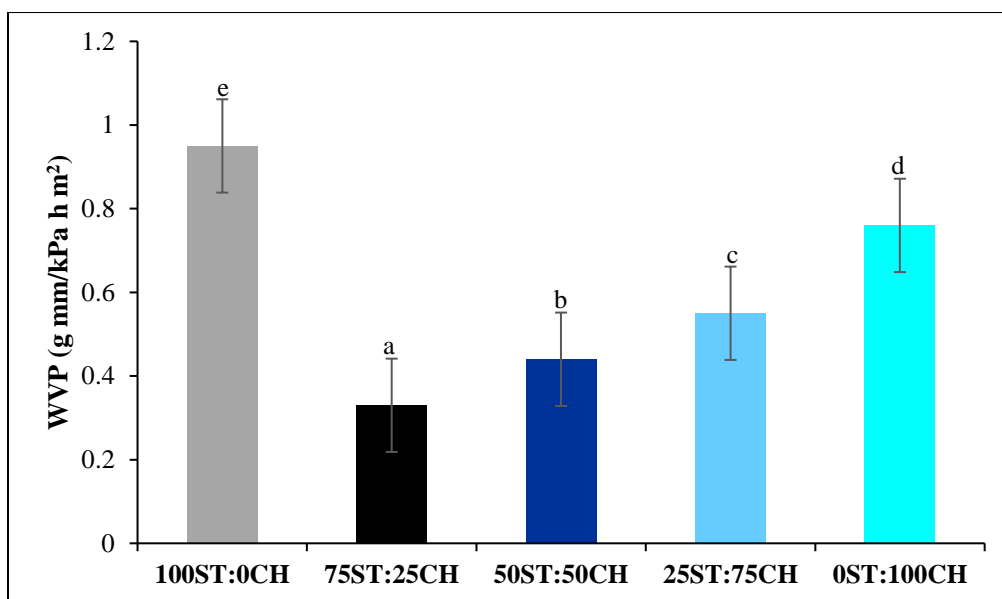
شکل ۳. مقادیر رطوبت فیلم‌های CH/ST در نسبت‌های مختلف.



شکل ۴. مقادیر حلالیت فیلم‌های CH/ST در نسبت‌های مختلف.

#### نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP)

مقدار نفوذپذیری به بخار آب فیلم شاهد  $100\text{ST}:0\text{CH}$   $0.9 \pm 0.09$   $\text{g mm/kPa h m}^2$  بود. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های دوجزئی نشاسته/کیتوزان، با افزودن کیتوزان (۱۰۰-۲۵٪) از  $0.9 \pm 0.09$  به  $0.3 \pm 0.076$   $\text{g mm/kPa h m}$  کاهش معنی‌داری یافته است ( $p < 0.05$ ).



شکل ۵. مقادیر نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP) فیلم‌های CH/ST در نسبت‌های مختلف.

#### خواص مکانیکی فیلم‌ها (مقاومت کششی و درصد افزایش طول در لحظه پارگی)

نتایج درصد افزایش طول در نقطه شکست و مقاومت کششی فیلم‌های تولیدی در جدول ۱ مشاهده می‌شود. با توجه به در نظر گرفتن ضخامت فیلم‌ها، اختلاف معناداری از لحاظ مقاومت کششی و درصد افزایش طول بین فیلم‌ها مشاهده شد ( $p < 0.05$ )، به طوری که بیشترین مقاومت کششی (0ST/100CH: ۴۶/۲۷ مگا پاسکال) و کمترین درصد افزایش طول (۴/۵۵:75ST/25CH درصد) برای فیلم کیتوزان/نشاسته بود.

جدول ۱. مقادیر ضخامت، مقاومت کششی (TS) و درصد افزایش طول در لحظه پارگی (EAB%) فیلم‌های نشاسته و کیتوزان

مقاومت کششی (MPa)	درصد افزایش طول (%)	ضخامت (mm)	نمونه
۵/۳۳±۰/۴۱ <sup>a</sup>	۷۳/۹۲ ± ۱۰/۷۶ <sup>c</sup>	۰/۰۷ ± ۰/۰۰۵ <sup>d</sup>	100ST:0CH
۲۷/۸۱±۵/۷۹ <sup>b</sup>	۴/۵۵±۰/۷۹ <sup>a</sup>	۰/۰۶ ± ۰/۰۰۹ <sup>c</sup>	75ST:25CH
۳۶/۱۱±۳/۸۸ <sup>c</sup>	۵/۵۷±۱/۰۴ <sup>a</sup>	۰/۰۶ ± ۰/۰۰۷ <sup>b</sup>	50ST:50CH
۴۵/۱۰±۳/۲۹ <sup>d</sup>	۱۰/۵۸±۰/۸۵ <sup>a</sup>	۰/۰۷ ± ۰/۰۰۸ <sup>e</sup>	25ST:75CH
۴۶/۲۷±۳/۷۲ <sup>d</sup>	۲۱/۳۹±۴/۸۴ <sup>b</sup>	۰/۰۵۶ ± ۰/۰۰۷ <sup>a</sup>	0ST:100CH

### رنگ سطحی

باتوجه به نتایج ارائه شده در جدول ۲، اختلاف معنی‌داری در شاخص  $a^*$  (سبزی-قرمزی) و  $\Delta E$  (اختلاف رنگ کل) بین فیلم‌های تک لایه و دو جزئی مشاهده شد ( $p < 0.05$ )، به طوری که بیشترین اختلاف رنگ ( $\Delta E$ ) مربوط به فیلم (0ST/100CH) (۵۹/۶۹) و کمترین اختلاف رنگ مربوط به فیلم دوجزئی 75ST/25CH (۴۸/۵۳) بود. همچنین تشکیل فیلم دوجزئی باعث ایجاد تغییر معنی‌داری در شاخص  $b^*$  (آبی-زردی) در مقایسه با فیلم‌های تک جزئی شد. در ارتباط با شاخص  $L^*$  (روشنایی) می‌توان گفت که تشکیل فیلم دوجزئی تاثیر معنی‌داری بر روی شفافیت فیلم داشت ( $p < 0.05$ ).

جدول ۲. پارامترهای رنگی فیلم‌های شاهد و فیلم‌های دوجزئی حاوی نشاسته

پارامترهای رنگی					فیلم
WI	$\Delta E$	$b^*$	$\alpha^*$	$L^*$	Film
۳۹/۴۹±۲/۱۲ <sup>a</sup>	۵۵/۲۷±۲/۱۲ <sup>b</sup>	۲/۶۵±۱/۰۷ <sup>b</sup>	۷/۲۷±۰/۲۲ <sup>b</sup>	۴۰±۲/۱۴ <sup>a</sup>	100ST/0CH
۴۶/۲۵±۱/۳۹ <sup>b</sup>	۴۸/۵۳±۱/۴۰ <sup>a</sup>	۰/۵۸±۰/۴۰ <sup>a</sup>	۶/۱۳±۰/۴۲ <sup>a</sup>	۴۶/۶۱±۱/۳۵ <sup>b</sup>	75ST/25CH
۴۴/۸۶±۲/۶۷ <sup>b</sup>	۴۹/۹۰±۲/۶۷ <sup>a</sup>	۰/۹۸±۰/۲۹ <sup>a</sup>	۵/۹۵±۰/۲۳ <sup>a</sup>	۴۵/۲۰±۲/۶۸ <sup>b</sup>	50ST/50CH
۴۵/۰۵±۰/۵۰ <sup>b</sup>	۴۹/۶۹±۰/۴۹ <sup>a</sup>	۱/۲۶±۰/۶۰ <sup>a</sup>	۵/۶۱±۰/۴۶ <sup>a</sup>	۴۵/۳۶±۰/۵۶ <sup>b</sup>	25ST/75CH
۳۵/۰۷±۱/۴۴ <sup>b</sup>	۵۹/۶۹±۱/۴۳ <sup>c</sup>	۰/۶۰±۰/۲۳ <sup>a</sup>	۶/۹۱±۰/۳۸ <sup>b</sup>	۳۵/۴۵±۱/۴۹ <sup>b</sup>	0ST/100CH

### بحث و نتیجه گیری

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌سنجی مادون قرمز به منظور بررسی وضعیت پیوندها و ریزساختار مواد یا به عبارتی ارزیابی پیوندهای هیدروژنی و سایر واکنش‌ها در در آمیزه‌های پلیمری انجام می‌شود [۱۷]. در طیف فیلم کیتوزان پیک قوی در محدوده  $3351\text{cm}^{-1}$  به حالت کششی نشان داده شده است که به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H مربوط می‌شود که با ارتعاشات کششی گروه N-H در همان محدوده همپوشانی دارد. در همین حال، پیک مشاهده شده در  $1578\text{cm}^{-1}$  می‌تواند به خمش N-H (آمید II) باشد. دو پیک کوچک در محدوده  $1655$  و  $1741\text{cm}^{-1}$  به ترتیب به حالت کششی C=O (آمید I) و حضور گروه کربونیل اختصاص داده شد. پیک‌های مشاهده شده در  $3413$ ،  $2929$ ،  $1648$  و  $1458\text{cm}^{-1}$  در طیف فیلم نشاسته می‌توانند به ترتیب به حالت کشش OH، ارتعاشات کششی گروه‌های C-H، خمش O-H آب و  $\text{CH}_2$  باشد [۱۸]. هنگامی که نشاسته به بستر پلیمری فیلم کیتوزان اضافه شد، پیک آمین کیتوزان از  $1578\text{cm}^{-1}$  به طول موج بالاتر  $1584\text{cm}^{-1}$  منتقل شده؛ این احتمالاً به دلیل برهمکنش بین گروه‌های هیدروکسیل نشاسته و گروه‌های آمین کیتوزان باشد که با دیگر نتایج ما مطابقت دارد [۱۹]. در پژوهش حاضر پیک گروه‌های هیدروکسیل بدلیل اثرات محتوی گلیسرین و آب نمی‌تواند برای ارزیابی برهمکنش‌ها استفاده شود.

### گرماسنج روبشی افتراقی (DSC)

خواص حرارتی نقش مهمی در شرایط فرآوری و کاربردهای تکنولوژیکی کامپوزیت‌های پلیمری مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی بر عهده دارد. با توجه به منحنی‌های DSC، در تمام نمونه‌های فیلم یک انتقال دمای پله‌ای مانند که حاکی از دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) بوده و نقطه ذوب اندوترمیک ( $T_{max}$ ) مشاهده می‌شود، که وابسته به حرکت مولکولی زنجیره‌های پلیمر، به ویژه در مواد یا نواحی آمورف می‌باشد؛ این انتقال امری مهم تلقی می‌شود زیرا بر خواص مواد و ظرفیت کاربرد آن‌ها تاثیر می‌گذارد؛ دما انتقال شیشه‌ای دمای توقف ابتدایی (relaxation) است، که ناشی از آغاز حرکت‌های مولکولی است و دمای انتقال ذوب عموماً به تخریب ساختار مولکولی منظم یا تجمع یافته وابسته است [۲۰]. دو پیک اندوترمیک برای تمام فیلم‌ها مشاهده شد؛ اولین پیک اندوترمیک در محدوده دمایی  $71/9-43/2$  درجه سانتی‌گراد می‌باشد که ممکن است به پدیده‌های مختلفی مانند تثبیت آب جذب شده، استیک اسید باقی‌مانده، تخریب پلیمری و همچنین دمای ذوب پلیمر اختصاص داده شود [۱۰]. در حالی پیک دوم در محدوده دمایی  $163/4-87/4$  درجه سانتی‌گراد، نشان‌دهنده‌ی تجزیه حرارتی به علت تجزیه پرولیتیکی ساختاری کیتوزان می‌باشد [۱۲]. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کیتوزان در فیلم‌های دوجزئی مقدار نقطه ذوب ( $T_m$ ) و همچنین ثبات حرارتی فیلم‌ها کاهش یافت؛ که در تطابق با افزایش حجم آزاد پلیمرها و تحرک پذیری آن‌ها می‌باشد.

### آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

مطالعه ریزساختار ماتریس فیلم به درک بهتر مکانیسم انتقال بخار آب، ویژگی‌های مکانیکی و نوری آن کمک می‌کند. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد فیلم‌های کیتوزان و نشاسته دارای ریز ساختار پیوسته، صاف و همگن بدون حفره و ترک با یکپارچگی ساختاری عالی، نشان‌دهنده‌ی سازگاری دو پلیمر است. اما با افزایش میزان نشاسته از  $25$  تا  $75$  درصد آرایش سطحی متفاوتی از فیلم‌های دو جزئی شبیه ساختاری فلس مانند و خشن دیده می‌شود. این پدیده ممکن است از جهت‌گیری گروه‌های عملکردی قطبی به سطح بالای فیلم کامپوزیتی باشد که مشابه این نتیجه توسط Tripathi و همکاران [۹] برای فیلم‌های کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل/پکتین نشان داده شده است. این مسأله نشان می‌دهد که سطح بالای این فیلم‌ها آبدوست است. تصاویر مقطع عرضی فیلم‌های کیتوزان، نشاسته و کیتوزان/نشاسته مورفولوژی پیوسته و ساختار متراکم و بدون هیچ‌گونه بی‌نظمی (مانند حباب و منافذ)، جذابی فازی و ظاهر همگنی را نشان می‌دهند. ساختار به دست آمده می‌تواند به دلیل پیوند بین مولکولی بین پلیمرها از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی باشد و همچنین می‌تواند به دلیل سازگاری خوب بین پلیمرهای کیتوزان و نشاسته باشد که باعث بهبودپذیری دو فاز می‌شود [۱۰].

### نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP) و زاویه تماس سطح فیلم (CA)

سنجش میزان نفوذپذیری به بخار آب در بسته‌بندی مواد غذایی به دلیل مشارکت این عامل در واکنش‌های عامل فساد، از مهمترین پارامترهای مورد مطالعه در زمینه تهیه فیلم‌های خوراکی می‌باشد. در مطالعه حاضر خاصیت نفوذپذیری نسبت به بخار آب به عنوان یکی از ویژگی‌های فیلم‌های

زیست تخریب‌پذیر توسط بررسی نرخ انتقال بخار آب نسبت به زمان مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد تفاوت معنی‌داری بین تیمارهای مختلف از نظر میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب وجود دارد ( $P < 0.05$ ). بدین صورت با افزایش درصد کیتوزان میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب کاهش یافت (شکل ۵). علت این کاهش می‌تواند به دلیل وجود خاصیت آبریزی بیشتر (آبدوستی کمتر) فیلم کیتوزان نسبت به نشاسته بوده که در نهایت باعث کاهش میزان نفوذپذیری به بخار آب شده باشد [۱۷]. نتایج آزمون زاویه تماس که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد نیز بیانگر این می‌باشد که در درصد بالای فیلم‌های کیتوزان نسبت به فیلم نشاسته خاصیت آبریزی بیشتری دارا هستند (شکل ۲). پیشتر رضایی و همکاران [۲۱] نشان دادند که افزودن صمغ عربی به فیلم‌های کربوکسی متیل سلولز، باعث کاهش میزان نفوذپذیری فیلم‌های دوجزئی شد. اجاق و همکاران [۲۲] نیز رفتار مشابهی برای فیلم‌های دوجزئی کیتوزان/کتیرا گزارش کردند.

زاویه تماس آب قابلیت خیس‌شوندگی سطح را نشان می‌دهد، که با اندازه‌گیری زاویه تماس آب پس از برخورد قطره با سطح فیلم، حاصل می‌شود؛ این شاخص به گونه‌ای برجسته میزان آبدوستی/آبریزی سطح فیلم‌ها را بیان می‌کند [۲۰]. نتایج حاصل از آزمون زاویه تماس نشان داد که با افزودن کیتوزان به فیلم‌های نشاسته زاویه تماس در فیلم‌های کامپوزیت ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرد. بیشترین مقدار زاویه تماس در فیلم دوجزئی 25ST/75CH مشاهده گردید ( $81/66^\circ$ ). به طور کلی بالاتر بودن زاویه تماس نشان دهنده آبریزتر بودن ماده مورد مطالعه می‌باشد و بالعکس. بر این اساس افزودن پلیمرهای آبدوست باعث کاهش میزان زاویه تماس خواهد شد. سطوح با خاصیت آبدوستی بیشتر به علت واکنش با مولکول‌های آب منجر به پهن شدن قطره بر روی سطح می‌شوند. به این ترتیب طبق شکل ۲ افزایش میزان غلظت کیتوزان به فیلم نشاسته باعث افزایش میزان زاویه تماس در فیلم‌های دوجزئی با درصد بالاتر کیتوزان شده است. در واقع کیتوزان با افزایش میزان آبریزی قطرات آب را وادار به کاهش ارتباط با سطح فیلم‌ها می‌کنند و در نهایت زاویه تماس قطره آب با سطح فیلم افزایش می‌یابد.

### میزان رطوبت و حلالیت فیلم‌ها

رطوبت یک شاخص مرتبط با کل حجم خالی اشغال شده بوسیله مولکول‌های آب در ریزساختار شبکه‌ای فیلم است؛ در حالی که حلالیت مرتبط با آبدوستی ماده بوده و میزان مقاومت فیلم در مقابل آب به ویژه در محیط‌های حاوی رطوبت مثل مواد غذایی گوشتی و همچنین سرعت آزاد شدن ترکیبات ضدآکسیدانی و ضد میکروبی فیلم را زمانی که در تماس با سطح ماده غذایی است، تعیین کند [۲۱]. مطابق با نتایج رطوبت افزودن کیتوزان به بستر پلیمری سبب شکل‌گیری باندهای کووالانسی و کاهش دسترس‌پذیری بین گروه‌های عاملی آمین و هیدروکسیل زنجیره کیتوزان و نشاسته و محدود شدن واکنش‌های آب-پلی‌ساکارید به وسیله باندهای هیدروژنی گردید و در نتیجه مقدار رطوبت فیلم کاهش یافت [۲۲]. بیشترین میزان حلالیت مربوط به فیلم 0ST:100CH (۳۶/۴۵٪) بود که بالاتر از مقدار گزارش شده توسط آزادبخت و همکاران [۲۳] در مورد فیلم‌های کیتوزان، بود (۲۶/۰۷٪). اختلاف بین مطالعات می‌تواند به دلیل تفاوت در نوع پلیمر، غلظت پلیمر و روش‌های متفاوت تولید فیلم باشد که خواص نهایی فیلم را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۲۴]. به طور کلی با افزودن کیتوزان به بستر پلیمری، میزان حلالیت فیلم در آب افزایش معنی‌داری را نشان نداد ( $P < 0.05$ )، تا جایی که در فیلم حاوی ۷۵٪ کیتوزان (25ST:75CH) میزان حلالیت آب به ۲۷/۱۲٪ رسید، در صورتی که در فیلم شاهد 100ST:0CH ۲۲/۲۶٪ بود؛ این امر می‌تواند ناشی از برهمکنش‌های بین این پلیمرها، همچون نیروهای الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و غیره باشد.

### خواص مکانیکی فیلم‌ها (مقاومت کششی و درصد افزایش طول در لحظه پارگی)

ویژگی‌های مکانیکی از فاکتورهای مهم در انتخاب نوع بسته‌بندی برای ماده غذایی است و دانستن اطلاعات کمی در مورد پارامترهای مکانیکی (مقاومت کشسانی و درصد افزایش طول در لحظه پارگی) فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر جهت طراحی فرآیند بسته‌بندی و پیش‌بینی توانایی آن‌ها در حفظ یکپارچگی خود در طول استفاده به عنوان بسته‌بندی بسیار مهم است [۲۵]. بین فیلم‌های تهیه شده تفاوت معنی‌داری از نظر مقاومت کششی و درصد افزایش طول در لحظه پاره شدن مشاهده شد ( $P < 0.05$ ). مقاومت کششی فیلم‌های کیتوزان خالص و نشاسته به ترتیب ۴۶/۲۷ و ۵/۳۳ مگاپاسکال می‌باشد. همانطور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقاومت کششی فیلم‌های کامپوزیتی نسبت به فیلم کیتوزان خالص با

افزایش نسبت نشاسته به طور معنی‌داری کاهش یافت ( $p < 0.05$ ). پیشتر اجاق و همکاران [۲۶] نشان دادند که مقاومت کششی فیلم‌های کیتوزان با افزایش کتیرا کاهش یافت. درصد افزایش طول در لحظه پاره شدن فیلم کیتوزان (0ST:100CH) و نشاسته (100ST:0CH) به ترتیب ۲۱/۳۹ و ۷۳/۹۲ می‌باشد. کمترین میزان درصد افزایش طول در لحظه پاره شدن در فیلم کامپوزیت 75ST:25CH مشاهده گردید (۴/۵۵ درصد). نتایج حاصل از این تحقیق با نتایج مطالعات طبری و همکاران [۱۷] در ارتباط با ارزیابی خواص مکانیکی فیلم تهیه شده از کربوکسی متیل سلولز و کتیرا مطابقت داشت. همچنین مطالعات صورت گرفته توسط قنبرزاده و همکاران [۲۷] در رابطه با بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تشکیل شده از نشاسته ذرت توسط کربوکسی متیل سلولز و اسید سیتریک با نتایج حاصل از تحقیق حاضر مطابقت داشت.

### رنگ سطحی

یکی از عوامل مهم اثرگذار بر ظاهر کلی محصول و پذیرش مصرف‌کنندگان، رنگ مواد بسته‌بندی می‌باشد [۱۲]. رنگ فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر اهمیت زیادی در کاربرد آن‌ها در صنعت بسته‌بندی دارد و یکی از عوامل مهم در تعیین کیفیت فیلم تهیه شده به شمار می‌آید [۲۸]. به طور کلی، هرچه یک فیلم پلیمری شفاف‌تر بوده و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی شبیه‌تر باشد، میزان پذیرش و کاربرد آن افزایش خواهد یافت زیرا ویژگی‌های ظاهری محصول مورد بسته‌بندی در آن به طور کامل قابل مشاهده خواهد بود. در مطالعه حاضر فیلم‌های نشاسته و فیلم‌های کامپوزیتی (۲۵ و ۵۰ درصد نشاسته) به نسبت فیلم کیتوزان زردتر شده‌اند که با نتایج اجاق و همکاران هم‌خوانی داشت [۲۳]. دلیل این امر را می‌توان به ماهیت و رنگ طبیعی نشاسته و همچنین وجود ترکیبات فنولی که منجر به جذب نور در طول موج پایین می‌شوند، نسبت داد [۲۹]. این نتایج با مشاهدات ظاهری فیلم‌ها مطابقت دارد. بالاتر بودن میزان اختلاف رنگ در فیلم‌های نشاسته می‌تواند ناشی از کدورت بالاتر این فیلم‌ها نسبت به کدورت فیلم‌های کیتوزان باشد. از این رو اختلاف رنگ نسبت به پلیت استاندارد در فیلم‌های نشاسته در مقایسه با فیلم‌های کیتوزان بیشتر خواهد بود. در بین فیلم‌های کامپوزیتی نیز شاخص سفیدی فیلم‌ها با افزایش نسبت نشاسته افزایش نشان داد. پیشتر اجاق و همکاران [۲۳] گزارش کردند که افزودن کتیرا به فیلم‌های کیتوزان باعث کاهش اختلاف رنگ و افزایش شاخص سفیدی در فیلم‌های کامپوزیتی گردید.

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر فیلم‌های دوجزئی کیتوزان/نشاسته در نسبت‌های مختلف با استفاده از روش قالب‌گیری تهیه و ویژگی‌های آن‌ها ارزیابی شد. نتایج حاضر نشان‌دهنده بهبود برخی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تهیه شده می‌باشد. به طور کلی ترکیب این سه پلیمر باعث کاهش درصد افزایش طول در لحظه پارگی، رطوبت و نفوذپذیری به بخار آب و همچنین افزایش مقاومت کششی، زاویه تماس، حلالیت و شاخص سفیدی فیلم‌های تهیه شده گردید. نتایج ارزیابی ویژگی‌های ساختاری FTIR نشان‌دهنده برهمکنش مولکولی (عمدتاً هیدروژنی) بین پلیمرهای کیتوزان و نشاسته می‌باشد. به طور کلی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی فیلم‌های ترکیبی تهیه شده وابسته به نوع ترکیب بکاررفته و همچنین سازگاری آن‌ها با یکدیگر می‌باشد. نتایج پژوهش حاضر، پتانسیل مواد پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر را جهت طراحی و ساخت مواد بسته‌بندی دوست‌دار محیط زیست جهت کاربردهای غذایی نشان می‌دهد.

### تشکر و قدردانی

تحقیق حاضر با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان انجام پذیرفته است.



## منابع

- 1- Wang, L., Auty, M. A., & Kerry, J. P. (2010). Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. *Journal of Food Engineering*, 96(2), 199-207.
- 2- Emiroğlu, Z. K., Yemiş, G. P., Coşkun, B. K., & Candoğan, K. (2010). Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. *Meat science*, 86(2), 283-288.
- 3- Ghaderi, J., Hosseini, S. F., & Gómez-Guillén, M. C. (2020). Effect of biodegradable films based on chitosan/polyvinyl alcohol/fish gelatin incorporated with cinnamaldehyde on shelf-life extension of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets. *Innovative Food Technologies*, 7(2), 223-242.
- 4- Martin, O., Schwach, E., Avrous, L., & Couturier, Y. (2001). Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch. *Starch-Stärke*, 53(8), 372-380.
- 5- Fu, Z. Q., Wang, L. J., Li, D., Wei, Q., & Adhikari, B. (2011). Effects of high-pressure homogenization on the properties of starch-plasticizer dispersions and their films. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 202-207.
- 6- Arora, A. and Padua, G.W., 2010. Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food science*, 75(1), pp. R43-R49.
- 7- Rhim, J.W., Hong, S.I., Park, H.M. and Ng, P.K., 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(16), pp.5814-5822.
- 8- Hu, B., Ting, Y., Yang, X., Tang, W., Zeng, X., & Huang, Q. (2012). Nanochemoprevention by encapsulation of (-)-epigallocatechin-3-gallate with bioactive peptides/chitosan nanoparticles for enhancement of its bioavailability. *Chemical Communications*, 48(18), 2421-2423.
- 9- Tripathi, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, P. K. (2010). Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly (vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. *Carbohydrate polymers*, 79(3), 711-716.
- 10- Ghaderi, J., Hosseini, S.F., Keyvani, N. and Gómez-Guillén, M.C., 2019. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly (vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films. *Food Hydrocolloids*, 95, pp.122-132.
- 11- Ruan, C., Zhang, Y., Wang, J., Sun, Y., GAO, X., Xiong, G., & Liang, J. (2019). Preparation and antioxidant activity of sodium alginate and carboxymethyl cellulose edible films with epigallocatechingallate. *Int. J. Biol. Macromol.*, 134, 1038-1044.
- 12- Ghaderi, J., Hosseini, S. F., Shabazadeh, I., & Gómez-Guillén, M. C. (2021). Fabrication and characterization of biocomposite films based on carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol/fish gelatin for food packaging exploits. *Innovative Food Technologies*, 8(3), 383-398.
- 13- ASTM. (2005). Standard test method for water vapor transmission of materials (E96-05). In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA.
- 14- Mohajer, S., Rezaei, M., & Hosseini, S. F. (2017). Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films. *Carbohydr. Polym.*, 157, 784-793.
- 15- Hosseini, S. F., Ghaderi, J., & Gómez-Guillén, M. C. (2022). Tailoring physico-mechanical and antimicrobial/antioxidant properties of biopolymeric films by cinnamaldehyde-loaded chitosan nanoparticles and their application in packaging of fresh rainbow trout fillets. *Food Hydrocolloids*, 124, 107249.
- 16- ASTM (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Annual Book of ASTM Standards. Designation D882-02. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- 17- Zhang, M., Li, X. H., Gong, Y. D., Zhao, N. M., & Zhang, X. F. (2002). Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials*, 23(13), 2641-2648.
- 18- Mano, J. F., Koniarova, D., & Reis, R. L. (2003). Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer blends with potential biomedical applicability. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 14(2), 127-135.

- 19- Meenakshi, P., Noorjahan, S. E., Rajini, R., Venkateswarlu, U., Rose, C., & Sastry, T. P. (2002). Mechanical and microstructure studies on the modification of CA film by blending with PS. *Bulletin of Materials Science*, 25, 25-29.
- 20- Rezaei, F. T. M., Aryaee, P., & Abdullahi, M. (2016). Evaluation of some physical and mechanical properties of carboxymethyl cellulose/Tragacanth edible film.
- 21- Rezaie, A., Rezaei, M., & Alboofileh, M. (2021). Preparation of biodegradable carboxymethyl cellulose-Arabic gum composite film and evaluation of its physical, mechanical and thermal properties. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 17(2), 287-297.
- 22- 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.
- 23- Rhim, J. W., Wang, L. F., & Hong, S. I. (2013). Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocoll.*, 33(2), 327-335.
- 24- Gómez-Estaca, J., De Lacey, A. L., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2010). Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiol.* 27(7), 889-896.
- 25- Park, S. I., & Zhao, Y. (2004). Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(7), 1933-1939.
- 26- Azadbakht, E., Maghsoudlou, Y., Khomeiri, M., & Kashiri, M. (2017). Evaluation of physicomechanical, antimicrobial and microstructural properties of chitosan bioactive films containing Eucalyptus globulus essential oil. *Innovative Food Technologies*, 4(3), 119-132.
- 27- Cazón, P., Vázquez, M., & Velazquez, G. (2018). Novel composite films based on cellulose reinforced with chitosan and polyvinyl alcohol: Effect on mechanical properties and water vapour permeability. *Polym. Test.*, 69, 536-544.
- 28- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., & Oromiehie, A. (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. *Carbohydr. Polym.*, 84(1), 477-483.
- 29- Ojagh, S. M., Shariatmadari, F., Adeli, A., Kordjozi, M., & Abdolahi, M. (2017). Development composite films-based chitosan-Katira and evaluation physical and mechanical properties. *Innovative Food Technologies*, 4, 151-161.
- 30- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., & Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and products*, 33(1), 229-235.
- 31- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Entezami, A. A. (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46(1), 1-5.
- 32- Shojaee-Aliabadi, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M.A., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hosseini, S.M. and Khaksar, R., 2014. Characterization of  $\kappa$ -carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity. *Carbohydrate polymers*, 101, pp.582-591.

## **Fabrication and characterization of biocomposite films based on chitosan/starch for food packaging exploits**

Hossein Nourani<sup>1</sup>, Seyed Mahdi Ojagh<sup>2\*</sup>, Masoud Rezaei<sup>3</sup>, Alireza Alishahi<sup>1</sup>, Jaber Ghaderi<sup>3</sup>

1- Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

2- Department of Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

3- Department of Fisheries, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

### **ABSTRACT**

The present study was aimed to investigate the physicochemical properties of biodegradable ternary films based on chitosan (CH) and starch (ST) at different ratios (100ST/0CH, 75ST/25CH, 50ST/50CH, 25ST/75CH and 0ST/100CH) via a simple casting method. The results showed that adding different ratios of chitosan (25-75%) to the control film (100ST:0CH) significantly reduced the moisture content, and elongation at break (EAB) and water vapor permeability (WVP) of the films, as the 75ST:25CH ratio has the lowest values; also, the solubility, tensile strength, contact angle and whiteness index of the films showed a significant increase compared to the control ( $p < 0.05$ ). FT-IR spectra of different films showed interactions through hydrogen bonding between the hydroxyl moieties of ST and amino moieties of CH in the blends, which enhanced the compatibility between the two polymers. On the other hand, the indicators related to the DSC test indicated that the thermal stability of composite films reduced after the addition of ST. SEM microstructural observations clearly demonstrated a re-organization of the surface of the two-phase films due to the presence of ST. The obtained results suggested the effectiveness of blending approach in improving the compatibility of polymers and overall functionality of films.

**KEYWORDS:** Composite film, Chitosan, Starch, Food packaging.

### **ARTICLE TYPE**

Original Research

### **ARTICLE HISTORY**

Received: 12 oct 2023

Accepted: 4 Feb 2024

ePublished: 12 Feb  
2024

\* Corresponding Author:

Email address: Ojagh@ut.ac.ir

Tel:

© Published by Tarbiat Modares University

ISSN: 2322-5513