



Investigation of Physical, Mechanical and Morphological Properties of Chitosan Film Prepared with Different Levels, Molecular Weights and Solvents

Pezhman Riazy Kermani, Dariush Khademi Shurmasti ^{id}*, Abdollah Alizadeh Karsalari ^{id}

*Assistant Professor, Department of Agriculture, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran

(Received: 21/02/2023, Revised: 21/05/2023, Accepted: 31/07/2023, Published: 23/07/2023)

DOR: 20.1001.1.22286675.1402.14.54.2.8

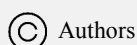
ABSTRACT

Using of chitosan biopolymer has been developed in the form of edible film and coating as a packaging material for food products. The physical and mechanical properties of chitosan film are influenced by various factors. To investigate the impact of effective factors on the film-forming solution, the present experiment in a completely randomized design using the 23 factorial method, a total of 8 treatments including the level (2 and 4%), molecular weight (high and low) of chitosan and solvent type (acetic acid and citric acid) used in film preparation was carried out. The physical and mechanical parameters of the films were measured. Also, the microstructure of the films was investigated using scanning electron microscope (SEM) images and infrared spectroscopy (FTIR) spectra. The results showed that 4% high and low molecular weights chitosan films which were dissolved in the acetic acid had the highest tensile strength (0.16 ± 0.01 MPa), Young's modulus (2.45 ± 0.55 MPa) and impermeability ($2.17 \pm 0.09 \pm 0.09$ g/msPa), and the highest elongation at break ($54.33\% \pm 0.95\%$) was observed in 4% high molecular weight chitosan film with citric acid solvent ($p < 0.05$). In addition, high molecular weight chitosan film dissolved in acetic acid was more transparent compared to citric acid ($p < 0.05$). SEM images and IR spectra analysis confirmed the obtained results. Therefore, the physical and mechanical performance of the chitosan film was affected by the level and molecular weight of chitosan, and especially the type of acidic solvent, as well as the interaction effects of these factors. In general, the use of a higher level and molecular weight of chitosan leads to the production of a better film, and acetic acid is a more suitable solvent than citric acid.

Keywords: Acetic Acid, Citric Acid, Tensile Strength, Chitosan, Young's Modulus, Impermeability

This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license.

Publisher: Imam Hussein University



* Corresponding Author Email: dkhademi@gmail.com

بررسی خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و ریخت‌شناسی فیلم کیتوزان تهیه شده با سطح، وزن

مولکولی و حلال مختلف

پژمان ریاضی کرمانی^۱، داریوش خادمی شورمستی^{۲*}، عبدالله علیزاده کارسالاری^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه صنایع غذایی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران ۲- استادیار، گروه کشاورزی، واحد سوادکوه،

دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران ۳- استادیار، گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

DOR: 20.1001.1.22286675.1402.14.54.2.8

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۰۹

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۰۲

تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۲/۳۱

چکیده

بکارگیری زیست‌پلیمر کیتوزان در قالب فیلم و پوشش خوراکی به‌عنوان ماده بسته‌بندی محصولات غذایی، توسعه یافته است. خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد. با هدف بررسی تأثیر عوامل مؤثر بر محلول تشکیل فیلم، آزمایش حاضر در قالب یک طرح کاملاً تصادفی به روش فاکتوریل ۲^۳ شامل سطح (۲ و ۴ درصد)، وزن مولکولی (بالا و پایین) کیتوزان و نوع حلال (اسید استیک و اسید سیتریک) مورد استفاده در تهیه فیلم، در مجمع با ۸ تیمار اجرا شد. فراسنجه‌های فیزیکی و مکانیکی و نیز ریزساختار فیلم‌ها اندازه‌گیری و بررسی شد. نتایج نشان داد بیشترین استحکام کششی (۰/۱۶ ± ۰/۰۱ MPa)، مدول یانگ (۰/۴۵ ± ۲/۴۵ MPa) و ناتراوایی (۱۰^{-۸} g/msPa ± ۲/۱۷) در فیلم کیتوزان ۴ درصد در وزن‌های مولکولی بالا و پایین با حلال اسید استیک و بیشترین کشیدگی در نقطه شکست (۰/۹۵ ± ۵۴/۳۳ درصد) در فیلم کیتوزان ۴ درصد وزن مولکولی بالا و محلول در اسید سیتریک دیده شد (p < 0.05). ضمن اینکه فیلم کیتوزان وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک در مقایسه با اسید سیتریک شفاف‌تر بود (p < 0.05). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نتایج حاصله را تأیید کرد. بنابراین، عملکرد فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان تحت تأثیر سطح و وزن مولکولی و به‌خصوص نوع حلال اسیدی و نیز اثرات متقابل این عوامل قرار گرفت. در مجموع استفاده از سطح و وزن مولکولی بالاتر کیتوزان منجر به تولید فیلم کارا تر شده و اسید استیک نسبت به اسید سیتریک حلال مناسب‌تری است.

کلیدواژه‌ها: اسید استیک، اسید سیتریک، استحکام کششی، کیتوزان، مدول یانگ، ناتراوایی

۱- مقدمه

کیتوزان دارای نفوذپذیری انتخابی نسبت به گازها (دی‌اکسید کربن و اکسیژن) و خصوصیات مکانیکی نسبتاً خوب هستند [۳]. وزن مولکولی کیتوزان بر خواص فیزیکی و شیمیایی و ضد میکروبی آن تأثیر می‌گذارد. کیتوزان با توجه به وزن مولکولی به سه شکل مختلف وزن مولکولی بالا، وزن مولکولی کم و الیگو کیتوزان طبقه‌بندی می‌شود [۴]. در مطالعه‌ای، ژونگ و همکاران [۵] گزارش کردند با افزایش وزن مولکولی کیتوزان، برخی از خواص محلول تشکیل فیلم، مانند هدایت، ویسکوزیته، کشش سطحی، زاویه تماس افزایش و همچنین خصوصیت سدی در برابر بخار آب و استحکام کششی فیلم‌ها، بهبود یافت. با این حال، ظرفیت ضدباکتریایی فیلم‌های کیتوزان با افزایش وزن مولکولی، کاهش یافت. همچنین ژانگ و همکاران [۶] گزارش کردند با افزایش وزن مولکولی کیتوزان از ۳۰ به ۳۰۰ کیلوالتون، ویسکوزیته محلول تشکیل فیلم به تدریج افزایش یافت. ضمن اینکه در فیلم

با افزایش آگاهی‌های عمومی و نگرانی در رابطه با تأثیر مخرب مواد بسته‌بندی مبتنی بر پلاستیک و پلیمرهای سنتتیک تجزیه‌ناپذیر بر محیط زیست، توجه و تمایل به استفاده از زیست‌پلیمرها، تشدید شده است [۱]. در عین حال، طی چند دهه گذشته، برخی زیست‌پلیمرها از جمله کیتوزان، با توجه به خواص منحصر بفرد خود توجه بیشتری را در کاربردهای پزشکی، صنایع غذایی و شیمیایی به خود معطوف کرده‌اند. کیتین دومین زیست‌پلیمر فراوان طبیعی است که در اسکلت خارجی سخت‌پوستان، دیواره‌های سلول قارچی و سایر مواد زیستی یافت می‌شود و کیتوزان محصول استیل‌زدایی قلیایی کیتین است [۲].

* رایانامه نویسنده مسئول: dkhademi@gmail.com

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پودر سفیدرنگ کیتوزان با وزن‌های مولکولی ۳۷۵-۳۱۰ کیلودالتون (وزن مولکولی بالا) و ۱۹۰-۵۰ کیلودالتون (وزن مولکولی پائین) و درجه استیل‌زدایی ۸۵ درصد از شرکت نانو نوین پلیمر (ایران) تهیه شدند. گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده، اسید استیک گلاسیال (۹۹ درصد) و اسید سیتریک از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. تمام مواد شیمیایی با درجه آزمایشگاهی خریداری شده و محلول‌ها به‌صورت تازه تهیه شدند.

۲-۲- آماده‌سازی فیلم‌ها

مطابق روش توصیفی در مطالعه کیاو و همکاران [۱۲] با اندکی تغییرات، برای تهیه محلول‌های کیتوزان (۲ درصد (L2%) و ۴ درصد (L4%) وزنی/حجمی) مقدار مشخصی از هر یک از کیتوزان‌ها (با وزن مولکولی بالا (HMV) و پائین (LMV)) در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آبی اسید استیک یا اسید سیتریک (۱ درصد حجمی/حجمی) حل شدند. گلیسرول (۳۰ درصد وزن کیتوزان) به‌عنوان نرم‌کننده به محلول‌ها اضافه شد و برای بدست آوردن محلول‌های همگن، هر یک از محلول‌های تشکیل فیلم توسط همزن مغناطیسی (رکسیم، ژاپن) به‌مدت ۵ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم زده شدند. برای خروج حباب و ناخالصی‌ها، محلول‌های همگن شده با کاغذ واتمن شماره ۳ فیلتر شدند. متعاقباً pH محلول با سود ۱ نرمال در محدوده ۶/۵ تنظیم شدند. در پایان حجم معین و ثابتی از هر محلول درون پلیت‌های شیشه‌ای (قطر ۹ سانتی‌متر) ریخته شده و به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک شدند.

۲-۳- ارزیابی ریخت‌شناسی فیلم

از یک میکروسکوپ الکترونی روشی^۱ (Seron Technology مدل AIS-2100، کره جنوبی) با قدرت تفکیک ۳/۵ نانومتر برای ارزیابی ریخت‌شناسی ریزساختارهای سطح خارجی فیلم‌ها استفاده شد. نمونه‌های فیلم با استفاده از چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی چسبانده شدند. پایه‌ها در یک دستگاه پوشش‌دهنده-پاشنده تا نقطه بحرانی خشک شدند و برای ایجاد رسانایی با لایه نازکی از طلا پوشش‌دهی شدند. تصویربرداری از نمونه در بزرگنمایی مختلف انجام گرفت [۱۳]. همچنین به‌منظور بررسی گروه‌های عاملی و تشکیل پیوندهای شیمیایی در پلیمر تشکیل‌دهنده فیلم از دستگاه اسپکترومتر (Thermo Scientific

کیتوزان با وزن مولکولی بالاتر، خواص سدی در برابر بخار آب و خواص مکانیکی افزایش یافت که ناشی از نقاط قوت متفاوت نیروهای برهمکنش درون فیلم‌های کیتوزان بود. در بررسی اثر سطح و وزن مولکولی بر خصوصیات مکانیکی فیلم کیتوزان، لیو و همکاران [۷] گزارش کردند افزایش سطح کیتوزان (۱/۵ گرم) با وزن مولکولی بالاتر با افزایش فعل و انفعالات شیمیایی موجب ایجاد فیلم‌هایی با شفافیت عالی، استحکام کششی بیشتر، خواص سدی در برابر بخار آب بهتر شد. نتایج مشابه دیگری نیز در خصوص بهبود خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان با افزایش وزن مولکولی آن گزارش گردید [۸].

به‌طور کلی، کیتوزان در چندین اسید آلی از جمله اسیدهای فرمیک، استیک، بوتیریک، مالیک، سیتریک، لاکتیک، اگزالیک، پروپوئیک و سوکسینیک محلول است. در عین حال، اسید استیک رایج‌ترین حلال مورد استفاده است. مشخص شده است که نوع حلال تأثیر مهمی بر خواص رئولوژیکی محلول‌های کیتوزان دارد [۹]. در نتیجه، اسید حلال می‌تواند ساختار فیلم‌های کیتوزان را تغییر دهد که به نوبه خود بر خواص فیلم‌های پلیمری تأثیر می‌گذارد. مشاهده شد که فیلم‌های کیتوزان تهیه شده از محلول‌های اسید استیک چگالی اتصال بالاتری دارند و بنابراین، دارای استحکام کششی و مدول ینگ بالاتری در مقایسه با فیلم‌های تهیه شده با سایر اسیدهای مونوکربوکسیلیک هستند [۱۰]. در مقایسه با فیلم‌های دارای حلال تک اسیدی، استفاده از محلول پلی‌اسید (اسید مالیک و اسید سیتریک) به‌عنوان حلال کیتوزان می‌تواند استحکام مکانیکی فیلم‌ها را در نتیجه اتصال عرضی یونی بالقوه توسط پلی‌اسیدها افزایش دهد. علاوه بر خواص مکانیکی، خواص دیگری مانند نفوذپذیری بخار آب، فعالیت ضد میکروبی و پایداری حرارتی نیز تحت تأثیر نوع اسید قرار دارند [۱۱].

اگرچه اثر سطح و وزن مولکولی کیتوزان و نوع اسید بر روی عملکرد و خواص فیلم‌های کیتوزان جداگانه به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است، اطلاعات کمتری در مورد چگونگی تأثیر فعل و انفعالات متقابل اجزای مذکور بر ساختار و خواص فیلم‌های کیتوزان وجود دارد. در این مطالعه، تعامل بین سطوح ۲ و ۴ درصد و وزن مولکولی بالا و پائین کیتوزان و اسیدهای استیک و سیتریک، مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این کار تعیین تأثیرات مستقل و متقابل نوع اسید بر برهمکنش بین کیتوزان در سطوح و وزن مولکولی مختلف و اسیدها و ارائه درک بالاتری از چگونگی تأثیر این برهمکنش‌ها بر خواص فیزیکی و مکانیکی این پلیمر زیستی بود.

^۱ Scanning Electron Microscopy (SEM)

۲-۶- رنگ‌سنجی فیلم

تأثیر سطح، وزن مولکولی و نوع حلال بر خواص رنگی (L^* , a^* , b^*) فیلم‌های کیتوزان با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج (Konica Minolta مدل CR-200، انگلستان) دردمای اتاق ارزیابی شد. فراسنجه‌های رنگ L^* (صفر: سیاه تا ۱۰۰: سفید)، a^* (-۶۰: سبز تا ۶۰: قرمز) و b^* (-۶۰: آبی تا ۶۰: زرد) در مقیاس CIE ثبت شد و صفحه سفید نیز به‌عنوان استاندارد (L_0 , a_0 و b_0) استفاده شد. تفاوت رنگ (ΔE) توسط رابطه زیر محاسبه شد [۱۶]:

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

که در آن $\Delta L = L - L_0$ ، $\Delta a = a - a_0$ و $\Delta b = b - b_0$ است.

۲-۷- اندازه‌گیری خواص مکانیکی فیلم

استحکام کششی^۴ (TS) و ازدیاد طول در هنگام شکست^۵ (EB) فیلم‌ها (نوارهای ۷۰ × ۲۵ میلی‌متر مربع) تحت آزمایش‌های کششی با استفاده از دستگاه بافت‌سنج (Stable Micro System، مدل TA-XT2، انگلستان) تعیین شد. قبل از آزمایش‌های مکانیکی، نمونه‌ها به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۵۵ درصد قرار گرفتند. نمونه‌ها توسط فک‌های کششی ثابت شدند و نیرو و تغییر شکل طی کشش با سرعت ثابت ۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه، با فاصله اولیه بین فک‌ها ۵۰ میلی‌متر ثابت شد. مطابق با دستورالعمل شماره D882-18 استاندارد ASTM [۱۷]، استحکام کششی بر حسب مگاپاسکال (حداکثر نیروی وارده (نیوتن) تقسیم بر سطح مقطع (مترمربع) اولیه فیلم) و درصد ازدیاد طول در هنگام شکست (اتساع طول فیلم تا گسیختگی تقسیم بر فاصله اولیه بین فک‌ها) مستقیماً از منحنی‌های تنش-کرنش تعیین شدند. مدول یانگ^۶ (YM) بر حسب مگاپاسکال به‌صورت شیب ناحیه الاستیک منحنی‌های تنش-کرنش محاسبه شد.

۲-۸- تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش‌ها در قالب طرح کاملاً تصادفی با روش فاکتوریال ۲^۳ با ۳ عامل سطح (۲ و ۴ درصد)، وزن مولکولی کیتوزان (بالا و پائین) و حلال اسیدی (اسید استیک و اسید سیتریک) در مجموع با ۸ تیمار و ۳ تکرار انجام شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم افزار SPSS نسخه ۲۰ استفاده شد. داده‌ها به‌صورت میانگین \pm انحراف معیار بیان شد و با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA)

مدل NICOLET iS10 (امریکا) استفاده شد. طیف بازتاب کامل مادون قرمز ضعیف شده تبدیل فوریه^۱ (FTIR-ATR) در محدوده فرکانس ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ اندازه‌گیری و ثبت شدند.

۲-۴- اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب (WVP)

مطابق با روش استاندارد ASTM E96 [۱۴]، بطور خلاصه؛ محلول کلرید سدیم اشباع در کف دسیکاتور ریخته شد تا رطوبت نسبی ۷۵ درصد ایجاد شود. نمونه‌های دایره‌ای شکل فیلم با قطر تقریبی ۷ سانتی‌متر تهیه و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۵۲ درصد به‌مدت ۴۸ ساعت در دسیکاتور نگهداری شدند. ظرف آزمایش بخار آب با ۳ گرم کلراید کلسیم بی‌آب پر شد. یک نمونه فیلم روی دهانه ظرف قرار داده شد و دربندی شد. ظرف مخصوص آزمایش دربندی شده، وزن شده و در دسیکاتور حاوی محلول کلرید سدیم اشباع در دمای تقریبی ۲۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. ظرف مخصوص آزمایش در فواصل ۱ ساعته به‌مدت ۸ ساعت توزین شد. تفاوت رطوبت نسبی در دو سوی فیلم، اختلاف فشار بخار معادل ۱۷۸۳/۱۳ پاسکال ایجاد می‌کند. نفوذپذیری در برابر بخار آب فیلم با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$WVP = \frac{W}{A} \times \frac{x}{P_w(RH_1 - RH_2)}$$

که در آن WVP: نفوذپذیری بخار آب (g/msPa)، W: نرخ افزایش وزن ظرف آزمایش (g/s)، A: مساحت نمونه فیلم (m²)، x: ضخامت فیلم (m)، P_w: فشار بخار آب در ۲۰ درجه سلسیوس و RH₁-RH₂: اختلاف رطوبت نسبی در ۷۵ درصد است.

۲-۵- اندازه‌گیری ظرفیت جذب آب (WAC)

ظرفیت جذب آب بر اساس دستورالعمل استاندارد ASTM D5229 [۱۵] در سه تکرار اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها در ابعاد ۲۵×۲۵ میلی‌متر به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای حدود ۴۰ درجه سلسیوس خشک و با ترازوی دیجیتال (AND، مدل 2104 FA، امریکا) توزین شدند. پس از توزین، نمونه‌های فیلم خشک‌شده در ظرف حاوی ۳۵ میلی‌لیتر آب مقطر به‌مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور شدند. پس از این مدت، آب اضافی از سطح هر نمونه فیلم برداشته شد و دوباره وزن شد. ظرفیت جذب رطوبت با محاسبه اختلاف وزن اولیه و پس از غوطه‌وری تقسیم بر وزن اولیه نمونه‌ها تعیین و به‌صورت درصد گزارش شد.

⁴ Tensile Strength (TS)

⁵ Elongation at Break (EB)

⁶ Young's Modulus (YM)

¹ Fourier Transfer Infrared Spectroscopy (FTIR)

² Water Vapor Permeability (WVP)

³ Water Absorption Capacity (WAC)

یک طرفه تجزیه و تحلیل شد و میانگین‌ها در سطح معنی‌داری ($p < 0.05$) با آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب

نفوذپذیری حالت پایداری است که با میزان حل شدن یک ماده نفوذ کننده و سپس سرعت انتشار آن در فیلم با نیروی محرکه مربوط به تفاوت غلظت آن ماده بین دو طرف فیلم توصیف می‌شود. نفوذپذیری فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی نسبت به گازها به عوامل متعددی مانند یکپارچگی فیلم، نسبت بین مناطق بلوری و بی‌شکل، نسبت آبدوست-آب‌گریز و تحرک زنجیره پلیمری بستگی دارد. برهمکنش بین پلیمر تشکیل دهنده فیلم و وجود یک نرم‌کننده یا سایر مواد افزودنی نیز از عوامل مهم در نفوذپذیری فیلم هستند. از آنجایی که وظیفه اصلی بسته‌بندی مواد غذایی اغلب جلوگیری یا حداقل کاهش انتقال رطوبت بین غذا و فضای اطراف آن یا بین دو جزء از یک محصول غذایی نا همگن است، نفوذپذیری نسبت به بخار آب باید تا حد امکان پایین باشد [۳].

میانگین نفوذپذیری فیلم‌های کیتوزانی تهیه شده با سطوح، وزن مولکولی و حلال متفاوت در جدول ۱ آمده است. بر اساس داده‌ها، تراوایی نسبت به بخار آب فیلم‌ها تحت تأثیر معنی‌دار تمام اثرات اصلی مورد مطالعه قرار گرفت ($p < 0.05$). با افزایش محتوای کیتوزان فیلم از ۲ به ۴ درصد، WVP به‌طور معنی‌داری کاهش و بالتبع خواص سد بخار آب افزایش یافت. ضمن اینکه مقادیر این فراسنجه در فیلم‌های تهیه شده با اسید استیک نسبت به اسید سیتریک کمتر بود ($p < 0.05$). همسو با این تحقیق، نتایج مشابهی در رابطه با میانگین کمتر WVP در فیلم‌های تهیه شده با اسید استیک در مقایسه با اسید پروپیونیک، اسید لاکتیک، اسید فرمیک گزارش شد [۱۸ و ۱۹]. اختلاف معنی‌داری در مقادیر WVP فیلم‌های کیتوسان تهیه شده با وزن مولکولی مختلف مشاهده نشد. در مطالعات مشابهی نشان داده شد که افزایش وزن مولکولی کیتوزان باعث افزایش WVP فیلم‌های کیتوزان نمی‌شود. ممکن است این موضوع را بتوان به فضای باز مشابه برای عبور مولکول‌های آب در ساختار این فیلم‌ها نسبت داد [۲۰].

همانطور که نمودارهای مربوط به اثرات متقابل عوامل مورد بررسی، در شکل (۱) نشان می‌دهد، بیشترین تراوایی بخار آب در فیلم کیتوزان ۲ درصد با وزن مولکولی پائین و محلول در اسید سیتریک دیده شد (قسمت a) و در نقطه مقابل فیلم‌های کیتوزان ۴ درصد با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک بیشترین مقاومت سدی در برابر بخار آب ($2/45 \text{ g/msPa} \cdot 10^{-8}$) در برابر

(۲/۱۷) را بروز دادند ($p < 0.05$). از آنجایی که تأثیر حلال‌ها بر کیتوزان به الگوهای برهمکنش مختلف بین کیتوزان و اسیدها نسبت داده می‌شود، اطلاعات مربوط به این برهمکنش‌ها برای درک رابطه بین ساختار و خواص فیلم‌های کیتوزان بسیار مهم است. منطقی است که فرض کنیم قدرت این فعل و انفعالات ارتباط نزدیکی با ساختار اسیدها دارد. نشان داده شد که فعل و انفعالات یونی و پیوند هیدروژنی می‌تواند بین کیتوزان و یون‌های اسید رخ دهد. ضمن اینکه کیتوزان در فیلم‌های اسید هیدروکلریک و استیک تا حدی بلوری است، در حالی که در فیلم‌های اسید لاکتیک و سیتریک بی‌شکل است [۱۲]. اکسیژن و بخار آب به راحتی از طریق نواحی بی‌شکل ماتریس پلیمری پخش می‌شود، بنابراین، افزایش ناحیه بلوری که توسط شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده است، منجر به پلیمری پایدار می‌شود که رفتار نفوذ ناپذیری فیلم‌ها را بهبود می‌بخشد [۲۱].

۳-۲- ظرفیت جذب آب

ظرفیت جذب آب (WAC) فیلم‌ها زمانی که از آنها در کاربردهایی به‌عنوان مواد بسته‌بندی برای غذاهای غنی از آب (مانند فله ماهی، گوشت، سبزی و میوه برش زده و ...) طراحی و استفاده می‌شود، یک جنبه ضروری محسوب می‌شود. کیتوزان در محیط‌های خنثی و بازی حلالیت ضعیفی از خود نشان می‌دهد و استفاده از آن را در چنین شرایطی محدود می‌کند، اما در محیط‌های اسیدی آبی از طریق پروتوناسیون آمین اولیه حل می‌شود. وجود مقادیر زیادی از گروه‌های پروتونه آمینی (-NH_2) بر روی ساختار کیتوزان باعث حلالیت آن در محیط‌های آبی اسیدی می‌شود زیرا مقدار pKa آن تقریباً ۶/۵ است. هنگامی که حدود ۵۰ درصد از تمام گروه‌های آمینه پروتونه می‌شوند، کیتوزان محلول می‌شود [۲۲].

تجزیه و تحلیل WAC فیلم‌های خوراکی تحت تأثیر معنی‌دار سه متغیر مستقل قرار گرفت ($p < 0.05$). سطح بالاتر کیتوزان (۴ در مقابل ۲ درصد) و وزن مولکولی بالا موجب افزایش درصد جذب آب فیلم‌ها شد. ضمن اینکه استفاده از اسید سیتریک در مقایسه با اسید استیک به‌عنوان حلال اسیدی موجب کاهش درصد جذب آب شد. در تطابق با نتایج این تحقیق، تاواکالتو و همکاران [۲۳] در مقایسه استفاده از اسید سیتریک با اسید استیک جهت اصلاح فیلم نشاسته کاساوا نشان دادند نشاسته اصلاح شده با اسید سیتریک جذب آب کمتری داشتند. آنها اظهار داشتند که با جایگزینی گروه‌های استیل و کربوکسیل اسید سیتریک با گروه هیدروکسیل نشاسته، اتصالات عرضی شکل گرفته و جذب آب را کاهش می‌دهد، چراکه آبدوستی این گروه‌ها از هیدروکسیل کمتر است. همچنین همچنانکه نتایج تحقیق

است. داده‌های جدول نشان می‌دهد اختلاف رنگ فیلم‌ها تحت تأثیر معنی‌دار سطح کیتوزان و نوع حلال قرار گرفت ($p < 0.05$)، به نحوی که اختلاف رنگ در فیلم‌های تهیه شده با ۲ درصد کیتوزان و اسید استیک کمتر بود. ضمن اینکه شفافیت (شاخص L^*) فیلم‌های تهیه شده با ۴ درصد کیتوزان در مقایسه با ۲ درصد به‌طور معنی‌داری ($p < 0.05$) کمتر بود (۷۴/۷۹ در برابر ۷۷/۴۹). شرایط مشابهی در رابطه با نوع حلال وجود داشت؛ فیلم‌ها تهیه شده با اسید استیک نسبت به اسید سیتریک شفافیت بیشتری داشتند (۸۰/۴۰ در برابر ۷۱/۸۸). در عین حال درخشندگی فیلم‌ها تحت تأثیر معنی‌دار وزن مولکولی کیتوزان قرار نرفت. مقادیر ΔE فیلم‌ها تفاوت‌هایی را نشان می‌دهد که با چشم غیر مسلح قابل درک است. فیلم‌های تهیه شده با ۴ درصد کیتوزان و نیز اسید سیتریک، مقادیر ΔE بالاتری را نشان دادند که با توجه به اینکه فیلم‌های مذکور دارای رنگ زرد روشن بودند، دور از انتظار نبود.

بررسی تأثیر اثرات متقابل عوامل مستقل بر تفاوت رنگ فیلم نسبت به صفحه سفید نشان داد که فیلم‌های ۲ و ۴ درصد کیتوزان با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک به‌طور معنی‌داری شفافیت بیشتری نشان دادند ($p < 0.05$). در بین عوامل بنظر می‌رسد نقش حلال اسیدی مؤثرتر بود به نحوی که ΔE فیلم‌های تهیه شده با محلول اسید سیتریک به‌وضوح بیشتر بود. در عین حال فیلم کیتوزان با وزن مولکولی کم ۴ درصد محلول در اسید سیتریک، بیشترین اختلاف رنگی (۸۳/۵۵) را نشان دادند. ناظر به نتایج مرتبط با قدرت جذب آب و انحلال کیتوزان با توجه به وزن مولکولی و نوع حلال، شفافیت بیشتر فیلم‌های حاوی وزن مولکولی بالاتر و محلول در اسید استیک مورد انتظار بود.

۴-۳- خواص مکانیکی

ارزیابی خواص مکانیکی فیلم‌ها اهمیت زیادی دارند زیرا به‌طور مستقیم با استحکام و انسجام فیلم‌ها یا پوشش‌ها در ارتباط هستند. به عبارتی، خواص مکانیکی به انسجام ساختاری و مقاومت مکانیکی در برابر تخریب محصول غذایی در حین حمل و نقل و ذخیره یا نگهداری مربوط می‌شوند [۲۱]. خواص مکانیکی اندازه‌گیری شده فیلم‌ها در این مطالعه عبارت بودند از: استحکام کششی (TS)، ازدیاد طول در نقطه شکست (EB) و مدول یانگ (YM). خواص مکانیکی نه تنها به سختی فیلم‌ها بلکه به پایداری و همگنی آنها نیز مربوط می‌شود. هدف بررسی تولید فیلم‌های خوراکی با ترکیب ایده‌آل این ویژگی‌ها بود. نتایج شاخص‌های مذکور در جدول (۲) آمده است. مقاومت کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم‌های حاوی ۴ درصد کیتوزان از نظر عددی اندکی بالاتر از ۲ درصد بود اما اختلافات موجود از نظر آماری معنی‌دار نبود. در عین حال مدول یانگ فیلم‌های ۴ درصد به‌طور

حاضر نشان می‌دهد، گزارش شد که کیتوزان با وزن مولکولی بالا می‌تواند رطوبت بیشتری را با سرعت بالاتری نسبت به فیلم‌های کیتوزان با وزن مولکولی پائین جذب کند [۲۴].

در حالی که فیلم کیتوزان ۲ درصد با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک بیشترین درصد جذب آب را داشتند (۳/۱۰ ± ۱۳۰/۲۰)، کمترین مقادیر در فیلم‌های ۲ درصد کیتوزان محلول در اسید سیتریک دیده شد که تحت تأثیر وزن مولکولی کیتوزان قرار نرفت (شکل ۱ قسمت b). لذا نوع حلال اسیدی به مراتب بیش از وزن مولکولی کیتوزان بر جذب آب مؤثر است.

۳-۳- اختلاف رنگ

ویژگی‌های نوری و ویژگی‌های مهمی هستند که بر مناسب بودن، ظاهر و بازارپسندی فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی برای کاربردهای مختلف تأثیر می‌گذارند. آنها شامل رنگ و شفافیت هستند و به راحتی با دید انسان قابل تشخیص هستند و در ضمن بر جنبه‌های خاصی از کیفیت غذا تأثیر می‌گذارند. بنابراین، تولید جدول (۱): اثرات اصلی سطح، وزن مولکولی و حلال بر نفوذپذیری در برابر بخار آب، ظرفیت جذب آب و اختلاف رنگ فیلم کیتوزان

تیمارها / اثرات اصلی	ظرفیت جذب آب (%)	ظرفیت بخار آب (g/msPa. $\times 10^{-8}$)	نفوذپذیری در برابر بخار آب (g/msPa. $\times 10^{-8}$)
سطح			
۲ درصد	± ۱/۸۹ ^b ۵/۱۷	± ۰/۰۷ ^a ۲/۴۲	± ۰/۰۳ ^b ۵/۱۷
۴ درصد	± ۲/۰۲ ^a ۶/۱۸	± ۰/۰۹ ^b ۲/۳۲	± ۰/۰۵ ^a ۶/۱۸
وزن مولکولی			
پایین	± ۲/۱۲ ^b ۶/۱۰	± ۰/۱۲ ^a ۲/۳۶	± ۰/۰۱ ^a ۶/۱۰
بالا	± ۳/۳۰ ^a ۵/۲۵	± ۰/۰۷ ^a ۲/۲۸	± ۰/۰۱ ^a ۵/۲۵
حلال			
اسید استیک	± ۰/۹۷ ^a ۲/۳۵	± ۰/۱۰ ^b ۲/۰۲	± ۰/۰۵ ^b ۲/۳۵
اسید سیتریک	± ۱/۵۵ ^b ۷/۹۹	± ۰/۰۵ ^a ۲/۶۳	± ۰/۰۸ ^a ۷/۹۹

^{a-b} حروف نامشابه در هر ستون مربوط به هر عامل بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) است

فیلم‌هایی با رنگ روشن‌تر و شفافیت بیشتر مطلوب است [۲۱]. به همین دلیل، تفاوت رنگ با صفحه سفید (ΔE) در تمام نمونه‌های فیلم اندازه‌گیری شد و نتایج آن در جدول ۱ آمده

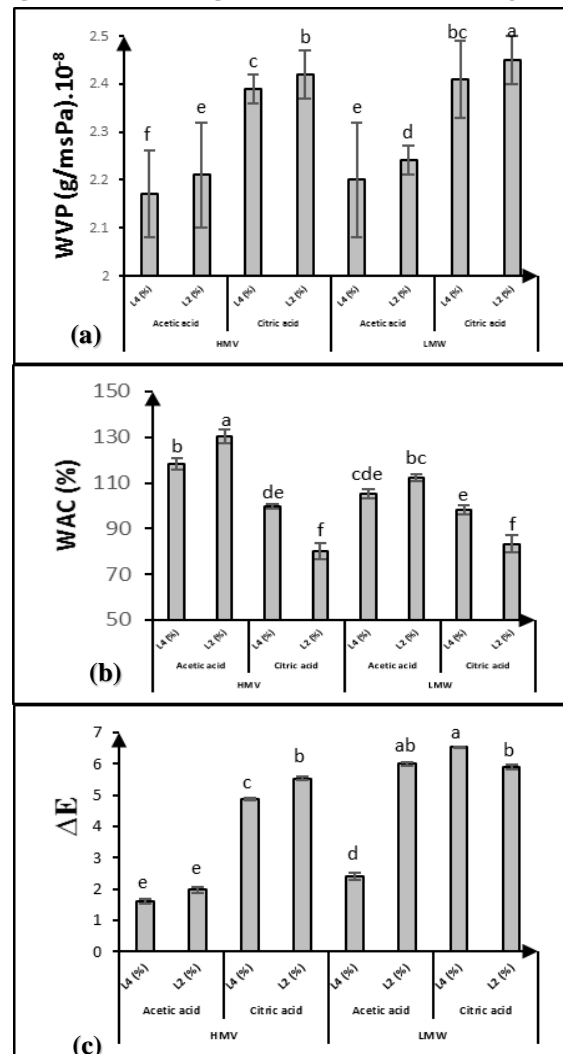
[۲۵]. همچنین کیم و همکاران (۲۰۰۶) گزارش کردند که فیلم‌های کیتوزانی تهیه شده با حلال‌های اسید استیک و اسید پروپیونیک مقاومت کششی بالاتری داشتند در حالیکه مقادیر ازدیاد طول در نقطه شکست فیلم‌های اسید لاکتیکی بالاتر و مقاومت کششی پایین‌تر بود. در مطالعه بگین و کالسترن [۲۶] فیلم‌های ضد میکروبی از کیتوزان با اسیدهای هیدروکلریک، استیک، لاکتیک و سیتریک ساخته شد. اگرچه داده‌هایی که آنها ارائه کردند با مطالعه ما قابل مقایسه نیستند، اما آنها در عین حال گزارش کردند که محلول‌های اسید لاکتیک و سیتریک با مدول یانگ به مراتب کوچکتر، فیلم‌های نرم‌تری نسبت به محلول اسید استیک (فیلم‌های سخت و تا حدی شکننده) تشکیل می‌دهند. آنها به این نتیجه رسیدند که وقتی یون با بار مخالف، مانند لاکتات، بزرگتر بود، فیلم قدرت خود را از دست داد. مطابق نتایج آزمایش حاضر، آدیلا و همکاران [۲۷] از اسیدهای استیک، سیتریک و لاکتیک به عنوان حلال جهت تهیه فیلم کیتوزانی استفاده کردند و نشان دادند که استحکام کششی در فیلم‌های حاوی اسید استیک بیشتر از اسید سیتریک بود در حالی که ازدیاد طول تا پارگی رفتاری بر خلاف استحکام داشت. نتایج کاملاً مشابهی با نتایج حاصل در سایر مطالعات با استفاده از حلال‌های اسیدی گزارش شد که پیشتر توضیح داده شد [۱۰ و ۱۸]. می‌توان نتیجه گرفت که تعداد گروه‌های عاملی کربوکسیل موجود در حلال‌های آلی مورد استفاده در تهیه فیلم کیتوزان بر خواص مکانیکی آنها مؤثر است.

جدول ۲: اثرات اصلی سطح، وزن مولکولی و حلال بر استحکام کششی، کشیدگی تا نقطه شکست و مدول یانگ فیلم کیتوزان

تیمارها / اثرات اصلی	استحکام کششی (MPa)	کشیدگی تا نقطه شکست (%)	مدول یانگ (MPa)
سطح			
۲ درصد	± ۰/۰۵ ^a ۰/۱۱	± ۱/۱۲ ^a ۴۰/۱۶	± ۰/۱۵ ^b ۱/۷۲
۴ درصد	± ۰/۰۹ ^a ۰/۱۴	± ۰/۹۹ ^a ۴۶/۰۶	± ۰/۲۱ ^a ۲/۴۵
وزن مولکولی			
پایین	± ۰/۰۱ ^a ۰/۱۴	± ۲/۱۰ ^a ۳۸/۹۸	± ۰/۱۹ ^a ۲/۰۷
بالا	± ۰/۰۶ ^a ۰/۱۲	± ۱/۱۱ ^a ۴۷/۲۴	± ۰/۱۵ ^a ۲/۱۰
حلال			
اسید استیک	± ۰/۰۹ ^a ۰/۱۸	± ۱/۹۰ ^b ۱۹/۶۳	± ۰/۲۲ ^a ۲/۶۴
اسید سیتریک	± ۰/۰۱ ^b ۰/۰۷	± ۲/۵۰ ^a ۶۶/۵۸	± ۰/۱۰ ^b ۱/۵۲

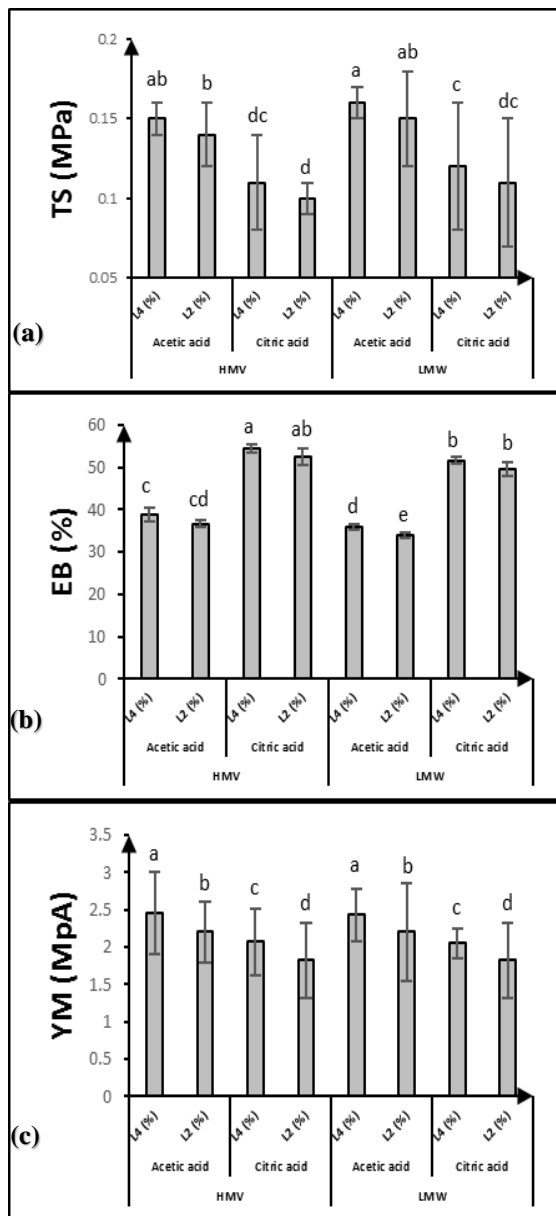
معنی‌داری بیشتر از فیلم‌های ۲ درصد بود ($p < 0.05$). وزن مولکولی کیتوزان‌های مورد استفاده در تهیه فیلم تأثیر معنی‌داری بر خواص مکانیکی مورد مطالعه نداشت. در عین حال افزایش عددی کمی در مقادیر این فراسنجه‌ها در فیلم‌های تهیه شده با وزن مولکولی بالا دیده شد.

تمامی فراسنجه‌های مکانیکی مورد مطالعه تحت تأثیر معنی‌دار نوع حلال قرار گرفتند ($p < 0.05$). مقاومت کششی و مدول یانگ فیلم‌های تهیه شده با اسید استیک بیشتر از اسید سیتریک بود. در حالی که ازدیاد طول در نقطه شکست در فیلم‌های محلول در اسید سیتریک مقادیر بیشتری را نشان داد. تحقیقات نشان داد نوع حلال اسیدی قادر است تغییراتی را در خواص مکانیکی



شکل ۱: اثرات متقابل سطح، وزن مولکولی و حلال بر نفوذپذیری در برابر آب (WVP)، ظرفیت نگهداری آب (WAC) و اختلاف رنگ (ΔE) فیلم کیتوزان

فیلم‌های کیتوزان ایجاد کند. گزارش شد که نوع اسید و غلظت کیتوزان مورد استفاده در تهیه فیلم‌ها ممکن است بر تراکم اتصال و محدودیت‌های توپولوژیکی در فیلم‌ها تأثیر بگذارد که ممکن است ناشی از فعل و انفعالات بین کیتوزان و محلول اسید باشد



شکل (۲): اثرات متقابل سطح، وزن مولکولی و حلال بر استحکام کششی (a) (TS)، کشیدگی در نقطه شکست (b) (EB) و مدول یانگ (c) (YM) فیلم کیتوزان

ویژگی‌های فیزیکی (ممانعتی و نوری) و مکانیکی فیلم‌های کیتوزان را می‌توان با انتخاب سطح، وزن مولکولی مناسب کیتوزان و نوع حلال اسیدی کنترل کرد. بنابراین، فیلم‌های کیتوزان با خواص مناسب عملکردی می‌توانند در بسته‌بندی و کاربردهای غذایی و پزشکی مفید واقع شوند [۲۹].

۳-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروگراف‌های سطوح فیلم با میکروسکوپ الکترونی جهت ارزیابی همگنی و ساختار سطح، در شکل (۳) نمایش داده شد. مشاهده می‌شود که فیلم‌های کیتوزانی محلول در اسید استیک

^{a-b} حروف نامشابه در هر ستون مربوط به هر عامل بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) است

بررسی اثرات متقابل عوامل بر خواص مکانیکی فیلم‌ها که در شکل (۲) آمده نشان داد؛ به‌طور کلی مقاومت کششی در فیلم‌های حاوی اسید استیک به‌خصوص در سطوح بالاتر (۴ در برابر ۲ درصد) بیش از اسید سیتریک بود. مقاومت کششی در فیلم‌های کیتوزانی محلول در اسید استیک با وزن‌های مولکولی بالا و پائین و در سطوح ۲ و ۴ درصد بیشتر از سایر فیلم‌های تهیه شده بود (شکل ۲ قسمت a). از سویی کمترین مقاومت در فیلم کیتوزان با وزن مولکولی بالا ۲ درصد محلول در اسید سیتریک دیده شد (0.10 ± 0.01 مگاپاسکال). تشکیل شبکه درهم تنیده زنجیره‌ای در کیتوزان با وزن مولکولی بالا و همچنین آرایش بسته‌بندی فشرده زنجیره‌های پلیمری با درجه بالایی از استیل‌زدایی بر ویژگی‌های فیلم تأثیر می‌گذارد. افزایش وزن مولکولی کیتوزان، استحکام کششی و ازدیاد طول و همچنین جذب رطوبت فیلم‌ها را افزایش می‌دهد [۲۴]. در مطالعه حاضر با توجه به اثرات متقابل عوامل مورد بررسی، بنظر می‌رسد نوع حلال اسیدی نسبت به سایر عوامل در تغییرات مقاومت کششی مؤثرتر است.

ازدیاد طول تا پارگی فیلم‌های کیتوزان محلول در اسید سیتریک به‌خصوص در انواع با وزن مولکولی بالا، فارغ از سطح کیتوزان مورد استفاده، به‌طور معنی‌داری ($p < 0.05$) بیشتر بود (شکل ۲ قسمت b). لذا ازدیاد طول فیلم کیتوزان تا نقطه شکست علاوه بر نوع حلال اسیدی تحت تأثیر وزن مولکولی کیتوزان نیز قرار می‌گیرد. بیشترین و کمترین ازدیاد طول تا نقطه پارگی به‌ترتیب در فیلم کیتوزان با وزن مولکولی بالا، محلول در اسید سیتریک (۵۴/۳۳ درصد) و فیلم کیتوزان با وزن مولکولی پائین، محلول در اسید استیک (۳۴/۰۰ درصد) دیده شد. در بررسی اثر نوع و غلظت اسید استیک و اسید سیتریک بر ویژگی‌های فیلم بر پایه کیتوزان، مطابق با نتایج این تحقیق، شرمین و همکاران (۲۰۲۲) گزارش کردند استحکام کششی و ازدیاد طول تا نقطه شکست در فیلم‌های کیتوزان تهیه شده به ترتیب با اسید استیک و اسید سیتریک بالاتر بود [۲۸].

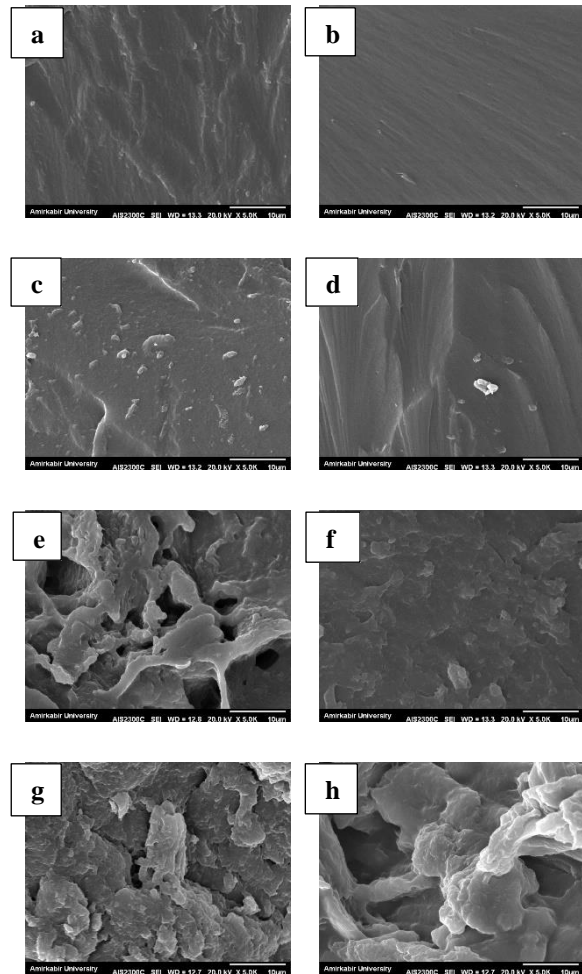
مدول یانگ رابطه بین تنش (نیرو بر واحد سطح) و کرنش (تغییر شکل نسبی) یک ماده را نشان می‌دهد. در واقع، مقادیر بالاتر مدول الاستیک نشان دهنده فیلم‌های سفت‌تر و شکننده‌تر است. در آزمایش حاضر مدول یانگ تحت تأثیر معنی‌دار سطح کیتوزان و نوع حلال قرار گرفت (شکل ۲ قسمت c). فیلم‌های کیتوزانی در سطح ۴ درصد محلول در اسید استیک مدول یانگ بیشتری (سفت‌تر و شکننده‌تر) داشتند و کمترین مقادیر در فیلم‌های کیتوزانی ۲ درصد محلول در اسید سیتریک دیده شد.

فیلم خوراکی از جمله عوامل مهم در تعیین خواص ممانعتی مانند نفوذپذیری بخار آب به‌شمار می‌روند [۳۰]. نتایج نشان می‌دهد چگونه آرایش ساختاری متفاوت انواع کیتوزان در محلول اسیدی تشکیل فیلم می‌تواند رفتار نهایی را تحت تأثیر قرار دهد. نتایج تقریباً مشابهی در مطالعه چن و ژائو [۲۰] گزارش گردید.

یکپارچگی ساختاری، صافی و حالت‌های بدون حفره و ترک تصاویر مربوط به فیلم‌های سطح ۴ درصد کیتوزان با وزن مولکولی بالا و محلول در اسید استیک موجب ایجاد فیلم‌های سفت‌تر و ناتراواتر شده است. این ویژگی‌های ساختاری ماتریس‌های کیتوزان خشک‌شده ممکن است مساحت سطحی بزرگ‌تری را ارائه دهند، و بنابراین، برهمکنش‌های ماتریس-حلال بهتری را ارائه می‌دهند که امکان جذب سریع‌تر حلال را فراهم می‌کند [۳۱].

۳-۶- طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

شکل (۴) طیف FTIR فیلم‌های تولید شده بر پایه کیتوزان را نشان می‌دهد. باندهای جذب مشخصه کیتوزان در تمام طیف‌ها مشاهده شد. در فیلم‌های کیتوزان محلول در اسید استیک (طیف‌های a-d)، پیک‌های شاخص در فرکانس محدوده cm^{-1} ۳۲۴۵-۳۲۲۸ به کشش نامتقارن گروه -NH، پیک cm^{-1} ۲۸۷۸ به پیوند C-H گروه متیل -NHCOCH₃، پیک cm^{-1} ۱۶۳۶ به امید نوع اول (C=O-)، پیک cm^{-1} ۱۵۴۱ به امید نوع دوم (NH)، پیک cm^{-1} ۱۴۰۵ به خمش -CH₂، پیک cm^{-1} ۱۱۵۱ به کشش نامتقارن C-N و C-O-C و پیک‌های cm^{-1} ۹۲۵-۱۰۲۴ به ارتعاش اسکلتی شامل کشش گروه C-O اختصاص داده می‌شود [۳۲]. پیک مربوط به امید نوع دوم در فیلم پلیمری با اسید استیک نشان می‌دهد گروه آمینه در کیتوزان به جای -NH₂ به صورت -NH₃⁺ است. این نتیجه وجود برهمکنش الکترواستاتیکی بین کیتوزان و اسید را تأیید کرد و این فیلم اساساً به شکل استات است. این پیک کمی به طول موج بالاتر cm^{-1} ۱۵۵۸ در فیلم با اسید سیتریک تغییر کرد. یک توضیح قابل قبول برای این پدیده این است که اسید سیتریک با دارا بودن دو گروه هیدروکسیل و سه گروه کربوکسیل می‌تواند به‌شدت با کیتوزان از طریق پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های یونی تعامل داشته باشد [۱۲]. طیف IR فیلم‌های کیتوزان با استفاده از اسید استیک، مستقل از مقدار و وزن مولکولی کیتوزان، باندهای مشابه و شدت‌های مشابهی را نشان داد، به این معنی که تفاوت قابل توجهی در ساختار این فیلم‌ها وجود ندارد. هیچ باند مشخصی از اسید استیک مشاهده نشد که نشان داد حلال در طی فرآیند تهیه محلول فیلم به‌خوبی حذف شد.



شکل (۳): ریخت‌شناسی میکروگراف میکروسکوپ الکترونی (SEM) فیلم‌های کیتوزانی؛ ۲ درصد وزن مولکولی پایین استیکی (a)، ۴ درصد وزن مولکولی پایین استیکی (b)، ۲ درصد وزن مولکولی بالا استیکی (c)، ۴ درصد وزن مولکولی بالا استیکی (d)، ۲ درصد وزن مولکولی پایین سیتراتی (e)، ۴ درصد وزن مولکولی پایین سیتریکی (f)، ۲ درصد وزن مولکولی بالا سیتریکی (g)، ۴ درصد وزن مولکولی بالا سیتریکی (h)

(a-d) ساختار همگن و یکنواخت‌تری نسبت به فیلم‌های محلول در اسید سیتریک (e-h) دارند. با این حال، مشاهده شد که در بین فیلم‌های محلول در اسید استیک، آنهایی که حاوی کیتوزان با وزن مولکولی بالا هستند، دارای سطوح همراه با دانه‌هایی هستند که می‌توان آن را به نوع امتزاج‌پذیری و آرایش ماتریس فیلم نسبت داد و احتمالاً در طول خشک کردن فیلم‌ها تشکیل شده‌اند. فیلم‌های محلول در اسید سیتریک به‌وضوح سطوح غیر یکنواخت‌تر و نفوذپذیرتر دارند که در نمونه‌های حاوی سطوح کمتر کیتوزان (تصویر e) و نیز کیتوزان با وزن مولکولی بالا (تصاویر g-h)، مشهودتر است. این ریخت‌شناسی تا حدی توسط نتایج آزمون‌های مکانیکی (به‌خصوص TS و YM) و خواص ممانعتی فیلم‌ها (WVP) پشتیبانی می‌شود. ضخامت و یکنواختی

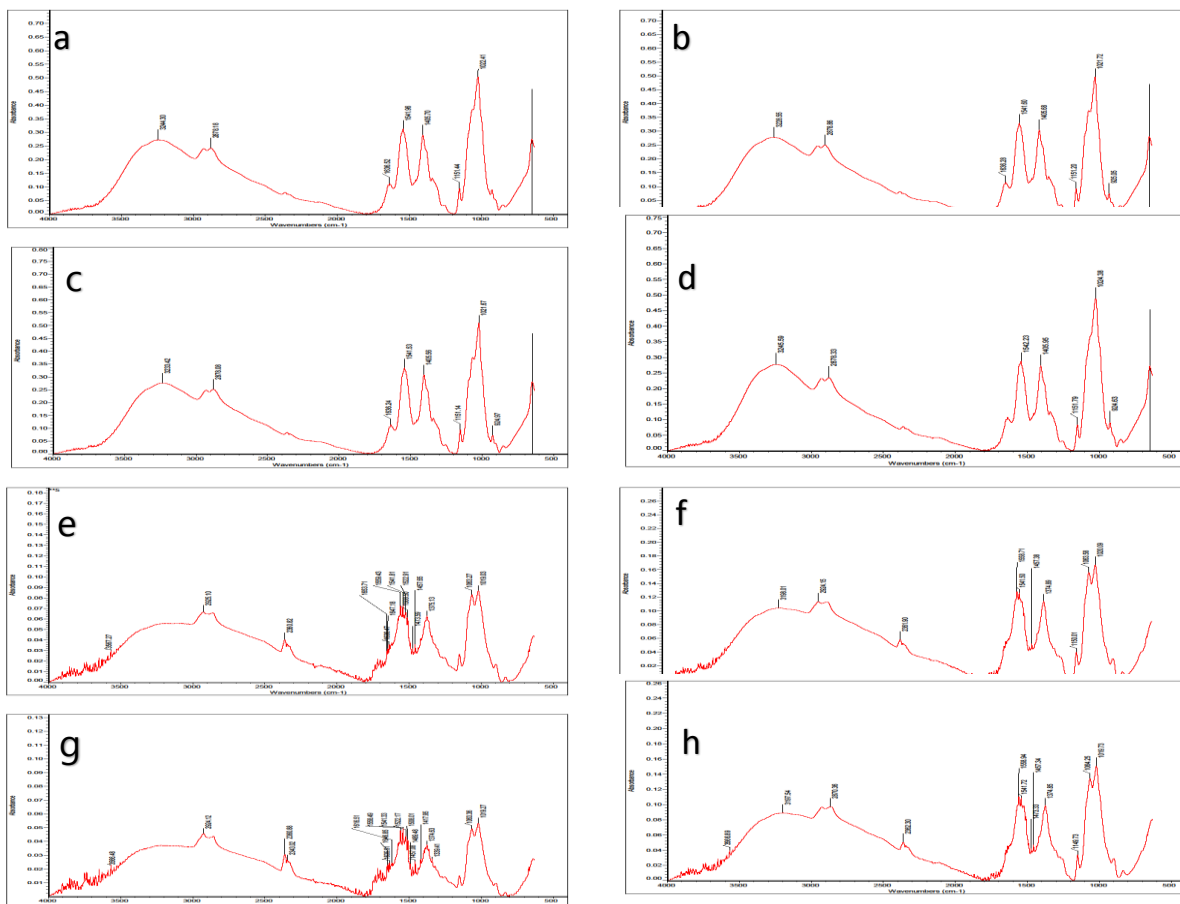
شوند و فیلم‌های قوی‌تری تشکیل دهند. از سوی دیگر استحکام کششی ضعیف‌تری در فیلم‌های تشکیل شده از محلول‌های کیتوزان در اسید سیتریک به دست آمد که مطابق نتایج طیف‌سنجی می‌تواند نتیجه اسید باقی مانده روی فیلم پس از تشکیل فیلم است. برخلاف فیلم‌های به دست آمده از محلول‌های کیتوزان در اسید استیک، حضور اسید سیتریک در فیلم‌های تشکیل شده منجر به تشکیل زنجیره پلیمری ضعیف‌تر شده و از سوی دیگر، این برهمکنش کاهش یافته بین زنجیره‌های پلیمری به آنها اجازه می‌دهد تا روی یکدیگر بلغزند که می‌تواند EB را به طور قابل توجهی افزایش دهد [۳۲]. طیف‌های موجود، نتایج استحکام کششی و کشیدگی تا پارگی فیلم‌ها که در جدول (۲) و شکل (۲) ارائه شده را حمایت می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در بررسی تأثیر سطح و وزن مولکولی کیتوزان و نوع حلال مورد استفاده، محلول‌های کیتوزان و خواص فیلم تشکیل شده رفتار بسیار متمایزی را هنگام استفاده از اسیدهای مختلف نشان

در فیلم‌های کیتوزانی محلول در اسید سیتریک (طیف‌های e-h)، پیک متفاوتی در 3566 cm^{-1} مربوط به کشش محوری هیدروکسیل دیده شد. برخلاف طیف‌هایی که قبلاً توضیح داده شد، طیف فیلم‌های کیتوزان تولید شده از محلول‌های اسید سیتریک، به دلیل وجود باندهای مشخصه اسید سیتریک، تفاوت‌های زیادی را نشان می‌دهد، به این معنی که اسید سیتریک در طول تشکیل فیلم حذف نشده است. با توجه به نوارهای جذبی متعدد اسید سیتریک، تجزیه و تحلیل طیف‌ها پیچیده می‌شود زیرا همپوشانی گسترده‌ای بین کیتوزان و باندهای اسید و باندهای حاصل از برهم‌کنش احتمالی کیتوزان با اسید سیتریک رخ داد. نتایج و شرایط کاملاً مشابهی در مطالعه ملرو و همکاران [۳۳] گزارش شد.

انحلال بهتر پلیمر زیستی هنگام استفاده از اسید استیک، منجر به درهم تنیدگی بهتر زنجیره‌های پلیمری می‌شود و در نتیجه شبکه تشکیل شده قوی‌تر می‌شود. ضمن اینکه عدم وجود اسید باقیمانده به زنجیره‌های پلیمری اجازه می‌دهد تا فشرده‌تر



شکل (۳): طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه (ATR-FTIR) فیلم‌های کیتوزانی؛ ۴ درصد وزن مولکولی پایین استیک (a)، ۴ درصد وزن مولکولی پایین استیک (b)، ۲ درصد وزن مولکولی بالا استیک (c)، ۴ درصد وزن مولکولی بالا استیک (d)، ۲ درصد وزن مولکولی پایین سیتریکی (e)، ۴ درصد وزن مولکولی پایین سیتریکی (f)، ۲ درصد وزن مولکولی بالا سیتریکی (g)، ۴ درصد وزن مولکولی بالا سیتریکی (h)

- propionic or lactic acid," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 128, pp. 140-148, 2019. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.01.106.
- [10] A. Chenni, H. Djidjelli, A. Boukerrou, Y. Grohens, & B. Saulnier, "Thermomechanical and acidic treatments to improve plasticization and properties of chitosan films: A comparative study of acid types and glycerol effects," *Mater. Test.*, vol. 60, pp. 93-101, 2018. doi:10.3139/120.111122.
- [11] J. Khouri, A. Penlidis, & C. Moresoli, "Heterogeneous method of chitosan film preparation: Effect of multifunctional acid on film properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, p. 48648, 2020. doi:10.1002/app.48648.
- [12] C. Qiao, X. Ma, X. Wang, & L. Liu, "Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 135, p. 109984, 2021. doi:10.1016/j.lwt.2020.109984.
- [13] O. Koga, N. Fujihara, & Y. Yoshimura, "Scanning electron micrograph of surface structures of soft-shelled eggs laid by regularly laying hens," *Poult. Sci.*, vol. 61, pp. 403-406, 1982. doi:10.3382/ps.0610403.
- [14] ASTM International, "ASTM E96, Standard test methods for water-vapor transmission of materials; ASTM International," West Conshohocken, PA, USA, 2016.
- [15] ASTM International, "ASTM D5229/D5229M-14e1, Standard test method for moisture absorption properties and equilibrium conditioning of polymer matrix composite materials; ASTM International," West Conshohocken, PA, USA, 2014.
- [16] P. B. Pathare, U. L. Opara, F. A. J. Al-Said, "Color measurement and analysis in fresh and processed foods: a review," *Food Bioproc Tech.*, vol. 6, pp. 36-60, 2013. doi:10.1007/s11947-012-0867-9.
- [17] ASTM International, "ASTM D882-18, Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting; ASTM International," West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [18] S. Y. Park, K. S. Marsh, & J. W. Rhim, "Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents," *J. Food Sci.*, vol. 67(1), pp. 194-197, 2002. doi:10.1111/j.1365-2621.2002.tb11382.x.
- [19] K. M. Kim, J. H. Son, S. K. Kim, C. L. Weller, & M. A. Hanna, "Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type," *J. Food Sci.*, vol. 71(3), pp. E119-E124, 2006. doi:10.1111/j.1365-2621.2006.tb15624.x.
- [20] J.L. Chen, and Y. Zhao, "Effect of molecular weight, acid, and plasticizer on the physicochemical and antibacterial properties of β -chitosan based films," *J. Food Sci.*, vol. 77(5), pp. E127-E136, 2012. doi:10.1111/j.1750-3841.2012.02686.x.
- [21] A. P. Bizymis, V. Giannou, & C. Tzia, "Improved properties of composite edible films based on chitosan by using cellulose nanocrystals and beta-cyclodextrin," *Appl. Sci.*, 12: 8729, 2022. doi:10.3390/app12178729.
- [22] I. Aranaz, A. R. Alcántara, M.C. Civera, C. Arias, B. Elorza, A. Heras Caballero, & N. Acosta, "Chitosan: An overview of its properties and applications," *Polymers*, vol. 13, p. 3256, 2021. doi:10.3390/polym13193256.
- [23] A. Tawakaltu, E.C. Egwim, S.S. Ochigbo, & P.C. Ossai, "Effect of acetic acid and citric acid modification on biodegradability of cassava starch nanocomposite films," *J. mater. sci. eng.*, vol. 5(9-10), pp. 372-379, 2015. doi:10.17265/2161-6221/2015.9-10.005.

دادند. تجزیه و تحلیل ساختار شیمیایی توسط FTIR ثابت کرد استفاده از اسید سیتریک معایبی را در فیلم‌های تشکیل شده به همراه داشت، زیرا اسید در طول تشکیل فیلم به راحتی حذف نشده و خواص این فیلم‌ها (ممانعتی، نوری و مکانیکی) را تحت تأثیر قرار داد. فیلم محلول‌های حاوی اسید سیتریک نسبت به اسید استیک (به‌ویژه در زمان استفاده از مقادیر بیشتر و انواع وزن مولکولی بالای کیتوزان)، الاستیک‌تر بود اما استحکام کششی، مدول ینگ، شفافیت و نانوآبایی کمتری داشت. بنابراین، مطابق تصاویر SEM، نشان داده شد که خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم کیتوزان به سطح، وزن مولکولی و به‌خصوص نوع اسید حلال بستگی دارد و تأثیر متقابل این عوامل برای عملکرد فیلم کیتوزان بسیار مهم است. در عین حال بررسی خواص زیستی فیلم نیز در تحقیق جداگانه توصیه می‌شود.

۵- مراجع

- [1] O. Catarina, C.A. Ferreira, N. I. Delgadillo, & J. A. Lopes-da-Silva, "Characterization of chitosan-whey protein films at acid pH. *Food Res. Int.*," vol. 42, pp. 807-813, 2009. doi:10.1016/j.foodres.2009.03.005.
- [2] E. S. Abdou, K. S. A. Nagy, & M.Z. Elsabee, "Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources," *Bioresour. Technol.*, vol. 99 (5), pp. 1359-1367, 2008. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.051.
- [3] M. Z. Elsabee, & E. S. Abdou, "Chitosan based edible films and coatings: A review," *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 33 (4), pp. 1819-1841, 2013. doi:10.1016/j.msec.2013.01.010.
- [4] J. P. Quiñones, H. Peniche, C. Peniche, "Chitosan based self-assembled nanoparticles in drug delivery," *Polymers (Basel)*, vol. 10 (3), p. 235, 2018. doi:10.3390/polym10030235.
- [5] Y. Zhong, C. Zhuang, W. Gu, & Y. Zhao, "Effect of molecular weight on the properties of chitosan films prepared using electrostatic spraying technique," *Carbohydr. Polym.*, vol. 212, pp. 197-205, 2019. doi:10.1016/j.carbpol.2019.02.048.
- [6] W. Zhang, J. Cao, & W. Jiang, "Analysis of film-forming properties of chitosan with different molecular weights and its adhesion properties with different postharvest fruit surfaces," *Food Chem.*, vol. 395, p. 133605, 2022. doi:10.1016/j.foodchem.2022.133605.
- [7] Y. Liu, Y. Yuan, S. Duan, C. Li, B. Hu, A. Liu, D. Wu, H. Cui, L. Lin, J. He, & W. Wu, "Preparation and characterization of chitosan films with three kinds of molecular weight for food packaging," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 155, pp. 249-259, 2020. doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.03.217.
- [8] S. Hikmet Mutasher, & H. Salman Al-Lami, "The effect of different molecular weight chitosan on the physical and mechanical properties of plasticized films" *Eur. J. Chem.*, vol. 13 (4), pp. 460-467, 2022. doi:10.5155/eurjchem.13.4.460-467.2341.
- [9] L.S. Soares, R.B. Perim, E.S. Alvarenga, L.M. Guimarães, A.V.N.C. Teixeira, J.S.R. Coimbra, & E.B. Oliveira, "Insights on physicochemical aspects of chitosan dispersion in aqueous solutions of acetic, glycolic,

- [29] M. Fallah Delavar, & N. Sedaghat, "A review of functional and antimicrobial properties of chitosan in food preservation," *Scientific Journal of Packaging Science and Art*, vol. 11(41), pp. 16-25, 2021. (In Persian)
- [30] N. Kumar, Pratibha., A. Trajkovska Petkoska, E. Khojah, R. Sami, & A.A.M. Al-Mushhin, "Chitosan edible films enhanced with pomegranate peel extract: study on physical, biological, thermal, and barrier properties," *Materials*, vol. 14, p. 3305, 2021. doi:10.3390/ma14123305.
- [31] S. Tripathi, G.K. Mehrotra, & P.K. Dutta, "Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 45, pp. 372-376, 2009. doi:10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006.
- [32] E. Y. Wardhono, M. P. Pinem, S. Susilo, B. J. Siom, A. Sudrajad, A. Pramono, Y. Meliana, & E. Guénin, "Modification of physio-mechanical properties of chitosan-based films via physical treatment approach," *Polymers*, vol. 14, p. 5216, 2022. doi:10.3390/polym14235216.
- [33] E. Melro, F. E. Antunes, G. L. da Silva, I. Cruz, P.E. Ramos, F. Carvalho, & L. Alves, "Chitosan films in food applications. Tuning film properties by changing acidic dissolution conditions," *Polymers*, vol. 13, p. 1, 2021. doi:10.3390/polym13010001.
- [24] J. Nunthanid, S. Puttipipatkachorn, K. Yamamoto, & G. E. Peck, "Physical properties and molecular behavior of chitosan films," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 27(2), pp. 143-157, 2001. doi:10.1081/ddc-100000481.
- [25] C. A. Kienzle-Sterzer, D. Rodriguez-Sanchez, & C. Rha, "Mechanical properties of chitosan films: effect of solvent acid," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 183, pp. 1353-1359, 1982. doi:10.1002/macp.1982.021830528.
- [26] A. Bégin, & M. R. Van Calsteren, "Antimicrobial films produced from chitosan," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 26(1), pp. 63-67, 1999. doi:10.1016/S0141-8130(99)00064-1.
- [27] S. N. Adila, N. E. Suyatma, A. S. Firlieyanti, & A. Bujang, "Antimicrobial and physical properties of chitosan film as affected by solvent types and glycerol as plasticizer," *Advanced Material Research*, vol. 748, pp. 155-159, 2013. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.748.155.
- [28] N. Sharmin, J. T. Rosnes, L. Prabhu, U. Böcker, & M. Sivertsvik, "Effect of citric acid cross linking on the mechanical, rheological and barrier properties of chitosan," *Molecules*, vol. 27, p. 5118, 2022. doi:10.3390/molecules27165118.