

(OPEN ACCESS)

Structure–property relationships of pectin reinforced with cellulose nanofibrils for sustainable bionanocomposite films

Seyedeh Motahareh Mohseni Shektai¹, Seyed Majid Zabihzadeh^{2*} , Maryam Ghorbani Kokandeh³ and Ghasem Asadpour⁴ 

1-PhD student, Cellulosic Industry, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

2*-Corresponding Author, Associate Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran, Email: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

3-Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

4-Associate Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Mazandaran, Iran

Article Info

ABSTRACT

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received: 13 December 2025

Revised: 09 March 2026

Accepted: 04 May 2026

Published online: 19 June 2026

Keywords:

Pectin,
Cellulose nanofibrils,
Bionanocomposite,
Biodegradable packaging,
Lime peel.

Background and Objective: The extensive use of petroleum-based polymers in the packaging industry and their non-biodegradable nature, has led to the accumulation of persistent waste, contamination of soil and surface waters, and ultimately the degradation of ecosystems. In this context, biopolymers - particularly pectin extracted from citrus peels as an agricultural by-product - have emerged as suitable alternatives to conventional synthetic polymers. The extraction of pectin using organic acids such as citric acid represents a green and sustainable approach, owing to its safety, environmental compatibility, and ability to produce materials of appropriate quality. However, films made from neat pectin generally exhibit limitations in mechanical strength and barrier performance. Cellulose nanofibrils, due to their high elastic modulus, favorable tensile strength, and biodegradability, can be effectively employed as reinforcing agents within pectin matrices. The aim of this study was to fabricate and characterize pectin/CNF bionanocomposite films with enhanced properties for biodegradable packaging applications.

Methodology: Pectin with a degree of esterification of 61.63% was extracted from lemon peel using citric acid, and cellulose nanofibrils (CNF) were supplied by NanoNovin Polymer Co. Films were prepared using the solution casting method. Briefly, pectin was dissolved in distilled water at 70 °C, glycerol was then added as a plasticizer, and the pH of the solution was adjusted to 4. Simultaneously, CNF was dispersed in distilled water at concentrations of 1, 3, and 5% (w/w) and subjected to ultrasonication for 30 min to ensure uniform dispersion. The CNF suspension was subsequently added to the pectin solution, and the mixture was homogenized for 25 min. After degassing in a vacuum oven, the film-forming solutions were cast into Petri dishes and dried for 48 h in a desiccator containing a saturated magnesium nitrate solution (52.8% relative humidity at 25 °C). The tensile properties, optical properties, thickness, water

vapor permeability, and moisture absorption of the films were evaluated. Neat pectin films and films containing 5% CNF were selected for Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) analyses. Statistical analysis of the data was performed using SPSS software.

Results: The results demonstrated that the incorporation of cellulose nanofibrils (CNF) had a significant effect on the properties of pectin-based films. The Young's modulus increased from 3.12 MPa for the neat pectin film to 8.08 MPa for the film containing 5% CNF. Likewise, the tensile strength increased from 1.42 to 2.60 MPa, and the tensile energy absorption increased from 12.94 to 22.43 J, indicating a simultaneous improvement in stiffness, strength, and toughness of the system. The water vapor permeability decreased by approximately 51% upon the addition of 5% CNF, from 4.54×10^{-11} to 2.22×10^{-11} g/m·s·Pa, demonstrating a substantial enhancement in barrier performance comparable to that of cellophane. In addition, the moisture absorption of the films decreased to 25.35% at a CNF content of 5%. In contrast, increasing the CNF content resulted in a reduction in film transparency from 98.26% to 80.09%. FTIR analysis confirmed the formation of strong hydrogen bonds between CNF and the pectin matrix. XRD patterns revealed an approximately 73% increase in diffraction intensity, indicating an improvement in the degree of crystallinity. Furthermore, SEM micrographs confirmed the relatively uniform dispersion of cellulose nanofibrils and good interfacial compatibility between CNF and the pectin matrix.

Conclusion: The findings of this study demonstrated that pectin/cellulose nanofibril bionanocomposite films provide a favorable combination of mechanical and barrier properties. The enhanced performance of this system can be attributed to the formation of strong hydrogen bonds between the pectin matrix and CNF, an increased degree of crystallinity, and the development of a three-dimensional reinforcing network. Accordingly, pectin/cellulose nanofibril films represent a promising biodegradable alternative to conventional plastic packaging materials and can contribute effectively to reducing the environmental impacts of packaging waste within the framework of the circular economy and sustainable development.

Cite this article: Seyedeh Motahareh Mohseni Shektaï, Seyed Majid Zabihzadeh, Maryam Ghorbani Kokandeh and Ghasem Asadpour. 2026. Structure–property relationships of pectin reinforced with cellulose nanofibrils for sustainable bionanocomposite films. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 41(2), 167-184. DOI: <https://doi.org/10.22092/ijwpr.2026.371750.1823>



Copyright: © 2025 by the authors. This is an open access, peer-reviewed article published by Research Institute of Forests and Rangelands (<http://ijwpr.areeo.ac.ir/>) and distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

روابط ساختار-خواص پکتین تقویت شده با نانوفیبریل های سلولزی برای فیلم های بایونانو کامپوزیتی پایدار

سیده مظهره محسنی شکنتائی^۱، سیدمجید ذبیح زاده^{۲*} ID، مریم قربانی کوکنده^۳ و قاسم اسدیپور^۴ ID

۱- دانشجوی دکتری رشته صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه چوب و فرآورده های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

پست الکترونیک: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

۳- استاد، گروه چوب و فرآورده های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

۴- دانشیار، گروه چوب و فرآورده های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: علمی - پژوهشی	سابقه و هدف: استفاده گسترده از پلیمرهای نفتی در صنعت بسته بندی به دلیل زیست تجزیه ناپذیری، موجب انباشت پسماند و آلودگی خاک و آب های سطحی و در نهایت تخریب اکوسیستم ها شده است. در این راستا، بیوپلیمرها به ویژه پکتین استخراج شده از پوست مرکبات به عنوان محصول جانبی کشاورزی، گزینه ای مناسب برای جایگزینی پلیمرهای سنتزی محسوب می شوند. استخراج پکتین با اسیدهای آلی مانند سیتریک اسید، به دلیل ایمنی، سازگاری زیست محیطی و کیفیت مناسب، رویکردی سبز و مطلوب است. با این حال، فیلم های پکتین خالص معمولاً از نظر خواص مکانیکی و ممانعتی محدودیت دارند. نانوفیبریل سلولز به دلیل مدول کشسانی بالا، مقاومت کششی مطلوب و زیست تجزیه پذیری، می تواند به عنوان تقویت کننده مؤثر در ماتریس پکتین به کار رود. هدف این پژوهش، ساخت و مشخصه یابی فیلم های بایونانو کامپوزیتی پکتین/CNF با خواص بهبود یافته برای کاربردهای بسته بندی زیست تخریب پذیر است.
واژه های کلیدی: پکتین، نانوفیبریل سلولز، بایونانو کامپوزیت، بسته بندی زیست تخریب پذیر، پوست لیموترش.	مواد و روش ها: پکتین با درجه استری شدن ۶۳/۶۱٪ از پوست لیموترش با استفاده از سیتریک اسید استخراج شد و نانوفیبریل سلولز (CNF) از شرکت نانوپین پلیمر تهیه گردید. فیلم ها به روش ریخته گری محلول تولید شدند؛ بدین منظور پکتین در آب مقطر در دمای ۷۰°C حل شد، سپس گلیسرول به عنوان نرم کننده افزوده و pH محلول روی ۴ تنظیم گردید. همزمان، CNF در سطوح ۱، ۳ و ۵ درصد (وزنی/وزنی) در آب پراکنده و به مدت ۳۰ دقیقه با اولتراسوند پراکنده شد. پس از آن، سوسپانسیون CNF به محلول پکتین افزوده و مخلوط به مدت ۲۵ دقیقه همگن سازی شد. محلول ها پس از هواگیری در آون خلأ، در پتری دیش ریخته شدند و به مدت ۴۸ ساعت در دسیکاتور حاوی محلول اشباع منیزیم نیترات (رطوبت نسبی ۵۲/۸ درصد در ۲۵°C) خشک شدند. خواص کششی، خواص نوری، ضخامت، نفوذپذیری بخار آب و جذب رطوبت فیلم ها اندازه گیری شد. فیلم های پکتین خالص و حاوی ۵ درصد CNF برای آزمون های FTIR، XRD و SEM انتخاب شدند. تحلیل آماری داده ها با استفاده از نرم افزار SPSS انجام شد.
	نتایج: نتایج نشان داد افزودن نانوفیبریل سلولز (CNF) اثر معنی داری بر خواص فیلم های پکتینی دارد. مدول یانگ از ۳/۱۲ مگاپاسکال در فیلم پکتین خالص به ۸/۰۸ مگاپاسکال در فیلم حاوی ۵ درصد CNF افزایش یافت. همچنین استحکام کششی از ۱/۴۲ به ۲/۶۰ مگاپاسکال و جذب انرژی کششی از ۱۲/۹۴ به ۲۲/۴۳ ژول ارتقا یافت که بیانگر بهبود همزمان سفتی، استحکام و چقرمگی سامانه است. نفوذپذیری بخار آب با افزودن ۵ درصد CNF حدود ۵۱ درصد کاهش یافت و از ۴/۵۴×۱۰ ^{-۱۱} g/m.s.Pa به ۲/۲۲×۱۰ ^{-۱۱} g/m.s.Pa رسید؛ این مقدار از نظر عملکرد ممانعتی با سلوفان قابل مقایسه است. جذب رطوبت نیز در غلظت ۵ درصد CNF به ۲۵/۳۵ درصد

کاهش یافت. در مقابل، شفافیت فیلم ها با افزایش CNF از ۹۸/۲۶ درصد به ۸۰/۰۹ درصد کاهش یافت. نتایج FTIR تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی میان CNF و پکتین را تأیید کرد. الگوهای XRD افزایش ۷۳ درصدی شدت پراش و بهبود درجه بلورینگی را نشان دادند. همچنین تصاویر SEM پراکندگی نسبتاً مناسب نانوفیبریل سلولز و سازگاری فازی مطلوب بین CNF و ماتریس پکتین را تأیید نمود.

نتیجه گیری: یافته های این پژوهش نشان داد فیلم بایونانوکامپوزیتی پکتین/نانوفیبریل سلولز ترکیبی مطلوب از خواص مکانیکی و مانعیتی را فراهم می کند. بهبود عملکرد این سامانه را می توان به شکل گیری پیوندهای هیدروژنی قوی بین ماتریس پکتین و CNF، افزایش درجه بلورینگی و ایجاد یک شبکه تقویت کننده سه بعدی نسبت داد. بر این اساس، فیلم پکتین/نانوفیبریل سلولز گزینه ای امیدبخش به عنوان جایگزین زیست تخریب پذیر برای بسته بندی های پلاستیکی متداول بوده و می تواند در کاهش پیامدهای زیست محیطی پسماندهای بسته بندی، در چارچوب اقتصاد چرخشی و توسعه پایدار، نقش مؤثری ایفا کند.

استناد: سیده مطهره محسنی شکنائی، سیدمجید ذبیح زاده، مریم قربانی کوکنده و قاسم اسدپور. ۱۴۰۵. روابط ساختار-خواص پکتین تقویت شده با نانوفیبریل های سلولزی برای فیلم های بایونانوکامپوزیتی پایدار. نشریه تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران، (۲)۴۱، ۱۶۷-۱۸۴.

<https://doi.org/10.22092/ijwpr.2026.371750.1823>

مقدمه

انباشت پسماندهای پلاستیکی نفت پیلایه در زنجیره بسته بندی، به دلیل زیست تجزیه ناپذیری، به یکی از مهمترین مخاطرات زیست محیطی تبدیل شده و پیامدهایی مانند آلودگی خاک و منابع آبی و اختلال در اکوسیستم ها را تشدید کرده است. در پاسخ، توسعه فیلم ها و پوشش های زیست پیلایه به عنوان گزینه های جایگزین پایدار، به ویژه در حوزه بسته بندی مواد غذایی، رشد چشمگیری یافته است (Qin et al., 2022; Guo et al., 2024). در میان بیوپلیمرها، پکتین به دلیل منشأ تجدید پذیر، قابلیت فیلم سازی و امکان استخراج از پسماندهای کشاورزی، جایگاهی ویژه دارد (Allian et al., 2020; Wang et al., 2025). پکتین یک پلی ساکارید غنی از گالاکتورونیک اسید است که ویژگی های عملکردی آن از جمله ژل سازی تا حد زیادی به ساختار مولکولی و درجه اسیدی شدن و درجه متوکسیل (Degree of methoxylation) (DM) وابسته است؛ بنابراین، نوع پکتین (کم متوکسیل یا پرمتوکسیل) می تواند مسیر طراحی فیلم را تعیین کند (Chalapud et al., 2023; Huang et al., 2020).

با وجود مزایای پکتین، فیلم های پکتین خالص معمولاً به

از منظر تأمین ماده اولیه، پوست مرکبات به عنوان پسماند فراوان صنایع آبمیوه و کنسراتره، یکی از منابع اقتصادی برای تولید پکتین به شمار می رود و استخراج آن همزمان با ارزش افزایی به پسماند، با اهداف اقتصاد چرخشی هم راستا است (Oliveira et al., 2016). با این حال، نقطه کلیدی در این مسیر، فقط انتخاب منبع پکتین نیست، بلکه انتخاب روش استخراج است. روش های متداول مبتنی بر اسیدهای معدنی قوی، اگرچه بازده مناسبی ایجاد می کنند، می توانند با ایجاد شرایط فرایندی شدید، به تغییرات نامطلوب در ریزساختار پکتین (مانند تخریب زنجیره یا تغییر الگوی گروه های عاملی) منجر شوند، تغییراتی که در نهایت بر رفتار فیلم سازی و عملکرد فیلم اثر می گذارند. در مقابل، رویکردهای استخراج سبز با اسیدهای آلی از جمله سیتریک اسید از لحاظ ایمنی فرایند و کاهش پیامدهای زیست محیطی مزیت دارند و در عین حال می توانند پکتینی با کیفیت ساختاری مناسب تولید کنند (Chen et al., 2023; Hossain et al., 2024)؛ بنابراین، استخراج سبز زمانی به مزیت عملکردی تبدیل می شود که اثر آن بر ساختار پکتین و پیامدهای ساختار-خواص در فیلم به صورت روشن و قابل سنجش نشان داده شود. علت ماهیت آب دوست، در برابر رطوبت و نفوذ بخار آب

که پکتین از پسماند مشخص مانند پوست لیموترش و باهدف کاربرد بسته‌بندی پایدار استخراج شود.

این مطالعه با تمرکز بر رابطه ساختار-خواص، دو نوآوری را همزمان دنبال می‌کند: (۱) به‌کارگیری پکتین استخراج‌شده از پوست لیموترش با رویکرد استخراج سبز مبتنی بر سیتریک اسید به‌عنوان ماتریس فیلم‌ساز و (۲) تقویت سیستم با غلظت‌های مختلف CNF برای دستیابی به توازن عملکردی میان خواص مکانیکی، مانع‌تعی و شفافیت. تمایز اصلی این کار نسبت به بسیاری از مطالعات پیشین در این است که استخراج سبز فقط به‌عنوان یک مزیت زیست‌محیطی مطرح نمی‌شود، بلکه به‌صورت یک متغیر ساختاری دیده می‌شود که می‌تواند کیفیت برهم‌کنش پکتین - CNF و عملکرد فیلم را تعیین کند.

بر این اساس، هدف این پژوهش، توسعه فیلم‌های بیونانو کامپوزیتی پکتین/CNF و ارزیابی جامع ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی، شاخص‌های مانع‌تعی و ویژگی‌های نوری، همراه با تحلیل‌های ساختاری برای تبیین سازوکارهای تقویت است. انتظار می‌رود این رویکرد، ضمن پاسخ دادن به نیازهای عملکردی بسته‌بندی، مسیر تبدیل پسماند مرکبات به مواد بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر با کارایی بالاتر را هموار سازد.

مواد و روش‌ها

مواد

پکتین با درجه استتری شدن (DE) (Degree of esterification) برابر با ۶۱/۶۳ درصد و محتوای گالاکتورونیک اسید برابر ۸۵/۳۳ درصد از پوست لیموترش (*Citrus aurantifolia*) تهیه شده از بازار میوه و تره‌بار شهرستان ساری، استان مازندران با بهره‌گیری از سیتریک اسید به‌عنوان عامل استخراج و مطابق روش گزارش‌شده توسط (Mosayebi & Emam Djomeh, 2017) استخراج شد. سلولز نانوفیبریلی از شرکت نانونین پلیمر (گلستان، ایران) تهیه گردید. همچنین مواد شیمیایی شامل سیتریک اسید، منیزیم نترات، کلسیم کلرید، سدیم نترات و

عملکرد محدودی دارند و ممکن است خواص مکانیکی آنها برای برخی کاربردهای بسته‌بندی کافی نباشد (*Alasalvar et al., 2023*). راهبرد رایج برای رفع این محدودیت‌ها، طراحی سامانه‌های کامپوزیتی/نانوساختار است، به‌ویژه استفاده از نانوفیلرهای زیست‌پایه که بتوانند همزمان استحکام و خواص مانع‌تعی را بهبود دهند (*Otoni et al., 2014*). در این میان، نانوسولز به‌ویژه نانوفیبریل سلولزی (Cellulose Nanofibril) CNF) به دلیل مدول بالا، نسبت طول به قطر زیاد و توانایی تشکیل شبکه سه‌بعدی تقویت‌کننده در ماتریس‌های پلیمری، گزینه‌ای کارآمد برای تقویت فیلم‌های پکتینی است (*Azeredo et al., 2012; El Miri et al., 2015*). بهبود خواص در چنین سامانه‌هایی عمدتاً به دو سازوکار وابسته است: (۱) ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی مؤثر میان گروه‌های عاملی پکتین و CNF و (۲) افزایش پیچ‌وخم مسیر نفوذ برای بخار آب و گازها در نتیجه تشکیل شبکه و توزیع مناسب نانوفیبریل‌ها (*Chaichi et al., 2017; Khalil et al., 2023*).

باوجود این پیشرفت‌ها، منابع موجود عمدتاً در یکی از دو مسیر پیش رفته است: نخست، تمرکز بر بهبود خواص فیلم‌های پکتینی از طریق به‌کارگیری انواع افزودنی‌ها، بدون آنکه مسیر استخراج پکتین به‌عنوان عاملی تعیین‌کننده در شکل‌دهی به ساختار مولکولی و در نتیجه عملکرد فیلم، به‌صورت منسجم و نظام‌مند در تحلیل‌ها لحاظ شود؛ دوم، توجه به رویکردهای استخراج سبز، اما با گزارش‌های محدود درباره ارتباط نظام‌مند این رویکردها با کارایی فیلم‌های تقویت‌شده، به‌ویژه در سامانه‌های پکتین/نانوفیبریل سلولزی، در چارچوب رابطه ساختار-خواص. بر این اساس، همچنان به‌طور دقیق روشن نیست که پکتین حاصل از استخراج سبز با سیتریک اسید چگونه از طریق تغییرات احتمالی در ویژگی‌های ساختاری مانند وضعیت گروه‌های عاملی و ظرفیت شبکه‌سازی، بر ماهیت برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی با CNF اثر گذاشته و نهایتاً خواص مکانیکی و مانع‌تعی فیلم را کنترل می‌کند. این خلأ دانشی به‌ویژه زمانی برجسته‌تر می‌شود

دقت ± 0.001 میلی متر (Mitutoyo، ژاپن) اندازه گیری شد. برای هر نمونه فیلم، ضخامت در هشت نقطه مختلف ارزیابی گردید و میانگین اندازه گیری ها به عنوان ضخامت نهایی فیلم در محاسبات مربوط به نفوذپذیری بخار آب و خواص کششی استفاده شد.

جذب رطوبت (Moisture Absorption)(MA)

برای ارزیابی جذب رطوبت فیلم های بیونانوکامپوزیت پکتین-نانوسلولز، نمونه هایی با ابعاد 2×2 سانتی متر تهیه شدند. این نمونه ها ابتدا به مدت ۷ روز در دسیکاتوری حاوی $CaCl_2$ با رطوبت نسبی صفر درصد قرار داده شدند تا فرآیند مشروط سازی انجام شود. پس از دستیابی به جرم ثابت، نمونه ها توزین شده و جرم اولیه (W_i) ثبت گردید. در مرحله بعد، نمونه ها در دسیکاتوری حاوی محلول اشباع $NaNO_3$ قرار داده شدند تا رطوبت نسبی ۷۴ درصد فراهم شود. فیلم ها تا زمان رسیدن به جرم ثابت نهایی (W_f) در این شرایط نگهداری و دوباره توزین شدند. میزان جذب رطوبت فیلم ها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد.

$$Moisture\ absorption(\%) = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

رابطه (۱)

که در آن W_i و W_f به ترتیب جرم اولیه و نهایی فیلم ها هستند (Hazrati et al., 2021).

نفوذپذیری به بخار آب (Water Vapor Permeability)(WVP)

نفوذپذیری به بخار آب (WVP) فیلم ها با استفاده از روش وزن سنجی و مطابق استاندارد [ASTM \(2016\)](#) اندازه گیری شد. در ابتدا، ظروف شیشه ای آزمون نفوذپذیری با ۸ گرم کلسیم کلرید بی آب پر شدند تا شرایط رطوبت نسبی صفر درصد فراهم گردد. سپس سطح دهانه ظروف با نمونه های فیلم پوشانده شد و برای جلوگیری از نشت بخار، با پارافین مذاب کاملاً آب بندی شدند. پس از آن، وزن اولیه ظروف ثبت

گلیسرول از شرکت مرک (آلمان) خریداری و در تمامی مراحل بدون انجام خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

آماده سازی فیلم های پکتین/CNF

فیلم های پکتین مطابق روش [Chaichi](#) و همکاران (۲۰۱۶) و با اعمال برخی اصلاحات تهیه شدند. ابتدا ۳ گرم پکتین در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر با استفاده از همزن مغناطیسی (MTOPS مدل MS300HS) در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد حل شد. پس از انحلال کامل، گلیسرول به میزان ۰/۳ گرم به ازای هر گرم پکتین به محلول افزوده شد و pH محلول با کمک pH متر (Metrohm، مدل ۸۲۷، سوئیس) در ۴ تنظیم گردید. محلول حاصل به مدت ۱ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی تحت همزدن مداوم قرار گرفت. به طور همزمان، مقادیر مختلف نانوسلولز (۱، ۳ و ۵ درصد وزنی براساس وزن خشک پکتین) در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر پراکنده شده و به مدت ۱ ساعت در دمای محیط هم زده شد. سپس برای دستیابی به پراکنش مناسب، محلول نانوسلولز با استفاده از دستگاه اولتراسونیک (QSONICA، مدل Q700، آمریکا) به مدت ۳۰ دقیقه در دما ۸۰ درصد و فرکانس ۲۴ کیلوهرتز تیمار شد. پس از آماده سازی، نانوسلولز به تدریج به محلول پکتین افزوده شد و مخلوط نهایی با استفاده از دستگاه اولتراسونیک در همان شرایط (دما ۸۰ درصد و فرکانس ۲۴ کیلوهرتز) به مدت ۲۵ دقیقه همگن سازی گردید. محلول حاصل سپس در آون خلأ (Ehret، VTS 70، آلمان) تحت فشار ۲۰۰ میلی بار به مدت ۲ ساعت هواگیری شد. در مرحله بعد، محلول نهایی در پتری دیش هایی با قطر ۸ سانتی متر ریخته شد و در یک دسیکاتور حاوی محلول اشباع منیزیم نترات در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و رطوبت نسبی ۵۲/۸ درصد به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید تا فیلم های پکتین-نانوسلولز تشکیل شوند.

ارزیابی خواص فیلم

اندازه گیری ضخامت فیلم

ضخامت فیلم ها با استفاده از یک میکرومتر دیجیتال با

بر دقیقه تنظیم گردید.

خواص نوری

برای ارزیابی ویژگی‌های نوری فیلم‌ها، رنگ سطح آن‌ها با استفاده از رنگ‌سنج (ZB-A Colorimeter، HANGZHOU، چین) اندازه‌گیری شد. نمونه‌های فیلم بر روی صفحه استاندارد سفید با مقادیر مرجع $L^*=93/49$ ، $a^*=-0/25$ و $b^*=-0/09$ قرار داده شدند و بعد پارامترهای رنگی شامل L (درخشندگی؛ در بازه ۰ برای سیاه تا ۱۰۰ برای سفید)، a (شاخص قرمز-سبز؛ از ۸۰- برای سبز تا ۱۰۰ برای قرمز) و b (شاخص زرد-آبی؛ از ۸۰- برای آبی تا ۷۰ برای زرد) تعیین گردید. علاوه بر این، تفاوت کلی رنگ (ΔE) با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

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

رابطه (۴)

به طوری که $\Delta a = a^* - a$ ، $\Delta b = b^* - b$ و $\Delta L = L^* - L$ ، نماد * مقدار مرجع هر پارامتر است.

بررسی‌های ساختاری

بر اساس نتایج حاصل از ارزیابی ویژگی‌های اولیه شامل ضخامت، جذب رطوبت، خواص کششی و خواص نوری، فیلم حاوی ۵ درصد نانوفیبریل سلولزی به عنوان فرمولاسیون بهینه انتخاب شد. از این رو، دو نمونه شامل فیلم خالص پکتین به عنوان شاهد و فیلم پکتین تقویت شده با ۵ درصد CNF برای انجام تحلیل‌های ساختاری مورد بررسی قرار گرفتند. این تحلیل‌ها شامل موارد زیر است. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

(FTIR)

طیف‌های FTIR فیلم‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز (دستگاه اسپکتروفتومتر دوپرتوی فرابنفش-مرئی

گردید. ظروف آماده‌شده در یک دسیکاتور حاوی محلول اشباع منیزیم نیترات قرار داده شدند تا در شرایط دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۲/۸ درصد نگهداری شوند. اختلاف رطوبت نسبی بین دو طرف فیلم، فشار بخار برابر ۱۷۰۶/۵۷ پاسکال ایجاد می‌کرد. افزایش جرم ظروف در فواصل زمانی ۲ ساعته با استفاده از ترازوی دیجیتال (Sartorius Co., Model 120S، آلمان) با دقت $\pm 0/0001$ گرم اندازه‌گیری شد. مقادیر میزان انتقال بخار آب (WVTR) (Water Vapor Transmission Rate) و نفوذپذیری به بخار آب (WVP) به ترتیب با استفاده از رابطه‌های ۲ و ۳ محاسبه شدند.

رابطه

(۲)

$$WVTR = \frac{Slope}{A}$$

که در آن، Slope شیب منحنی افزایش وزن بر حسب زمان و A سطح مؤثر فیلم است. نفوذپذیری به بخار آب (WVP) نیز با استفاده از رابطه (۳) محاسبه شد.

رابطه (۳)

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

L = ضخامت فیلم (m)

ΔP = اختلاف فشار بخار آب دو طرف فیلم (Pa)

خواص کششی فیلم

خواص مکانیکی فیلم‌ها شامل مقاومت کششی، کرنش در نقطه شکست (Strian at Break)، مدول الاستیسیته (Modulus of Elasticity) (MOE) و جذب انرژی کششی (Tensile Energy Absorption) (TEA) با استفاده از دستگاه آزمون کشش (SANTAM مدل STM-20، ایران) و مطابق با استاندارد (2012) [ASTM D882](#) اندازه‌گیری شد. پیش از انجام آزمون، نمونه‌ها به صورت نوارهای مستطیلی با ابعاد 1×8 سانتی‌متر آماده شدند. فاصله اولیه بین گیره‌ها و سرعت بارگذاری به ترتیب برابر ۴۰ میلی‌متر و ۱۰ میلی‌متر

پس از پوشش دهی با طلا، در شرایط خلأ و ولتاژ شتاب دهنده ۱۰ کیلوولت با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر مشاهده و تصویربرداری شدند.

تحلیل آماری

تحلیل داده ها با استفاده از آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA) و آزمون چندگانه دانکن در نرم افزار SPSS نسخه ۰/۲۳ انجام شد. اختلاف میان تیمارها در سطح معنی داری $p < 0/05$ ارزیابی شد.

نتایج

خواص کششی

نتایج آزمون کشش نشان داد که افزودن نانوفیبریل سلولز (CNF) تأثیر معنی داری بر خواص مکانیکی فیلم های پکتین استخراج شده با سیتریک اسید دارد (جدول ۱).

مدل T۹۲+ شرکت PG ساخت کشور انگلیس) ثبت شد. اندازه گیری ها در دمای اتاق و در محدوده فرکانسی ۸۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} با وضوح $4 cm^{-1}$ انجام گردید.

پراش پرتو ایکس (XRD) (X-Ray Diffraction)

آزمون XRD با دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XPert Panalytical, MPD, هلند) مجهز به لوله مسی (۴۰kV, ۴۰mA) و تابش $CuK\alpha$ با طول موج $\lambda = 0/154 nm$ انجام شد. تحلیل نمونه ها در محدوده زاویه 2θ برابر ۵ تا ۵۰ درجه و با گام زاویه ای ۰/۰۲ درجه انجام گردید.

میکروسکوپ الکترونی روبشی

(SEM) (Scanning Electron Microscopy)

ریزساختار سطح و مقطع عرضی فیلم ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی JEOLJSM5800LVSEM (SNE-4500M, SEC Inc, کره جنوبی) بررسی شد. نمونه ها

جدول ۱- تأثیر غلظت CNF بر خواص مکانیکی فیلم های PCAE/CNF

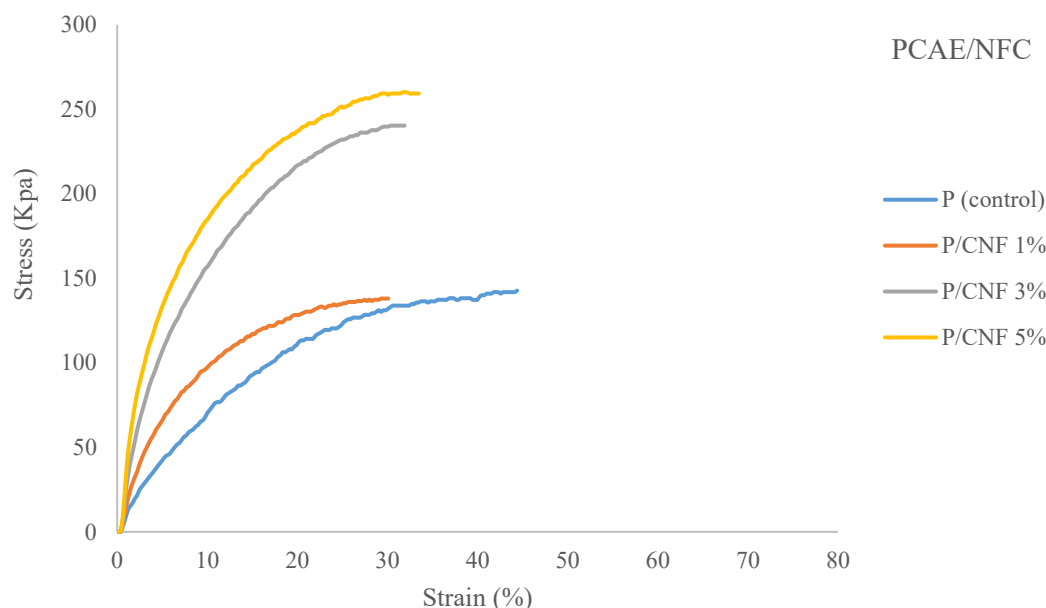
Table 1- Effect of CNF concentration on mechanical properties of PCAE/CNF films

Property	Control	CNF1%	CNF3%	CNF5%
Tensile Strength (MPa)	1.42±0.015 ^b	1.38±0.015 ^b	2.40±0.02 ^a	2.6±0.01 ^a
Modulus (MPa)	3.12±0.01 ^c	4.12±0.015 ^b	7.35±0.032 ^a	8.08±0.052 ^a
Strain at break (%)	45.69±0.045 ^a	33.45±0.036 ^b	31.89±0.02 ^{cd}	32.17±0.025 ^c
Tensile energy absorption(J)	12.94±0.22 ^c	12.51±0.075 ^c	19.69±0.01 ^b	22.43±0.07 ^a

تغییرات بیانگر افزایش سفتی و استحکام فیلم ها در اثر حضور CNF است.

تحلیل منحنی های تنش-کرنش (شکل ۱) نیز این نتایج را تأیید می کند؛ به طوری که فیلم های حاوی CNF، به ویژه در غلظت ۵ درصد، رفتار مکانیکی برتری از نظر استحکام، سفتی و جذب انرژی نسبت به فیلم شاهد از خود نشان دادند.

مقادیر داده شده به صورت میانگین \pm انحراف معیار سه تکرار مستقل گزارش شده اند. حروف متفاوت در هر ردیف نشان دهنده اختلاف معنی دار بین میانگین نمونه ها براساس آزمون دانکن در سطح اطمینان $p < 0/05$ می باشد. با افزایش غلظت CNF از ۱ به ۵ درصد، استحکام کششی و مدول یانگ فیلم ها به طور معنی داری افزایش یافت، در حالی که کرنش در نقطه شکست کاهش نشان داد. این



شکل ۱- منحنی‌های تنش-کرنش فیلم‌های بایونانو کامپوزیتی PCAE/CNF
Figure 1. Stress-strain curves of PCAE/CNF bionanocomposite films

جدول ۲ پارامترهای شفافیت، روشنی (L^*)، قرمزی-سبزی (a^*)، زردی-آبی (b^*) و تغییر رنگ کلی (ΔE) فیلم خالص پکتین و بایونانو کامپوزیت‌های پکتین/CNF در غلظت‌های مختلف CNF (۱، ۳ و ۵ درصد) را نشان می‌دهد.

خواص نوری

خواص نوری از جمله شاخص‌های مهم در ارزیابی فیلم‌های بسته‌بندی زیست‌تخریب‌پذیر به‌شمار می‌روند، زیرا به‌طور مستقیم بر قابلیت مشاهده محصول، پذیرش مصرف‌کننده و کیفیت بصری بسته‌بندی تأثیرگذار هستند

جدول ۲- تأثیر غلظت نانوفیبریل سلولز بر خواص نوری و رنگی فیلم‌های بایونانو کامپوزیتی PCAE/CNF

Table 2- Effect of cellulose nanofibril concentration on the optical and color properties of PCAE/CNF bionanocomposite films

Film	Transparency	L^*	a^*	b^*	ΔE
PCAE	98.26±0.1 ^a	68.71±0.1 ^a	-17.74±0.06 ^b	21.05±0.1 ^b	74.02±0.3 ^a
PCAE/CNF1%	90.28±0.075 ^b	66.23±0.15 ^b	-17.05±0.02 ^b	19.97±0.15 ^c	71.25±0.25 ^b
PCAE/CNF3%	88.56±0.15 ^b	65.09±0.075 ^c	-15.98±0.035 ^a	21.44±0.2 ^b	70.37±0.5 ^b
PCAE/CNF5%	80.09±0.2 ^c	67.58±0.1 ^{ab}	-15.08±0.05 ^a	24.29±0.22 ^a	73.38±0.2 ^a

نمونه‌ها براساس آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان $p < 0.05$ هستند.

نفوذپذیری بخار آب (WVP) و جذب رطوبت (MA)

مقادیر ارائه‌شده به‌صورت میانگین \pm انحراف معیار حاصل از سه تکرار مستقل گزارش شده‌اند. حروف متفاوت در هر ستون بیانگر وجود اختلاف معنی‌دار آماری بین میانگین

نفوذپذیری بخار آب یکی از شاخص های کلیدی در ارزیابی عملکرد فیلم های بسته بندی مواد غذایی است، زیرا مستقیماً بر ماندگاری و کیفیت محصول اثر می گذارد

جدول ۳ مقادیر WVP، ضخامت و جذب رطوبت فیلم خالص PCAE و بایونانوکامپوزیت های PCAE/CNF با غلظت های مختلف CNF را نشان می دهد.

جدول ۳- خواص فیزیکی و ممانعتی فیلم های بایونانوکامپوزیتی PCAE/CNF با غلظت های مختلف نانوفیبریل سلولز
Table 3- Physical and barrier properties of PCAE/CNF bionanocomposite films with different cellulose nanofibril concentrations

Sample	Thickness(mm)	MA (%)	WVP($\times 10^{-11}$ g/m.s.pa)
PCAE	0.05 \pm 0.01 ^a	28.75 \pm 0.2 ^a	4.54 \pm 0.05 ^a
PCAE/CNF1%	0.06 \pm 0.015 ^a	28.88 \pm 0.25 ^a	4.32 \pm 0.075 ^a
PCAE/CNF3%	0.07 \pm 0.01 ^a	29.08 \pm 0.1 ^a	3.08 \pm 0.01 ^b
PCAE/CNF5%	0.07 \pm 0.02 ^a	25.35 \pm 0.5 ^b	2.22 \pm 0.055 ^c

The values given are reported as mean \pm standard deviation of three independent replicates. Different letters in each column indicate significant differences between sample means based on Duncan's range test at a confidence level of $p < 0.05$.

منتخب برای انجام آنالیزهای ساختاری تکمیلی FTIR، XRD و SEM انتخاب شدند.

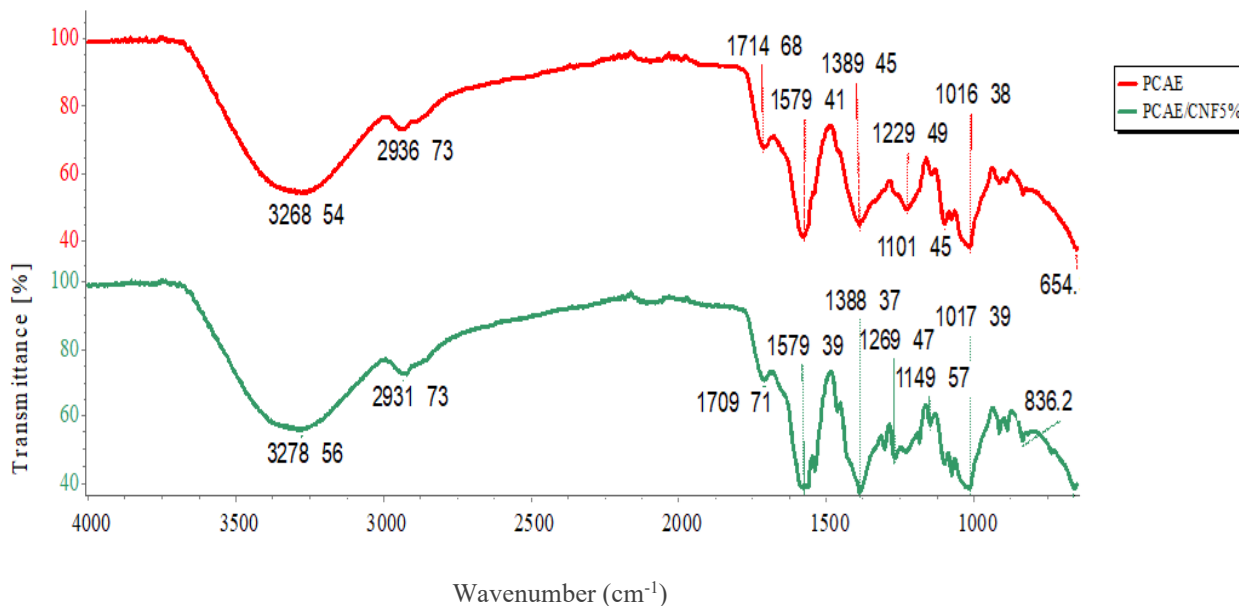
طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) آنالیز FTIR به منظور بررسی ساختار شیمیایی و برهم کنش های بین مولکولی میان ماتریس پکتین و سلولز نانوفیبریلی انجام شد. شکل ۲ طیف های FTIR فیلم خالص PCAE و بایونانوکامپوزیت ۵٪ PCAE/CNF را در بازه عدد موج $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ نشان می دهد.

پراش پرتو ایکس (XRD)

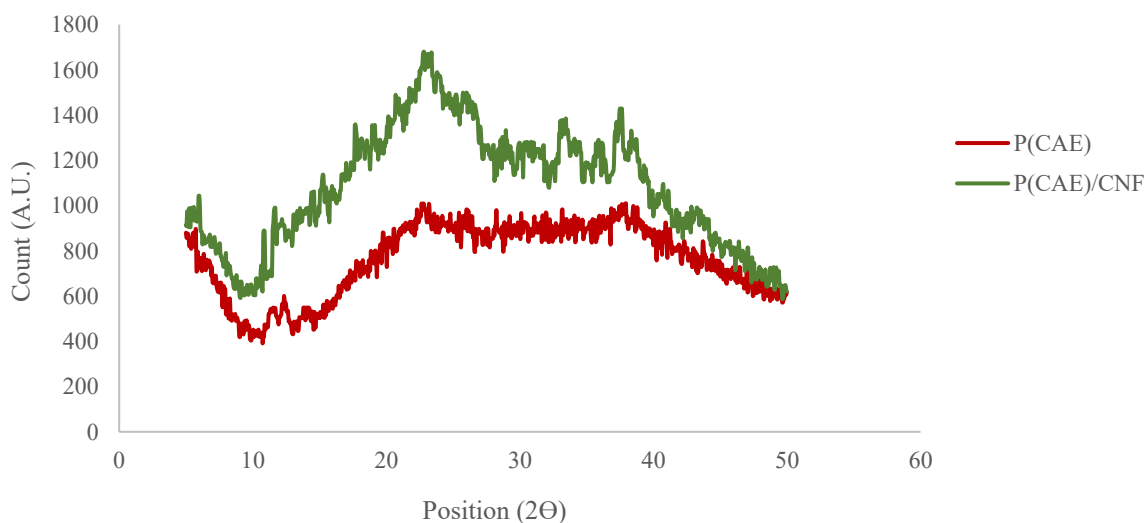
شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس فیلم خالص PCAE و بایونانوکامپوزیت ۵٪ PCAE/CNF را نشان می دهد. این آنالیز به منظور بررسی ساختار بلورین، درجه بلورینگی و نوع برهم کنش های میان پکتین و سلولز نانوفیبریلی انجام شد.

سطح بهینه

بر اساس نتایج ارزیابی خواص مکانیکی، ویژگی های نوری و شاخص های ممانعتی، فیلم بایونانوکامپوزیت حاوی ۵ درصد وزنی سلولز نانوفیبریلی به عنوان فرمولاسیون بهینه در میان نمونه های مورد بررسی شناسایی شد. این فیلم بالاترین استحکام کششی (۲/۶۰ مگاپاسکال)، بیشترین مدول یانگ (۸/۰۸ مگاپاسکال) و بیشترین جذب انرژی کششی تا نقطه شکست (۲۲/۴۳ ژول) را همراه با کمترین نفوذپذیری بخار آب ($2/22 \times 10^{-11} \text{ g/m.s.Pa}$) و پایین ترین جذب رطوبت (۲۵/۳۵ درصد) نشان داد. اگرچه افزودن CNF موجب کاهش شفافیت فیلم ها شد اما بهبود همزمان خواص مکانیکی و ممانعتی عملکرد کلی فیلم را به طور قابل توجهی ارتقا داد. بر این اساس، فیلم پکتین خالص و بایونانوکامپوزیت ۵٪ PCAE/CNF به عنوان نمونه های



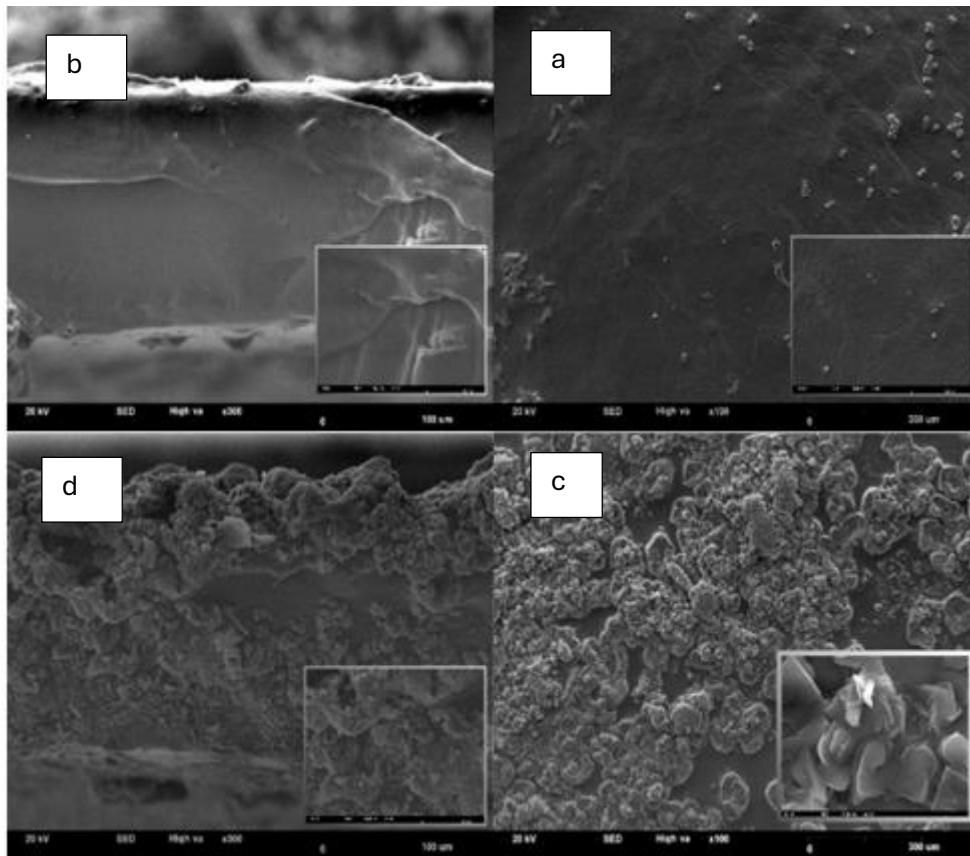
شکل ۲- طیف‌های FTIR فیلم PCAE و بایونانو کامپوزیت PCAE/CNF5%
 Figure 2. FTIR spectra of PCAE film and PCAE/CNF5% bionanocomposite



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) فیلم PCAE و بایونانو کامپوزیت PCAE/CNF
 Figure 3. X-ray diffraction XRD patterns of the PCAE film and PCAE/CNF bionanocomposite

آنالیز به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطحی، یکنواختی ساختار، کیفیت پراکندگی سلولز نانوفیبریلی و میزان سازگاری فازی میان پکتین و CNF انجام شد.

میکروگراف الکترونی روبشی (SEM)
 شکل ۴ تصاویر میکروگراف الکترونی روبشی (SEM) مربوط به سطح و مقطع عرضی فیلم خالص PCAE و بایونانو کامپوزیت PCAE/CNF/۵ را نشان می‌دهد. این



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) فیلم های PCAE و PCAE/CNF؛ (a) سطح فیلم PCAE، (b) مقطع عرضی فیلم PCAE، (c) سطح فیلم PCAE/CNF، (d) مقطع عرضی فیلم PCAE/CNF

Figure 4. Scanning electron microscopy (SEM) images of films; a) surface of the PCAE film, b) cross-section of the PCAE film, c) surface of the PCAE/CNF film, d) cross-section of the PCAE/CNF film

کاهش کرنش در نقطه شکست با افزایش CNF نشان دهنده محدود شدن تحرک زنجیره های پکتین و افزایش سفتی ماتریس پلیمری است، به طوری که حضور نانوفیبریل های سخت، تغییر شکل پلاستیک فیلم را محدود می کند. با وجود این، کاهش در انعطاف پذیری، جذب انرژی کششی فیلم ها، به ویژه در غلظت های ۳ و ۵ درصد CNF، افزایش معنی داری نشان داد که بیانگر بهبود چقرمگی و توانایی فیلم ها در توزیع و جذب تنش های اعمال شده است (Azeredo et al., 2016). بر این اساس، فیلم PCAE/CNF حاوی ۵ درصد CNF بهترین تعادل بین خواص مکانیکی را ارائه داده و گزینه ای مناسب برای کاربردهای بسته بندی

بحث

خواص کششی

بهبود استحکام کششی و مدول الاستیسیته در بایونانوکامپوزیت ها را می توان به پراکنش مناسب نانوفیبریل های سلولزی در ماتریس پکتین و ایجاد برهم کنش های قوی بین فازی، به ویژه پیوندهای هیدروژنی میان گروه های هیدروکسیل CNF و گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل پکتین نسبت داد. این برهم کنش ها موجب انتقال مؤثر تنش و تشکیل شبکه ای تقویت کننده در ساختار فیلم می شوند (Nechyporchuk et al., 2016; Viana et al., 2018).

به‌شمار می‌رود که نیازمند ترکیبی از استحکام و چقرمگی هستند.

خواص نوری

فیلم خالص PCAE شفافیت بالایی از خود نشان داد که به ماهیت عمدتاً آمورف پکتین استخراج شده و حداقل پراکندگی نور در ساختار فیلم نسبت داده می‌شود (Nisar et al., 2017; Da Costa et al., 2016). با افزودن CNF، شفافیت فیلم‌ها به‌صورت معنی‌دار و وابسته به غلظت کاهش یافت که این پدیده به افزایش پراکندگی نور ناشی از اختلاف ضریب شکست بین ماتریس پکتین و نانوفیبریل‌های سلولزی و احتمال تشکیل تجمعات موضعی در غلظت‌های بالاتر CNF مربوط است (Biratu et al., 2024; Wang et al., 2025).

مقادیر L^* فیلم‌ها در محدوده‌ای قابل قبول برای کاربردهای بسته‌بندی قرار داشت و با افزودن CNF تغییرات جزئی نشان داد. تمامی فیلم‌ها مقادیر منفی a^* را نشان دادند که بیانگر غلبه تهرنگ سبز است و به حضور ترکیبات رنگی باقیمانده از پوست مرکبات نسبت داده می‌شود. با افزایش غلظت CNF، مقدار a^* به صفر نزدیک‌تر شد که نشان‌دهنده کاهش شدت تهرنگ سبز و رقیق شدن ترکیبات رنگی در ماتریس پلیمری است. مقدار b^* نیز روندی ملایم رو به مقادیر بالاتر نشان داد که بیانگر تقویت جزئی مؤلفه زردی در فیلم‌هاست.

مقادیر ΔE فیلم‌های PCAE/CNF تغییرات محدودی را نشان دادند، به‌طوری‌که کاهش ΔE در غلظت‌های پایین‌تر CNF به رقیق شدن ترکیبات رنگی نسبت داده می‌شود، درحالی‌که افزایش دوباره آن در غلظت ۵ درصد CNF احتمالاً ناشی از افزایش کدری و تجمع نانوفیبریل‌های سلولزی است. این نتایج با گزارش‌های پیشین مبنی بر نقش پراکندگی یکنواخت نانوذرات در پایداری خواص نوری فیلم‌های زیست‌پایه همخوانی دارد (Azeredo et al., 2009).

نفوذپذیری بخار آب (WVP) و جذب رطوبت (MA)

فیلم خالص PCAE نفوذپذیری بخار آب نسبتاً بالایی از

خود نشان داد که این رفتار به ماهیت آبدوست پکتین و ساختار عمدتاً آمورف آن نسبت داده می‌شود. با افزودن CNF، مقدار WVP به‌صورت معنی‌دار و وابسته به غلظت کاهش یافت که نشان‌دهنده بهبود خواص ممانعتی فیلم‌ها در برابر بخار آب است. این کاهش به حضور نانوفیبریل‌های سلولزی صلب نسبت داده می‌شود که با افزایش پیچ‌وخم مسیر نفوذ، انتقال مولکول‌های بخار آب را محدود می‌کنند. افزون بر این، برهم‌کنش‌های هیدروژنی قوی میان CNF و ماتریس پکتین منجر به تشکیل شبکه‌ای متراکم‌تر شده و نفوذ و جذب رطوبت را کاهش می‌دهد (Viana et al., 2018; Kaynarca et al., 2024).

جذب رطوبت فیلم‌ها نیز تحت تأثیر افزودن CNF قرار گرفت. در غلظت‌های پایین‌تر CNF، مقدار MA تغییرات جزئی نشان داد که به افزایش تعداد گروه‌های هیدروکسیل نسبت داده می‌شود. با این حال، در غلظت ۵ درصد CNF، جذب رطوبت به‌طور معنی‌داری کاهش یافت که این پدیده ناشی از تشکیل شبکه‌های پیوند هیدروژنی پایدار، کاهش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب آب و پراکندگی مناسب نانوفیبریل‌ها در ماتریس پکتین است (Chen et al., 2024). کاهش همزمان WVP و MA در این غلظت، بیانگر نقش مؤثر CNF در بهبود مقاومت رطوبتی فیلم‌هاست.

مقایسه مقدار WVP فیلم PCAE/CNF حاوی ۵ درصد CNF با برخی بیوپلیمرهای صنعتی نشان می‌دهد که این مقدار کمتر از فیلم‌های پروتئینی ذرت و قابل مقایسه با سلوفان است، ماده‌ای که به‌طور گسترده در بسته‌بندی مواد غذایی استفاده می‌شود (Wang et al., 2025). این نتایج نشان می‌دهد که بایونانوکامپوزیت PCAE/CNF با ۵ درصد CNF از ظرفیت مناسبی برای کاربرد در بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر مواد غذایی برخوردار است.

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

در طیف FTIR فیلم پکتین خالص، پیک پهن و قوی مشاهده‌شده در حدود 3268 cm^{-1} به ارتعاشات کششی

ارتعاشات پیوندهای گلیکوزیدی سلولز مربوط است (Qin *et al.*, 2022).

در مجموع، نتایج FTIR نشان می دهد که CNF به طور مؤثری در ماتریس پکتین پراکنده شده و از طریق پیوندهای هیدروژنی قوی با آن برهم کنش دارد. این برهم کنش ها سازگاری فازی مناسب و بهبود خواص مکانیکی و ممانعتی مشاهده شده در بایونانوکامپوزیت ها را توجیه می کند (Viana *et al.*, 2018; Kaynarca *et al.*, 2024).

پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی XRD فیلم خالص PCAE یک پیک هاله ای پهن و کم شدت را در بازه زاویه ای $2\theta = 15-35^\circ$ با بیشینه شدت در حدود $2\theta = 22-23^\circ$ نشان می دهد که مشخصه ساختار اغلب آمورف پکتین است (Nisar *et al.*, 2018). ماهیت آمورف پکتین به بی نظمی ذاتی زنجیره های پلی ساکاریدی، الگوی نامنظم استری شدن و وجود شاخه های جانبی نسبت داده می شود که مانع از تشکیل آرایش بلورین منظم می گردد (Manrich *et al.*, 2017). پهنای زیاد و شدت پایین این پیک نیز فقدان نظم بلندبرد در ساختار مولکولی فیلم خالص را تأیید می کند (Azeredo *et al.*, 2016).

با افزودن ۵ درصد وزنی CNF به ماتریس پکتین، تغییرات قابل توجهی در الگوی پراش مشاهده شد. بایونانوکامپوزیت ۵٪ PCAE/CNF افزایش معنی داری در شدت پراش نشان داد که بیانگر افزایش درجه بلورینگی سیستم است (Viana *et al.*, 2018). همزمان، پیک هاله ای پهن به ساختاری باریک تر و مشخص تر تبدیل شد که نشان دهنده افزایش نظم ساختاری و تشکیل یک سامانه نیمه بلورین در ماتریس پکتین است (Chylinska *et al.*, 2016).

ظهور نوسان ها و شانه هایی در الگوی پراش نانوکامپوزیت، به ویژه در محدوده $2\theta = 20-40^\circ$ ، به حضور نواحی بلورین مرتبط با سلولز نانوفیبریلی در بستر آمورف پکتین نسبت داده می شود (Wang *et al.*, 2025). CNF دارای ساختار بلورین سلولز نوع I بوده و معمولاً پیک های مشخصه ای در حدود $2\theta = 15-16^\circ$ و $2\theta = 22-23^\circ$ از خود

گروه های هیدروکسیل (O-H) و وجود پیوندهای هیدروژنی در ساختار پکتین نسبت داده می شود (Nisar *et al.*, 2017). پیک در 2936 و 2855 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H در زنجیره پلی ساکاریدی است (Guo *et al.*, 2024). پیک مشخص در 1714 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) در گروه های کربوکسیل استری شده پکتین مربوط است (Huang *et al.*, 2020)، در حالی که پیک 1579 cm^{-1} به ارتعاشات گروه های کربوکسیلات غیر استری (CO⁻O-) نسبت داده می شود (Khalil *et al.*, 2023). پیک های مشاهده شده در ناحیه $1389-1229$ cm^{-1} و پیک 1016 cm^{-1} به ارتعاشات پیوندهای C-O-C و C-OH حلقه های پیرانوز اختصاص دارند که از ویژگی های ساختاری پکتین محسوب می شوند (Azizah *et al.*, 2023).

در طیف بایونانوکامپوزیت ۵٪ PCAE/CNF تغییرات معناداری نسبت به فیلم خالص مشاهده شد که نشان دهنده ایجاد برهم کنش های مؤثر میان پکتین و CNF است. جابه جایی پیک O-H از 3268 cm^{-1} به 3278 cm^{-1} همراه با افزایش پهنای و شدت آن، بیانگر تقویت پیوندهای هیدروژنی میان گروه های هیدروکسیل CNF و گروه های هیدروکسیل کربوکسیل پکتین است (Azeredo *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2024). همچنین جابه جایی جزئی پیک کربونیل به سمت عدد موج های پایین تر مشاهده شد که می تواند ناشی از برهم کنش این گروه ها با CNF باشد (Chalapud *et al.*, 2023). پهن تر شدن پیک مربوط به گروه های کربوکسیلات در ناحیه 1579 cm^{-1} نیز مشارکت این گروه ها در تشکیل پیوندهای هیدروژنی را تأیید می کند (Khalil *et al.*, 2023). در ناحیه اثر انگشت، تغییر در شدت و موقعیت پیک های C-OH و C-O-C نشان دهنده تغییر محیط شیمیایی این گروه ها در حضور CNF است (Azizah *et al.*, 2023). علاوه بر این، ظهور پیک های جدید در حدود 1149 و 889 cm^{-1} که به ارتعاشات پیوندهای β -گلیکوزیدی سلولز نسبت داده می شوند، حضور موفق سلولز نانوفیبریلی در ماتریس پکتین را تأیید می کند. افزایش شدت پیک 836 cm^{-1} نیز به

(Azeredo et al., 2016; Wang et al., 2025).

در مقطع عرضی بایونانوکامپوزیت، ساختاری نسبتاً ناهمگن تر با نواحی متراکم موضعی مشاهده شد که احتمالاً ناشی از توزیع CNF در ضخامت فیلم و تشکیل شبکه‌های تقویت‌کننده است. با این حال، نبود شکاف یا جداسازی فازی مؤید سازگاری فازی مطلوب و ایجاد پیوندهای بین‌سطحی قوی، به ویژه پیوندهای هیدروژنی میان پکتین و CNF است؛ نتیجه‌ای که با داده‌های FTIR نیز همخوانی دارد (Qin et al., 2022; Hossain et al., 2024).

این ناهمگنی میکروساختاری که به نسبت طول به قطر بالای CNF و تمایل آنها به تشکیل شبکه‌های درهم تنیده نسبت داده می‌شود، لزوماً نامطلوب نبوده و می‌تواند با تسهیل انتقال تنش و افزایش پیچیدگی مسیر نفوذ مولکول‌های آب، به بهبود خواص مکانیکی و ممانعتی فیلم‌ها کمک کند؛ موضوعی که با نتایج آزمون WVP نیز هم‌راستا است (Viana et al., 2018; Da Costa et al., 2016; Younis et al., 2019).

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد که هم‌افزایی میان استخراج سبز پکتین با اسید آلی ملایم و تقویت با نانوفیبریل‌های سلولزی می‌تواند چارچوبی منسجم برای ارتقای عملکرد فیلم‌های پکتینی در کاربردهای بسته‌بندی فراهم نماید. در رویکرد پیشنهادی، بهبود عملکرد فقط به افزودن یک پرکننده محدود نمی‌شود، بلکه بر مهندسی همزمان کیفیت ماده پایه (پکتین استخراج‌شده) و معماری ریزساختاری فیلم (چگونگی پراکنش و شبکه‌سازی CNF) استوار است. از منظر تبیین سازوکاری، هم‌راستایی داده‌های ساختاری مکمل در سطوح گروه‌های عاملی، نظم/بلورینگی و ریخت‌شناسی مؤید آن است که برهم‌کنش‌های هیدروژنی و تشکیل شبکه نانوفیبریل‌ها می‌تواند (۱) انتقال تنش را در ماتریس تسهیل کند و (۲) با افزایش پیچیدگی مسیر نفوذ، نفوذپذیری بخار آب را کاهش دهد، سازوکاری که در منابع مرتبط با

نشان می‌دهد (Chen et al., 2024). با این حال، عدم مشاهده پیک‌های تیز و مجزای CNF در الگوی نانوکامپوزیت می‌تواند ناشی از غلظت نسبتاً پایین CNF، پراکندگی همگن آن در ماتریس و برهم‌کنش‌های قوی بین مولکولی میان گروه‌های هیدروکسیل CNF و پکتین باشد (Nechyporchuk et al., 2017; Younis et al., 2019).

افزایش درجه بلورینگی در بایونانوکامپوزیت نقش مهمی در بهبود خواص عملکردی فیلم‌ها ایفا می‌کند. نواحی بلورین به عنوان نقاط اتصال فیزیکی، انتقال تنش مکانیکی را تسهیل کرده و موجب افزایش استحکام کششی و مدول الاستیسیته می‌شوند (Chen et al., 2024). افزون بر این، ساختار متراکم تر نیمه‌بلورین مسیر نفوذ بخار آب را پیچیده‌تر کرده و خاصیت ممانعتی فیلم را بهبود می‌بخشد که با نتایج آزمون نفوذپذیری بخار آب همخوانی دارد (Bhatia et al., 2024). در مجموع، نتایج XRD در کنار داده‌های FTIR نشان می‌دهد که سلولز نانوفیبریلی به طور موفقیت‌آمیز در ماتریس پکتین پراکنده شده و از طریق پیوندهای هیدروژنی قوی با آن برهم‌کنش داشته و به تشکیل ساختاری نیمه‌بلورین با خواص مکانیکی و ممانعتی بهبودیافته منجر شده است.

میکروگراف الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM نشان دادند که فیلم خالص PCAE دارای سطحی صاف، یکنواخت و همگن و مقطعی فشرده و متراکم است، به طوری که هیچ‌گونه ترک، حفره یا جداسازی فازی مشاهده نشد. این ریخت‌شناسی منظم بیانگر تشکیل یک ماتریس پلیمری منسجم با برهم‌کنش‌های بین مولکولی مؤثر میان زنجیره‌های پکتین بوده و حکایت از کنترل مناسب فرایند ریخته‌گری فیلم دارد (Nisar et al., 2017; Guo et al., 2024; Azizah et al., 2023).

با افزودن ۵٪ CNF، سطح فیلم همچنان پیوسته باقی ماند، هرچند زبری سطحی اندکی افزایش یافت که می‌تواند به حضور نانوفیبریل‌های سلولزی در نزدیکی سطح نسبت داده شود. عدم مشاهده تجمعات بزرگ CNF نشان‌دهنده پراکندگی نسبتاً مناسب نانوفیبریل‌ها در ماتریس پکتین است

نوآوری کلیدی این کار را می توان در سطح پیامد نیز بیان کرد. این مطالعه یک نقشه طراحی برای بهینه سازی همزمان خواص مکانیکی و ممانعتی در سامانه های پکتین/CNF پیشنهاد می کند که از یکسو با رویکردهای جدید طراحی سیستماتیک فیلم های پکتینی-نانوسلولزی هم راستا است و از سوی دیگر، به طور مشخص بر ارزش افزایی پسماند مرکبات و انتخاب مسیر استخراج ملایم و سازگار با محیط زیست تأکید دارد. این رویکرد می تواند از لحاظ نظری به تعمیق فهم رابطه ساختار-خواص در پلی ساکاریدهای استخراجی کمک کند و از منظر کاربردی، زمینه را برای جایگزینی تدریجی برخی کاربردهای بسته بندی نفت پایه با گزینه های زیست تخریب پذیر تسهیل نماید.

برای پژوهش های آینده پیشنهاد می شود: الف) آزمون های ممانعتی تکمیلی از جمله نفوذپذیری اکسیژن و کربن دی اکسید و ارزیابی در رطوبت های نسبی متفاوت انجام شود تا تعمیم پذیری نتایج در شرایط صنعتی روشن تر گردد؛ ب) راهبردهای اصلاح سطح CNF در صورت سازگاری با الزامات تماس غذایی، به منظور کاهش ناهمسویی شفافیت و ممانعت بررسی شود؛ و ج) امکان مقیاس پذیری از روش ریخته گری محلول به فرایندهای صنعتی، همراه با ارزیابی چرخه عمر و تحلیل هزینه-فایده، مورد توجه قرار گیرد.

سامانه های نانوسلولزی نیز به عنوان سازوکار غالب گزارش شده است.

بالین حال، برای پرهیز از نتیجه گیری های بیش از حد قطعی، طرح چند ملاحظه انتقادی ضروریست. نخست، بخشی از تغییرات مشاهده شده در خواص مکانیکی و ممانعتی ممکن است تحت تأثیر عوامل فرایندی قرار گیرد؛ از جمله تغییرات ضخامت مؤثر فیلم و توزیع غیریکنواخت نرم کننده. از این رو، نسبت دادن تمامی اثرها به شبکه CNF، بدون کنترل و گزارش کافی این متغیرها، می تواند به ساده سازی تبیین منجر شود. دوم، مشاهده چالش های عملکردی به ویژه کاهش شفافیت یا بروز ناهمگنی ریزساختاری در بارگذاری های بالاتر CNF نشان می دهد که بهبود خواص، مسیر یکنواخت و تک سویه ای نیست و باید در چارچوب الزامات کاربرد محور تفسیر شود، برای نمونه، تمایز میان بسته بندی های شفاف در برابر بسته بندی های محافظ در برابر نور. سوم، هرچند پیوند میان مسیر استخراج و عملکرد فیلم با اتکا به منابع مربوط به اثر نوع اسید بر حفظ یا تغییر ساختار پکتین قابل دفاع است، اما تبدیل این ارتباط به یک ادعای علی در این مقاله مستلزم ارائه شواهد مستقیم تر از مشخصه یابی پکتین استخراج شده است، از جمله توزیع وزن مولکولی و ارزیابی نقش ناخالصی ها و ترکیبات همراه.

References

- Conshohocken: ASTM International.
- Azeredo, H.M.C., Mattoso, L.H.C., Wood, D., Williams, T.G., Avena-Bustillos, R.J. & McHugh, T.H., 2009. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, 74, N31-N35. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01186.x>.
- Azeredo, H.M.C., Miranda, K.W.E., Rosa, M.F., Nascimento, D.M. & De Moura, M.R., 2012. Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers. *LWT-Food Science and Technology*, 46, 294-297. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.09.016>.
- Azeredo, H.M.C., Morrugares-Carmona, R., Wellner, N., Cross, K., Bajka, B. & Waldron, K.W. 2016. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. *Food Chemistry*, 198, 101-106.
- Alasalvar, H., Yildirim, Z. & Yildirim, M., 2023. Development and characterization of sustainable active pectin films: The role of choline chloride/glycerol-based natural deep eutectic solvent and lavender extracts. *Heliyon*, 9, 75126. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21756>.
- Allian, M., Ramasaviny, B. & Emmambuk, M., 2020. Extraction, Characterization, and Application of Pectin from Tropical and Sub-Tropical Fruits: A Review. *Food Reviews International*, DOI: [10.1080/87559129.2020.1733008](https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1733008).
- ASTM E96/E96M-16. 2016. Standard test methods for water vapor transmission of materials. West Conshohocken: ASTM International.
- ASTM D882-12. 2012. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. West

- <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.117>.
- Azeredo, H.M.C., Rosa, M.F. & Mattoso, L.H.C., 2017. Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops and Products*, 97, 664-671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>.
- Azizah, F., Nursakti, H., Ningrum, A. & Supriyadi., 2023. Development of Edible Composite Film from Fish Gelatin-Pectin Incorporated with Lemongrass Essential Oil and Its Application in Chicken Meat. *Polymers*, 15, 2075. <https://doi.org/10.3390/polym15092075>.
- Bhatia, S., Harrasi, A., Shah, Y.A., Alrasbi, A.N.S., Jawad, M., Koca, E., Aydemir, L.Y., Alamoudi, J.A., Almoshari, Y. & Mohan, S., 2024. Structural, mechanical, barrier and antioxidant properties of pectin and xanthan gum edible films loaded with grapefruit essential oil. *Helyon*, 10: e25501, <https://doi.org/10.1016/j.helyon.2024.e25501>.
- Biratu, G., Woldemariam, H.W. & Gonfa, G., 2024. Development of active edible films from coffee pulp pectin, propolis, and honey with improved mechanical, functional, antioxidant, and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 8, 100557. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2024.100557>.
- Chalapur, M.C., Salgado-Cruz, Ma de., Baumler, E.R., Carelli, A.A., Morales- Sanchez, E., Calderon-Domínguez, G. & García-Hernandez, A.B., 2023. Study of the physical, chemical, and structural properties of low- and high-methoxyl pectin-based film matrices including Sunflower Waxes. *Membranes*, 13 (10), 846, <https://doi.org/10.3390/membranes13100846>.
- Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F. & Mohammadi, A., 2017. Preparation and characterization of a novel bio nanocomposite edible film Based on pectin and crystalline nanocellulose. *Carbohydrate Polymer*, 157, 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.062>.
- Chen, L., Wu, Y., Jiang, X., Gan, D., Fan, J., Sun, Y., Liu, W. & Li, X., 2023. Dietary fiber extraction from citrus peel pomace: Yield optimization and evaluation of its functionality, rheological behavior, and microstructure properties. *Journal Food Science*, 88, 3507-3523. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.16702>.
- Chen, L., Wu, Y., Guo, Y., Yan, X. and Liu, W., 2024 Huang, S. Preparation and Characterization of Soluble Dietary Fiber Edible Packaging Films Reinforced by Nanocellulose from Navel Orange Peel Pomace. *Polymers*, 16, 315. <https://doi.org/10.3390/polym16030315>.
- Chylińska, M., Szymańska-Chargot, M. & Zdunek, A., 2016. FT-IR and FT-Raman characterization of non-cellulosic polysaccharides fractions isolated from plant cell wall. *Carbohydrate Polymer*, 154, 48-54. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.121>.
- Da Costa, M.P.M., de Mello Ferreira, I.L. & Macedo Cruz, M.T., 2016. New polyelectrolyte complex from pectin/chitosan and montmorillonite clay. *Carbohydrate Polymer*, 146, 123-130, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.025>.
- El Miri, N., Abdelouahdi, K., Barakat, A., Zahouily, M., Fihri, A., Solhy, A. & El Achaby, M., 2015. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. *Carbohydrate Polymer*, 129, 156-167. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.051>.
- Guo, H., Li, H., Huang, G., Jin, X., Xiao, Y., Gan, R.Y. & Gao, H., 2024. Development of apple pectin/soy protein isolate-based edible films containing punicalagin for strawberry preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 1(273), 133111, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133111>.
- Hazrati, H., Shahbazi, M., & Hamidi-Esfahani, Z., 2021. Effect of cellulose nanocrystals on mechanical, barrier, and moisture absorption properties of pectin-based films. *Food Hydrocolloids*, 112, 106338. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106338>.
- Hossain, Md., Ara, R., Yasmin, F., Suchi, M. & Zaman, W., 2024. Microwave and ultrasound assisted extraction techniques with citric acid of pectin from Pomelo (*Citrus maxima*) peel. *Measurement Food*, <https://doi.org/10.1016/j.meaf.2024.100135>.
- Huang, J.Y. Liao, J.S., Qi, J.R., Jiang, W.X. & Yang, X.Q., 2020. Structural and physicochemical properties of pectin-rich dietary fiber prepared from citrus peel. *Food Hydrocolloid*, 110, 106140. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106140>.
- Kaynarca, G.B., Kamer, D.D.A., Yusel, E., Yilmaz, O.S., Henden, Y., Kaymaz, E. & Gumus, T., 2024. The potential of pectin-based films enriched with bioactive components for strawberry preservation: A sustainable and innovative coating. *Scientia Horticulturae*, 113294, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2024.113294>.
- Khalil, R.K., Sharaby, M.R. & Abdelrahim, D.S., 2023. Novel active edible food packaging films based entirely on citrus peel wastes. *Food Hydrocolloid*, 134, 107961. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107961>.
- Manrich, A., Moreira, F.K.V., Otoni, C.G., Lorevice,

- M.V., Martins, M.A. & Mattoso, L.H.C., 2017. Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. *Carbohydrate Polymers*, 164, 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.075>.
- Mosayebi, V. & Emam, Djomeh, Z., 2017. Optimization of ultrasound assisted extraction of pectin from black mulberry (*Morus nigra.L*) pomace. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 13 (4): No. 594-610. <https://doi.org/10.22067/ifstrj.v1395i0.50466>.
- Nechyporchuk, O., Belgacem, M. & Bras, J., 2016. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93, 2-25 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- Nisar, T., Wang, Z., Yang, X., Tian, Y., Iqbal, M. & Guo, Y., 2017. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.068>.
- Oliveira, T.I.S., Rosa, M.F., Cavalcante, F.L., Pereira, P.H.F., Moates, G.K., Wellner, N., Mazzetto, S.E., Waldron, K.W. & Azeredo, H.M.C., 2016. Optimization of pectin extraction from banana peels with citric acid by using response surface methodology. *Food Chemistry*, 198, 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.080>.
- Otoni, C.G., de Moura, M.R., Aouada, F.A., Camilloto, G.P., Cruz, R.S., Lorevice, M.V., Soares, N.F.F. & Mattoso, L.H.C., 2014. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nano emulsion edible composite films. *Food Hydrocolloids*, 41, 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.013>.
- Qin, Ch., Yang, G., Zhu, Ch. & Wey, M., 2022. Characterization of edible film fabricated with HG-type hawthorn pectin gained using different extraction methods. *Carbohydrate Polymer*, 285, 119270. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119270>.
- Viana, R.M., Sa, N.M.S.M., Barros, M.O., Borges, M.F. & Azeredo, H.M.C., 2018. Nano fibrillated bacterial cellulose and pectin edible films added with fruit purees. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.017>.
- Wang, J., Li, L., Li, Y., Song, Q., Hu, Y., Yong, Q. and Lu, S., 2025. Characterization of thyme essential oil microcapsules and potato starch/pectin composite films and their impact on the quality of chilled mutton. *Food Chemistry*, 2(464):141692. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141692>.
- Younis, G.R. and Zhao, G., 2019. Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131: 1057-1066. <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>