

مقاله پژوهشی

ساخت و توصیف فیلم‌های زیست‌کامپوزیت بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز/پلی‌وینیل‌الکل/ژلاتین ماهی جهت اهداف بسته‌بندی مواد غذایی

جابر قادری^۱، سید فخرالدین حسینی^{۲*}، ایمان شابازاده^۲، ماریا کارمن گومز گیلن^۴

۱. دانشجوی دکتری، گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

۲. دانشیار، گروه فرآوری محصولات شیلاتی، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه صنایع غذایی، مؤسسه آموزش عالی خزر، محمودآباد

۴. استاد، مؤسسه علوم و تکنولوژی مواد غذایی و تغذیه (ICTAN-CSIC)، مادرید، اسپانیا

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۰۷، تاریخ آخرین بازنگری: ۱۴۰۰/۰۲/۲۴، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۱۹)

چکیده

مطالعه حاضر با هدف تهیه و بررسی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر سه‌جزئی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز (CMC)، پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و ژلاتین ماهی (FG) با نسبت‌های مختلف (50CMC/50PVA:0FG، 30CMC/30PVA:40FG، 35CMC/35PVA:30FG، 40CMC/40PVA:20FG و 25CMC/25PVA:50FG) به روش قالب گیری صورت پذیرفت. نتایج نشان داد افزودن نسبت‌های مختلف FG (۵۰-۲۰٪) به فیلم شاهد (50CMC/50PVA:0FG) باعث کاهش معنی‌دار ($P < 0.05$) حلالیت، Solubility و مقاومت کششی، Tensile strength، شده به نحوی که مقادیر به دست آمده برای فیلم با نسبت 25CMC/25PVA:50FG کمتر از سایر فیلم‌ها بود؛ همچنین محتوای رطوبت، Moisture content، زاویه تماس، Contact angle، شاخص سفیدی، نفوذپذیری به بخار آب، WVP و افزایش طول در نقطه شکست فیلم‌ها، EAB، در مقایسه با فیلم شاهد افزایش معنی‌داری را نشان داد ($P < 0.05$). طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوری، FTIR، فیلم‌های مختلف نشان‌دهنده برهمکنش بین گروه‌های قطبی FG و گروه‌های هیدروکسیل CMC و PVA از طریق پیوند هیدروژنی می‌باشد و از همین رو باعث افزایش امتزاج پذیری سه پلیمر گردید؛ با این حال، آزمون گرماسنجی روبشی افتراقی، DSC، موید کاهش پایداری حرارتی فیلم‌های کامپوزیتی بعد از افزودن FG بود. بطور کلی نتایج به دست آمده نشان از کارایی شیوه چند ترکیبی در بهبود امتزاج‌پذیری پلیمرها و عملکرد کلی فیلم‌ها می‌باشد.

کلید واژه‌ها: فیلم زیست‌تخریب‌پذیر؛ کربوکسی‌متیل سلولز؛ پلی‌وینیل‌الکل؛ ژلاتین ماهی؛ بسته‌بندی مواد غذایی.

۱. مقدمه

از گذشته تاکنون، بسته‌بندی مواد غذایی یک عامل کلیدی برای غذاها می‌باشد که کیفیت و ایمنی محصولات را حفظ و همچنین سلامت مصرف‌کننده را تضمین می‌کند [۱]. امروزه نگرانی‌هایی مبنی بر سلامت انسان‌ها و حفاظت از محیط زیست، تأثیرات زیان‌آور استفاده از بسته‌بندی‌های پلاستیکی بر محیط زیست، همسو با افزایش تقاضای مصرف‌کننده جهت تهیه محصولات غذایی با کیفیت بالا و ایمن وجود دارد [۲]. به منظور تولید مواد بسته‌بندی از پلیمرهایی با منشاء فسیلی استفاده می‌گردد که دارای مزایایی از قبیل سهولت تولید، سبک بودن، خواص فیزیکی و ممانعت‌کنندگی مناسب می‌باشند؛ با این حال، با توجه به خاصیت زیست تخریب ناپذیری، استفاده از آن‌ها سبب ایجاد نگرانی‌های روزافزون زیست‌محیطی گشته است؛ در همین راستا، گزارشی مبنی بر تولید سالانه ۱۵ و ۳۰ میلیون تن ضایعات پلاستیکی به ترتیب در آمریکا و غرب اروپا وجود دارد [۳]. این چالش‌های زیست‌محیطی، محققان را به استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر به منظور جایگزینی با اجزاء پلاستیکی واداشته است. البته باید ذکر گردد این مواد نوین جایگزین، می‌بایست دارای شاخصه‌های فیزیکی برابر یا بیشتری نسبت به مواد بسته‌بندی متعارف باشند؛ همچنین ضمن ممانعت از نفوذ رطوبت، اکسیژن و دی‌اکسید کربن موجب افزایش عمر ماندگاری و حفظ تازگی محصول غذایی گردند [۴]. بیو پلیمرها را می‌توان بر اساس منشاء تولید به انواع جانوری، گیاهی، پلیمرهای به دست آمده از میکروارگانیسم‌ها، لیپیدها، پلی‌ساکاریدها (نظیر نشاسته، کیتوزان و کربوکسی متیل سلولز)، پروتئینی (نظیر ژئین ذرت، گلوتن گندم، پروتئین سویا و ژلاتین ماهی) و منومرهای طبیعی دسته بندی نمود؛ امروزه پلیمرهای با منشاء پروتئینی و پلی ساکاریدی که قابل بازیافت می‌باشند، توجه محققان را به خود جلب نموده‌اند و دارای پتانسیل فراوانی در بسته‌بندی می‌باشند [۵]. کربوکسی‌متیل سلولز (CMC)^۱ از مشتقات سلولز بوده که از استخلاف گروه‌های کربوکسی‌متیل^۲ به جای

برخی از گروه‌های هیدروکسیل^۳ به دست می‌آید. این بیوپلیمر دارای خواص تشکیل فیلم عالی، قیمت پایین و خواص فیزیکی منحصر به فردی چون حلالیت در آب، ویسکوز بودن، خواص ترموپلاستیکی و پایداری در برابر تخریب زیستی می‌باشد، از همین رو ترکیب آن با پلی‌وینیل الکل (PVA)^۴، زیست کامپوزیتی با خواص فیزیکی مطلوب‌تر ارائه خواهد داد [۶]. پلی‌وینیل‌الکل پلیمری سنتزی و با منشأ فسیلی، یکی از پلیمرهای نادری بوده که دارای پیوند یگانه کربن-کربن می‌باشد که این ویژگی سبب زیست تخریب‌پذیری آن گشته است؛ همچنین حضور گروه‌های هیدروکسیل بر روی اتم‌های کربن متناوب، این پلیمر را به شدت آب‌دوست نموده که این امر خود موجب تجزیه آن از طریق هیدرولیز شده است [۳]. این پلیمر زیست سازگار، ترموپلاستیک، انعطاف‌پذیر با پایداری شیمیایی مناسب و دارای خواص تشکیل فیلم عالی می‌باشد؛ همچنین از استحکام کشسانی مناسب و قابلیت ممانعت‌کنندگی مطلوبی در برابر گازها و عطرها برخوردار است [۷]. پلی‌وینیل‌الکل همچنین از سوی سازمان غذا و داروی آمریکا جهت بسته بندی محصولات گوشتی و شیلاتی مورد تأیید قرار گرفته است [۸]. به منظور کاهش خواص آب‌دوستی و بهبود ویژگی‌های فیزیکی، یک سیستم چندترکیبی مانند ترکیب این پلیمرها با سایر بیوپلیمرها مانند ژلاتین مناسب است [۹]. ژلاتین پلیمری طبیعی می‌باشد که از هیدرولیز جزئی کلاژن به دست می‌آید و یکی از مهم‌ترین بیوپلیمرهای مطالعه شده به واسطه خواصی چون ظرفیت تشکیل فیلم عالی، انعطاف‌پذیری، زیست‌تخریب‌پذیری و ممانعت‌کنندگی مطلوب در برابر اکسیژن و مواد فرار می‌باشد [۵]. همچنین ژلاتین ماهی (FG)^۵ به دلیل دارا بودن پرولین و هیدروکسی پرولین کمتر در ساختار خود، ممانعت‌کنندگی بهتری در برابر رطوبت نسبت به انواع دیگر ژلاتین از خود نشان می‌دهد؛ با این حال، خاصیت ممانعت‌کنندگی در برابر رطوبت فیلم‌های بر پایه ژلاتین از سایر پلیمرها ضعیف‌تر است زیرا پرولین و هیدروکسی‌پرولین قادر به ایجاد پیوند

3. OH

4. Poly(vinyl alcohol)

5. Fish gelatin

1. Carboxymethyl cellulose

2. CH₂-COOH-

۲۵۰۰۰۰، ویسکوزیته بالا، CP ۳۰۰۰-۱۵۰۰) و ژلاتین به دست آمده از پوست ماهیان آب‌های سرد (درجه بلوم ۲۴۰)، از شرکت سیگما-آلد ریچ (آمریکا) خریداری شدند. اسید استیک، گلیسرول و کاغذ صافی (واتمن ۴۲) نیز از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

۲.۲. تولید فیلم‌های بسته‌بندی سه‌جزئی کربوکسی-

متیل سلولز/ پلی‌وینیل الکل/ ژلاتین ماهی

فیلم‌های سه‌جزئی کربوکسی متیل سلولز/ پلی‌وینیل الکل: ژلاتین ماهی با نسبت‌های مختلف (25CMC/25PVA:50FG, 30CMC/30PVA:40FG, 35CMC/35PVA:30FG, 40CMC/40PVA:20FG, 50CMC/50PVA:0FG) به روش قالب‌گیری تهیه شدند. جهت تولید فیلم زیستی CMC/PVA/FG، ابتدا محلول‌های ۱/۵٪ (وزنی/حجمی) CMC، ۲٪ (وزنی/حجمی) PVA و ۲٪ (وزنی/حجمی) FG تهیه شدند. پس از آماده‌سازی محلول‌ها، ابتدا محلول CMC و PVA با یکدیگر مخلوط شده و به مدت ۴۵ min در دمای ۴۵ °C بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند [۱۴]؛ پس از اختلاط، محلول FG در نسبت‌های ذکر شده به تدریج با محلول CMC/PVA (تا ۵۰٪) جایگزین شده و محلول حاصل در همان دما به مدت ۴۵ min دیگر بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد؛ سپس گلیسرول (۰/۳ gr) به ازای هر gr ماده خشک) به محلول اضافه شده و ۱۵ min در همان دما بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در ادامه، محلول تشکیل فیلم به مدت ۴۵ min داخل آون خلاء قرار داده شد تا عمل حباب‌زدایی انجام گردد. پس از حباب‌گیری، محلول به آرامی درون پلیت‌های پلاستیکی منتقل شده و جهت خشک شدن به مدت ۴۸ h در دمای ۴۵ °C در آون قرار گرفته تا خشک شوند.

۳.۲. سنجش خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های

تولیدی

۱.۳.۲. ضخامت فیلم

برای اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها از میکرومتر دیجیتالی (با دقت ۰/۰۰۱ میلی‌متر، Mitutoyo ساخت کشور ژاپن) استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها به صورت تصادفی در ۹ نقطه از

هیدروژنی با مولکول‌های آب می‌باشند [۵]. به‌طور کلی، استفاده از فیلم‌های مبتنی بر بیوپلیمرها به دلیل مشکلات مرتبط با عملکرد آن‌ها از جمله مقاومت مکانیکی پایین و حساسیت ذاتی به آب به ویژه در محیط‌های مرطوب با محدودیت مواجه شده است [۱۰]. تاکنون شیوه‌های مختلفی به منظور غلبه بر این محدودیت‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ یکی از این شیوه‌ها، ترکیب ۲ یا چند پلیمر و تشکیل فیلم‌های کامپوزیت می‌باشد [۱۱]. در این خصوص، فیلم بیوکامپوزیت بر مبنای CMC و PVA توسط داندانپانی و همکاران [۱۲] تهیه و از اسیدآمینه هیستیدین به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی^۱ جهت بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم استفاده گردید. طیف‌سنجی FTIR حاکی از برهمکنش مطلوب بین مولکول‌های پلیمر و اسیدآمینه هیستیدین بود. نتایج آزمون‌های فیزیکی نیز حاکی از افزایش زاویه تماس فیلم‌ها به واسطه اضافه نمودن هیستیدین بود. در پژوهشی که اخیراً توسط کانات و ماکوانا به چاپ رسیده است [۱۳]، نیز افزودن اسید سیتریک (غلظت‌های ۹۰۰-۰ mg) به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی، کاهش حلالیت، مقدار رطوبت و نفوذپذیری در مقابل بخار آب فیلم‌های کامپوزیت CMC-PVA گردید؛ بنابراین با توجه به نقاط ضعف فیلم‌های پلیمری تک و امکان بهبود ویژگی‌های این فیلم‌ها با ترکیب بیوپلیمرها، هدف اصلی این مطالعه تهیه فیلم‌های زیست تخریب‌پذیر بر پایه کربوکسی متیل سلولز/ پلی‌وینیل الکل/ ژلاتین ماهی (CMC/PVA/FG) و ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی فیلم‌های به دست آمده جهت کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی می‌باشد که بر طبق بهترین دانسته‌های ما مطالعه‌ای در این خصوص صورت نپذیرفته است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. مواد

پلی‌وینیل الکل (وزن مولکولی ۹۸۰۰۰-۸۹۰۰۰، ۹۹٪ درجه هیدرولیز)، کربوکسی متیل سلولز (وزن مولکولی g/mol

1. Cross-linker



خشک شده بار دیگر توزین گشتند. میزان رطوبت و حلالیت فیلم‌ها طبق معادله‌های (۲) و (۳) محاسبه گردید [۱۶].

$$(۲) \quad ۱۰۰ \times (\text{وزن ثانویه} - \text{وزن اولیه}) = \text{درصد رطوبت}$$

$$(۳) \quad \text{وزن فیلم خشک پس از غوطه‌وری} = \text{درصد حلالیت}$$

$$۱۰۰ \times (\text{وزن اولیه فیلم خشک} - \text{وزن اولیه فیلم خشک/}$$

۴.۳.۲. سنجش میزان زاویه تماس فیلم‌ها

به منظور اندازه‌گیری زاویه تماس فیلم‌ها، از روش قطره چسبنده^۲ استفاده شد. بدین منظور، ۵ μl آب دو بار تقطیر شده^۳ توسط دستگاه PG-X goniometer (PG-X, Switzerland) بر روی نمونه‌ها قرار داده شد و زاویه تماس قطره با فیلم در زمان اولیه گزارش گردید [۱۷].

۵.۳.۲. اندازه‌گیری خواص مکانیکی

اندازه‌گیری میزان مقاومت کششی (TS)^۴ و درصد افزایش طول تا نقطه پارگی (EAB)^۵ فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون یونیورسال مدل TVT-300Xp (Pertin, Sweden) با استفاده از روش آزمایش استاندارد ASTM D882-02 اندازه‌گیری شد [۱۸]. ابتدا نمونه‌های فیلم به شکل مستطیل به ابعاد ۶۰×۱۰ mm بریده شده و در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل جهت رسیدن به تعادل رطوبتی در دمای ۲۵ °C به مدت ۲۴ h نگهداری شدند. سپس نمونه‌ها بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب ۳۰ mm و ۵۰ mm/min تعیین و داده‌ها به وسیله رایانه ثبت شد.

۶.۳.۲. اندازه‌گیری رنگ سطحی فیلم‌ها

برای تعیین رنگ فیلم‌ها از دستگاه رنگ‌سنج مدل BYK Gardner (USA) استفاده شد. ابتدا نمونه‌های فیلم بر روی صفحه استاندارد سفید (L*=94/63, a*=-0/88, b*=0/65) قرار داده شدند. سپس مقادیر L*, a* و b* که به ترتیب بیانگر روشنایی^۶ (L)، سبز-قرمز^۷ (a) و آبی-زرد^۱ (b) هستند،

هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت این نقاط برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم‌ها استفاده گردید.

۲.۳.۲. سنجش میزان نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP)^۱

آزمون WVP طبق روش مصوب ASTM E96/E96M-05 انجام شد [۱۵]. جهت انجام این آزمون، فیلم‌های تولیدی توسط گریس سیلیکون بر روی یک فنجان شیشه‌ای با قطر دهانه‌ای ۴۹ mm حاوی ۶ ml آب مقطر (رطوبت نسبی ۱۰۰٪، فشار بخار^۳ ۲/۳۳۷×۱۰ پاسکال در دمای ۲۰ °C) چسبانده شدند. دور فنجان‌ها نیز به آرامی با پارافیلیم پوشش داده شد؛ سپس فنجان‌های توزین شده داخل دسیکاتور حاوی سیلیکاژل در دمای محیط قرار گرفتند؛ وزن فنجان‌ها در فواصل زمانی ۲ h طی ۱۲ h گزارش شد. در نهایت میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب طبق معادله (۱) محاسبه شد.

$$(۱) \quad WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P}$$

در این معادله WVP نفوذپذیری نسبت به بخار آب بر حسب WVTR, g mm/KPa h^۲ نرخ انتقال بخار آب، L میانگین ضخامت فیلم (mm) و ΔP اختلاف فشار بین رطوبت نسبی درون و بیرون سلول‌ها می‌باشد.

۳.۳.۲. سنجش میزان رطوبت و حلالیت در آب

جهت سنجش میزان رطوبت، ابتدا نمونه‌ها در ابعاد ۱۰ mm × ۴۰ mm برش و توزین شدند، سپس در آون با دمای ۱۰۵ °C به مدت ۲۴ h قرار گرفتند؛ نمونه‌ها پس از خشک شدن توزین گشتند. مقدار رطوبت به صورت درصد از دست رفتن وزن بر اساس وزن اولیه محاسبه گردید. سپس به منظور تعیین میزان حلالیت، نمونه‌های توزین شده درون ظروف حاوی ۳۰ ml آب مقطر منتقل شده و به مدت ۲۴ h در دمای اتاق در شیکر با دور ۱۰۰ قرار گرفتند؛ پس از ۲۴ h، نمونه‌ها از کاغذ صافی که پیش‌تر توزین شده بود، عبور داده شد و به همراه کاغذ صافی درون پلیت شیشه‌ای قرار داده شده و در آون ۱۰۵ °C به مدت ۲۴ h قرار گرفتند؛ سپس نمونه‌های

2. Sessile drop
3. Deionized water
4. Tensile strength
5. Elongation at break
6. Luminosity
7. Greenness-redness

1. Water vapor permeability

تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۳ انجام شد. ابتدا بررسی نرمال بودن داده‌ها با استفاده از آزمون کولموگراف-اسمیرنوف و سپس همگنی واریانس‌ها با استفاده از آزمون لون Leven انجام شد. برای تعیین اختلاف بین تیمارها از روش آنالیز واریانس یک‌طرفه One way ANOVA استفاده شد. در مواردی که اثر کلی تیمارها معنی‌دار بود، برای مقایسه میانگین‌ها آزمون دانکن به کار رفت. خطای مجاز برای رد H_0 در تمامی مراحل تجزیه و تحلیل ۵٪ در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP)

یکی از کاربردهای مهم بسته‌بندی مواد غذایی کاهش جابه جایی رطوبت بین محیط مجاور و مواد غذایی است که این امر باعث حفظ کیفیت مواد غذایی بسته‌بندی شده می‌شود. نفوذپذیری بالای فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر در برابر بخار آب جهت کاربردهای بسته‌بندی مطلوب نمی‌باشد [۱۹]. به همین دلیل مواد اولیه انتخاب شده جهت تولید فیلم‌های بسته‌بندی، باید قابلیت‌های بالایی در به حداقل رساندن WVP داشته باشد [۲۰]. در مطالعه حاضر شاخص WVP به عنوان یکی از ویژگی‌های فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر توسط بررسی نرخ انتقال بخار آب نسبت به زمان مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار WVP فیلم شاهد (25CMC/25PVA:0FG) 0.009 ± 0.007 g mm/kPa h m² بود. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، مقدار WVP در فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG با افزودن ژلاتین ماهی (۵۰-۲۰٪) از 0.009 ± 0.007 به 0.03 ± 0.02 gmm/kPa h m افزایش معنی‌داری یافته است ($p < 0.05$). محققین علت این امر را به ماهیت آب‌دوست ژلاتین و نسبت آبدوست-آبگریزی ترکیبات فیلم بر روی نفوذپذیری به بخار آب نسبت دادند [۲۱]؛ همچنین تصور می‌شود با افزودن مقادیر فزاینده ژلاتین از ۲۰ تا ۵۰٪، پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های CMC و PVA کاهش پیدا نموده و از همین‌رو سطح بیشتری از گروه‌های قطبی در معرض بخار آب قرار گیرند که به نوبه خود موجب افزایش عبور بخار آب می‌گردد [۱۹]. شهبازی و همکاران [۲۲] نیز افزایش حجم آزاد ماتریس ناشی از

برای هر نمونه با ۳ تکرار و با در نظر گرفتن ۳ نقطه به صورت تصادفی در هر تکرار به وسیله دستگاه رنگ‌سنج قرائت شد. ΔE (اختلاف رنگ کل)، ابتدا پس از کسر اختلاف بین شاخص‌های L^* ، a^* و b^* از صفحه استاندارد سفید، طبق معادله (۴) محاسبه شد.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad (4)$$

۴.۲. سنجش خواص ساختاری فیلم‌های تولیدی

۴.۲.۱. طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه در حالت عبور با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر FTIR (Perkin-Elmer, Shelton, CT, USA) انجام شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌های فیلم در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل به مدت ۲ هفته خشک شدند. سپس تکه‌هایی از فیلم با قطر ۲ cm بین دو صفحه KBr قرار داده شدند. طیف‌ها در گستره‌ی $4000 - 400$ cm⁻¹ و در تفکیک‌پذیری ۴ cm⁻¹ تعیین گردید.

۴.۲.۲. آزمون گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC)

به منظور بررسی رفتار حرارتی فیلم‌های تهیه شده، از دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی مدل DSC-200 F3 (NETZSCH, Germany) استفاده شد. مقدار تقریباً ۱۰ mg از نمونه‌هایی که به مدت ۲ هفته در دسیکاتور حاوی سیلیکاژل قرار گرفته بودند، داخل سلول‌های آلومینیومی قرار داده شد. نمونه‌ها با سرعت تقریبی ۱۰ °C/min مورد اسکن قرار گرفتند. سیکل حرارتی مورد استفاده برای هر نمونه در گستره دمایی ۲۵ تا ۴۰۰ °C و تحت جریان ثابت اتمسفر نیتروژن بود. از روی منحنی‌های دمایی، دمای انتقال شیشه (Tg, °C)، نقطه ذوب (Tm, °C) و آنتالپی (ΔP , J/g) برای فرآیندهای ذوب اندازه‌گیری شد.

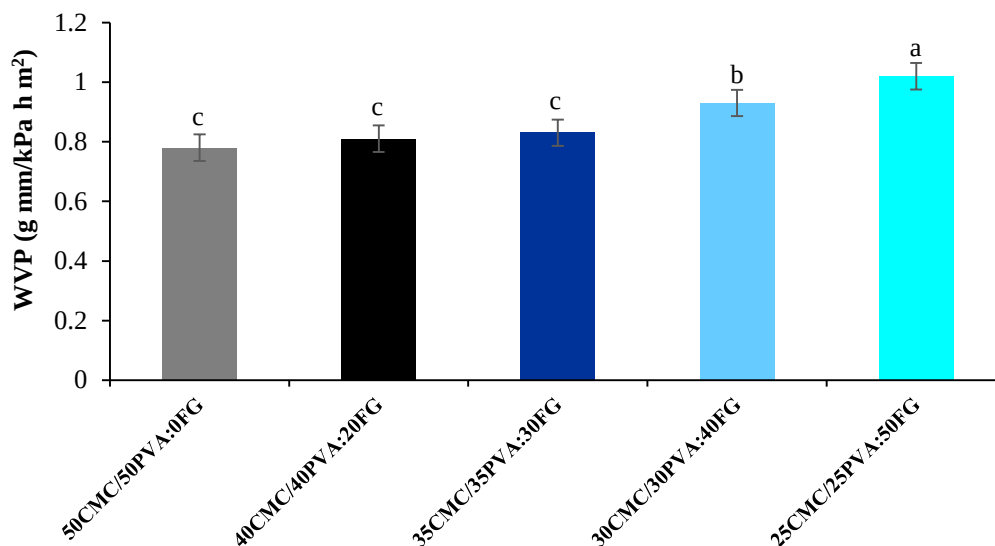
۵.۲. تجزیه و تحلیل آماری

آزمایش در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شده و تجزیه و

1. Blueness-yellowness
2. Fourier transform infrared spectroscopy
3. Differential scanning calorimetry

وقتی نتایج این تحقیق با نتایج فیلم‌های پلیمری مصنوعی مقایسه می‌شوند، مقادیر WVP تقریباً نزدیک به فیلم‌های سلفونی ($0.248 \text{ g mm/kPa h m}$) بوده است، اما در مقایسه با فیلم‌های LDPE مقادیر بالاتری داشت ($0.072 \text{ g mm/kPa h m}$).

گروه‌های جانبی آنیونی ژلاتین را دلیل افزایش WVP فیلم پلی‌وینیل‌الکل/ژلاتین معرفی نمودند. با این حال، مقدار WVP به دست آمده در مطالعه حاضر چندین برابر کمتر از مقادیر گزارش شده در فیلم سه‌جزئی آگار/آلژینات/کلاژن ($5/44 \text{ mm/kPa h m}$) بوده است [۲۳]. جالب توجه است که



حروف کوچک (a, b, c) نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) بین فیلم‌های مختلف است.

Different letters (a, b, c) indicate significant difference at $p < 0.05$ between different films.

شکل (۱) مقادیر نفوذپذیری در برابر بخار آب (WVP) فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.

Fig 1. Water vapor permeability (WVP) of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

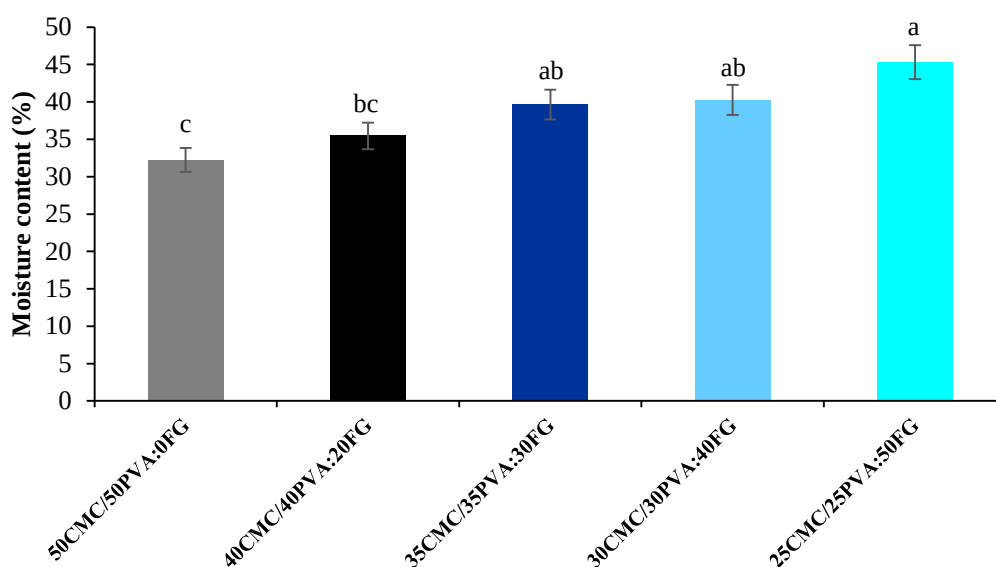
بیشترین مقدار رطوبت را دارا بود؛ این امر می‌تواند به دلیل وجود ساختارهای مارپیچی و نیز وجود اسیدآمینه‌های قطبی در ژلاتین باشد که تمایل زیادی به برقراری پیوند با مولکول‌های آب دارند که در نهایت باعث افزایش میزان رطوبت فیلم‌ها می‌شود [۲۵]. بیشترین میزان حلالیت نیز مربوط به فیلم شاهد (25CMC/25PVA:0FG) ($98/10$) بود که بالاتر از مقدار گزارش شده توسط حاجی و همکاران [۹] در مورد فیلم‌های کامپوزیتی کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل ($57/3$) بود. اختلاف بین مطالعات می‌تواند به دلیل تفاوت در نوع پلیمر، غلظت پلیمر و روش‌های متفاوت تولید فیلم باشد که خواص نهایی فیلم را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۵]. به طور کلی با افزودن FG به بستر پلیمری، میزان حلالیت فیلم در آب به صورت معنی‌داری کاهش یافت ($P < 0.05$) تا جایی‌که در فیلم حاوی 50 FG میزان حلالیت در آب به $25/46$ رسید. این امر می‌تواند ناشی از برهمکنش‌های بین

۲.۳. میزان رطوبت و حلالیت فیلم‌ها

رطوبت یک شاخص مرتبط با کل حجم خالی اشغال شده به‌وسیله مولکول‌های آب در ریزساختار شبکه‌ای فیلم است؛ در حالی‌که حلالیت مرتبط با آب‌دوستی ماده بوده و میزان مقاومت فیلم در مقابل آب به ویژه در محیط‌های مرطوب مثل مواد غذایی گوشتی و همچنین سرعت آزاد شدن ترکیبات ضداکسیدانی/ضدمیکروبی فیلم را زمانی که در تماس با سطح ماده غذایی است، تعیین می‌کند [۲۴]. نتایج تغییرات رطوبت و حلالیت فیلم در آب به ترتیب در شکل‌های (۲) و (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقدار رطوبت فیلم شاهد (25CMC/25PVA:0FG) $32/23$ بوده که به طور معنی‌داری کمتر از سایر تیمارها بود. با افزایش نسبت ژلاتین (از 20 تا 50 ٪)، مقدار رطوبت فیلم‌ها افزایش پیدا کرد به‌طوری‌که فیلم کامپوزیت با نسبت (25CMC/25PVA:50FG)

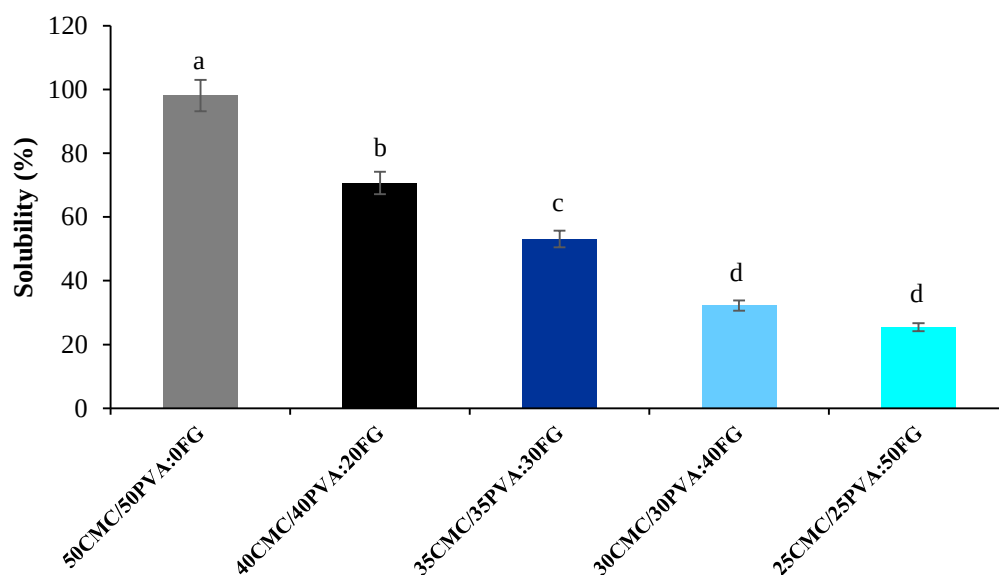
هیدروکسیل آزاد در فیلم‌های سه‌جزئی کاهش یافته که به نوبه خود موجب کاهش اتصال مولکول‌های پلیمر به مولکول‌های آب از طریق گروه‌های هیدروکسیل گردید [۲۷].

این پلیمرها همچون نیروهای الکترواستاتیک، پیوند هیدروژنی و غیره باشد؛ از سوی دیگر افزودن FG احتمالاً منجر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های پروتئین، CMC و PVA شده و از همین رو تعداد گروه‌های



حروف کوچک (a, b, c) نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) بین فیلم‌های مختلف است.
Different letters (a, b, c) indicate significant difference at $p < 0.05$ between different films.
شکل (۲) مقادیر رطوبت فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.

Fig 2. Moisture content of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.



حروف کوچک (a, b, c, d) نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار ($p < 0.05$) بین فیلم‌های مختلف است.
Different letters (a, b, c, d) indicate significant difference at $p < 0.05$ between different films.
شکل (۳) مقادیر حلالیت فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.

Fig 3. Solubility values of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

۳.۳. خواص مکانیکی فیلم‌ها

فشار در ماتریس پلیمری شود و استحکام فیلم سه‌جزئی را کاهش دهد [۲۹]. نتایج مشابهی توسط شهبازی و همکاران [۲۹] در خصوص اضافه نمودن ژلاتین به ماتریس PVA گزارش شده است بطوریکه افزودن ژلاتین موجب کاهش میزان TS فیلم PVA از ۳۳/۴ به ۱۹/۲ مگاپاسکال شده است. با این حال، مقادیر مقاومت کشسانی فیلم سه‌جزئی در مطالعه حاضر قابل مقایسه با پلاستیک‌های معمولی بسته بندی مانند پلی‌اتیلن با چگالی کم (۷۸/۶-۱۵/۲ MPa) و پلی‌اتیلن با چگالی بالا (۳۳/۱-۱۷/۹ MPa) بود [۳۰]. افزایش طول در لحظه پارگی فیلم شاهد محدود (50CMC+50PVA:0FG) نیز ۴۹/۴۵٪ بود که تقریباً در محدوده گزارش شده توسط وو و همکاران [۳۱] در فیلم کیتوزان/پلی‌وینیل‌الکل بود (۴۱/۱۶٪). با افزایش میزان FG به ۵۰٪، مقدار افزایش طول در لحظه پارگی به حداکثر خود رسید (۱۱۵/۱۹٪). به‌طور کلی فیلم‌های پروتئینی به دلیل حساسیت به شکنندگی، ترک خوردگی و به دلیل میزان بالای انرژی پیوستگی درون پلیمری از مقاومت کششی کمتر و درصد افزایش طول بیشتری برخوردار هستند [۳۲].

ویژگی‌های مکانیکی از فاکتورهای مهم در انتخاب نوع بسته‌بندی برای کاربردهای غذایی است و دانستن اطلاعات کمی در مورد شاخص‌های مکانیکی (مقاومت کشسانی و درصد افزایش طول در لحظه پارگی) فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر جهت طراحی فرآیند بسته‌بندی و پیش‌بینی توانایی آن‌ها در حفظ یکپارچگی خود در طول استفاده به عنوان ماده بسته بندی بسیار مهم است [۲۸]. نتایج آزمون مقاومت کششی (TS) و درصد افزایش طول در لحظه پارگی (EAB) فیلم‌های تهیه شده در جدول (۱) نشان داده شده است. میزان TS فیلم کامپوزیت شاهد (50CMC+ 50PVA: 0FG) ۳۰/۲ MPa بوده که بسیار بالاتر از مقادیر گزارش شده توسط روان و همکاران [۱۰] در مورد فیلم کامپوزیت کربوکسی‌متیل سلولز/آلجینات سدیم (۴/۲۸ MPa) است. در فیلم‌های سه‌جزئی نیز با افزایش میزان ژلاتین (۵۰-۲۰٪)، مقاومت کشسانی به طور معنی‌داری کاهش یافت ($P < 0.05$). این امر ممکن است به دلیل افزایش فشار در فاز پیوسته به دلیل مقادیر بالای FG باشد که می‌تواند منجر به عدم انتقال

جدول (۱) مقادیر ضخامت، مقاومت کششی (TS) و درصد افزایش طول در لحظه پارگی (EAB) فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.

Table 1. Thickness, tensile strength (TS) and elongation-at-break (%EAB) values of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

مقاومت کششی (MPa) TS	درصد افزایش طول (%) EAB	ضخامت (mm) Thickness	نمونه Sample
30.20 ± 1.91 ^a	49.45 ± 0.86 ^b	0.053 ± 0.001 ^a	50CMC/50PVA:0FG
19.90 ± 2.63 ^b	55.21 ± 4.31 ^b	0.051 ± 0.001 ^a	40CMC/40PVA:20FG
15.91 ± 0.21 ^b	56.09 ± 8.24 ^b	0.050 ± 0.001 ^a	35CMC/35PVA:30FG
9.83 ± 2.21 ^c	104.94 ± 6.48 ^a	0.048 ± 0.001 ^a	30CMC/30PVA:40FG
9.42 ± 0.28 ^c	115.19 ± 5.75 ^a	0.054 ± 0.09 ^a	25CMC/25PVA:50FG

داده‌ها به صورت میانگین ± انحراف معیار ارائه شده‌اند. میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی کوچک متفاوت دارای اختلاف معنی‌داری با هم

هستند ($P < 0.05$)

Values are expressed as the mean ± standard deviation. Superscripts bearing different lower case letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

۴.۳. زاویه تماس سطح فیلم (CA)^۱

برجسته میزان آب‌دوستی/آب‌گریزی سطح فیلم‌ها را بیان می‌کند [۳۳]. به طور کلی هر چه میزان آب‌دوستی سطح کمتر شود، قطره سطح کمتری را اشغال نموده و زاویه تماس افزایش می‌یابد. همان‌طور که در جدول (۲) نشان داده شده است مقدار زاویه تماس در زمان اولیه در فیلم شاهد

زاویه تماس آب قابلیت خیس شوندگی سطح را نشان می‌دهد که با اندازه‌گیری زاویه تماس آب پس از برخورد قطره با سطح فیلم حاصل می‌شود؛ این شاخص به گونه‌ای

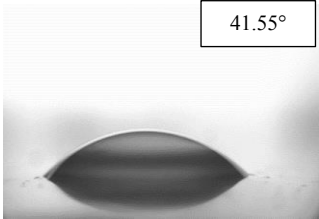
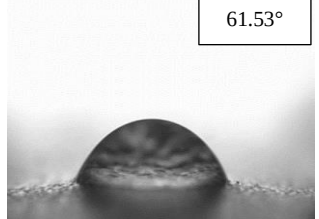
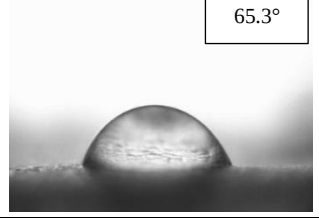
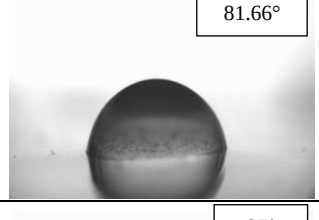
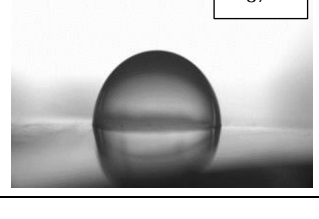
1. Contact angle

مولکول‌های آب کاسته است. با این حال، شایان ذکر است اشاره گردد در تحقیق حاضر تمامی فیلم‌های حاوی ژلاتین دارای سطوح آب‌گریز مطلوبی هستند از آنجائی که زاویه تماس فیلم‌ها در تمامی زمان‌ها بیش از 65° بود [۳۴]. مقادیر بالای زاویه تماس و آب‌گریزی سطح فیلم‌های کامپوزیتی برای اهداف بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مهم هستند.

(25CMC/25PVA:0FG)، درجه بود که پایین‌تر از مقدار گزارش شده توسط داندپانی و همکاران [۱۲] در مورد فیلم بیوکامپوزیت CMC/PVA می‌باشد ($46/17^\circ$). در ادامه با اضافه نمودن FG به بستر پلیمری مقدار زاویه تماس افزایش یافت که عمدتاً می‌تواند به دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل پلیمرها با گروه آمینی پروتئین باشد که توانایی آن را برای برقراری پیوند با

جدول (۲) مقادیر زاویه تماس (CA°) فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.

Table 2. Contact angle values of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

زمان = ثانیه T= 0 s	فیلم Film
 41.55°	50CMC/50PVA:0FG
 61.53°	40CMC/40PVA:20FG
 65.3°	35CMC/35PVA:30FG
 81.66°	30CMC/30PVA:40FG
 87°	25CMC/25PVA:50FG

۵.۳. رنگ سطحی

بیشترین میزان آن یعنی ۸/۰۱ در فیلم حاوی بالاترین سطح ژلاتین مشاهده شد. بر این اساس فیلم‌های حاوی ۵۰-۲۰٪ FG نسبت به فیلم شاهد (50CMC/50PVA:0FG) بیشتر به رنگ زرد متمایل شده‌اند که دلیل این امر را می‌توان به ماهیت و رنگ طبیعی ژلاتین و همچنین وجود ترکیبات فنولی که منجر به جذب نور در طول موج پایین می‌شوند، نسبت داد [۳۷] که البته در تطابق با مشاهدات ظاهری فیلم‌ها نیز می‌باشد. به منظور بررسی دقیق‌تر تغییرات رنگی ایجاد شده در فیلم‌های مختلف، شاخص‌های اختلاف رنگی (ΔE^*) و شاخص سفیدی (WI^*) نیز مورد ارزیابی قرار گرفتند. مطابق با جدول ۳، میزان شاخص ΔE^* فیلم‌های شاهد و فیلم‌های حاوی ژلاتین ماهی به ترتیب ۶۴/۹۷ و ۶۷/۶۶ می‌باشد؛ بالاتر بودن میزان ΔE^* در فیلم‌های حاوی FG می‌تواند ناشی از کدورت بالاتر این فیلم‌ها نسبت به فیلم شاهد (25CMC/25PVA:0FG) باشد. میزان شاخص WI^* نیز در فیلم‌های کامپوزیت با افزایش نسبت FG کاهش یافت (جدول ۳). پیش‌تر رضایی و همکاران [۳۸] گزارش کردند که افزودن صمغ عربی به فیلم‌های کربوکسی‌متیل سلولز باعث افزایش ΔE^* و کاهش WI^* در فیلم‌های ترکیبی گردید.

یکی از عوامل مهم اثرگذار بر ظاهر کلی محصول و پذیرش مصرف‌کنندگان، رنگ مواد بسته‌بندی می‌باشد [۳۵]. رنگ فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر اهمیت زیادی در کاربرد آن‌ها در صنعت بسته‌بندی دارد و یکی از عوامل مهم در تعیین کیفیت فیلم تهیه شده به شمار می‌آید [۳۶]. به طور کلی، هرچه فیلم پلیمری شفاف‌تر بوده و به پلاستیک‌های حاصل از پلیمرهای سنتزی شبیه‌تر باشد، میزان پذیرش و کاربرد آن افزایش خواهد یافت زیرا ویژگی‌های ظاهری محصول مورد بسته‌بندی در آن به طور کامل قابل مشاهده خواهد بود. مقادیر L^* ، a^* و b^* فیلم‌های CMC/PVA حاوی درصدهای مختلف FG در جدول (۳) نشان داده شده است. به طور کلی تفاوت‌هایی در مختصات CIELab و تنوع رنگی بین تمام فیلم‌ها مشاهده شد. رنگ ظاهری نمونه‌های فیلم که به وسیله مقادیر رنگ هانتر تعیین شده است، نشان می‌دهد که با افزایش درصد مختلف FG (۵۰-۲۰٪) در بستر فیلم‌ها شاخص L^* کاهش یافت به طوری که این میزان در فیلم شاهد (50CMC/50PVA:0FG) ۳۰/۰۹ و در فیلم حاوی سطح ۵۰٪ ژلاتین ۲۷/۵۸ اندازه‌گیری شد. شاخص b^* نیز با افزایش سطح FG در بستر فیلم افزایش یافت بطوریکه

جدول ۳. شاخص‌های رنگی فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.
Table 3. Colour parameters of of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

شاخص‌های رنگی Colour parameters					فیلم Film
WI	ΔE	b^*	a^*	L^*	
29.71±1.45 ^a	64.97±1.45 ^c	4.70±2.37 ^b	4.97±1.85 ^a	30.09±1.43 ^a	50CMC/50PVA:0FG
29.34±1.15 ^a	65.31±1.16 ^c	4.76±0.71 ^b	3.32±0.52 ^a	29.58±1.17 ^a	40CMC/40PVA:20FG
24.47±0.19 ^c	70.19±0.20 ^a	8.71±0.33 ^a	4.85±0.20 ^a	25.14±0.18 ^c	35CMC/35PVA:30FG
24.52±0.14 ^c	70.14±0.14 ^a	8.85±0.21 ^a	5.03±0.08 ^a	25.22±0.14 ^c	30CMC/30PVA:40FG
27±0.58 ^b	67.66±0.58 ^b	8.01±0.77 ^a	4.44±0.20 ^a	27.58±0.51 ^b	25CMC/25PVA:50FG

داده‌ها به صورت میانگین ± انحراف معیار ارائه شده‌اند. میانگین‌ها در هر ستون با حروف انگلیسی کوچک متفاوت دارای اختلاف معنی‌داری با هم هستند ($P < 0.05$).

Values are expressed as the mean ± standard deviation. Superscripts bearing different lower case letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

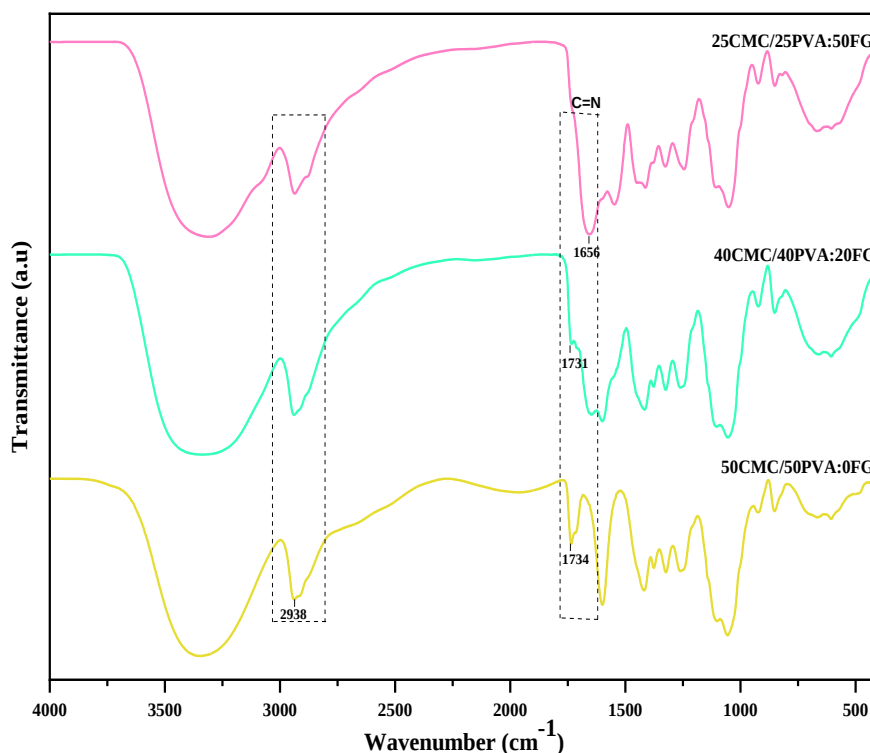
سایر واکنش‌ها در آمیزه‌های پلیمری انجام می‌شود [۳۹]. نتایج آزمون طیف‌سنجی FTIR فیلم‌های مختلف تولید شده در شکل (۴) نشان داده شده است. در طیف فیلم شاهد

۶.۳. طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌سنجی مادون قرمز به منظور بررسی وضعیت پیوندها و ریزساختار مواد یا به عبارتی ارزیابی پیوندهای هیدروژنی و

طول موج پایین‌تر منتقل شده و یا در طیف فیلم CMC/PVA/FG ناپدید شد. علاوه بر این پس از افزودن FG دامنه پیک 1259 cm^{-1} و 1598 cm^{-1} کاهش یافت؛ این احتمالاً به دلیل شکل‌گیری انواع مختلف پیوندهای هیدروژنی درون/بین‌مولکولی در میان گروه‌های پلیمری O-H و N-H بود [۴۰]. همچنین در محدوده 853 cm^{-1} تا 653 cm^{-1} پیک‌هایی مشاهده شد که مرتبط با تفسیر وضعیت آنومری در فرم پیرانوزی قندها می‌باشد [۴۱]. به طور کلی کاهش شدت پیک‌ها در فیلم‌های کامپوزیتی می‌تواند به دلیل شکل‌گیری یک ساختار ویژه در نتیجه واکنش بین گروه‌های عاملی CMC، PVA و FG باشد.

(25CMC/25PVA:0FG)، پیک قوی در محدوده 3336 cm^{-1} نشان داده شده است که به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H مربوط می‌شود [۱۰]. دو پیک قوی در 1736 cm^{-1} و 2939 cm^{-1} به ترتیب به حالت کششی نامتقارن C-H و ارتعاشات کششی گروه‌های C=O از واحدهای باقی‌مانده وینیل‌استات در ساختمان پلی‌وینیل‌الکل اختصاص داده شد [۴۰]. همچنین، پیک‌های مشاهده شده در 1378 ، 1259 ، 1419 cm^{-1} می‌توانند به ترتیب به حالت‌های کشش C=O، حالت‌های تغییر شکل N-H و خمش O-H باشد [۲۷]. هنگامی که FG به بستر پلیمری فیلم شاهد (25CMC/25PVA:0FG) اضافه شد، باند 1736 cm^{-1} به



شکل (۴) طیف‌سنجی FTIR فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.

Fig 4. FTIR spectroscopy of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

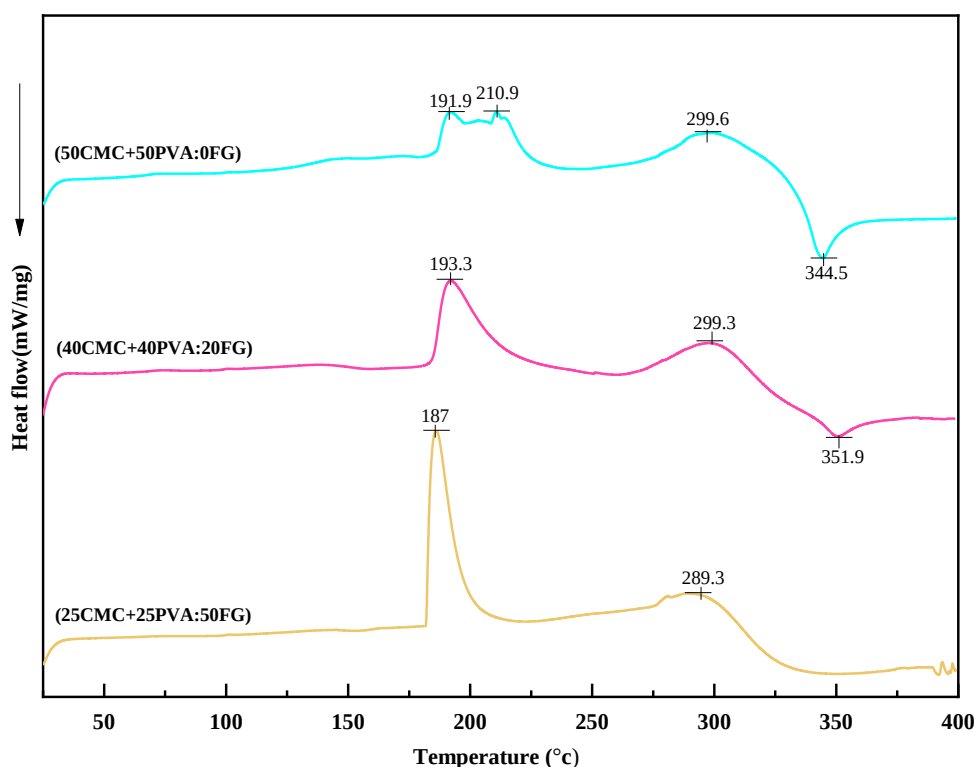
انجام شد. دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای با بلورینگی نمونه فیلم‌ها در ارتباط است؛ به طوری که در دمای انتقال شیشه‌ای پایین، فیلم‌ها سخت و شکننده هستند اما در دمای انتقال شیشه‌ای بالا فیلم‌ها از انعطاف‌پذیری بیشتری برخوردار هستند [۲۸]. دمای ذوب اندوترمیک وابسته به حرکت مولکولی زنجیره‌های پلیمر و تخریب ساختار مولکولی

۷.۳. گرماسنج روبشی افتراقی (DSC)

امتزاج‌پذیری پلیمرها از عوامل مهم در بهبود کارایی مواد نوین حاصل از ترکیب پلیمرها می‌باشد و بر خواص نهایی آن‌ها تأثیر می‌گذارد [۴۲]. آزمون DSC به منظور بررسی خواص حرارتی، شناخت بیشتر ساختار و تعامل بین محلول‌های پلیمری تهیه شده بر پایه CMC، PVA و FG

در دمای °C ۲۱۰/۹ با آنتالپی ۸۶/۸۲ J/g باشد [۴۴]. در حالی که پیک دوم در محدوده دمایی °C ۲۸۹/۳-۲۹۹/۶ نشان‌دهنده‌ی تجزیه حرارتی به علت دی هیدرولیز شدن PVA و تجزیه حرارتی پیوندهای پپتیدی در زنجیره اصلی ژلاتین می‌باشد [۴۵]. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار FG در فیلم‌های سه‌جزئی مقدار نقطه ذوب (T_m) و همچنین ثبات حرارتی فیلم‌ها کاهش یافت؛ که در تطابق با افزایش حجم آزاد پلیمرها و تحریک‌پذیری آن‌ها می‌باشد [۲۲].

منظم یا تجمع یافته می‌باشد که بر خواص مواد و کاربرد آنها تأثیر است [۴۳]. نتایج شاخص‌های حرارتی توسط گرمانگاشت DSC فیلم‌ها با نسبت مختلف CMC/PVA/FG از محدوده دمایی ۲۵ تا °C ۴۰۰ در شکل (۵) مشاهده می‌شود. دو پیک آندوترمیک برای تمام فیلم‌ها مشاهده شد؛ اولین پیک آندوترمیک در محدوده دمایی °C ۱۸۷-۲۱۰/۹ می‌باشد که ممکن است با پدیده‌های مختلف مانند تبخیر رطوبت از نمونه و تخریب نرم‌کننده (گلیسرول) مرتبط باشد؛ همچنین ممکن است به دلیل انتقال ذوب آندوترمی شدید



شکل (۵) دمانگاشت DSC فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف.
Fig 5. DSC thermograms of CMC/PVA/FG ternary films at different ratios.

افزایش زاویه تماس، افزایش طول در لحظه شکست و WVP فیلم‌های تهیه شده گردید. نتایج ارزیابی ویژگی‌های ساختاری FTIR نشان‌دهنده برهمکنش مولکولی (عمدتاً هیدروژنی) بین پلیمرهای CMC، PVA و FG می‌باشد. به طور کلی ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی فیلم‌های ترکیبی تهیه شده وابسته به نوع ترکیب به‌کاررفته و همچنین سازگاری آن‌ها با یکدیگر می‌باشد. نتایج پژوهش

۴. نتیجه‌گیری

در مطالعه‌ی حاضر فیلم‌های سه‌جزئی CMC/PVA/FG در نسبت‌های مختلف با استفاده از روش قالب‌گیری تهیه و ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و حرارتی آن‌ها ارزیابی شد. نتایج حاضر نشان‌دهنده بهبود برخی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تهیه‌شده می‌باشد. به‌طور کلی ترکیب این سه پلیمر باعث کاهش حلالیت و مقاومت کششی و همچنین

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

حاضر، پتانسیل مواد پلیمری زیست تخریب پذیر را جهت طراحی و ساخت مواد بسته بندی دوست دار محیط زیست جهت کاربردهای غذایی نشان می دهد.

منابع

- [1] Campos, C. A., Gerschenson, L. N., & Flores, S. K. (2011). Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocess Tech*, 4(6), 849-875.
- [2] Hashemi, S. M. B., Khaneghah, A. M., Ghahfarokhi, M. G., & Es, I. (2017). Basil-seed gum containing *Origanum vulgare* subsp. *viride* essential oil as edible coating for fresh cut apricots. *Postharvest Biol. Technol.*, 125, 26-34.
- [3] Qiu, K., & Netravali, A. N. (2012). Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. *Compos Sci Technol.*, 72(13), 1588-1594.
- [4] Lorevice, M. V., Otoni, C. G., de Moura, M. R., & Mattoso, L. H. C. (2016). Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high-and low-methyl pectin films. *Food Hydrocoll.*, 52, 732-740.
- [5] Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M., & Ghavi, F. F. (2013). Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. *Food Chem.*, 136(3-4), 1490-1495.
- [6] Imran, M., El-Fahmy, S., Revol-Junelles, A. M., & Desobry, S. (2010). Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Carbohydr. Polym.*, 81(2), 219-225.
- [7] Hajji, S., Chaker, A., Jridi, M., Maalej, H., Jellouli, K., Boufi, S., & Nasri, M. (2016). Structural analysis, and antioxidant and antibacterial properties of chitosan-poly (vinyl alcohol) biodegradable films. *Environ. Sci. Pollut.*, 23(15), 15310-15320.
- [8] Kanatt, S. R., Rao, M. S., Chawla, S. P., & Sharma, A. (2012). Active chitosan-polyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocoll.*, 29(2), 290-297.
- [9] Imran, M., Revol-Junelles, A. M., René, N., Jamshidian, M., Akhtar, M. J., Arab-Tehrany, E., ... & Desobry, S. (2012). Microstructure and physico-chemical evaluation of nano-emulsion-based antimicrobial peptides embedded in bioactive packaging films. *Food Hydrocoll.*, 29(2), 407-419.
- [10] Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Nanocomposites in food packaging. *J. Food Sci.*, 75(1), 43-49.
- [11] Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M. & Ng, P. K. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.*, 54(16), 5814-5822.
- [12] Dhandapani, E., Suganthi, S., Vignesh, S., Dhanalakshmi, M., Kalyana Sundar, J., & Raj, V. (2020). Fabrication and physicochemical assessment of L-Histidine cross-linked PVA/CMC bio-composite membranes for antibacterial and food-packaging applications. *Mater. Technol.*, 1-11.
- [13] Kanatt, S. R., & Makwana, S. H. (2020). Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-Aloe vera packaging film. *Carbohydr. Polym.*, 227, 115303.
- [14] Ruan, C., Zhang, Y., Wang, J., Sun, Y., Gao, X., Xiong, G., & Liang, J. (2019). Preparation and antioxidant activity of sodium alginate and carboxymethyl cellulose edible films with epigallocatechin gallate. *Int. J. Biol. Macromol.*, 134, 1038-1044.
- [15] ASTM. (2005). Standard test method for water vapor transmission of materials (E96-05). In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA.
- [16] Mohajer, S., Rezaei, M., & Hosseini, S. F. (2017). Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films. *Carbohydr. Polym.*, 157, 784-793.
- [17] Hosseini, S. F., Ghaderi, J., & Gómez-Guillén, M. C. (2021). trans-Cinnamaldehyde-doped quadripartite biopolymeric films: Rheological behavior of film-forming solutions and biofunctional performance of films. *Food Hydrocoll.*, 112, 106339.
- [18] ASTM (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Annual Book of ASTM Standards. Designation D882-02. Philadelphia: American Society for Testing Materials.
- [19] Pereda, M., Ponce, A. G., Marcovich, N. E., Ruseckaite, R. A., & Martucci, J. F. (2011). Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. *Food Hydrocoll.*, 25(5), 1372-1381.
- [20] Zhou, J. J., Wang, S. Y., & Gunasekaran, S. (2009). Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *J. Food Sci.*, 74(7), 50-56.

- [21] Abdelhedi, O., Nasri, R., Jridi, M., Kchaou, H., Nasreddine, B., Karbowiak, T., ... & Nasri, M. (2018). Composite bioactive films based on smooth-hound viscera proteins and gelatin: Physicochemical characterization and antioxidant properties. *Food Hydrocoll.*, 74, 176-186.
- [22] Shahbazi, M., Rajabzadeh, G., Rafe, A., Ettelaie, R., & Ahmadi, S. J. (2017). Physico-mechanical and structural characteristics of blend film of poly (vinyl alcohol) with biodegradable polymers as affected by disorder-to-order conformational transition. *Food Hydrocoll.*, 71, 259-269.
- [23] Wang, L. F., & Rhim, J. W. (2015). Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 80, 460-468.
- [24] Gómez-Estaca, J., De Lacey, A. L., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2010). Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. *Food Microbiol.* 27(7), 889-896.
- [25] Hosseini, S. F., Rezaei, M., Zandi, M., & Farahmandghavi, F. (2015). Bio-based composite edible films containing *Origanum vulgare* L. essential oil. *Ind Crops Prod.*, 67, 403-413.
- [26] Cazón, P., Vázquez, M., & Velazquez, G. (2018). Novel composite films based on cellulose reinforced with chitosan and polyvinyl alcohol: Effect on mechanical properties and water vapour permeability. *Polym. Test.*, 69, 536-544.
- [27] Liu, C., Kou, Y., Zhang, X., Dong, W., Cheng, H., & Mao, S. (2019). Enhanced oral insulin delivery via surface hydrophilic modification of chitosan copolymer based self-assembly polyelectrolyte nanocomplex. *Int. J. Pharm.*, 554, 36-47.
- [28] Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., & Oromiehie, A. (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefirin. *Carbohydr. Polym.*, 84(1), 477-483.
- [29] Shahbazi, Y. (2017). The properties of chitosan and gelatin films incorporated with ethanolic red grape seed extract and Ziziphora clinopodioides essential oil as biodegradable materials for active food packaging. *Int. J. Biol. Macromol.*, 99, 746-753.
- [30] Castilho, L. R., Mitchell, D. A., & Freire, D. M. (2009). Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. *Bioresour. Technol.*, 100(23), 5996-6009.
- [31] Wu, Z., Huang, X., Li, Y. C., Xiao, H., & Wang, X. (2018). Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging. *Carbohydr. Polym.*, 199, 210-218.
- [32] Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., & Aiba, S. I. (1998). Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydr. Polym.*, 36(2-3), 105-119.
- [33] Rhim, J. W., Wang, L. F., & Hong, S. I. (2013). Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food Hydrocoll.*, 33(2), 327-335.
- [34] Hambleton, A., Debeaufort, F., Bonnotte, A., & Voilley, A. (2009). Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound. *Food Hydrocoll.*, 23(8), 2116-2124.
- [35] Bourtoom, T. (2008). Plasticizer effect on the properties of biodegradable blend film from rice starch-chitosan. *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 30, 149-165.
- [36] Almasi, H., Ghanbarzadeh, B., & Entezami, A. A. (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 46(1), 1-5.
- [37] Shojaei-Aliabadi, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M.A., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Hosseini, S.M. and Khaksar, R., 2014. Characterization of κ -carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity. *Carbohydrate polymers*, 101, pp.582-591.
- [38] Rezaie, A., Rezaei, M., & Alboofetileh, M. (2021). Preparation of biodegradable carboxymethyl cellulose-Arabic gum composite film and evaluation of its physical, mechanical and thermal properties. *IFSTRJ*, 17(2), 287-297.
- [39] Zhang, M., Li, X. H., Gong, Y. D., Zhao, N. M., & Zhang, X. F. (2002). Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials*, 23(13), 2641-2648.
- [40] Pan, R., Xuan, W., Chen, J., Dong, S., Jin, H., Wang, X., ... & Luo, J. (2018). Fully biodegradable triboelectric nanogenerators based on electrospun polylactic acid and nanostructured gelatin films. *Nano Energy*, 45, 193-202.
- [41] Rajaei, E., & Shekarchizadeh, H. (2019). Investigation of physical and mechanical properties of edible film prepared from opopanax gum (*Commiphora guidottii*). *Food Sci. Technol.*, 16(91), 323-335.
- [42] Kanimozhi, K., Basha, S. K., & Kumari, V. S. (2016). Processing and characterization of chitosan/PVA and methylcellulose porous scaffolds for tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C*, 61, 484-491.
- [43] Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T., Pisuchpen, S., & Osako, K. (2016). Mechanical, thermal and heat sealing properties of fish skin gelatin



film containing palm oil and basil essential oil with different surfactants. *Food Hydrocoll.*, 56, 93-107.

[44] Ibrahim, M. M., Koschella, A., Kadry, G., & Heinze, T. (2013). Evaluation of cellulose and carboxymethyl cellulose/poly (vinyl alcohol) membranes. *Carbohydr. Polym.*, 95(1), 414-420.

[45] Martucci, J. F., & Ruseckaite, R. A. (2015). Biodegradation behavior of three-layer sheets based on gelatin and poly (lactic acid) buried under indoor soil conditions. *Polym. Degrad. Stab.*, 116, 36-44.

*Research Article***Fabrication and characterization of biocomposite films based on carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol/fish gelatin for food packaging exploits**

Jaber Ghaderi¹, Seyed Fakhreddin Hosseini^{2*}, Iman Shabazadeh³, Maria Carmen Gómez-Guillén⁴

1. Ph.D. Student, Department of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor

2. Associate Professor, Department of Seafood Processing, Faculty of Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor

3. M.Sc. Student, Department of Food Science & Industries, Khazar Institute of Higher Education, Mahmoodabad

4. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN, CSIC), Calle José Antonio Novais, 10, 28040 Madrid, Spain

Abstract

The present study was aimed to investigate the physical and mechanical properties of biodegradable ternary films based on carboxymethyl cellulose (CMC), polyvinyl alcohol (PVA) and fish gelatin (FG) at different ratios (50CMC/50PVAG:0FG, 40CMC/40PVA:20FG, 35CMC/35PVA:30FG, 30CMC/30PVA:40FG and 25CMC/25PVA:50FG) via a simple casting method. The results showed that adding different ratios of FG (20-50%) to the control film (50CMC/50PVAG:0FG) significantly reduced the solubility and tensile strength of the films, as the 25CMC/25PVA:50FG ratio has the lowest values; also, the moisture content, contact angle, whiteness index, water vapor permeability (WVP) and elongation at break (EAB) of the films showed a significant increase compared to the control ($p < 0.05$). FT-IR spectra of different films showed interactions through hydrogen bonding between the polar groups of FG and hydroxyl moieties of CMC and PVA in the blends, which enhanced the compatibility between the three polymers. However, differential scanning calorimetry results (DSC) indicated that the thermal stability of composite films reduced after the addition of FG. The obtained results suggested the effectiveness of blending approach in improving the compatibility of polymers and overall functionality of films.

Keywords: Biodegradable films; Carboxymethyl cellulose; Polyvinyl alcohol; Fish gelatin; Food packaging

* Corresponding author: hosseinisf@modares.ac.ir