

# ارزیابی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم ترکیبی ژلاتین-کربوکسی متیل سلولز و بهینه سازی فرمولاسیون به روش دی-اِپتیمال

میلاذ رنجبر<sup>۱</sup>، محمدحسین عزیزی<sup>۲\*</sup>، عادل میرمجیدی هشتجین<sup>۳</sup>

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال  
۲- استاد، عضو هیئت علمی گروه علوم و صنایع غذایی دانشگاه تربیت مدرس  
۳- عضو هیأت علمی مؤسسه تحقیقات فنی و مهندسی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران  
(تاریخ دریافت: ۹۵/۰۶/۰۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۱/۱۹)

## چکیده

در دهه گذشته تلاش زیادی جهت به کارگیری پوشش‌های زیست تخریب‌پذیر به جای پلیمرهای سنتزی صورت گرفته است. در این تحقیق از ژلاتین برای تولید فیلم خوراکی استفاده شد و جهت تقویت خصوصیات مثبت و تضعیف ویژگی‌های منفی سطوح مختلفی از کربوکسی متیل سلولز (CMC) (۲۵۰، ۵۰ و ۱۰ درصد (وزنی/وزنی)) در فرمولاسیون به کار رفت و خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های تولیدی مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفت و در نهایت فرمولاسیون بهینه انتخاب شد. بر اساس نتایج بدست آمده از آزمون شفافیت فیلم‌های بدست آمده مشخص شد که بیشترین شفافیت مربوط به فیلم حاوی ۱۰۰ درصد CMC و کمترین شفافیت مربوط به فیلم ۱۰۰ درصد ژلاتین بود. افزایش درصد ژلاتین تأثیر معنی‌دار ( $p < 0.05$ ) و هم‌سو بر روی حلالیت فیلم تولیدی داشت در صورتی که با افزایش سهم CMC در فیلم این صفت کاهش پیدا کرد. ارزیابی نتایج مربوط به نفوذ بخار آب که یکی از مولفه‌های مهم در صنایع بسته‌بندی است نشان داد که با افزودن CMC به فرمولاسیون فیلم تولیدی در برابر نفوذ بخار آب مقاومت بیشتری از خود نشان داد. ژلاتین به شدت باعث کاهش درصد کشش فیلم شد در صورتی که افزودن CMC نتیجه عکس داد. از طرف دیگر با افزایش درصد ژلاتین مقاومت به کشش به صورت معنی‌داری زیاد شد ولی افزایش سهم CMC باعث کاهش مقاومت اولیه کشش شد. در نهایت بهینه‌سازی آمار و ارقام این تحقیق نشان داد که بهترین فیلم مربوط به نمونه‌ای بود که نسبت ژلاتین به CMC در آن ۵۰/۵۰ بود.

کلید واژگان: فیلم؛ ژلاتین؛ کربوکسی متیل سلولز؛ ویژگی‌های مکانیکی؛ نفوذ بخار آب

\* مسئول مکاتبات: Mhazizitm@yahoo.com

## ۱- مقدمه

مواد بسته‌بندی پلیمری که کاربرد گسترده‌ای در صنعت بسته‌بندی دارند غیرقابل تجزیه بوده و غیر قابل برگشت به محیط زیست هستند و به همین دلیل از مهمترین آلاینده‌های طبیعت محسوب می‌شوند [۱]. در سال‌های اخیر به علت افزایش مصرف پلاستیک‌ها و همچنین با توجه به عدم تجزیه‌پذیری آن‌ها در زمان کم و ایجاد آلودگی‌های زیست-محیطی مطالعه و کاربرد بیوپلیمرهای زیست تخریب پذیر به شدت افزایش یافته است [۲]. تولید فیلم‌های تجزیه‌پذیر طبیعی و جایگزین نمودن آن‌ها به جای پلاستیک‌های سنتزی راه‌حلی برای به حداقل رساندن آثار نامطلوب و زیان‌آور زباله‌های حاصل از مواد سنتزی است [۳].

در چند دهه اخیر میزان توجه و علاقه افراد به استفاده از بیوپلیمرها<sup>۱</sup> به دلیل افزایش بیشتر آگاهی مصرف کنندگان، افزایش قیمت نفت خام، افزایش آلودگی‌های زیست محیطی و تجزیه ناپذیر بودن پلیمرهای نفتی و توجه به گرمای جهانی افزایش یافته است و سبب شده تلاش‌های فراوانی در جهت تولید مواد بسته‌بندی با منشا زیستی (پروتئین، چربی و کربوهیدرات) به صورت فیلم یا پوشش صورت گیرد [۴]. بیوپلیمرها به عنوان یک پتانسیل خوب در جایگزینی بسته‌بندی‌های مواد غذایی بر مبنای پلیمرهای سنتزی قرار گرفته‌اند که به اصطلاح موادبسته‌بندی سبز نامیده می‌شوند [۵]. بیوپلیمرها موادی ایده‌آل برای افزودن ترکیبات عملگرایی مانند آنتی‌اکسیدان‌ها، ضد میکروبها و غیره هستند، این در حالی است که بسته‌بندی‌های مرسوم قادر به رقابت در این زمینه با فیلم‌های خوراکی نمی‌باشند [۶، ۷]. کربوکسی متیل سلولز<sup>۲</sup> (CMC) از مشتقات سلولز است. این ماده از جایگزین شدن گروه‌های کربوکسی متیل ( $-\text{CH}_2-\text{COOH}^-$ ) بجای برخی از گروه‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^-$ ) بدست می‌آید و حاصل واکنش سلولز با هیدروکسید سدیم و اسیدکلرواستیک است. بر خلاف سلولز که ساختاری کریستالی و نامحلول دارد CMC محلول در آب بوده و قابلیت زیادی برای تشکیل فیلم و پوشش‌های انعطاف پذیر و مستحکم را دارد. علیرغم توانایی بالای CMC در تولید فیلم و پوشش‌های خوراکی و همچنین در دسترس بودن و هزینه کم آن، مهمترین مشکل آن بازدارندگی نسبتا

ضعیف در برابر بخار آب است (همانند سایر فیلم‌های پلی ساکاریدی). در رابطه با کاهش نفوذپذیری فیلم‌های خوراکی مطالعات گسترده‌ای صورت گرفته است و راه کارهای مختلفی نیز توسط محققین مختلف ارائه شده است [۸].

پروتئین‌ها از جمله موادی هستند که در تشکیل فیلم‌های خوراکی کاربرد گسترده‌ای دارند و در برابر نفوذ اکسیژن، دی اکسید کربن و چربی مخصوصا در رطوبت نسبی پایین مقاومت بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند. ژلاتین یک پروتئین حاصله از هیدرولیز کلاژن موجود در استخوان‌ها و پوست است. علاوه بر قابلیت تشکیل فیلم و پوشش خوراکی ژلاتین به عنوان حامل ترکیبات فعال زیستی نیز به کار گرفته می‌شود. از متغیرهای مهمی مانند شاخص‌های ممانعتی، مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی به منظور ارزیابی کیفیت ساختاری و کاربردی فیلم‌های خوراکی استفاده می‌شود. تولید فیلم به دو صورت اصلی می‌تواند انجام شود: تشکیل فیلم به صورت مجزا و یا تشکیل فیلم به صورت مستقیم بر سطح غذا. تولید محلول فیلم‌ساز در هر دو بخش مشترک است که حاوی پلیمر سازنده فیلم، حلال و افزودنی‌ها می‌باشد. محلول فیلم-ساز می‌تواند تنها حاوی یک ترکیب باشد و یا این که به صورت امولسیون باشد. به منظور تشکیل فیلم به صورت مجزا محلول فیلم‌ساز پس از تهیه شدن با یکی از روش‌های لایه سازی یا ریخته‌گری پخش شده و خشک می‌شود و در نهایت فیلم تولیدی برای پوشاندن سطوح غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فیلم‌های مرکب که حاوی بخش امولسیون در کنار بخش پلیمری هستند ابتدا بخش پلیمری قالب ریزی شده و سرد می‌شود و در ادامه بخش لیپیدی به صورت لایه مجزا روی لایه اولیه اضافه می‌شود. در حالت دیگر دو بخش پلیمری و لیپیدی از ابتدا وارد مخلوط فیلم‌ساز می‌شوند اما در ادامه به علت ناپایدار بودن سیستم این دو بخش به صورت مجزا در می‌آیند. [۸]. اکثر بیوپلیمرها به تنهایی توانایی تشکیل یک فیلم ایده‌آل و کاربردی را ندارند و بایستی با ترکیبات زیستی دیگری مورد استفاده قرار گیرند که بر روی هم اثر سینرژیستی داشته و ضعف‌های هم را پوشانند [۹].

نتایج تونگدیسوترون و همکاران (۲۰۱۱) [۱۰] نشان داد که افزایش غلظت CMC حلالیت در آب و قابلیت کشش فیلم را افزایش داد در صورتی که باعث کاهش میزان نیرو در نقطه شکست فیلم گردید. تاوکا و همکاران (۲۰۱۳) [۱۱] ویژگی

1. Biopolymers  
2. Carboxymethyl cellulose

فیلم های ژلاتین-نانوسلولز را مورد بررسی قرار دادند. به همین منظور از غلظت های ۱ تا ۱۰ درصد ژلاتین استفاده شد. نتایج به دست آمده از دستگاه FT-IRT نشان داد که بین دو ترکیب در محلول فیلم ساز پیوندهای جدیدی ایجاد شده است. ترکیب ژلاتین با نانوسلولزها به صورت معنی داری باعث افزایش عبور نور و جذب آب در فیلم گردید اما در طرف مقابل کاهش شدیدی در ویژگی های مکانیکی فیلم مشاهده شد و مقدار روزنه ها در فیلم های جدید افزایش پیدا کرد. مرور کلی منابع نشان داد با آن که مطالعات زیادی بر روی تشکیل فیلم از ژلاتین و CMC انجام شده است اما از سطوح مختلف این دو ترکیب برای تولید فیلم خوراکی استفاده نشده و بر روی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی فرمولاسیون های مختلف جهت انتخاب فیلم بهینه تحقیقی انجام نگرفته است. بنابراین هدف اصلی از این پژوهش تهیه فیلم های یکنواخت ساده و ترکیبی با استفاده از روش ریخته گری از حلال در حضور گلیسرول به عنوان نرم کننده و ارزیابی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی برای انتخاب فیلم بهینه بود.

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- تهیه محلول پوشش خوراکی ژلاتین

ابتدا محلول ۴ درصد وزنی/حجمی از ژلاتین (شرکت ژلاتین سازی حلال قزوین) در آب دیونیزه تهیه شد و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و پس از حل شدن کامل زمانی که دمای محلول به دمای محیط رسید به میزان ۳۰ درصد مقدار اولیه ژلاتین گلیسرول (مرک با درصد خلوص ۹۸ درصد) به عنوان پلاستی سایزر به این ترکیب افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد، سپس محلول در قالب های پلی اتیلنی ریخته شده بعد از آن محلول فیلم به داخل آون فن دار تحت دمای ۳۷ درجه سانتی گراد انتقال داده شد و فرایند خشک کردن به مدت ۲۰ ساعت ادامه یافت و در نهایت فیلم های سالم و بدون حباب و ترک برای انجام آزمون انتخاب شدند.

### ۲-۲- تهیه فیلم خوراکی کربوکسی متیل سلولز

(CMC)

فیلم CMC با کمی تغییر به روش قنبرزاده و همکاران (۱۳۸۸) [۲] تهیه شد. ۱ گرم CMC (سانتوز ژاپن با درصد

### ۲-۳- اندازه گیری میزان حلالیت در آب

میزان حلالیت فیلم ها در آب با استفاده از روش سانچز و همکاران (۲۰۱۱) [۱۲] اندازه گیری شد. به این منظور قطعات ۳×۲ سانتی متری از فیلم بریده شد و دسیکاتور به مدت ۷ روز نگهداری شد. پس از طی این مدت نمونه ها با دقت ۰/۰۰۰۱ توزین شدند و در بشرهای محتوی ۸۰ سی سی آب دیونیزه قرار گرفتند. نمونه ها به مدت ۱ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۵۰ rpm در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد هم زده شدند. سپس قطعات حل نشده فیلم در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند و مجدداً توزین شدند و درصد حلالیت از رابطه ی زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد حلالیت} = \frac{(\text{وزن نهایی} - \text{وزن اولیه})}{\text{وزن اولیه}}$$

### ۲-۴- اندازه گیری ضخامت فیلم

ضخامت نمونه ها با استفاده از ریزسنج دیجیتالی (دقت ۰/۰۰۱ میلی متر، MITUTOYO ساخت ژاپن) استفاده شد. اندازه گیری ها در پنج نقطه از هر نمونه تکرار شد. میانگین ضخامت محاسبه شده و در تعیین مقاومت کششی و نفوذ پذیری به بخار آب استفاده گردید.

### ۲-۵- آزمون شفافیت

ویژگی ممانعت کنندگی در برابر نور مرئی در نمونه ها با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفتومتر (مدل

$\Delta W$ : افت وزنی مربوط به فنجان ها (گرم بر روز)، S: سطح فیلم (مترمربع)، FT: ضخامت فیلم (میلی متر) و  $\Delta p$ : اختلاف فشار جزئی بین درون و بیرون فنجان (کیلو پاسکال) می باشد [۱۳].

### ۲-۹- طرح آماری

آزمون‌ها با استفاده از آزمایش فاکتوریل کاملاً تصادفی در ۴ تیمار و سه تکرار انجام و نتایج به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار محاسبه گردید. تفاوت معنی دار ( $p < 0.05$ ) بوسیله آنالیز واریانس (ANOVA) و تفاوت میانگین‌ها توسط آزمون دانکن ارزیابی شد. ارزیابی‌ها با استفاده از نرم افزار SAS 9.1 اجرا و نمودارها با استفاده از اکسل ۲۰۱۳ رسم شد. بهینه‌سازی فرمولاسیون‌های مورد مطالعه با استفاده از نرم افزار DESIGN EXPERT و طرح آزمایش دی‌آپتیمال انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اندازه گیری خواص فیزیکوشیمیایی

##### فیلم‌ها

#### ۳-۱-۱- اندازه گیری شفافیت فیلم

نتایج مربوط به مقایسه میانگین آزمون شفافیت در جدول ۱ آورده شده است. با افزایش میزان ژلاتین در فرمولاسیون میزان شفافیت به صورت معنی داری افزایش پیدا کرد ( $p < 0.05$ ). بالاترین میزان شفافیت مربوط به نمونه ۱۰۰٪ CMC و کمترین شفافیت مربوط به فیلم حاوی ۱۰۰ درصد ژلاتین بود.

**Table 1** Various amounts of sample clarity

Clarity	Treatment
$0.56 \pm 0.01^a$	CMC (100%)
$0.37 \pm 0.03^b$	Gelatin-CMC (25-75%)
$0.32 \pm 0.02^c$	Gelatin-CMC (50-50%)
$0.30 \pm 0.04^d$	Gelatin-CMC (75-25%)
$0.28 \pm 0.01^e$	Gelatin (100%)

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter within a column are not significantly different at  $p < 0.05$ .

CAMSPECM550 ساخت کشور انگلستان) در طول موج تعیین شده اندازه‌گیری شد [۱۳]. بدین منظور قطعات  $3 \times 1$  سانتیمتری از فیلم‌ها بریده شد و ضخامت آنها در ۵ نقطه در امتداد فیلم اندازه‌گیری شد و سپس قطعه فیلم در دیواره شفاف داخل سل کوآرتزی دستگاه قرار داده شد و میزان جذب نمونه قرائت گردید. شفافیت از رابطه ی زیر محاسبه شد [۱۳].

$$Transparency = \frac{A600}{X}$$

#### ۲-۶- آزمون درصد کشش و مقاومت کشش

جهت انجام آزمون‌های درصد کشش و مقاومت کشش از دستگاه ساخت شرکت Hounsfield/H5ks کشور انگلستان استفاده شد. تمام تست‌ها با نیروی ثابت ۵۰۰ نیوتن ارزیابی شدند.

#### ۲-۷- تعیین ویژگی های مکانیکی نمونه‌ها

آزمون های مکانیکی نمونه‌ها برطبق روش D882-91 مصوب ASTM انجام گرفت. نمونه‌های فیلم در قطعات  $6 \times 1.5$  سانتیمتر بریده شد. فاصله بین دو فک دستگاه ۴۰ میلی متر و سرعت حرکت فک بالایی ۵۰ میلی متر بر دقیقه بود. استحکام کششی بوسیله تقسیم نیروی بیشینه بر سطح اولیه نمونه فیلم و کرنش (میزان تغییرات فیلم) تا نقطه شکست بوسیله تقسیم میزان کشش در لحظه پاره‌شدن نمونه فیلم بر طول اولیه نمونه‌ها بدست آمدند.

#### ۲-۸- تعیین میزان نفوذپذیری به بخار آب

(WVP<sup>۳</sup>)

میزان انتقال بخار آب نمونه‌های فیلم براساس روش راموس و همکاران [۱۳] با کمی تغییرات تعیین گردید. برای انجام این آزمون از فنجان های شیشه‌ای با قطر داخلی ۵/۵ سانتی متر و ارتفاع ۳/۵ سانتی متر استفاده شد. فنجان‌ها حاوی ۸ میلی لیتر آب مقطر بودند که این می‌تواند رطوبت ۱۰۰٪ را در فضای داخل فنجان ایجاد کند. نمونه‌های فیلم بوسیله پارافین مذاب روی فنجان‌ها قرار گرفت و با واشر لاستیکی و گیره درزبندی شدند. سپس فنجان‌ها درون یک دسیکاتور قرار گرفتند. فنجان‌ها هر ۱۲ ساعت یکبار توزین شدند و میزان افت وزنی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ تعیین شد و میزان نفوذپذیری به بخار آب از رابطه زیر محاسبه شد:

$$WVP = (\Delta W \times FT) / (S \times \Delta p)$$

3. Water vapor permeability

**Table 2** Thickness values of different film formulation

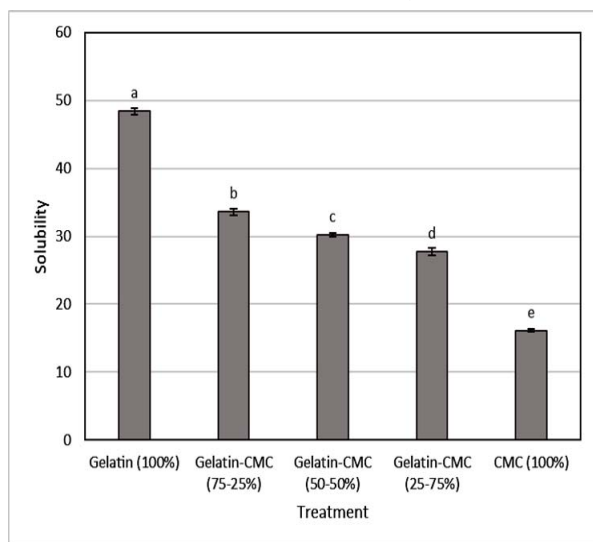
Thickness	Treatment
0.096 ± 0.0005 <sup>a</sup>	Gelatin (100%)
0.098 ± 0.0011 <sup>a</sup>	Gelatin-CMC (75-25%)
0.094 ± 0.0001 <sup>a</sup>	Gelatin-CMC (50-50%)
0.098 ± 0.0004 <sup>a</sup>	Gelatin-CMC (25-75%)
0.10 ± 0.0001 <sup>a</sup>	CMC (100%)

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter within a column are not significantly different at  $p < 0.05$ .

ضخامت تاثیر بسیار زیادی بر روی فاکتورهای دیگر همچون نفوذ پذیری به بخار آب و ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها دارد.

### ۳-۱-۳- قابلیت انحلال فیلم در آب

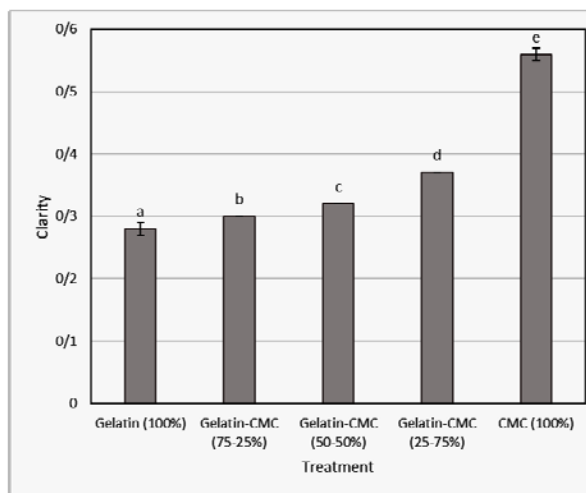
شکل ۲ میزان حلالیت تیمارهای مختلف را نشان می‌دهد. به وضوح مشخص است که با افزایش میزان ژلاتین در تیمارها میزان حلالیت افزایش پیدا کرد ( $p < 0.05$ ).

**Fig 2** The effect of different levels of independent variables on solubility

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter are not significantly different at  $p < 0.05$ .

حلالیت یک ویژگی بسیار مهم در فیلم‌های زیست تخریب پذیر می‌باشد و برای نگهداری مواد غذایی مرطوب از اهمیت خاصی برخوردار است. از طرف دیگر حلالیت می‌تواند بر روی سرعت آزاد شدن ترکیبات عملگر تاثیر معنی‌داری داشته باشد [۱۵]. اغلب فیلم‌های بر پایه پلی‌ساکارید و پروتئین به علت ماهیت آبدوست خود دارای حلالیت بالایی هستند [۱۶].

علت کمتر بودن شفافیت ژلاتین به خاطر ماهیت رنگ ژلاتین بود. در واقع ژلاتین رنگی مایل به زرد داشته که وقتی فیلم از آن تهیه گردید در شفافیت آن تاثیر به سزایی داشت. همچنین تاثیر صمغ‌ها بر میزان کدورت بستگی به نوع صمغ و شرایط تهیه آنها بستگی دارد. بعضی از صمغ‌ها مانند صمغ کهور چون تیره و کدر هستند باعث افزایش کدورت و کاهش شفافیت می‌شوند [۱۳]. اما صمغی مانند کربوکسی متیل سلولز نسبت به این نوع صمغ شفافیت بالاتری دارد. و از آنجایی که فاصله ی بین پروتئین‌ها کم می‌باشد کدورت بیشتری را ایجاد می‌کند.

**Fig 1** The effect of different levels of independent variables on clarity

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter are not significantly different at  $p < 0.05$ .

شکل ۱ میزان شفافیت های فیلم های مختلف ژلاتینی خالص، CMC خالص، فیلم ۲۵٪ ژلاتین و فیلم ۷۵٪ ژلاتین را نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است با افزایش میزان ژلاتین نمونه‌ها میزان شفافیت به طور معنی‌داری ( $p < 0.05$ ) کاهش یافت.

### ۳-۱-۲- اندازه گیری ضخامت فیلم

اثر افزودن CMC و ژلاتین بر روی ضخامت فیلم‌ها بررسی شد. طبق جدول ۲ بین تیمارهای مختلف از نظر ضخامت تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد و در آزمون چند دامنه ای دانکن تمام تیمارها در یک گروه قرار گرفتند ( $p < 0.05$ ).

ضخامت فیلم‌ها بستگی به غلظت مواد تشکیل دهنده، مقدار محلول اولیه فیلم در واحد سطح و سرعت ریختن روی سطح دارد.

**Table 3** Water vapor diffusion (WVP) values of different film formulation

WVP	Treatment
$3 \times 10^{-4} \pm 0.04 \times 10^{-4a}$	Gelatin (100%)
$2.91 \times 10^{-4} \pm 0.01 \times 10^{-4b}$	Gelatin-CMC (75-25%)
$2.6 \times 10^{-4} \pm 0.09 \times 10^{-4c}$	Gelatin-CMC (50-50%)
$2.02 \times 10^{-4} \pm 0.08 \times 10^{-4c}$	Gelatin-CMC (25-75%)
$1.73 \times 10^{-4} \pm 0.02 \times 10^{-4d}$	CMC (100%)

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter within a column are not significantly different at  $p < 0.05$ .

همچنین نتایج سوربال و همکاران در سال ۲۰۰۱ [۲۱] بر روی فیلم‌های ترکیبی با ژلاتین نشان داد که با افزودن ژلاتین نفوذپذیری نسبت به بخار آب افزایش پیدا کرد. هنگامی که ژلاتین در ترکیب با CMC قرار می‌گیرد بین آنها اتصالات عرضی ایجاد شد و قابلیت نفوذ به بخار آب بهبود پیدا کرد. به عبارت دیگر وجود بر هم کنش بین CMC و ژلاتین ایجاد شده و در نتیجه ساختار فیلم متراکم‌تر شد. در نتایج بدست آمده مشاهده شد که فیلم حاوی ۵۰ درصد ژلاتین توانایی عبور بخار آب کمتری نسبت به ۱۰۰ درصد ژلاتین را دارد (جدول ۲). به نظر می‌رسد دلیل این امر وجود بر هم‌کنش بیشتر بین اجزا و ساختار و فشرده تر شدن فیلم حاصله باشد.

### ۳-۲- خواص مکانیکی فیلم‌ها

#### ۳-۲-۱- اندازه‌گیری درصد کشش فیلم

جدول ۴ تاثیر درصد مختلف ژلاتین و سلولز را بر روی درصد کشش تیمارها نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش میزان CMC درصد کشش نمونه‌ها به صورت معنی-داری کاهش یافت ( $p < 0.05$ ).

**Table 4** Percent of Stretch values of different film formulation

Percent of Stretch	Treatment
$31.99 \pm 2.51^d$	Gelatin (100%)
$49.01 \pm 9.65^c$	Gelatin-CMC (75-25%)
$53.82 \pm 6.05^c$	Gelatin-CMC (50-50%)
$79.08 \pm 2.24^b$	Gelatin-CMC (25-75%)
$85.10 \pm 5.46^a$	CMC (100%)

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter within a column are not significantly different at  $p < 0.05$ .

به همین علت تیمار ۱ که حاوی ۱۰۰ درصد ژلاتین بود میزان حلالیت بالایی نسبت به نمونه ۱۰۰ درصد CMC از خود نشان داد. هرچه درصد ژلاتین در تیمارها افزایش یافت میزان حلالیت نیز بالا رفت. بر اساس گزارش لقیسی و همکاران در سال ۱۳۸۸ [۱۷] عدم ثبات ساختمان ماریچ منجر به حلالیت ژلاتین می‌شود همچنین طبق بررسی‌های بدیعی و همکاران در سال ۱۳۸۵ یکی از مهمترین خواص ژلاتین بر هم‌کنش آن با آب و قابلیت انحلال بالا می‌باشد. فیلم‌های حاصل از کربوکسی متیل سلولز هم قابلیت انحلال آب بالایی دارند [۱۸]. اما نسبت به ژلاتین انحلال آنها کمتر است و هرچه درصد آن در فیلم بالا رفته به نسبت نیز قابلیت انحلال فیلم در آب کاهش یافته است. طبق بررسی‌های انجام شده ترکیب این ۲ پلیمر باعث ایجاد پیوند عرضی CMC با ژلاتین شده در نتیجه قابلیت انحلال ژلاتین را کاهش پیدا می‌دهد. بنابراین یکی از اهداف چشمگیر این تحقیق که تضعیف خصوصیت منفی (کاهش حلالیت ژلاتین) فیلم تولیدی بود با افزودن درصد مناسبی از CMC محقق شد.

#### ۳-۱-۴- نفوذ پذیری به انتقال بخار آب (WVP)

میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در تیمارهای مختلف بررسی شد. طبق نتایج جدول ۳ بین تیمارهای مختلف تفاوت معنی‌داری از نظر نفوذ به بخار آب مشاهده شد و با افزایش میزان CMC میزان نفوذپذیری به بخار آب کاهش یافت ( $p < 0.05$ ). انتقال بخار آب از فیلم به دو فاکتور حلالیت و نفوذپذیری مولکول‌های بخار آب در ماتریکس فیلم بستگی دارد [۱۹]. طبق نتایجی که محققان بدست آورده‌اند فیلم‌های پروتئینی نسبت به بخار آب نفوذپذیر هستند اما فیلم‌های حاصل از صمغ‌ها قابلیت نفوذ به بخار آب کمتری نسبت به پروتئین‌ها از خود نشان می‌دهند. نتایج مطالعات فخرایی و همکاران در سال ۱۳۸۵ [۱۹] نشان داد که فیلم‌هایی که از پروتئینها (ژلاتین، زئین، گلوتن و غیره) تشکیل شده‌اند از خواص مکانیکی خوبی برخوردار بودند اما بسیار حساس به رطوبت بوده و در برابر نفوذ بخار آب مقاومت کمی از خود نشان دادند. به نظر می‌رسد که قابلیت نفوذ بیشتر بخار آب در ژلاتین نسبت به CMC به علت عدم ثبات ساختمان ماریچ ژلاتین بود به همین علت قابلیت حلالیت و نفوذ نمونه‌های حاوی درصد بالای ژلاتین افزایش یافت [۱۷].

میزان کشیدگی فیلم‌های حاصل از ژلاتین و CMC نشان داد که میزان کشیدگی فیلم‌های مورد آزمون در همه ی مقادیر با افزایش میزان ژلاتین روند کاهشی داشت. به عبارتی نتایج مربوط به درصد کشش عکس حالت مقاومت کششی برای نمونه های مورد آزمون بودند.

طبق نتایج به دست آمده فیلم های تولیدی از CMC انعطاف بالایی دارند و مستحکم می باشند [۲۲]. طبق نتایج چن و لای در سال ۲۰۰۸ [۲۳]. فیلم‌های تولیدی از CMC مقاومت کششی بالای دارند و معمولا به دلیل انعطاف پذیری کم آنها در تهیه فیلم‌های حاوی CMC از نرم کننده‌ها استفاده می-شود. طبق نتایج قنبرزاده و همکاران در سال ۱۳۸۸ [۲] بر روی فیلم CMC حاوی گلیسرول مقاومت کششی بالای فیلم حاوی CMC را به پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیره‌های CMC نسبت دادند. برقراری اتصالات قوی بین ماکرومولکول‌ها باعث افزایش پیوستگی و کاهش انعطاف پذیری فیلم خالص CMC شد (قنبرزاده و همکاران، ۱۳۸۸). در مورد بالا بودن مقاومت کششی نمونه های حاوی ژلاتین بالا به نظر می‌رسد که که برهم‌کنش بین زنجیره‌های مولکولی ژلاتین بالاتر است و این سبب مقاومت کششی بالای نمونه‌های شد.

### ۳-۳- بهینه‌سازی

از روش بهینه سازی دی‌آپتیمال بر مبنای وزن‌دهی (نرمال سازی) استفاده شد. در این روش به تیمارهای مورد مطالعه بر اساس اهمیت ضرایبی بین ۲- تا ۲+ داده شد. نتایج جدول ۵ و شکل ۴ نشان داد که فیلم حاوی ۵۰ درصد ژلاتین و ۵۰ درصد CMC دارای بیشترین مطلوبیت بوده و بنابراین انتخاب دو ماده ژلاتین و CMC برای ارزیابی فیلم زیست تخریب‌پذیر خوراکی منطقی بوده است.

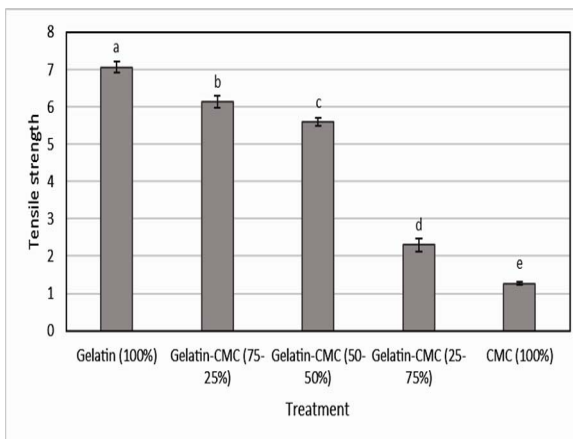
**Table 5** Optimization result of The treatments evaluated

Data	Solutions
0.549	Gelatin
0.451	CMC
0.45	Clarity
21.90	Solubility
2.714	Wvp
6.12	Tensile Strenght
44.55	Tensile percent (%)
0.76	Desirability

نمونه‌های دارای ۱۰۰ درصد ژلاتین کمترین قابلیت کشش-پذیری و فیلم های تشکیل شده از ۱۰۰ درصد CMC بیشترین مقادیر کشش پذیری را برای این آزمون ثبت نمودند. محلول های حاوی ۱۰۰ درصد CMC فیلم های منعطف و شکننده‌ای تولید کردند. نمونه فاقد CMC بلافاصله بعد از اعمال نیروی کششی شکسته و دستگاه افزایش طول در نقطه ی شکست را برای این فیلم ثبت نکرد. به عبارتی نتایج مربوط به درصد کشش عکس حالت مقاومت کششی برای نمونه های مورد آزمون بودند.

### ۳-۲- ارزیابی مقاومت کششی

مقاومت کششی تیمارهای مختلف مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت (شکل ۳). نتایج نشان داد که با افزایش میزان CMC در نمونه‌ها قابلیت مقاومت فیلم به کشش به صورت معنی-داری کاهش یافت ( $p < 0.05$ ). خصوصیات مکانیکی فیلم‌های به دست آمده به توزیع و دانسیته بر هم کشش‌های درون و بین-مولکولی در شبکه فیلم بستگی دارد. برای کاربرد نهایی لازم است فیلم تهیه شده از استحکام کششی و انعطاف‌پذیری مناسب برخوردار باشد تا بتواند تنش‌ها و کرنش های اعمال شده در مصارف مختلف را تحمل کند.

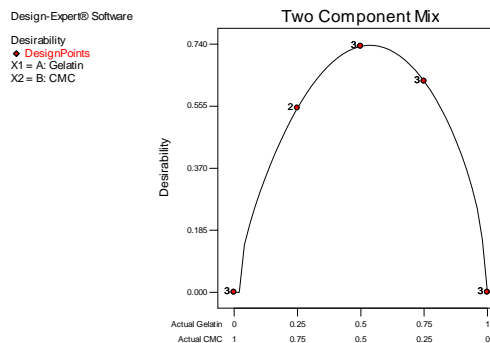


**Fig 2** The effect of different levels of independent variables on Tensile strength

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter are not significantly different at  $p < 0.05$ .

نتایج تحقیق نشان داد که نمونه حاوی ژلاتین در برابر کشش از خود مقاومت بالاتری نسبت به CMC از خود نشان داد. به طوری که بالاترین مقاومت کشش مربوط به نمونه حاوی ۱۰۰ درصد ژلاتین (۷/۲ مگا پاسکال) و پایین ترین مقدار مربوط به نمونه حاوی ۱۰۰ درصد CMC بود. همچنین نتایج مربوط به

- biopolymers in packaging for food and pharmaceuticals. Amirkabir University Press
- [3] Daraye, F., Badie, F., Mizani, M., & Gerami, A. (1388). Effects of addition of plasticizers on mechanical and physicochemical properties of edible methylcellulose films. *Journal of Nutrition and Food Technology*, Vol 3, 47-54
- [5] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634-643.
- [6] Kamkar, A., Asadi, F., Jabali, A., & Jamshidi, R. (1388). Evaluation of the antioxidant capacity of oil and peppermint extract. *Veterinary and laboratory Journal*, Vol 1, 64-72
- [7] Qanbarzadeh, B., Almasi, H. (1389). Characteristics of biodegradable edible films carboxymethyl cellulose - oleic acid. *Journal of Food Science and Technology*, Vol 2, 37-42
- [8] Mortazavian, S., Azizi, A., & Sohrabvandi, M.H. (1388). Edible films: qualitative indicators and methods of production. *Journal of Food Science and Technology*, Vol 4, 107-116
- [9] Asma, C., Meriem, E., Mahmoud, B., & Djafer, B. (2014). Physicochemical characterization of gelatin-cmc composite edibles films from polyion-complex hydrogels. *Journal of the chilean chemical society*, 59(1), 2279-2283.
- [10] Tongdeesoontorn, W., Mauer, L. J., Wongruong, S., Sriburi, P., & Rachtanapun, P. (2011). Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*, 5, 6. <http://doi.org/10.1186/1752-153X-5-6>
- [11] Taokaew, S., Seetabhawang, S., Siripong, P., & Phisalaphong, M. (2013). Biosynthesis and characterization of nanocellulose-gelatin films. *Materials*, 6(3), 782-794.
- [12] Sánchez-González, L., Vargas, M.a., GonzálezMartínez, C., Chiralt, A., & Cháfer, M. (2011). Use of essential oils in bioactive edible coatings. *J. Food Eng., Rev.*, 3, 1-16.
- [13] Ramos, Ó. L., Silva, S. I., Soares, J. C., Fernandes, J. C., Poças, M. F., Pintado, M. E., & Malcata, F. X. (2012). Features and performance of edible films, obtained from whey protein isolate formulated with



**Fig 4** The Desirability distribution of main variables

Each value is expressed as the mean of three replications, means with the same letter are not significantly different at  $p < 0.05$ .

در طرح آزمایشی D-Optimal به متغیرهای مستقل و وابسته معنی‌دار آماری ( $p < 0.05$ ) بر اساس اهمیتی که دارند وزن داده شد. بر اساس جدول ۴ و شکل ۴ مقبولیت ۷۴ درصدی برای فیلم حاوی ۵۰ درصد ژلاتین و ۵۰ درصد CMC به دست آمد.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج کلی در این پژوهش نشان داد که استفاده توأم درصد-های متفاوت ژلاتین و CMC به طور معنی‌داری بر روی خصوصیات مکانیکی و فیزیکی فیلم تأثیر گذاشت. با افزایش درصد CMC خصوصیات مکانیکی و فیزیکی فیلم بهبود پیدا کرد اما بهترین فیلم تولیدی در بین تیمارهای مختلف فیلم حاوی ۵۰ درصد ژلاتین و ۵۰ درصد CMC بود که به عنوان فیلم بهینه برگزیده شد. نتایج مربوط به بهینه سازی نشان داد که فیلم بهینه به دست‌آمده دارای مقبولیت قابل قبولی از نظر مقاومت مکانیکی، انعطاف پذیری و شفافیت بود و به طور کل می‌توان فیلم حاوی ۵۰ درصد ژلاتین و ۵۰ درصد CMC را جهت مطالعات بیشتر انتخاب کرد.

#### ۵- منابع

- [1] Iranmanesh, M. (1387). Edible coatings and films. *Technology Magazine and development of packaging industry*, Vol 35, 41-48
- [2] Qanbarzadeh, B., Almasi, H., & Zahedi, Y. (1388). Biodegradable and edible



- and composites: An overview. *J. Macromolecular Materials and Engineering*, Vol 276, 1–24.
- [19] Gontard, N., Guilbert, S., & CUQ, J.L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of food science*. Vol 57(1), 190-195.
- [20] Fakhraie, A. The effect of sago starch on the properties of cold water fish gelatin films. MSc thesis, Damghan University.
- [21] Sobral, P.J.A., & Habitate, A.M.Q.B. (2001). Phase Transitions of Pigskin Gelatin, *Food Hydrocolloids*, Vol 15, 377-382
- [22] Mohanty, A.K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymer and composites: An overview. *J. Macromolecular Materials and Engineering*, Vol 277, 1–24.
- [23] Chen, C. H., & Lai, L. S. (2008). Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocoll*; Vol 22: 1584–1592
- antimicrobial compounds. *Food Research International*, 45(1), 351-361.
- [14] Oses, J., Fabregat-Vazquez, M., Pedroza-Islas, R., Tomas, S.A., Cruz-Orea, A., & Mate, J.I. (2009). Development and characterization of composite edible films based on whey protein isolate and mesquite gum. *J Food Eng* 2009; 92: 56–62.
- [15] Gomez Guillen, M. C., Perez Mateos, M., Gomez Estaca, J., Lopez- Caballero, E., Gimenez, B., & Montero, F. (2009). Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Journal of Food Science and Technology*. 20: 3- 16.
- [16] Gontard N., Guilbert S., & Biopackaging: (1994b). Technology and Properties of Edible and/or Biodegradable Material of Agricultural Origin, in: Ed. Mathlouthi M., "Food Packaging and Preservation", Blackie Academic and Professional, London.
- [17] Hashemi, T.R., Mirzaie, H., & Mohammadi, N.A. (1392). Fish gelatin coating material for the production of renewable bio-active biodegradable. *Journal of Science and Technology packaging*, Vol 13, 52-67.
- [18] Mohanty, A.K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymer

## Physical and Mechanical Characterization of Film based on Gelatin-CMC and Optimization of Formulations Based on De-Optimal Design

Ranjbar, M. <sup>1</sup>, Azizi, M. H. <sup>2\*</sup>, Mirmajidi Hashtjin, A. <sup>3</sup>

1. Graduated MSc Food Science and Technology Azad University, North Tehran Branch

2. Prof, Department of Food Science and Technology, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3. Assistant Professor of Agricultural Engineering Research Institute, Agricultural Research, Education and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

(Received: 2016/08/22 Accepted: 2017/04/08)

In recent decade, many efforts have been conducted to apply biodegradable coatings rather than synthetic polymers. The present study was conducted to evaluate different percentages (0, 25, 50, 75 and 100 percent) of CMC with gelatin and to study the physical and mechanical characteristics of produced films as well as select the optimized film. Based on the results of transparency test, the highest and lowest transparency was belonged to 100% CMC and 100% gelatin, respectively. Increase of gelatin had significant ( $p < 0.05$ ) and positive effects on solubility of the film so that increasing CMC resulted in reduction of solubility. Steam diffusion considered as an eminent factor in packaging showed that there was observed increasing resistance in films by enhancing CMC. In addition, gelation significantly reduced film stretch, while this value was increased by increasing CMC. On the other hand, increasing gelatin resulted in increase of resistance to stretch, whereas there was observed a decrease of resistance to stretch by increasing CMC. Finally, according to this study, the most appropriate film was belonged to the sample, which its portion of CMC and Gelatin was 50/50.

**Keywords:** Film, Gelatin, Carboxymethyl cellulose, Mechanical properties, Steam diffusion.

---

\* Corresponding Author E-Mail Address: Mhazizitm@yahoo.com