

تأثیر ماکرو و نانوامولسیون اسانس روغنی دارچین بر ویژگی های فیزیکی شیمیایی فیلم های امولسیونی بر پایه ی کربوکسی متیل سلولز

رضا فتاحی^۱، بابک قنبرزاده^{۲*}، جلال دهقاننیا^۳

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۲ استادگروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

^۳ دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

(تاریخ دریافت: ۹۷/۰۱/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۹/۰۵)

چکیده

فیلم های امولسیونی بر پایه ی کربوکسی متیل سلولز حاوی ماکرو و نانوامولسیون اسانس روغنی دارچین در غلظت های مختلف از اسانس روغنی تهیه شدند. نتایج حاصل از دستگاه پارتیکل سایز نشانگر این بود که افزایش در مقادیر انرژی ورودی به محلول ماکروامولسیونی از طریق پروبالتراسوند باعث کاهش مقادیر شاخص توزیع و اندازه ی قطرات محلول امولسیونی می گردد. به منظور بررسی ریزساختار فیلم های امولسیونی از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد، تصاویر حاصل نشان داد که تفاوت های ریزساختاری بین فیلم های امولسیونی ناشی از پایداری متفاوت محلول ماکرو و نانوامولسیون اسانس روغنی در بستر تشکیل دهنده فیلم در طی فرآیند خشک کردن فیلم امولسیونی می باشد. ساختار متخلخل فیلم های حاوی ماکروامولسیون و در مقابل افزایش در ماهیت پیچ و خمی مسیر عبور مولکول های آب در بستر فیلم های حاوی نانوامولسیون منجر گردید تا شاخص نفوذ پذیری به بخار آب فیلم کنترل از مقادیر $2/59 \times 10^{-9} \text{ g / m s Pa}$ به مقادیر $4/43 \times 10^{-9} \text{ g / m s Pa}$ و $1/8 \times 10^{-9} \text{ g / m s Pa}$ به ترتیب در فیلم های ماکرو و نانوامولسیونی افزایش و کاهش پیدا کند. ماهیت پلاستی ساینده ی اسانس روغنی دارچین و همچنین نسبت سطح به حجم بالای نانوقطرات باعث کاهش بیشتر تعاملات بین زنجیره ای در ساختار بیوپلیمر گردید، از این رو فیلم های امولسیونی دارای انعطاف پذیری بالا به صورت افزایش در مقادیر کرنش تا نقطه ی پاره شدن از مقادیر $53/56\%$ در فیلم کنترل به 80% و $94/77\%$ به ترتیب در فیلم های ماکرو و نانوامولسیونی بودند.

کلید واژگان: ماکروامولسیون، نانوامولسیون، فیلم امولسیونی، اسانس روغنی دارچین

* مسئول مکاتبات: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر گرایش به سمت کاربرد پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر در بسته‌بندی مواد غذایی به جهت افزایش سطح آگاهی درباره‌ی مشکلات اکولوژیکی، زیست‌محیطی و آلودگی منابع طبیعی ناشی از کاربرد پلیمرهای حاصل از مشتقات نفتی و زیست‌تخریب‌ناپذیر گسترش پیدا کرده است. با این وجود دو نوع از پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر بیوپلیمرهای خوراکی و غیرخوراکی مورد مطالعه قرار گرفته است. کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها یا ترکیب این دو مورد با ترکیبات لیپیدی معمولاً برای تولید بیوپلیمرهای خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

CMC بیوپلیمر نیمه‌ستزی زیست‌تخریب‌پذیر می‌باشد و به جهت دارا بودن تعداد زیادی از گروه‌های آب‌دوست کربوکسیله‌عنوان پلی‌ساکارید آنیونی خطی محسوب می‌شود. CMC باعث تشکیل محلول بیوپلیمری با ویسکوزیته‌ی بالا و فیلم شفاف می‌شود که ویژگی‌های مطلوبی از لحاظ تولید فیلم و پذیرش مصرف‌کنندگان است. فیلم‌های برپایه‌ی CMC دارای ویژگی بازدارندگی خوبی در برابر گازها و ترکیبات آب‌گریز هستند، با این وجود همانند سایر فیلم‌های پروتئینی و پلی‌ساکاریدی، بازدارندگی ضعیفی در برابر نفوذپذیری به بخار آب دارند [۲، ۳]. به منظور رفع این نواقص و بهبود ویژگی‌های فیلم‌های پلی‌هسته‌بندی شماری از روش‌های مختلف مانند ترکیب با سایر بیوپلیمرهای سازگار، استفاده از ترکیبات آب‌گریز (مانند لیپیدها و اسانس‌های روغنی)، اتصال‌دهنده‌های عرضی و نانوپرکننده‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است [۴، ۵].

به‌جهت تقاضای مصرف‌کنندگان برای مواد و نگه‌دارنده‌های طبیعی‌مانند: عصاره‌های گیاهی، اسانس‌های روغنی و ترکیبات ضد میکروبی تحقیقاتی بر روی درون‌پوشانی این نگه‌دارنده‌ها در بسته‌بندی‌های زیست‌تخریب‌پذیر صورت گرفته است [۶]. اسانس‌های روغنی در دسته‌ی ترکیبات GRAS برای مصرف انسانی هستند [۷]. کاربرد مستقیم اسانس‌های روغنی در سیستم‌های غذایی به دلیل تغییرات ارگانولپتیکی نامناسب، حلالیت پایین در آب، فراریت و برهمکنش با سایر اجزای ماده‌ی غذایی محدود می‌شود [۸].

اسانس روغنی دارچین ترکیبی از آلدئید، فنول و ترکیبات فعال ترین می‌باشد که دارای ویژگی آنتی‌اکسیدانی و اثرگذاری ضد میکروبی به‌صورت طیف وسیع بر روی میکروارگانیسم‌های

مختلف می‌باشد. اسانس دارچین به‌عنوان افزودنی غیرسمی و طعم‌دهنده مورد تأیید سازمان بهداشت جهانی (WHO^۱) می‌باشد و همچنین به‌دلیل استفاده‌ی گسترده در فرمولاسیون‌های مختلف غذایی دارای سازگاری طعمی مناسبی است [۹-۱۱].

نانوامولسیون‌ها یکی از انواع سیستم‌های امولسیون با محدوده‌ی اندازه‌ی قطرات زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند [۱۳، ۱۲]. استفاده از اسانس‌های روغنی به صورت نانوآمولسیون در فیلم‌های بیوپلیمری در مقایسه با محلول‌های ماکروآمولسیون دارای مشخصه‌های ویژه‌ای مانند (۱) بهبود پایداری سینتیکی و محافظت از تخریب و تبخیر محلول امولسیونی در طی فرآیند خشک‌کردن فیلم امولسیونی (۲) بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فیلم امولسیونی، است [۱۵، ۱۴].

بر اساس مطالعات صورت گرفته تنها تعداد محدودی از مطالعات در مورد درون‌پوشانی محلول‌های نانوامولسیونی اسانس‌های روغنی در بستر بیوپلیمرها صورت گرفته است که به‌عنوان مثال می‌توان به: فیلم کیتوزان و نانوامولسیون سینمالدئید [۹]، فیلم‌های خوراکی پکتین، پوره‌ی پاپایا و نانوامولسیون سینمالدئید [۱۱]، فیلم ژلاتین ماهی و نانولیپوزوم اسانس روغنی دارچین [۱۶]، فیلم صمغ دانه‌ی ریحان و نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن شیرازی اشاره کرد [۸].

براساس معلوماتی که داریم تا به حال مطالعه‌ای در مورد مقایسه‌ی محلول‌های ماکرو و نانوامولسیونی اسانس روغنی دارچین بر روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فیلم‌های بیوپلیمری صورت نگرفته است، بنابراین هدف ما در این مطالعه: (۱) تولید فیلم‌های امولسیونی CMC از محلول‌های ماکرو و نانوامولسیونی اسانس روغنی دارچین به‌ترتیب به وسیله‌ی هم‌وزن‌نایز برش بالا و برش بالا-التراسوند (۲) مقایسه‌ی تأثیر این دو نوع فیلم امولسیونی بر روی برخی ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی مانند: خواص مکانیکی، ریزساختاری و بازدارندگی بود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

CMC با وزن مولکولی متوسط 41000 g/mol (درجه‌ی کاربردی) از پخش‌کننده کاراگام پارسیان (تهران، ایران) تهیه

1. World health organization

شدند [۱۵]. شاخص Pdl برای بیان توزیع اندازه‌ی قطرات در امولسیون استفاده شد، مقادیر نزدیک به صفر نشانگر محلول امولسیونی همگن بود. شاخص اندازه‌ی متوسط قطرات D_z براساس مقادیر شدت پخش‌شوندگی بیان می‌شود. شاخص اندازه‌ی متوسط قطرات با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (رابطه، ۱):

$$D_z \approx \frac{\sum S_i}{\sum \left(\frac{S_i}{D_i}\right)} \quad (1)$$

D_z ، اندازه‌ی متوسط قطرات، D_i ، اندازه‌ی هر قطره، S_i ،

$(S_i \approx D_i^6)$ ، شدت پخش‌شوندگی اندازه‌ی قطرات

۲-۲-۳- تعیین پتانسیل زتا در محلول تشکیل دهنده‌ی

فیلم

برای تعیین پتانسیل زتا در محلول بیوپلیمری حاوی ماکرو و نانوامولسیون اسانس‌روغنی دارچین از دستگاه زتاسایزر (Malvern instruments، انگلستان) استفاده شد. پتانسیل زتا به عنوان بارالکتریکی در صفحه‌ی لغزنده‌ی^۲ ما بین قطرات اسانس دارچین در محلول بیوپلیمری تعریف می‌شود.

۲-۳- تولید و ویژگی‌های فیلم‌های امولسیونی

۲-۳-۱- تولید فیلم‌های امولسیونی

برای تهیه‌ی فیلم‌ها از روش داشی‌پور و همکاران [۸]، با برخی از اصلاحات استفاده شد. ابتدا ۸۰ m.lit از آب دو بار تقطیر در داخل حمام آب تا رسیدن به دمای ۸۵ °C گرم شد، سپس ۱/۵ گرم از پودر کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) به آب گرم افزوده شد و به وسیله‌ی هم‌زن مغناطیسی در ۸۰۰ rpm و دمای ۸۵ °C برای ۶۰ دقیقه هم زده شد، سپس گلیسرول در مقادیر ۷۵٪ W/W از بیوپلیمر به‌عنوان پلاستی‌سایزر اضافه شد و عمل هم‌زدن به مدت ۱۰ دقیقه در این شرایط تداوم پیدا کرد، سپس دمای محلول بیوپلیمر تا ۶۰ °C برای جلوگیری از تخریب ترکیبات فعال اسانس دارچین کاهش داده شد و با محلول ۲۰ m.lit از ماکرو و نانوامولسیون تهیه شده در مرحله-۱ قبل ترکیب شد، به منظور تهیه‌ی محلول همگن، محلول امولسیونی در شرایط ۵۰۰ rpm در دمای ۶۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. محلول تشکیل دهنده فیلم با استفاده از پمپ خلأ (DV-3E 250, JB، آمریکا)، در شرایط محیطی به مدت ۵ دقیقه هواگیری گردید، سپس ۱۰۰ m.lit از محلول تشکیل

شد. گلیسرول با درجه‌ی آنالیتیکال از آزمایشگاه مواد شیمیایی دکتر مجلی (تهران، ایران) تهیه شد. پلی‌سوربات ۸۰ (توین ۸۰) از شرکت مرک (دارمشتات، آلمان) تهیه شد و به‌عنوان سورفاکتانت در محلول‌های امولسیونی استفاده شد. اسانس روغنی دارچین (*Cinnamomum zeylanicum*) از شرکت دارویی اکسیر گل سرخ (مشهد، ایران) خریداری شد. از آب دوبار تقطیر در تمامی امولسیون‌ها و محلول‌های تشکیل‌دهنده‌ی فیلم استفاده شد.

۲-۲- تولید امولسیون اسانس‌روغنی دارچین

۲-۲-۱- ماکرو و نانوامولسیون

تولید محلول ماکروامولسیون (ME) به‌وسیله‌ی افزودن مقادیر مختلف از (۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۵ گرم) توین ۸۰ معادل با ۵۰٪ W/W سورفاکتانت به روغن (SOR^2) به ۲۰ m.lit آب دوبار تقطیر و هموژنیزاسیون به‌وسیله‌ی هموژنایزر برش بالا (JANKE & KUNKEL، آلمان)، در ۲۰۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱ دقیقه انجام شد، سپس اسانس‌روغنی دارچین در مقادیر (۰/۲۵، ۰/۵۰ و ۱ گرم) معادل با ۲۵٪ W/V، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ (اسانس به امولسیون) به هر محلول امولسیونی اضافه شد و مجدداً هموژنیزاسیون به مدت ۲ دقیقه انجام گرفت. محلول ماکروامولسیونی تهیه شده در فرکانس ۲۰ kHz، توان ۴۰۰ W و دامنه ۷۰ S برای ۱۰ دقیقه به وسیله‌ی پروب التراسوند (FAPAN، ایران) برای تهیه‌ی محلول نانوامولسیون (NE) تحت سونیکاسیون قرار گرفت. در طول فرآیند سونیکاسیون برای اجتناب از بالا رفتن دمای محلول امولسیونی از حمام آب-یخ استفاده شد.

۲-۲-۲- تعیین توزیع و اندازه‌ی قطرات در محلول‌های

امولسیونی حاوی اسانس‌روغنی دارچین

برای تعیین اندازه‌ی متوسط قطرات (D_z) و شاخص توزیع (Pdl^3) محلول‌های امولسیونی از دستگاه پارتیکل سایزر (DLS) (Malvern instruments، انگلستان) استفاده شد. ابتدا محلول‌های امولسیونی به منظور جلوگیری از حالت چند پخش‌شوندگی و برهمکنش‌های داخل قطره‌ای فاز روغنی در امولسیون به نسبت (۱ به ۱۰) به وسیله‌ی آب مقطر رقیق‌سازی

2. Surfactant oil ratio
3. Polydispersity Index
4. Slipping layer

5. Poly tetra fluoro ethylene

۲-۳-۴- نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

برای تعیین WVP فیلم‌ها از روش چگالی‌سنجی با اصلاحات جزئی ASTM به شماره‌ی E۹۵-۹۶ استفاده شد [۱۸]. فنجان‌های طراحی شده با میانگین قطر داخلی ۱/۵ cm حاوی ۳ گرم نمک سولفات کلسیم (۰/۰٪ RH) با فیلم‌های مورد آزمون با قطر کمی بزرگ‌تر از دهانه‌ی فنجان‌ها (۰/۰۱۷ cm²) مساحت دیسک دایره‌ای) دربندی شدند. هرکدام از فنجان‌ها در داخل دسیکاتور حاوی محلول اشباع سدیم کلراید (RH_۰/۷۵) (Merck، آلمان) که تحت این شرایط دارای فشار جزئی بخار آب ۱۷۵۳۵۵ kPa بوند در دمای ۲۵ °C نگهداری شدند. در طول آزمون برای اطمینان از حفظ شرایط اشباع اجازه داده شد تا مقدار کمی از رسوب سدیم کلراید در کف دسیکاتور تشکیل شود. سپس مقدار افزایش در وزن فنجان‌ها با استفاده از ترازوی حساس دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم هر ۲۴ ساعت توزین شدند تا به مقدار ثابتی از وزن برسیم. نرخ انتشار بخار آب (WVTR) به عنوان شیب منحنی افزایش وزن به زمان (g / s) تا رسیدن به حالت پایا با استفاده از رگرسیون خطی و تقسیم کردن به مساحت انتشار (m²) تعیین گردید. WVP (g / m s Pa) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد (رابطه ۴):

$$WVP = (WVTR \times \Delta x / \Delta P) \quad (4)$$

Δx : میانگین ضخامت فیلم‌ها (m)، ΔP : اختلاف فشار جزئی بخار اتمسفر با کلسیم سولفات و سدیم کلراید (kPa) ۱/۷۵۳۵۵ تمامی محاسبات در سه تکرار انجام شد.

۲-۴- آنالیز آماری

در این تحقیق آنالیز واریانس یک‌طرفه (ANOVA) برای تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و از آزمون دانکن برای مقایسه حداقل اختلاف معنی‌دار بین داده‌ها در سطح معنی‌داری (p < 0.05). استفاده شد. داده‌ها به صورت انحراف از معیار $\pm$ میانگین بیان شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین توزیع و اندازه‌ی قطرات در

محلول‌های امولسیونی حاوی اسانس روغنی

دارچین

دهنده فیلم امولسیونی در سطح صاف پلیت‌های تفلونی (PTFE⁵) در ابعاد ۱۵ × ۱۵ cm قالب‌ریزی و در دمای ۴۰ °C به مدت ۱۸ ساعت در انکوباتور خشک گردید.

۲-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

آنالیزهای ریزساختاری از سطح و مقطع عرضی فیلم‌های امولسیونی که حاوی غلظت‌های مختلف از محلول ماکرو و نانوامولسیونی اسانس روغنی دارچین بود با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Tescan، جمهوری چک) مورد بررسی قرار گرفت. برای برش فیلم‌ها از نیتروژن مایع استفاده شد و سپس روی پایه‌های مسی فیلم‌های برش داده شده قرار گرفتند و با استفاده از طلا (DSR1 Nanostructural Coating Co، ایران) پوشش داده شدند. بعد از پوشش‌دهی با لایه‌ی نازکی از طلا فیلم‌ها تحت ولتاژ ۱۰ KV و بزرگنمایی ۵۰۰۰ عکس‌برداری شدند.

۲-۳-۳- ویژگی‌های مکانیکی

استحکام کشش نهایی (UTS⁶) و کرنش تا نقطه‌ی پاره شدن (SAB⁷) با استفاده از ماشین آزمون عمومی (Sanaf، ایران) تعیین شدند. فیلم‌های خشک شده با استفاده از کاتر طراحی شده در اشکال دمبلی شکل برش داده شدند و برای آزمون فیلم‌ها از الگوی انجمن مهندسين آمریکا به شماره‌ی ۸۸۲-۹۱ D استفاده شد [۱۷]. فیلم‌ها در ابعاد ۸ × ۰/۵ cm به شکل دمبلی در سه تکرار برای هر فیلم در دمای محیط و رطوبت نسبی ۵۳٪ در دسیکاتور حاوی محلول اشباع منیزیم نیترات به مدت ۲۴ ساعت قبل از انجام آزمون مشروط شدند. فیلم‌ها به صورت موازی با فک‌های دستگاه با فاصله‌ی بین دو فک ۵cm و سرعت حرکت ۰/۵cm/min تنظیم شدند. مقادیر UTS و SAB با استفاده از روابط زیر محاسبه شدند (رابطه ۲ و ۳):

$$UTS = F_{max} / A \quad (2)$$

$$SAB = (\Delta L / L_0) \times 100 \quad (3)$$

F_{max} : حداکثر نیروی لازم برای پاره کردن فیلم (N)، A: مقطع عرضی فیلم (m²) (ضخامت × پهنا)، L_0 : فاصله‌ی اولیه بین دو فک (۰/۵cm)، ΔL : اختلاف طول بین مقدار اولیه و طول نهایی فیلم در لحظه‌ی پاره شدن.

6. Ultimate tensile strength

7. Strain at break

توزیع اندازه‌ی قطرات اسانس‌روغنی درون‌پوشانی شده در فیلم‌های امولسیون‌ی دارای تأثیرات قابل ملاحظه‌ای بر ویژگی‌های مختلف مکانیکی، بازدارندگی و ریزساختار آن‌ها است [۱۵، ۸، ۶].

مقادیر متوسط اندازه‌ی قطرات براساس شدت توزیع (D_z) و پراکندگی توزیع اندازه‌ی قطرات (PdI) برای هر دو محلول ماکرو و نانوامولسیون در جدول ۱ ارائه شده است. PdI به عنوان فاکتور بدون بعد نشانگر پراکندگی اندازه‌ی قطرات پخش شده در امولسیون است [۱۹]. اندازه‌ی متوسط و توزیع اندازه‌ی قطرات به وسیله‌ی افزایش در توان انرژی ورودی به محلول امولسیون‌ی کاهش یافت [۲۰، ۱۱]. هم‌وژنایز برش‌بالا به‌عنوان یک روش مکانیکی نسبتاً کم‌انرژی برای تولید محلول ماکروامولسیون استفاده شد، دامنه‌ی اندازه‌ی قطرات در محلول ماکروامولسیون بین ۳۶۲-۲۴۲ nm بود.

از روش التراسوند برای کاهش اندازه‌ی میانگین قطرات به محدوده‌ی $D_z < 100$ nm استفاده شد، و دامنه‌ی اندازه‌ی قطرات از ۵۹ تا ۸۰ نانومتر به دست آمد. سونیکاسیون تأثیر قابل ملاحظه‌ای در کاهش هر دو شاخص اندازه‌ی متوسط قطرات (D_z) و توزیع اندازه‌ی قطرات (PdI) در امولسیون اسانس‌روغنی دارچین داشت ($p < 0.05$). سونیکاسیون باعث ایجاد موج‌های بین‌سطحی و تشکیل میکروحباب‌ها می‌گردد که در نتیجه‌ی تخریب آن‌ها باعث کاهش اندازه‌ی قطرات روغن به محدوده‌ی یک‌متر از ۱۰۰ نانومتر می‌شود [۲۱]. هاشمی‌گهری و همکاران [۸]، نشان دادند که با افزایش زمان اعمال سونیکاسیون به محلول امولسیون‌ی اسانس‌روغنی آویشن شیرازی در فیلم‌های بر پایه‌ی صمغ دانه‌ی ریحان توزیع و اندازه‌ی قطرات کاهش یافت.

افزایش در غلظت اسانس‌روغنی دارچین در هردو محلول ماکرو و نانوامولسیون، منجر به افزایش اندازه‌ی قطرات گردید ($p < 0.05$). این پدیده می‌تواند به دلیل انبوهش قطرات به جهت ناکارآمدی سورفاکتانت برای پوشش کامل سطح بین قطرات باشد. نتایج مشابهی به وسیله‌ی یونیل و همکاران [۲۲]، در بررسی تأثیر غلظت اسانس روغنی ریحان و پونه‌کوهی بر روی اندازه‌ی قطرات در محلول بیوپلیمری کیتوزان گزارش شد.

۳-۲- پتانسیل‌زتا در محلول تشکیل دهنده فیلم

مقادیر پتانسیل‌زتا در محلول CMC حاوی ماکرو و نانوامولسیون اسانس‌روغنی دارچین در غلظت‌های مختلف

در جدول ۱ نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل‌زتا در محلول خالص کربوکسی‌متیل سلولز $59/2$ mV- بود که مقادیر منفی این بار احتمالاً به دلیل حضور گروه‌های عاملی کربوکسیل در ساختار پلیمر CMC است. این مقادیر منفی به ترتیب در نمونه‌های حاوی ماکرو و نانوامولسیون به $61/4$ mV- و 70 - افزایش پیدا کرد که می‌تواند به‌جهت حضور ترکیبات یونیزه‌شونده در اسانس‌روغنی باشد. CMC با ماهیت آنیونی می‌تواند در حضور ترکیبات یونیزه‌شونده به سطح قطرات اسانس‌روغنی جذب شود، با افزایش غلظت اسانس‌روغنی مقادیر منفی بارالکتریکی سطحی افزایش بیشتری برای نمونه‌های حاوی نانوامولسیون در مقایسه با نمونه‌های ماکروامولسیون نشان داد ($p < 0.05$). این پدیده ممکن است به جهت اهمیت این نکته باشد که اندازه‌ی قطرات پایین‌تر در محلول نانوامولسیون باعث تشدید برهمکنش‌های بین قطرات اسانس‌روغنی و زنجیره‌های CMC و در نتیجه جذب مقادیر بیشتر CMC به فضای بین قطرات منجر شود [۲۳]. یونیل و همکاران [۲۲]، در نتایج یافته‌های خود گزارش کردند که مقادیر مثبت پتانسیل‌زتا در محلول کیتوزان به‌عنوان بیوپلیمر کاتیونی با افزودن اسانس‌روغنی و تشدید عوامل یونیزه‌شونده افزایش پیدا کرد. پایداری بهتر محلول نانوامولسیون از ماکروامولسیون در محلول تشکیل‌دهنده‌ی فیلم می‌تواند به جهت تشدید بارالکتریکی سطح قطرات باشد که باعث ایجاد نیروهای دافعه‌ی الکترواستاتیک بیشتر در سطح قطرات اسانس‌روغنی در محلول تشکیل‌دهنده‌ی فیلم می‌گردد و در نتیجه از انبوهش، ادغام و رونشینی قطرات فاز روغنی در طول خشک شدن فیلم امولسیون‌ی جلوگیری می‌کند [۲۴].

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی، روبشی (SEM)

آنالیز ریزساختار برای درک بهتر تأثیر فرمولاسیون‌های مختلف بر روی ساختار، ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی فیلم‌های امولسیون‌ی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تصاویر ریزساختاری سطح و مقطع‌عرضی فیلم‌های امولسیون‌ی به ترتیب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است.

فیلم‌های برپایه‌ی CMC و فیلم‌های حاوی نانوامولسیون اسانس‌روغنی دارچین، دارای سطح صاف، یکنواخت و به هم پیوسته بودند. در مقابل، فیلم‌های حاوی ماکروامولسیون ساختار ناهمگن و نامنظم داشتند.

Table 1 Droplet diameters (Z-average), Polydispersity Index (Pdl) and ζ -potential values of macro (ME) and nano (NE) emulsions of CEO at different concentration.

ζ -potential (mV)	Pdl	Z-average (nm)	Emulsion types
-55 ± 0.3^a	0.39 ± 0.04^c	242.1 ± 1.01^c	ME-CEO 0.25%
-65.6 ± 0.3^c	0.63 ± 0.03^b	263 ± 1^b	ME-CEO 0.50%
-61.4 ± 0.3^b	0.72 ± 0.02^a	362.2 ± 1.07^a	ME-CEO 1%
-69.7 ± 0.25^e	0.39 ± 0.01^c	59.2 ± 1.06^e	NE-CEO 0.25%
-68.4 ± 0.2^d	0.24 ± 0.02^d	80.08 ± 1^d	NE-CEO 0.50%
-70 ± 0.3^e	0.25 ± 0.06^d	80.02 ± 1^d	NE-CEO 1%

Values were given as mean $\pm$ standard deviations. Different superscripts in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

نانوامولسیون، دارای ساختاری یکنواخت، متراکم، با لایه‌های در هم فشرده بود (شکل ۲). در مقابل بافت پرمفد با ساختاری اسفنجی مانند در فیلم‌های حاوی ماکروامولسیون قابل مشاهده بود. این تفاوت‌ها می‌تواند ناشی از انبوهش و ادغام به جهت توزیع و اندازه‌ی قطرات بزرگتر باشد. ماکروقطرات در طی پدیده‌ی روشنی می‌توانند به سطح فیلم در طی فرآیند خشک کردن مهاجرت کنند که در نتیجه‌ی آن باعث تشکیل میکرومنافذ، حفرات و شکستگی‌هایی در سرتاسر بستر می‌شوند. این ساختار از هم گسسته و پرمفد و با حفرات زیاد می‌تواند تأثیرات منفی بر ویژگی‌های مکانیکی و بازدارندگی فیلم-

این تفاوت‌ها در ساختار سطحی به جهت ابعاد متفاوت قطرات اسانس روغنی دارچین در بستر فیلم به جهت تفاوت در شدت پدیده‌های ناپایداری مانند انبوهش، ادغام و روشنی است. قطرات در سطح نانومتر در مقایسه با ماکروقطرات، پایداری بهتری در مقابل پدیده‌های ناپایداری به جهت بالا بودن پتانسیل زتا، قطرات کوچک‌تر و توزیع پایین اندازه‌ی قطرات داشتند. بنابراین برهمکنش بین بستر بیوپلیمر و نانوقطرات اسانس روغنی دارچین می‌تواند از جدایی فاز در طول خشک کردن جلوگیری نماید. نتایج مشابهی به وسیله‌ی سایر محققان گزارش شد [۶، ۲۵، ۲۶].

بر اساس تصاویر SEM مقطع عرضی فیلم‌های حاوی

ها داشته باشد [۲۷].

CMCCMC-NE-CEO 1% CMC-ME-CEO 1%

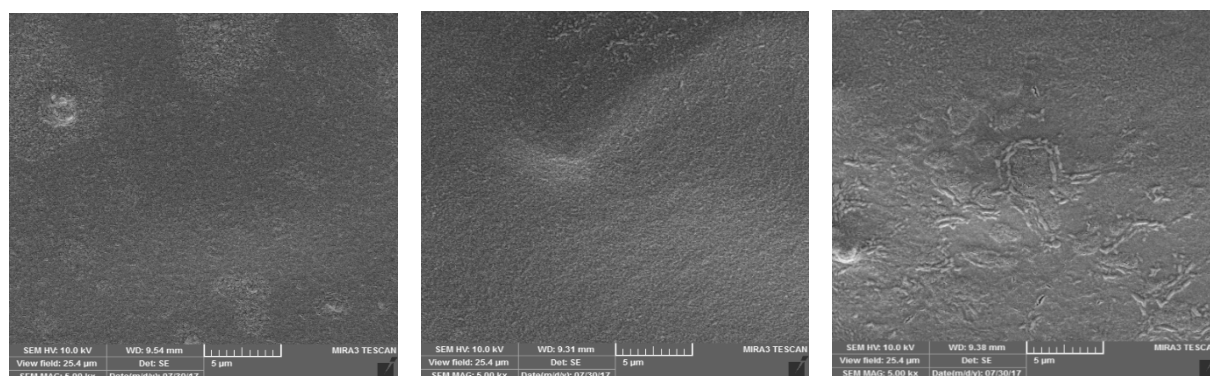


Fig 1 SEM images of the surface of the CMC control film and films loaded with ME (CMC-ME-CEO) and NE (CMC-NE-CEO) at selected concentration of CEO 1%

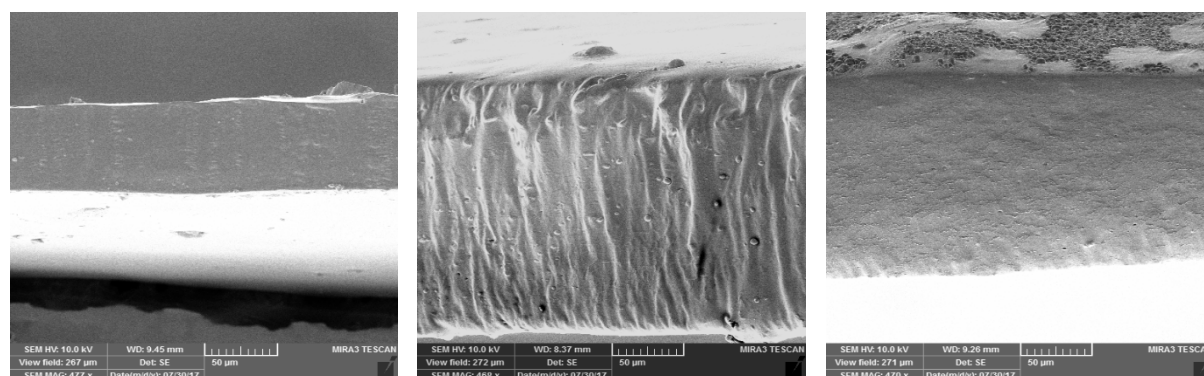


Fig 2 SEM images of the cross-section of the CMC control film and films loaded with ME (CMC-ME-CEO) and NE (CMC-NE-CEO) at selected concentration of CEO 1%.

۳-۴- ویژگی‌های مکانیکی

قابل ملاحظه‌ای بین مقادیر SAB فیلم‌های حاوی ۰/۵ و ۱ درصد اسانس روغنی ۶۷/۱۲٪ و ۸۰٪ در فیلم ماکرومولسیون و ۸۲/۰۵٪ و ۹۴/۷۷٪ در فیلم‌های نانومولسیون دیده شد ($p < 0.05$). این نتایج نشانگر این بود که کاهش اندازه‌ی قطرات فاز روغنی به سطح نانومتر منجر به بهبود کشش‌پذیری و انعطاف‌پذیری در فیلم‌های نانومولسیون در مقایسه با فیلم‌های ماکرومولسیون می‌گردد. این پدیده می‌تواند به دلیل: (۱) نسبت سطح به حجم بالای نانوقطرات و در نتیجه کاهش بیشتر برهمکنش‌های بین بیوپلیمر-بیوپلیمر [۶، ۱۱]، (۲) و یا به دلیل کاهش خروج اسانس روغنی به سطح در فیلم‌های نانومولسیون باشد [۶]. نتایج اخیر برای ویژگی SAB با نتایج پژوهش‌های قبلی که نشان داده بودند کاهش در اندازه‌ی قطرات اسانس روغنی آویشن شیرازی باعث ایجاد برهمکنش‌های بیشتر بین نانوقطرات اسانس روغنی و بستر صمغ دانه‌ی ریحان می‌گردد و در نتیجه قابلیت کش آمدن در فیلم‌های نانومولسیون بهبود پیدا کرده بود، مطابقت داشت [۸].

(UTS) استحکام کشش نهایی (مقاومت در برابر کشش) و (SAB) کرنش تا نقطه‌ی پاره شدن (قابلیت کش آمدن) دو ویژگی مکانیکی مهم فیلم‌ها هستند که از منحنی‌های تنش حقیقی (σ) و کرنش هنکی (ϵ_h) به دست می‌آیند [۲۸]. بدون در نظر گرفتن نوع امولسیون و اندازه‌ی قطرات، درون‌پوشانی اسانس روغنی دارچین دارای اثر پلاستی‌سازری بر روی ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های CMC بود. براساس جدول ۲ فیلم‌های امولسیون‌دار دارای مقادیر کمتر UTS و بیشتر SAB در مقایسه با فیلم کنترل بودند ($p < 0.05$).

درون‌پوشانی اسانس روغنی احتمالاً باعث تضعیف ساختار به وسیله‌ی از بین بردن و یا جانشینی برهمکنش‌های قوی درون مولکولی با برهمکنش‌های ضعیف بیوپلیمر-اسانس روغنی می‌گردد. مقادیر UTS تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین فیلم‌های حاوی ماکرو و نانومولسیون در تمامی غلظت‌های اسانس روغنی دارچین نشان نداد. در مقابل تفاوت

Table 2 Ultimate Tensile strength (UTS) and Strain at break point (SAB) of control and CMC films incorporated with macro and nano emulsions of CEO at various concentrations.

SAB (%)	UTS (MPa)	Film types
53.56 ± 1.08 ^d	16.41 ± 0.01 ^a	CMC
55.60 ± 0.34 ^d	8.96 ± 3.04 ^b	CMC-ME-CEO 0.25%
67.12 ± 1.23 ^c	7.60 ± 3.02 ^b	CMC-ME-CEO 0.50%
80.00 ± 1.06 ^b	5.84 ± 2.78 ^b	CMC-ME-CEO 1%
58.62 ± 3.76 ^{cd}	6.46 ± 0.69 ^b	CMC-NE-CEO 0.25%
82.05 ± 1.76 ^b	6.25 ± 0.05 ^b	CMC-NE-CEO 0.50%
94.77 ± 2.35 ^a	6.05 ± 2.39 ^b	CMC-NE-CEO 1%

Values were given as mean ± standard deviations. Different superscripts in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

۳-۵- نفوذپذیری به بخار آب (WVP)

برای جلوگیری از افت کیفیت محصولات غذایی در طول انبارمانی، فیلم‌های بسته‌بندی بایستی بازدارندگی مناسبی در برابر انتقال رطوبت از ماده‌ی غذایی به محیط اطراف و بالعکس داشته باشند. از این رو WVP یک پارامتر مهم در تعیین ویژگی‌های عملکردی فیلم‌های خوراکی محسوب می‌شود [۲۹]. تأثیر درون‌پوشانی ماکرو و نانوامولسیون بر روی WVP فیلم‌های CMC در شکل ۳ نشان داده شده است. مقادیر WVP فیلم کنترل $2/59 \times 10^{-9} \text{ g/m s Pa}$ بود که با افزودن ماکروامولسیون اسانس روغنی دارچین افزایش قابل ملاحظه‌ای را به $3/4 \times 10^{-9} \text{ g/m s Pa}$ و $4/43 \times 10^{-9} \text{ g/m s Pa}$ برای مقادیر ۰/۲۵٪ و ۱ اسانس روغنی به ترتیب نشان داد ($p < 0.05$). در مقابل فیلم‌های حاوی نانوامولسیون اسانس روغنی دارچین به‌طور قابل ملاحظه‌ای باعث کاهش WVP در مقایسه با فیلم کنترل به مقادیر $1/4 \times 10^{-9} \text{ g/m s Pa}$ و $1/8 \times 10^{-9} \text{ g/m s Pa}$ به ترتیب برای ۰/۲۵٪ و ۱ اسانس روغنی شدند ($p < 0.05$). این نتایج بیانگر این بود که کاهش در اندازه‌ی قطرات اسانس روغنی دارچین از ماکرو به نانوقطرات دارای تأثیر مهمی در کنترل میزان انتشار بخار آب از میان بستر فیلم است. مقادیر WVP فیلم‌ها بستگی به حلالیت و قابلیت نفوذپذیری مولکول‌های بخار آب از میان بستر فیلم دارد. اسانس‌های روغنی جزء ترکیبات غیرقطبی محسوب می‌شوند که می‌توانند با افزایش ماهیت آب‌گریزی بستر فاکتور حلالیت را کاهش دهند با این وجود، آن‌ها می‌توانند فاکتور نفوذپذیری را افزایش یا کاهش دهند که بستگی به نوع، سازگاری و نحوه‌ی توزیع قطرات روغن در بستر پلیمر دارد. اسانس‌های روغنی دارای اثر پلاستی‌سازری بر روی ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌ها هستند که ممکن است باعث ایجاد بستر باز و در نتیجه افزایش قابلیت نفوذپذیری مولکول‌های آب را منجر شوند. از طرف دیگر تشکیل شبکه‌ی درون لیپیدی در بستر فیلم باعث ایجاد مسیر پیچ و خم برای عبور مولکول‌های آب از فیلم می‌گردد، در نتیجه تأثیر نهایی اسانس روغنی بر روی WVP فیلم‌های امولسیون، بستگی به این دارد که کدام مکانیسم بر مکانیسم‌های دیگر غالب شود [۳۱، ۳۰]. در فیلم‌های حاوی نانوامولسیون اسانس روغنی دارچین دارای ساختار متراکم و فشرده براساس تصاویر حاصل از SEM، ضخامت بیشتر و همچنین دارای پخش‌شوندگی یکنواخت فاز لیپیدی در بستر

بودند که این امر می‌تواند دلیل قانع کننده‌ای بر پایین بودن مقادیر WVP این فیلم‌ها باشد.

اندازه‌ی قطرات بزرگ‌تر و بالا بودن PDI در محلول ماکروامولسیونی باعث تشدید پدیده‌های ناپایداری مانند: انبوهش و رونشینی در طول خشک شدن فیلم می‌گردد که ممکن است باعث ایجاد میکرومنافذ در سرتاسر فیلم و در نتیجه منجر به نفوذپذیری بالای مولکول‌های آب از میان یستر گردد. به‌علاوه جدایی فاز باعث کاهش آب‌گریزی در برخی از قسمت‌های پلیمر می‌گردد، این پدیده‌های ناپایداری در غلظت‌های بالای اسانس روغنی تشدید پیدا می‌کند. نتایج مشابهی توسط داشی‌پور و همکاران [۸]، گزارش شد آن‌ها نشان دادند که افزایش در غلظت ماکروقطرات اسانس روغنی آویشن شیرازی باعث تشدید WVP در فیلم‌های امولسیونی بر پایه‌ی CMC گردید. آن‌ها توده‌ای شدن ماکروقطرات و در نتیجه کاهش به‌هم پیوستگی ساختار را عاملی برای تسهیل انتشار مولکول‌های آب از میان بستر فیلم اعلام کردند [۷]. همچنین این نتایج با یافته‌های مطالعات دیگر در مورد WVP فیلم‌های ایزوله‌ی پروتئین سویا/سینمالدئید و اسانس روغنی کارواکول [۳۲]، آلژینات/اسانس روغنی لیموسبز، آویشن، مریم گلی [۶]، کیتوزان/اولئیک اسید [۲۳] مطابقت داشت.

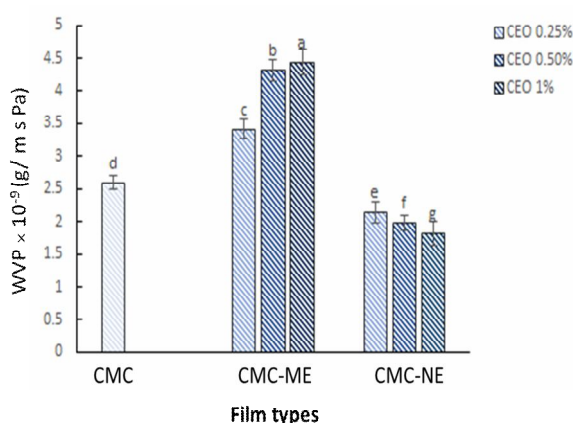


Fig 3 WVP of the control CMC film and films loaded with ME and NE of CEO at different concentration.

۴- نتیجه‌گیری

مقایسه‌ی ویژگی‌های مختلف فیزیکی-شیمیایی فیلم‌های کربوکسی‌متیل سلولز حاوی ماکرو و نانوامولسیون اسانس-روغنی دارچین تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای را نشان داد. کاهش در توزیع و اندازه‌ی قطرات امولسیون منجر به جذب بیشتر بیوپلیمر به سطح نانوقطرات گردید و در نتیجه پایداری

- [6] Acevedo-Fani, A., Salvia-Trujillo, L., Rojas-Graü, M. A., & Martín-Belloso, Olga. (2015). Edible films from essential-oil-loaded nanoemulsions: Physicochemical characterization and antimicrobial properties. *Journal of Food Hydrocolloids*, 47, 168-177.
- [7] Dashipour, A., Razavilar, V., Hosseini, H., Shojaei-Aliabadie, S., Bruce German, J., Ghanati, K., Khakpourf, M., & Khaksar, R. (2015). Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 606-613.
- [8] Hashemi Gahruie, H., Ziaee, E., Eskandari, M.H., & Hosseini, S. M. H. (2017). Characterization of basil seed gum-based edible films incorporated with *Zatariamultiflora* essential oil nanoemulsion. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 166, 93-103.
- [9] Chen, H., Hu, X., Chen, E., Wu, S., McClements, D. J., Liu, S., Li, B., & Li, Y. (2016). Preparation, characterization, and properties of chitosan films with cinnamaldehyde nanoemulsions. *Journal of Food Hydrocolloids*, 61, 662-671.
- [10] Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Journal of Food Chemistry*, 120, 193-198.
- [11] Otoni, C. G., 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 nanoemulsion edible composite films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 41, 188-194.
- [12] Shadman, S., Hosseini, S. E., Ershad-Langroudi, H., & Shabani, S. (2017). Evaluation of the effect of a sunflower oil-based nanoemulsion with *Zataria multiflora* Boiss essential oil on the physicochemical properties of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets during cold storage. *Journal of LWT - Food Science and Technology*, 79, 511-517.
- [13] Zhang, S., Zhang, M., Fang, Z., & Liu, Y. (2017). Preparation and characterization of blended cloves/cinnamon essential oil nanoemulsions. *Journal of LWT - Food Science and Technology*, 75, 316-322.
- [14] Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Olsen, C. W., Bilbao-Sainz, C., & McHugh, T. H. (2016). Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein

نانوامولسیون در بستر فیلم امولسیونی بهبود پیدا کرد. تصاویر میکروسکوپی نشانگر سطحی صاف و یکنواخت و مقطع عرضی متراکم برای فیلم های نانوامولسیونی بود به همین دلیل مسیر پیچ و خمی برای عبور مولکول های آب از بستر فیلم افزایش پیدا کرد که متعاقباً باعث کاهش در WVP فیلم های نانوامولسیونی گردید، در مقابل ساختار پرمنفذ در نتیجه ی توده های شدن ماکروقطرات و وقوع پدیده ی روشنی منجر به افزایش نفوذپذیری مولکول های آب از میان بستر فیلم های ماکروامولسیونی گردید. کاهش ارتباطات بین زنجیره های بیشتر در بیوپلیمر به وسیله ی نانوقطرات باعث ایجاد فیلم انعطاف پذیرتر از فیلم های ماکروامولسیونی گردید که این نتایج به وسیله ی افزایش بیشتر در SAB براساس آنالیزهای مکانیکی قابل تفسیر بود. این مطالعه، نوع جدیدی از فیلم بسته بندی نانوفعال با برخی ویژگی های عملکردی بهبود یافته را معرفی کرد.

۵- منابع

- [1] Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Rezaei Mokarram, R., Hashemi, M., & Coma, V. (2017). Preparation and characterization of active emulsified films based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing zinc oxide nano particles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 99, 530-538.
- [2] Ghanbarzadeh, B., & Almasi, H. (2011). Physical properties of edible emulsified films based on carboxymethyl cellulose and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48, 44-49.
- [3] You, Y., Zhang, H., Liu*, Y., Lei, B. (2016). Transparent sunlight conversion film based on carboxymethyl cellulose and carbon dots. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 151, 245-250.
- [4] Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Gardrat, C., Rezaei- Mokarram, R., Hashemi, M., LeCoz, C., & Coma, V. (2017). Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 70, 36-45.
- [5] Sahraee, S., M. Milani, J., Ghanbarzadeh, G., Hamishehkar, H. (2017). Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, 373-381.

- [24] McClements, D. J. (2005). Food emulsions: principles, practice, and techniques. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press.
- [25] Fabra, M. J., Perez-Masia, R., Talens, P., & Chiralt, A. (2011). Influence of the homogenization conditions and lipid self-association on properties of sodium caseinate based films containing oleic and stearic acids. *Journal of Food Hydrocolloids*, 25 (5), 1112-1121.
- [26] Vargas, M., Albors, A., Chiralt, A., & González-Martínez, C. (2009). Characterization of chitosan-oleic acid composite films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 23, 536-547.
- [27] Villalobos, R., Chanona, J., Hernández, P., Gutiérrez, G., & Chiralt, A. (2005). Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Journal of Food Hydrocolloids*, 19, 53-61.
- [28] McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (1994). Sorbitol vs glycerol e plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 841-845.
- [29] Ma, X., Chang, P. R., & Yu, J. (2008). Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 72(3), 369-375.
- [30] C.Rodrigues, D., P.Cunha, A., M.A.Silva, L., H.S.Rodrigues, T., Izabel Gallão, M., & M.C.Azeredo, H. (2018). Emulsion films from tamarind kernel xyloglucan and sesame seed oil by different emulsification techniques. *Journal of Food Hydrocolloids*, 77, 270-276.
- [31] Han, Y., Yu, M., & Wang, L. (2018). Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethyl cellulose films incorporated with cinnamon essential oil. *Journal of Food Packaging and Shelf Life*, 15, 35-42.
- [32] Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Olsen, C. W., Bilbao-Sainz, C., & McHugh, T. H. (2016). Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein compositeedible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. *Journal of Food Hydrocolloids*, 57, 72-79.
- compositeedible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. *Journal of Food Hydrocolloids*, 57, 72-79.
- [15] Otoni, C. G., Pontes, S. F. O., Medeiros, E. A. A., & Soares, N. F. F. (2014). Edible films from methylcellulose and nanoemulsions of clove bud (*Syzygium aromaticum*) and oregano (*Origanum vulgare*) essential oils as shelf life extenders for sliced bread. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 62, 5214-5219.
- [16] Wu, J., Liu, H., Ge, S., Wang, S., Qin, Z., Chen, L., Zheng, Q., Liu, Q., & Zhang, Q. (2015). The preparation, characterization, antimicrobial stability and in vitro release evaluation of fish gelatin films incorporated with cinnamon essential oil nanoliposomes. *Journal of Food Hydrocolloids*, 43, 427-435.
- [17] ASTM. (2012). Standard test method for tensile properties of Thin Plastic Sheeting, method D 882. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials.
- [18] ASTM. (1995). Standard test methods for water vapor transmission of materials, method E 96-95. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials.
- [19] Panpipat, W., Dong, M., Xu, X., & Guo, Z. (2013). Thermal properties and nanodispersion behavior of synthesized β -sitosteryl acyl esters: a structure-activity relationship study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 177-186.
- [20] Perez-Gago, M. B., & Krochta, J. M. (2001). Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/beeswax emulsion films. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 49, 996-1002.
- [21] Kentish, S., Wooster, T. J., Ashokkumar, M., Balachandran, S., Mawson, R., & Simons, L. (2008). The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Journal of Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 170-175.
- [22] Bonilla, J., Atarés, L., Vargas, M., & Chiralt, A. (2012). Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 26, 9-16.
- [23] Vargas, M., Perdonés, Á., Chiralt, A., Cháfer, M., & González-Martínez, C. (2011). Effect of homogenization conditions on physicochemical properties of chitosan-based film-forming dispersions and films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 25, 1158-1164.

The effects of macro and nano emulsions of cinnamon essential oil on the physicochemical properties of CMC-based emulsified films

Fattahi, R.¹, Ghanbarzadeh, B.^{2*}, Dehghannya, J.³

1. M. Sc. Graduate of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Professor of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. Assistant Professor of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

(Received: 2018/03/26 Accepted: 2018/11/26)

Emulsified films based on carboxymethyl cellulose containing macro (ME) and nanoemulsion (NE) of cinnamon essential oil at different concentration were prepared. The dynamic light scattering (DLS) results showed intensified in input energies to emulsion solution led to reducing droplet size (D_z) and heterogeneity (PDI). The microstructure of films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), images showed more different structure due to different stabilization behavior of ME and NE in film forming solutions during drying. Increasing in porosity of macroemulsion films and tortuous pathway of nanoemulsion films, caused to water vapor permeability (WVP) of control films from $2.59 \times 10^{-9} \text{ g / m s Pa}$ increased to $4.43 \times 10^{-9} \text{ g / m s Pa}$ and decreased to $1.80 \times 10^{-9} \text{ g / m s Pa}$ in the macro and nanoemulsion films respectively. Plasticizing nature of cinnamon essential oil also higher surface to volume ratio and more interruption interaction between biopolymer chains produced more flexible emulsified films with enhancing in strain at break (SAB) from 53.56% in control film to 80% and 94.77% in ME and NE films respectively.

Keywords: Macroemulsion, Nanoemulsion, Emulsified film, Cinnamon essential oil

*Corresponding Author E-Mail Address: Ghanbarzadeh@tabrizu.ac.ir