

تولید و بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلم نانوکامپوزیت بر پایه کربوکسی متیل سلولز حاوی اینولین و نانوالیاف سلولز

نگین ذبیح‌الهی¹، آیناز علیزاده^{2*}، هادی الماسی³، شهرام حنیفیان⁴، حامد همیشه کار⁵

1- دانشجوی دکتری تخصصی گروه علوم و صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

2- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

3- دانشیار گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

4- دانشیار گروه علوم و صنایع غذایی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

5- استاد مرکز تحقیقات کاربردی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران

(تاریخ دریافت: 98/11/12 تاریخ پذیرش: 99/01/16)

چکیده

امروزه کاربرد پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر به علت خصوصیات مطلوب آن‌ها، به ویژه در زمینه بسته‌بندی مواد غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این مطالعه تهیه و بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلم نانوکامپوزیت بر پایه کربوکسی متیل سلولز حاوی اینولین و نانوالیاف سلولز بود. بدین منظور از اینولین در سه غلظت متفاوت (0، 10 و 20 درصد) و نانوالیاف سلولز در سه سطح (0، 2/5 و 5 درصد) بر اساس وزن خشک کربوکسی متیل سلولز، در تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده شد و ضخامت، نفوذپذیری نسبت به بخار آب (WVP)، زاویه تماس، خواص مکانیکی نمونه‌های فیلم مورد ارزیابی قرار گرفت و آزمون میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) و پراش پرتو X نیز روی فیلم‌ها انجام شد. با افزودن اینولین و نانوالیاف سلولز WVP کاهش و زاویه تماس با آب افزایش معنی‌داری ($p < 0/05$) یافت. خواص مکانیکی نیز با افزودن نانوالیاف سلولز بهبود یافت. در حالی که اینولین با کاهش استحکام کششی (UTS) و افزایش درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست (ETB) تاثیر منفی بر خواص مکانیکی داشت که این اثر در فیلم‌های ترکیبی با حضور هم‌زمان نانوالیاف سلولز و اینولین، توسط نانوالیاف جبران شد. نتایج FE-SEM و پراش پرتو X، نشان داد، که نانوالیاف سلولز و اینولین در ماتریکس پلیمری پخش شده و در مقایسه با فیلم شاهد ساختاری متراکم ایجاد کرده و باعث حفظ بهتر ساختار بلوری شده است. با توجه به این نتایج، نانوالیاف سلولز و اینولین باعث بهبود خواص نانوکامپوزیت بر پایه کربوکسی متیل سلولز شده و فیلم حاصل می‌تواند به عنوان انتخابی جدید در بسته‌بندی محصولات غذایی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژگان: اینولین، کربوکسی متیل سلولز، نانوالیاف سلولز، نانوکامپوزیت، خواص فیزیکی

* مسئول مکاتبات: a.alizadeh@iaut.ac.ir

1- مقدمه

بسته‌بندی‌های زیست تخریب پذیر به عنوان جایگزین مناسبی برای بسته‌بندی‌های بر پایه سوخت‌های فسیلی می‌باشند [1]. با افزایش تمایل مصرف‌کنندگان در رابطه با کاربرد بسته‌بندی‌های قابل تجزیه و سازگار با محیط زیست، با افزایش قابلیت ماندگاری و بهبود ایمنی محصولات بسته‌بندی شده، کاربرد پلیمرهای طبیعی مانند پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها و لیپیدها در تولید بسته‌بندی‌های بیولوژیک جهت بسته‌بندی محصولات غذایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [2]. کربوکسی متیل سلولز¹ (CMC) یکی از مهم‌ترین پلی‌ساکاریدها جهت تهیه فیلم‌های بسته‌بندی می‌باشد که از توانایی تشکیل فیلم و حلالیت بالایی برخوردار است [3]. فیلم‌های مبتنی بر کربوکسی متیل سلولز دارای استحکام مناسب، شفافیت، میزان حلالیت بالا در آب و مقاومت به چربی متناسبی می‌باشند [4]. ولی به دلیل حضور انواع گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل، این فیلم‌ها میزان جذب رطوبت بالایی را داشته و مانع خوبی در برابر آب و رطوبت نمی‌باشند [2]. برای غلبه بر این محدودیت‌ها و بهبود خصوصیات فیلم‌های تشکیل شده از پلیمرهای طبیعی، استفاده از نانوذرات و آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [5]. نانوالیاف سلولز² (CNF) یکی از مهم‌ترین عوامل تقویت‌کننده خصوصیات فیلم‌ها می‌باشد به صورتی که به شکل همگن در ماتریکس بیوپلیمر پراکنده شده و منجر به بهبود خصوصیات مکانیکی، شفافیت، پایداری رطوبتی و حرارتی در نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد [6]. مطالعات زیادی در رابطه با کاربرد نانوالیاف سلولز در نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر بیوپلیمرها انجام شده است، نیو و همکاران (2019) طی تحقیقی از نانوالیاف سلولز در ماتریکس پلی لاکتیک اسید استفاده کرده، و فیلم حاصل جهت تهیه فیلم بسته‌بندی دو لایه با خاصیت ضد میکروبی با کیتوزان پوشش داده شد [7]. نتایج نشان داد که نانوالیاف سلولز باعث بهبود خواص مکانیکی فیلم شده است. شعبان‌پور و همکاران (2018) طی بررسی تاثیر نانوالیاف سلولز باکتریایی در سه سطح مختلف بر بهبود خصوصیات فیلم مبتنی بر پروتئین

میوفیبریل ماهی، گزارش کردند که در فیلم‌های حاوی نانوالیاف بیشتر، خواص مکانیکی، بهبود و پایداری حرارتی افزایش داشته و نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نتیجه افزودن نانوالیاف کاهش یافته است [8]. نتایج مشابه دیگری توسط کریمی و همکاران (2019) و تیپولا و همکاران (2019)، گزارش شده است [6 و 9]. اینولین به عنوان پری‌بیوتیک، یک پلی‌ساکارید با زنجیره مولکولی $\beta(1-2)$ فروکتوز و متعلق به گروهی از کربوهیدرات‌های غیر قابل هضم، به نام فروکتان می‌باشد که در روده بزرگ توسط باکتری‌های اسید لاکتیک تخمیر شده و نتایج مثبتی دارد [10]. با توجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اینولین مانند توانایی تشکیل فیلم آن، می‌توان از آن با سایر پلیمرها برای تهیه فیلم‌های ترکیبی استفاده کرد [11]. سائو و همکاران (2018) طی تولید فیلم ترکیبی کیتوزان و اینولین حاوی اسانس گیاهان آویشن و پونه گزارش کردند که فیلم اینولین خواص مناسبی نداشته در حالی که سازگاری بین اینولین و کیتوزان در فیلم ترکیبی باعث بهبود خواص مکانیکی و پایداری فیلم شده است [11]. سوکولیس و همکاران (2014) طی بررسی پایداری لاکتوباسیلوس رامنوسوس در فیلم‌های پری‌بیوتیک خوراکی از اینولین در تهیه فیلم‌های بسته‌بندی استفاده کردند [12]. با توجه به این که تا کنون از ترکیب بیوپلیمر اینولین و کربوکسی متیل سلولز در تهیه فیلم بسته‌بندی استفاده نشده و تاثیر نانوالیاف سلولز در فیلم مرکب این دو بیوپلیمر جهت بهبود خواص آن مورد بررسی قرار نگرفته است هدف از این تحقیق تولید و بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اینولین - کربوکسی متیل سلولز حاوی نانو الیاف سلولز می‌باشد.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد اولیه

کربوکسی متیل سلولز از شرکت سیگما آلدریج (آمریکا)، نانوالیاف سلولز (با قطر متوسط 35 نانومتر، طول متوسط 5 میکرومتر و خلوص 99 درصد) از شرکت نانو نوین پلیمر (ایران)، اینولین از شرکت توکیو صنعت (ژاپن) و اتانول و گلیسرول از شرکت مرک (آلمان)، تهیه گردید.

1. Carboxymethyl cellulose
2. Cellulose nanofibers

2-2- روش ها

1-2-2- تهیه فیلم

برای تهیه نانوکامپوزیت بر طبق روش ابراهیمی و همکاران (2018)، و فتحی و زاهدی (2018) عمل شد [13 و 14]. ابتدا پودر کربوکسی متیل سلولز به نسبت 1/5 درصد (وزنی/ حجمی)، در آب مقطر با دمای 90 درجه سانتی گراد به مدت 45 دقیقه با هم زدن مداوم در حمام آب مخلوط شد. سپس نانوالیاف سلولز در غلظت‌های متفاوت (0، 2/5 و 5 درصد بر اساس وزن خشک کربوکسی متیل سلولز) به آب مقطر افزوده شده و به مدت 2 ساعت توسط همزن مغناطیسی با سرعت آهسته در دمای 30 درجه سانتی گراد هم زده شده و در نهایت به مدت 15 دقیقه تحت 40 KHz سونیکیت شد. در ادامه اینولین در غلظت‌های متفاوت (10 و 20 درصد بر اساس وزن خشک کربوکسی متیل سلولز) با دمای 30 درجه سانتی گراد داخل آب مقطر حل گردید. در نهایت

محللول نانوالیاف سلولز و محللول اینولین آماده شده به محللول کربوکسی متیل سلولز اضافه شده با سرعت 1000 rpm، و دمای 25 درجه سانتی گراد به مدت 10 دقیقه هم زده شد. بعد از مخلوط شدن کامل، گلیسرول (40 درصد بر اساس وزن ماده خشک) به عنوان روان کننده به محللول تهیه شده اضافه گردید و به مدت 10 دقیقه تحت هم زدن در دمای اتاق قرار گرفت. سپس برای رفع حباب‌های هوا، از حمام اولتراسونیک (Elmasonic، ساخت آلمان)، به مدت 30 دقیقه استفاده شد. محللول نهایی در پلیت‌های پلی استایرن ریخته شده و در آون (بهداد، ساخت ایران) با دمای 25 درجه سانتی گراد به مدت 48 ساعت خشک گردید، فیلم‌های تهیه شده تا انجام آزمایشات در دسیکاتور (Scilabware، ساخت انگلستان)، با رطوبت نسبی 50 درصد و دمای 25 درجه سانتی گراد به مدت 48 ساعت نگهداری شد. کد و ترکیب فیلم‌های تهیه شده در جدول 1 نمایش داده شده است.

Table 1 The fabricated CMC-based bioactive film samples.

Samples	CNF (% w/v)	Inulin (% w/v)
CMC(1)	-	-
CMC/CNF2.5%(4)	2.5	-
CMC/CNF5%(9)	5	-
CMC/IN10%(5)	-	10
CMC/IN20%(8)	-	20
CMC/CNF2.5%/IN10%	2.5	10
CMC/CNF2.5%/IN20%	2.5	20
CMC/CNF5%/IN10%	5	10
CMC/CNF5%/IN20%	5	20

CMC: carboxymethyl cellulose, CNF: cellulose nanofiber, IN: inulin.

2-2-2- آنالیز خصوصیات فیلم‌ها

1-2-2-2- اندازه گیری نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به بخار آب³ (WVP)

میزان نفوذپذیری فیلم‌ها در برابر بخار آب با استفاده از روش ASTM E96-05 (2005) اندازه گیری شد [15]. برای این منظور درون ویال‌های شیشه‌ای کلسیم سولفات بدون آب ریخته شده و سطح ویال به وسیله فیلم پوشانده شد. بدین ترتیب رطوبت صفر درصد درون ویال‌ها ایجاد گردید. سپس ویال‌ها درون دسیکاتور حاوی سولفات پتاسیم اشباع قرار گرفتند.

سولفات پتاسیم در دمای 25 درجه سانتی گراد رطوبت نسبی 97 درصد ایجاد می‌کند. اختلاف رطوبت در دو سمت فیلم در دمای 25 درجه سانتی گراد منجر به ایجاد فشار بخار می‌شود. ویال‌ها هر 24 ساعت با ترازوی دیجیتال توزین شده و تغییرات وزن به صورت تابعی از زمان ثبت شد و نفوذپذیری به بخار آب در نمونه‌های فیلم تعیین شد.

2-2-2-2- اندازه گیری زاویه تماس⁴

برای اندازه گیری زاویه تماس، قطره‌ای از آب مقطر (5 میکرولیتر) بر روی سطح نمونه‌های فیلم قرار گرفت و زاویه

4. Water contact angle

3. Water Vapor Permeability

(SEM)

برای ارزیابی مورفولوژی سطح نمونه‌های فیلم با روش میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (مدل SIGMA ZEISS، ساخت آلمان) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت و قبل از اسکن یک پوشش طلا به ضخامت چند نانومتر بر روی سطوح شکستگی پوشش داده شد. تعیین اندازه در تصاویر SEM با استفاده از نرم افزار انجام گردید.

2-2-2-6- آزمون پراش پرتو X

الگوی پراش نمونه‌های فیلم به منظور مطالعه ساختار بلوری فیلم‌های بیونانوکامپوزیت و تعیین نحوه پخش نانو الیاف سلولز در ماتریکس پلیمری با استفاده از دستگاه پراش پرتو X (مدل Kristalloflex D500 زیمنس، ساخت آلمان) با دامنه زاویه مورد مطالعه $5-40^\circ$ در دمای اتاق ثبت گردید.

2-2-3- تجزیه و تحلیل آماری

تمام آزمون‌ها در سه مرتبه تکرار شد و از میانگین‌های به‌دست آمده برای آنالیز آماری استفاده شد. داده‌های حاصل با نرم‌افزار SPSS⁸ (نسخه 21) براساس مقایسه میانگین داده‌ها توسط آزمون چند دامنه‌ای دانکن و در سطح احتمال 0/05 درصد آنالیز شد.

3- نتایج و بحث**3-1- اندازه‌گیری نفوذپذیری فیلم‌ها نسبت به****بخار آب**

نتایج حاصل از ارزیابی نفوذپذیری نسبت به بخار آب، در جدول 2 نمایش داده شده است. نفوذپذیری فیلم کربوکسی متیل سلولز با افزودن نانوالیاف سلولز کاهش معنی‌داری ($p < 0/05$) داشت. با این‌که تفاوت معنی‌داری در بین دو نمونه فیلم کربوکسی متیل سلولز حاوی غلظت‌های متفاوت نانوالیاف سلولز از نظر WVP وجود نداشت. در غلظت بالاتر نانوالیاف، میزان نفوذپذیری افزایش یافت. ولی هم‌چنان کمتر از نفوذپذیری فیلم شاهد CMC بوده است. کاهش میزان نفوذپذیری در غلظت پایین نانوالیاف سلولز، ناشی از غیرقابل نفوذ بودن نانوالیاف و پخش

تماس ساخته شده با استفاده از دوربین با زوم 24 برابر (Microsoft, LifeCam, H5D-00013) عکس‌برداری شده و با نرم‌افزار Image.J 1/48 تعیین شد [14].

2-2-2-3- خواص مکانیکی

پارامترهای مکانیکی، از جمله استحکام کششی نهایی⁵ (UTS)، درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست⁶ (ETB) برای تمام فیلم‌ها با استفاده از یک دستگاه آزمون کشش (Instron 5566، ساخت آمریکا)، طبق روش D882-12 مصوب ASTM (2012) در دمای 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد تعیین شد [16]. روش کار به این صورت بود، سه نمونه دمبلی شکل از هر یک از فیلم‌های مورد آزمون با ابعاد $8 \times 0/5$ سانتی‌متر، توسط قالب مخصوص برش داده شده و بین دو فک دستگاه قرار گرفت. فاصله اولیه بین دو فک و سرعت حرکت فک بالایی به ترتیب 50 میلی‌متر، و 1 میلی‌متر بر دقیقه انتخاب گردید. داده‌ها به کمک رایانه ثبت گردیده و استحکام کششی به وسیله تقسیم بیشینه نیرو بر سطح اولیه و افزایش طول (کشیدگی) به وسیله تقسیم میزان کشش در لحظه پاره شدن نمونه فیلم‌ها بر طول اولیه فیلم‌ها بدست آمدند [17].

2-2-2-4- تعیین ضخامت

ضخامت نمونه‌ها با یک میکرومتر دیجیتالی (مدل فاولر، ساخت آمریکا) در 6 موقعیت تصادفی برای هر فیلم (پیرامون و مرکز هر فیلم) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری ضخامت فیلم‌ها جهت ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ضروری بوده و میانگین تمام نمونه‌های فیلم در دمای 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی 50 ± 5 درصد محاسبه گردید [18].

آزمون‌های بعدی در مورد نمونه‌های: فیلم کربوکسی متیل سلولز (CMC)، فیلم کربوکسی متیل سلولز حاوی 5 درصد نانوالیاف سلولز (CMC/CNF5%)، فیلم کربوکسی متیل سلولز حاوی 20 درصد اینولین (CMC/IN20%) و فیلم کربوکسی متیل سلولز حاوی 5 درصد نانوالیاف سلولز و 20 درصد اینولین (CMC/CNF5%/IN20%) انجام گرفت.

2-2-2-5- میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی⁷ (FE-)

5. Ultimate tensile strength

6. Elongation to break

7. Field emission scanning electron microscopy

8. Statistical Package for the social sciences

شدن مناسب آن در ماتریکس پلیمری و ایجاد مسیرهای پریچ و خم جهت نفوذ بخار آب می‌باشد [19]. افزودن اینولین نیز باعث کاهش معنی‌دار ($p < 0/05$) نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نمونه‌های فیلم شد. زیرا اینولین به عنوان ترکیبی ژل‌کننده با توانایی تشکیل میکروکرستال‌ها و شبکه ژلی و توانایی تشکیل فیلم در نهایت باعث کاهش میزان نفوذپذیری به بخار آب در نمونه‌های فیلم شده است [11 و 20]. به صورتی که کمترین میزان نفوذپذیری $(1/56 \times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$ مربوط به فیلم‌های CMC/IN20% و CMC/CNF5%/IN20% می‌باشد. آئون و آرچیم (2015) طی بررسی خواص فیلم سدیم CMC حاوی نانوالیاف سلولز و نانوذرات پنبه نتایج مشابهی را مبنی بر تغییرات WVP تحت تاثیر غلظت‌های مختلف نانوالیاف سلولز گزارش کردند [19]. نتایج مشابه دیگری توسط ردی و آرچیم (2014) طی بررسی خواص فیلم بیونانوکامپوزیت تهیه شده با آگار و سلولز شاه‌توت گزارش شده است [21].

3-2- اندازه‌گیری زاویه تماس

نتایج حاصل از ارزیابی زاویه تماس، در جدول 2 نشان داد که با افزودن نانوالیاف سلولز و اینولین، آب‌گریزی سطح فیلم‌ها

افزایش یافته و زاویه تماس در تمامی نمونه‌ها در مقایسه با فیلم شاهد به صورت معنی‌داری ($p < 0/05$) افزایش یافته است. در غلظت پایین نانوالیاف سلولز افزایش بیشتری در زاویه تماس مشاهده شد. دلیل افزایش زاویه تماس تحت تاثیر نانوالیاف سلولز ناشی از پراکندگی یکنواخت نانوالیاف در غلظت‌های پایین در ماتریکس پلیمری [19] و ایجاد پیوند با کربوکسی متیل سلولز که در نهایت منجر به کاهش گروه‌های هیدروکسیل شده و خاصیت آب دوستی فیلم کاهش یافته و زاویه تماس افزایش می‌یابد [22]. همان‌گونه که انتظار می‌رفت و با توجه به نتایج به دست آمده طی ارزیابی نفوذپذیری نسبت به بخار آب، مشاهده شد که زاویه تماس با افزایش غلظت اینولین افزایش یافت به صورتی که بیشترین زاویه تماس ($55/03^\circ$) مربوط به فیلم CMC/IN20%/CNF5% بوده است. نتایج مشابهی توسط شعبانپور و همکاران (2018) مبنی بر افزایش زاویه تماس فیلم‌های بر پایه کربوکسی متیل سلولز در نتیجه افزودن نانوالیاف سلولز گزارش شد این محققین دلیل این امر را افزایش آب-گریزی سطح فیلم‌ها ناشی از سطح کریستالیزاسیون بالای نانوالیاف سلولز و انتقال این ویژگی به ماتریکس پلیمر بیان کردند [23].

Table 2 Water barrier properties of CMC-based bioactive film samples.

Samples	WVP($\times 10^{-6} \text{ g.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)	Water contact angle ($^\circ$)
CMC	2.08 \pm 0.17 ^{ab}	37.49 \pm 2.00 ^c
CMC/CNF2.5%	1.62 \pm 0.06 ^b	47.02 \pm 2.15 ^{abc}
CMC/CNF5%	1.71 \pm 0.08 ^b	43.68 \pm 1.05 ^{abc}
CMC/IN10%	1.7 \pm 0.08 ^b	42.41 \pm 1.00 ^{abc}
CMC/IN20%	1.56 \pm 0.04 ^b	53.15 \pm 1.61 ^a
CMC/CNF2.5%/IN10%	1.62 \pm 0.05 ^b	40.09 \pm 1.27 ^{abc}
CMC/CNF2.5%/IN20%	1.91 \pm 0.09 ^b	50.75 \pm 1.33 ^{ab}
CMC/CNF5%/IN10%	2.77 \pm 0.13 ^a	38.87 \pm 1.11 ^{bc}
CMC/CNF5%/IN20%	1.56 \pm 0.03 ^b	55.03 \pm 1.42 ^a

Data are expressed as mean \pm standard deviation (n=3) and different letters show significant difference at the 5% level in Duncan's test ($p < 0.05$); CMC: carboxymethyl cellulose, CNF: cellulose nanofiber, IN: inulin, WVP: water vapor permeability.

3-3- خواص مکانیکی

در جدول 3، خواص مکانیکی حاصل از آزمون کشش شامل حداکثر مقاومت کشش نهایی (UTS) و درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست (ETB) بر روی نمونه فیلم‌ها نشان داده شده است. نانوالیاف سلولز در غلظت بالاتر باعث افزایش معنی‌دار

UTS شده و این پارامتر در فیلم شاهد CMC از 30/63 (MPa) به 39/76 (MPa) در فیلم CMC/CNF5% رسیده است. دلیل این امر را می‌توان به پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده در شبکه نانوالیاف سلولز و درگیر شدن نانوالیاف‌ها با یکدیگر نسبت داد که در نهایت منجر به افزایش استحکام در

یافته است و نتایج مشابهی را مبنی بر روند تغییرات این دو پارامتر در جهت مخالف گزارش کردند [17].

3-4- تعیین ضخامت

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ضخامت در جدول 3 آورده شده است. بر طبق نتایج، ضخامت فیلم کربوکسی متیل سلولز با افزودن نانوالیاف سلولز و اینولین به صورت معنی‌داری ($p < 0/05$) افزایش یافته است. در تمام نمونه‌های فیلم ترکیبی با حضور هم‌زمان نانوالیاف سلولز و اینولین ضخامت افزایش داشته است. به صورتی که کمترین مقدار ضخامت $0/16 \pm 0/012$ (میلی‌متر) مربوط به فیلم CMC و بیشترین میزان ضخامت $0/20 \pm 0/003$ (میلی‌متر) مربوط به فیلم CMC/CNF5% بود. با توجه به این که محتوای ماده خشک و تر در فیلم‌ها و میزان مواد خارج شده از محلول فیلم‌ها در حین خشک کردن جهت آماده‌سازی نمونه فیلم‌ها، از جمله عوامل تاثیرگذار بر ضخامت می‌باشند. تغییر ضخامت فیلم کربوکسی متیل سلولز با افزودن پرکننده‌ها را می‌توان در ارتباط با تغییر میزان ماده خشک در فیلم‌ها بیان کرد [26]. ردی و آرحیم (2014) نیز طی تحقیقی گزارش کردند که ضخامت پارامتری تحت تاثیر ماده خشک موجود در فیلم‌ها می‌باشد [21].

فیلم‌ها شده است [24]. در مطالعه انجام شده توسط آئون و آرحیم (2015) نیز نتایج مشابهی مبنی بر تاثیر غلظت‌های مختلف نانوالیاف سلولز بر تغییرات UTS در فیلم مبتنی بر کربوکسی متیل سلولز گزارش شد [19]. اینولین منجر به کاهش معنی‌دار UTS ($p < 0/05$) شد ولی تاثیر منفی اینولین در فیلم‌های حاوی نانوالیاف سلولز به دلیل مقاومت طبیعی و استحکام نانوالیاف سلولز که باعث تقویت خواص مکانیکی فیلم می‌شود، جبران شد [25]. درصد ازدیاد طول تا نقطه شکست (ETB) روندی مشابه ولی بر خلاف UTS داشته و در موارد افزایش UTS شاهد کاهش ETB بودیم و بر عکس. زیرا درصد افزایش طول تا نقطه شکست، همواره به عنوان نقطه مقابل و متضاد مقاومت کششی معرفی می‌شود [26]. افزودن نانوالیاف سلولز و اینولین منجر به ایجاد تغییرات معنی‌داری ($p < 0/05$) در ETB نمونه‌های فیلم بر پایه کربوکسی متیل سلولز شد. کمترین و بیشترین میزان ETB به ترتیب مربوط به نمونه‌های CMC/IN20% و CMC/CNF5%/IN20% بوده است. امجدی و همکاران طی تولید و بررسی خواص کامپوزیت پایه ژلاتین حاوی نانوذرات اکسید روی و نانوالیاف کیتوزان گزارش کردند که با افزودن نانوپرکننده‌ها UTS افزایش و ETB کاهش

Table 3 Mechanical properties and thickness of CMC-based bioactive film samples.

Samples	UTS(MPa)	ETB (%)	Thickness(mm)
CMC	30.63 ± 2.17^{bc}	30.88 ± 2.02^{cd}	0.16 ± 0.012^f
CMC/CNF2.5%	29.27 ± 1.24^{bc}	31.18 ± 2.15^{bcd}	0.16 ± 0.007^f
CMC/CNF5%	39.76 ± 2.08^a	26.19 ± 1.35^{de}	0.20 ± 0.003^a
CMC/IN10%	15.93 ± 0.08^e	38.37 ± 2.60^{ab}	0.17 ± 0.002^d
CMC/IN20%	20.51 ± 3.04^a	41.45 ± 2.61^{bcd}	0.18 ± 0.001^c
CMC/CNF2.5%/IN10%	25.03 ± 2.00^{cd}	40.96 ± 3.23^a	0.18 ± 0.006^c
CMC/CNF2.5%/IN20%	21.70 ± 1.09^{de}	39.48 ± 3.05^a	0.19 ± 0.011^b
CMC/CNF5%/IN10%	33.43 ± 2.13^{abc}	36.31 ± 2.11^{abc}	0.17 ± 0.002^e
CMC/CNF5%/IN20%	38.28 ± 3.02^{ab}	21.35 ± 1.42^e	0.18 ± 0.012^c

Data are expressed as mean \pm standard deviation ($n=3$) and different letters show significant difference at the 5% level in Duncan's test ($p < 0.05$); CMC: carboxymethyl cellulose, CNF: cellulose nanofiber, IN: inulin, ETB: elongation to break, UTS: ultimate tensile strength.

در تصاویر مربوط به فیلم CMC/CNF5% سطحی هموارتر با ترک‌خوردگی‌های کمتر مشاهده شد که نشان‌دهنده بهبود تراکم ماتریکس پلیمری بوده است. نانوالیاف سلولز به دلیل ایجاد پیوند با کربوکسی متیل سلولز منجر به افزایش تراکم در ماتریکس پلیمری شده و میزان ترک‌خوردگی‌ها در سطح فیلم را کاهش داد.

3-5- میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FE-SEM)

تصاویر FE-SEM مربوط به فیلم CMC در شکل 1 سطحی ناصاف و زبر همراه با ترک‌خوردگی‌ها را نشان داد. در حالی که

خاصیت پرکنندگی اینولین نسبت داد. با توجه به تصاویر مربوط به فیلم CMC/IN20\%/CNF5\% ، سطح هموار و متراکمی در مقایسه با فیلم کربوکسی متیل سلولز مشاهده شد. در حالی که در مقایسه با نمونه‌های دیگر تراکم کمتری داشت که دلیل این امر افزایش غلظت پرکننده‌ها و کاهش پیوندهای ایجاد شده بین پرکننده‌ها و پلیمر کربوکسی متیل سلولز می‌باشد [30].

نتایج گزارش شده توسط آئون و آرحیم (2016) طی بررسی جداسازی و کاربرد سلولز در فیلم‌های بر پایه کربوکسی متیل سلولز و ماندال و چاکرabortی (2018) طی ارزیابی خصوصیات فیلم کربوکسی متیل سلولز حاوی نانوسلولز هم راستا بوده است [28و29]. تصاویر مربوط به فیلم CMC/IN20\% سطح فشرده‌تر و متراکم‌تری نشان داد. دلیل این امر را می‌توان به

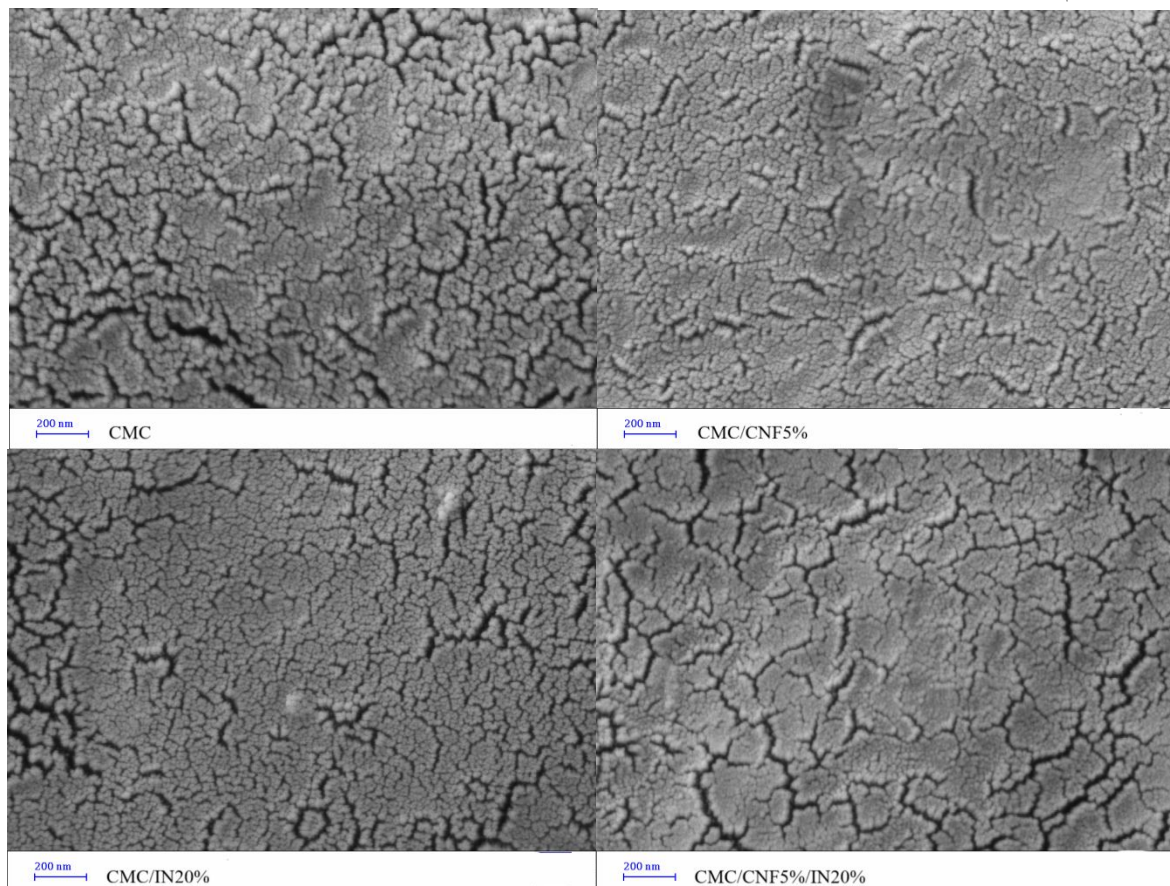


Fig 1 FE-SEM images of surface of CMC-based bioactive film samples.

CMC/IN20\% و CMC/CNF5\% شبیه به دیفراکتوگرام فیلم CMC بوده و حاوی دو پیک در محدوده $2\theta = 13-15^\circ$ و $2\theta = 20-21^\circ$ بوده‌اند. در حالی که در ارزیابی پراش پرتو X در مورد فیلم CMC/IN20\%/CNF5\% پیک پراش شدیدی در $2\theta = 20^\circ$ در مقایسه با سایر نمونه‌ها مشاهده شد. که دلیل این امر می‌تواند سازگاری خوب ایجاد شده بین کربوکسی متیل سلولز و نانوالیاف سلولز و اینولین باشد که منجر به حفظ ساختار کریستالی فیلم شده است [29]. در همین راستا، ماندال و چاکرabortی (2018) گزارش کردند که نانوسلولز باعث افزایش

3-6- پراش پرتو X

دیفراکتوگرام اشعه X نمونه‌های فیلم مورد ارزیابی در شکل 2 نمایش داده شده است، طبق شکل 2 در دیفراکتوگرام مربوط به فیلم CMC دو پیک پراش در زاویه 2θ برابر با 15° و 21° مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار نیمه کریستالی کربوکسی متیل سلولز می‌باشد. نتایج به‌دست آمده با نتایج گزارش شده توسط البانا و همکاران (2017) و دای و همکاران (2017) مطابقت داشت [31و32]. دیفراکتوگرام مربوط به افزودن جداگانه نانوالیاف سلولز و اینولین در فیلم‌های

($p < 0/05$) شده است. تصاویر FE-SEM نیز نشان داد که فیلم CMC/IN20%/CNF5% سطح هموار و متراکمی در مقایسه با فیلم کربوکسی متیل سلولز داشت. در حالی که در مقایسه با نمونه‌های دیگر تراکم کمتری داشت که دلیل این امر افزایش غلظت پرکننده‌ها و کاهش پیوندهای ایجاد شده بین پرکننده‌ها و پلیمر کربوکسی متیل سلولز بوده است. ارزیابی پراش پرتو X نیز حاکی از آن بود که سازگاری خوب ایجاد شده بین کربوکسی متیل سلولز و نانوالیاف سلولز و اینولین در فیلم CMC/IN20%/CNF5% منجر به حفظ ساختار کریستالی شد. با توجه به این نتایج، نانوکامپوزیت حاصل دارای خواص بهبود یافته می‌تواند به عنوان بسته‌بندی محصولات غذایی مختلف جهت افزایش قابلیت ماندگاری مورد استفاده قرار گیرد.

5- منابع

- [1] Sen, S.K., and Raut, S. 2015. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 462-473.
- [2] Vidal, O.L., Tsukui, A., Garrett, R., Rocha-Leão, M.H.M., Carvalho, C.W.P., Freitas, S.P., de Rezende, C.M. and Ferreira, M.S.L. 2019. Production of bioactive films of carboxymethyl cellulose enriched with green coffee oil and its residues. *International journal of biological macromolecules*.
- [3] El Fewaty, N.H., El Sayed, A.M., and Hafez, R.S. 2016. Synthesis, structural and optical properties of tin oxide nanoparticles and its CMC/PEG-PVA nanocomposite films. *Polymer Science Series A*, 58(6), 1004-1016.
- [4] Ballesteros, L.F., Cerqueira, M.A., Teixeira, J.A., and Mussatto, S.I. 2018. Production and physicochemical properties of carboxymethyl cellulose films enriched with spent coffee grounds polysaccharides. *International journal of biological macromolecules*, 106, 647-655.
- [5] Fathi Achachlouei, B., and Zahedi, Y. 2018. Fabrication and characterization of CMC-based nanocomposites reinforced with sodium montmorillonite and TiO₂ nanomaterials. *Carbohydrate Polymers*, 199, 415-425.
- [6] Karimi, N., Alizadeh, A., Almasi, H., and Hanifian, S. 2019. Preparation and

تبلور در فیلم مبتنی بر کربوکسی متیل سلولز شد [29]. نتایج مشابه دیگری توسط شعبانپور و همکاران (2018) طی بررسی تاثیر نانوالیاف سلولز باکتریایی در فیلم مبتنی بر پروتئین میوفیبریل ماهی، گزارش شد [23].

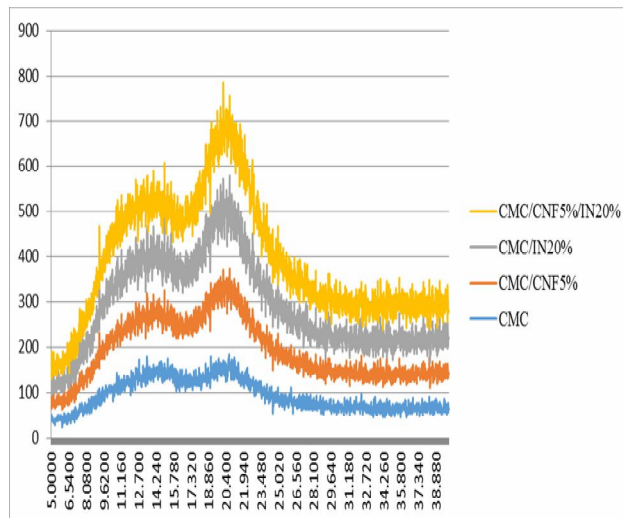


Fig 2 X-ray diffraction patterns of CMC-based bioactive film samples.

4- نتیجه‌گیری

طی این تحقیق خصوصیات فیزیکوشیمیایی فیلم نانوکامپوزیت بر پایه کربوکسی متیل سلولز حاوی نانوالیاف سلولز و اینولین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوالیاف سلولز و اینولین باعث کاهش معنی‌دار ($p < 0/05$) نفوذپذیری نمونه‌های فیلم نسبت به بخار آب و افزایش معنی‌دار ($p < 0/05$) زاویه تماس شد. به صورتی که کمترین میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب و بیشترین میزان زاویه تماس با آب مربوط به فیلم CMC/CNF5%/IN20% بود. در رابطه با خواص مکانیکی نانوالیاف سلولز در غلظت بالاتر ناشی از پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده در شبکه نانوالیاف با افزایش معنی‌دار ($p < 0/05$) در UTS باعث بهبود خواص مکانیکی شد. در حالی که اینولین منجر به کاهش معنی‌دار ($p < 0/05$) UTS شد ولی تاثیر منفی اینولین در فیلم‌های ترکیبی به دلیل استحکام نانوالیاف سلولز جبران شد. ETB نیز تحت تاثیر پرکننده‌ها تغییرات معنی‌داری نداشته به صورتی که روندی مشابه ولی بر خلاف UTS داشت. نتایج نشان داد که ضخامت تحت تاثیر ماده خشک موجود در فیلم‌ها دچار تغییرات معنی‌داری

- physicochemical properties of sesame protein isolate based edible films. *Food Hydrocolloids*, 85(7), 136–143.
- [15] ASTM. 2005. Standard test methods for water vapor transmission of material. E96-05. Annual book of ASTM, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials.
- [16] ASTM International. 2012. ASTM D882-12, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM International.
- [17] Amjadi, S., Emaminia, S., Davudian, S.H., Pourmohammad, S., Hamishehkar, H., and Roufegarinejad, L. 2019. Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 216, 376-384.
- [18] Barzegar, H., Azizi, M.H., Barzegar, M. and Hamidi-Esfahani, Z. 2014. Effect of potassium sorbate on antimicrobial and physical properties of starch–clay nanocomposite films. *Carbohydrate polymers*, 110, 26-31.
- [19] Oun, A.A., and Rhim, J.W. 2015. Preparation and characterization of sodium carboxymethyl cellulose/cotton linter cellulose nanofibril composite films. *Carbohydrate Polymers*, 127, 101-109.
- [20] Meyer, D., Bayarri, S., Tárrega, A., and Costell, E. 2011. Inulin as texture modifier in dairy products. *Food Hydrocolloids*, 25, 1881-1890.
- [21] Reddy, J.P., and Rhim, J.W. 2014. Characterization of bionanocomposite films pre-pared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 110, 480–488.
- [22] Hasheminya, S.M., Rezaei Mokarram, R., Ghanbarzadeh, B., Hamishekar, H., and Kafil, H.S. 2018. Physicochemical, mechanical, optical, microstructural and antimicrobial properties of novel kefiran-carboxymethyl cellulose biocomposite films as influenced by copper oxide nanoparticles (CuONPs). *Food Packaging and Shelf Life*, 17(8), 196–204.
- [23] Shabanpour, B., Kazemi, M., Ojagh, S.M., and Pourashouri, P. 2018. Bacterial cellulose nanofibers as reinforce in edible fish myofibrillar protein nanocomposite films. *International Journal of Biological characterization of whey protein isolate/polydextrose-based nanocomposite film incorporated with cellulose nanofiber and L. plantarum: A new probiotic active packaging system*, *LWT*, 108978.
- [7] Niu, X., Liu, Y., Song, Y., Han, J., and Pan, H. 2018. Rosin modified cellulose nanofiber as a reinforcing and co-antimicrobial agents in polylactic acid/chitosan composite film for food packaging. *Carbohydrate polymers*, 183, 102-109.
- [8] Shabanpour, B., Kazemi, M., Ojagh, S.M., and Pourashouri, P. 2018. Bacterial cellulose nanofibers as reinforce in edible fish myofibrillar protein nanocomposite films. *International journal of biological macromolecules*, 117, 742-751.
- [9] Tibolla, H., Pelissari, F.M., Joana T., Martins, E.M., Lanzoni, A.A., Vicente, F.C., Menegalli, and Cunha, R.L. "Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment." *Carbohydrate polymers*, 207, 169-179.
- [10] Shoaib, M., Shehzad, A., Omar, M., Rakha, A., Raza, H., Sharif, H.R., Shakeel, A., Ansari, A., and Niazi, S. 2016. Inulin: Properties, health benefits and food applications. *Carbohydrate polymers*, 147, 444-454.
- [11] Cao, T., Yang, S.Y., and Song, K. 2018. Development of burdock root inulin/chitosan blend films containing oregano and thyme essential oils. *International journal of molecular sciences*, 19(1), 131.
- [12] Soukoulis, C., Behboudi-Jobbehdar, S., Yonekura, L., Parmenter, C., and Fisk, I.D. 2014. Stability of *Lactobacillus rhamnosus* GG in prebiotic edible films. *Food Chemistry*, 159, 302-308.
- [13] Ebrahimi, B., Mohammadi, R., Rouhi, M., Mortazavian, A.M., Shojaee-Aliabadi, S., and Koushki, M.R. 2018. Survival of probiotic bacteria in carboxymethyl cellulose-based edible film and assessment of quality parameters. *LWT - Food Science and Technology*, 87, 54–60.
- [14] Fathi, N., Almasi, H., and Pirouzifard, M.K. 2018. Food Hydrocolloids Effect of ultraviolet radiation on morphological and

- their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 150, 187–200.
- [29] Mandal, A., and Chakrabarty, D. 2018. Studies on mechanical, thermal, and barrier properties of carboxymethyl cellulose film highly filled with nanocellulose. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 32(7), 995-1014.
- [30] Noshirvani, N., Ghanbarzadeh, B., Mokarram, R., and Hashemi, M. 2017. Novel active packaging based on carboxymethyl cellulose-chitosan-ZnO NPs nanocomposite for increasing the shelf life of bread. *Food Packaging and Shelf Life*, 11, 106-114.
- [31] El Bana, M.S., Mohammed, G., El Sayed, A.M., and El Gamal, S. 2018. Preparation and characterization of PbO/carboxymethyl cellulose/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. *Polymer Composites*, 39(10), 3712-3725.
- [32] Dai, H., Huang, Y., and Huang, H. 2018. Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, 185(381), 1–11.
- Macromolecules*, 117, 742–751.
- [24] Babaei, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., and Ashori, A. 2015. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydrate polymers*, 132, 1-8.
- [25] Pelissari, F.M., Andrade-Mahecha, M.M., Sobral, P.J. do, A., and Menegalli, F.C. 2017. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 154–167.
- [26] Sahraee, S., Milani, J.M., Ghanbarzadeh, B., and Hamishehkar, H. 2017. Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*, 97, 373-381.
- [27] Amjadi, S., Emaminia, S., Nazari, M., Davudian, S. H., and Roufegarinejad, L. 2019. Application of Reinforced ZnO Nanoparticle-Incorporated Gelatin Bionanocomposite Film with Chitosan Nanofiber for Packaging of Chicken Fillet and Cheese as Food. *Journal of Food and Bioprocess Technology*, 1-15.
- [28] Oun, A.A., and Rhim, J.W. 2016. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and

Development and characterization of Carboxymethyl cellulose based nanocomposite film containing inulin and cellulose nanofiber

Zabiholahi, N. ¹, Alizadeh, A. ^{2*}, Almasi, H. ³, Hanifian, Sh. ⁴, Hamishehkar, H. ⁵

1. Ph.D Student Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
3. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Urmia University, Urmia, Iran
4. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
5. Professor, Drug applied research center, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

(Received: 2020/02/01 Accepted: 2020/04/04)

Biodegradable polymers have supplied most of common packaging materials because they present several desired features. The purpose of this study was to prepare and investigate the physicochemical properties of carboxymethyl cellulose based nanocomposite film containing inulin with three different concentrations (0, 10 and 20%) and cellulose nanofiber in three levels (0, 2.5 and 5%). Thickness, Water vapor permeability (WVP), Water contact angle, mechanical properties, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction were evaluated for film samples. WVP decreased with adding cellulose nanofiber and inulin and water contact angle increased significantly ($p < 0.05$). The mechanical properties were also improved by adding the cellulose nanofibers. Whereas inulin had a negative effect on mechanical properties by decreasing tensile strength (UTS) and increasing elongation to break (ETB), this effect of inulin was compensated by cellulose nanofiber in the composite films containing inulin and cellulose nanofiber. The FE-SEM and X-ray diffraction results showed that the cellulose nanofiber and inulin were dispersed in the polymeric matrix and formed a dense and compact structure in compared to the control film. Results showed that cellulose nanofiber and inulin improve the properties of carboxymethyl cellulose based nanocomposites and the obtained film can be used as a new choice in food packaging.

Keywords: Carboxymethyl Cellulose, Cellulose Nanofiber, Inulin, Nanocomposite, Physical properties

* Corresponding Author E-Mail Address: a.alizadeh@iaut.ac.ir