Food Research Journal

Online ISSN: 2676-5691 Print ISSN: 2008-515X
https://foodresearch.tabrizu.ac.ir

Improving the performance of the agar polymers extracted from *Gracilaria persica* algae through carboxymethylation of agar

Farideh Falahatgar [1], Aria Babakhani [2]✉, Eshagh Zakipour Rahimabadi[2] and Haniyeh Rostamzad [2]

[1] Ph.D. Student, Fisheries Department, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh Sara, Iran
[2] Associate Professor, Fisheries Department, Faculty of Natural Resources, University of Guilan, Sowmeh Sara, Iran
✉ Corresponding author: Babakhani@guilan.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article history:
Received: 2025-05-03
Revised: 2025-09-28
Accepted: 2025-12-14

Keywords:
Carboxymethyl agar, Cross-linked agar films, β-Cyclodextrin, Water vapor permeability, Food packaging.

ABSTRACT

Background: Agar is an inexpensive biopolymer capable of forming films with desirable appearance and functional properties; however, like many natural polymers, its low mechanical strength limits its broader industrial applications. This study investigated the extraction of agar from *Gracilaria* algae and its subsequent modification for the development of polymeric films.
Aim: The aim of this study was to enhance the physical and mechanical properties of agar-based films for food packaging applications through chemical modification and the incorporation of citric acid, β-cyclodextrin, and polyethylene glycol.
Methods: Agar was first extracted from *Gracilaria* using an alkaline extraction procedure, after which a carboxymethylation process was performed to improve its functional performance. Carboxymethyl agar (CMA) was used as the base polymer to formulate a control film and four modified films. The modifying agents polyethylene glycol, citric acid, and β-cyclodextrin were incorporated into CMA in different combinations. The five final film formulations were evaluated for water vapor permeability, water absorption, transparency, and tensile strength to assess the impact of chemical modification and additive incorporation.
Results: Alkaline extraction increased the agar yield to 9.93%. In the modified films, both water vapor permeability and water absorption decreased significantly due to enhanced intermolecular cross-linking. Tensile strength improved markedly, reaching up to 241 MPa, and the transparency of the films also increased relative to the control.
Conclusion: The CMA + PEG + CA + β-CD formulation exhibited the most favorable overall performance, indicating that carboxymethyl agar based films represent promising biodegradable alternatives to synthetic polymers for food packaging applications.

CC BY NC

OPEN ACCESS

Extended Abstract

Introduction: Agar, a natural polysaccharide derived from red algae, is increasingly being considered a viable biopolymer for sustainable packaging applications. Its inherent ability to form transparent and flexible films makes it attractive for replacing conventional plastics. However, despite these advantages, agar-based films suffer from several limitations, including brittleness, high hydrophilicity, and weak mechanical strength, which hinder their industrial use. These shortcomings arise primarily from the linear structure of agar molecules and the lack of strong intermolecular interactions within the film matrix. As a result, researchers have sought to enhance agar's functionality through physical blending and chemical modification techniques. Among these, carboxymethylation has emerged as one of the most promising strategies due to its ability to introduce functional carboxymethyl groups, improving solubility, flexibility, and compatibility with other additives. The primary aim of this study was to enhance the performance of agar-based films by combining chemical modification via carboxymethylation with the inclusion of citric acid (CA), β-cyclodextrin (B), and polyethylene glycol (PEG). The specific objectives were to (1) evaluate how these modifications affect mechanical properties such as tensile strength and elongation at break; (2) assess improvements in water vapor permeability (WVP), water absorption, and optical transparency; and (3) determine the optimal combination of additives that would result in the best balance between strength, flexibility, and barrier performance suitable for food packaging applications.

Materials and Methods: Agar was extracted from *Gracilaria persica* using an alkaline pretreatment with sodium hydroxide to remove pigments, proteins, and sulfate esters that negatively influence gel formation. The extraction yield was 9.93% of the algae's dry weight, confirming the efficiency of the alkaline method. The extracted agar was subsequently subjected to carboxymethylation by reacting it with chloroacetic acid under controlled alkaline conditions. This process introduced carboxymethyl (-CH_2COOH) groups into the polymer backbone, improving water solubility and intermolecular interactions. The modified polymer, carboxymethyl agar (CMA), was neutralized, filtered, washed with ethanol, and oven dried at 60°C, a drying method proven to maintain gel integrity while minimizing porosity compared to freeze-drying. Five types of films were prepared: CMA alone, CMA + PEG, CMA + PEG + CA, CMA + PEG + B, and CMA + PEG + CA + B. Each formulation was cast into uniform films and dried at ambient temperature. Physical, mechanical, and barrier properties were measured following standard ASTM protocols. Tensile strength, elongation at break, transparency, water vapor permeability (WVP), and water absorption were analyzed.

Results and Discussion: The alkaline extraction and carboxymethylation significantly influenced agar's chemical structure and film-forming properties. Fourier-transform infrared (FTIR) analysis confirmed the introduction of carboxyl and hydroxyl groups, which increased the potential for hydrogen bonding and ester formation. The CMA + PEG + CA + B film showed the most notable improvements in all evaluated parameters. The tensile strength increased from 18.6 MPa in the unmodified agar film to 30.04 MPa, while the elongation at break rose from 126% to 247%, indicating enhanced flexibility and molecular mobility. This improvement is attributed to the synergistic effects of PEG and CA, where PEG acted as a plasticizer, reducing intermolecular rigidity, and CA served as a cross-linking agent, forming ester bonds that strengthened the polymeric network. Water vapor permeability (WVP) decreased to 0.0072 g/m·s·Pa, and water absorption dropped to 4.52%, showing a marked reduction in hydrophilicity. These results suggest that the incorporation of CA and PEG reduced the number of available hydroxyl groups by forming hydrogen and ester linkages, thereby limiting water interaction sites. The cross-linked matrix became denser and less permeable to moisture diffusion. Furthermore, β-cyclodextrin contributed to enhanced compatibility and dispersion of additives within the polymeric matrix, leading to reduced phase separation and increased surface smoothness. Transparency measurements showed a 3.4% increase compared to pure agar films, confirming improved homogeneity and light transmittance. Scanning electron microscopy (SEM) images revealed smoother, more compact structures for modified films, particularly in CMA + PEG + CA + B, which had fewer cracks and voids. The morphological evidence supports the mechanical findings, showing a strong relationship between cross-linking density and film integrity. The improved physical and barrier

properties also imply a longer shelf life for packaged food products and better moisture resistance. These findings align with prior studies (Abraham et al., 2018; Othman et al., 2021) that reported enhanced performance of polysaccharide-based films after chemical modification and incorporation of plasticizers and cross-linkers.

Conclusion: This study demonstrated that the combination of carboxymethylation and the incorporation of citric acid, β-cyclodextrin, and polyethylene glycol substantially improved the overall properties of agar films extracted from *Gracilaria persica*. The optimal formulation, CMA + PEG + CA + B, exhibited the highest tensile strength (30.04 MPa), elongation (247%), lowest WVP (0.0072 g/m·s·Pa), and lowest water absorption (4.52%). The enhanced transparency and smooth morphology further validate the film's improved quality. The dual role of citric acid as both a cross-linking and plasticizing agent contributed significantly to maintaining flexibility while improving strength. The environmentally friendly nature of the process, combined with the use of non-toxic additives, makes the approach suitable for scalable production of biodegradable films. These modified agar-based films represent a promising substitute for petroleum-derived plastics in food packaging, agricultural coatings, and pharmaceutical applications. Future work should focus on long-term stability studies, optimization of additive ratios, and assessment of biodegradation kinetics under real environmental conditions. Overall, the research confirms that carboxymethylated agar composites can bridge the gap between natural polymers and synthetic plastics, offering an efficient and sustainable alternative for modern packaging industries.

پژوهش‌های صنایع غذایی

شاپا الکترونیکی: ۵۶۹۱-۲۶۷۶ ، شاپا چاپی ۵۱۵x- ۲۰۰۸

https://foodresearch.tabrizu.ac.ir

بهبود عملکرد پلیمرهای استحصالی ازآگار استخراجی از جلبک گراسیلاریا (*Gracilaria Persica*) از طریق کربوکسی‌متیلاسیون‌آگار

فریده فلاحت‌گر خمیران[۱]،آریا باباخانی[۲]✉، دکتر اسحق زکی‌پور رحیم‌آبادی[۲] و هانیه رستم‌زاد[۲]

[۱] دانشجوی دکتری، گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان

[۲]دانشیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه گیلان

✉ مسئول مکاتبه: Babakhani@guilan.ac.ir

مشخصات مقاله

نوع مقاله:
علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:
دریافت: ۱۴۰۴/۲/۱۳
بازنگری: ۱۴۰۴/۷/۶
پذیرش:۱۴۰۳/۹/۲۳

کلید واژه:
کربوکسی متیل آگار، فیلم‌های آگار دارای پیوند عرضی، بتا سیکلودکسترین، نفوذپذیری به بخار آب، بسته بندی مواد غذایی

چکیده

زمینه مطالعاتی: آگار به‌عنوان یک زیست‌پلیمر ارزان قادر به تشکیل فیلم‌هایی با ظاهر و کارایی مناسب است، اما مانند سایر زیست‌پلیمرها استحکام مکانیکی پایینی دارد. در این پژوهش، استخراج آگار از جلبک *گراسیلاریا* و اصلاح آن برای تولید فیلم‌های پلیمری مورد بررسی قرار گرفت.

هدف: بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم‌های آگار برای بسته‌بندی مواد غذایی از طریق اصلاح شیمیایی و افزودن اسید سیتریک، بتاسیکلودکسترین و پلی‌اتیلن‌گلیکول.

روش‌کار: آگار ابتدا از جلبک *گراسیلاریا* با روش استخراج قلیایی به‌دست آمد و سپس برای افزایش کارایی، فرآیند کربوکسی‌متیلاسیون روی آن انجام شد. پس از تهیه کربوکسی‌متیل‌آگار (CMA) به‌عنوان پایه، فیلم کنترل و چهار نوع فیلم اصلاح‌شده تولید شدند. ترکیبات اصلاح‌شده شامل پلی‌اتیلن‌گلیکول، اسید سیتریک و بتاسیکلودکسترین بودند که در ترکیبات مختلف به CMA افزوده شدند. نمونه‌های تولیدشده در قالب پنج فیلم نهایی، از نظر نفوذپذیری بخار آب، میزان جذب آب، شفافیت و استحکام کششی مورد آزمون قرار گرفتند تا اثر اصلاحات شیمیایی و افزودنی‌ها ارزیابی شود.

نتایج: استخراج قلیایی بازده آگار را به ۹/۹۳ درصد رساند. در فیلم‌های اصلاح‌شده، نفوذپذیری بخار آب و جذب آب به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت که نتیجه افزایش پیوندهای متقابل بود. همچنین استحکام کششی تا ۲۴۱ مگاپاسکال و شفافیت فیلم‌ها بهبود پیدا کرد.

نتیجه‌گیری نهایی: بهترین عملکرد مربوط به فیلم CMA+PEG+CA+β-CD بود و نشان داد فیلم‌های کربوکسی‌متیل‌آگار می‌توانند جایگزین مناسبی برای پلیمرهای مصنوعی در بسته‌بندی مواد غذایی باشند.

DOI: 10.22034/FR.2025.66731.1964

OPEN ACCESS

CC BY NC

مقدمه

تجمع مواد پلاستیکی و ترکیبات غیرتخریب‌پذیر در محیط‌زیست، یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های زیست‌محیطی در جهان امروز به‌شمار می‌رود. بخش قابل‌توجهی از این زباله‌ها مربوط به پلیمرهای مورد استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی است (Chen, 2014). افزایش تولید و مصرف پلاستیک‌ها موجب انباشت زباله‌های پلاستیکی در سراسر جهان شده است و بازیافت آن‌ها به تنهایی راه‌حل جامعی محسوب نمی‌شود. پلاستیک‌های معمولی به‌دلیل برهم‌کنش با آب و در نتیجه تشکیل ترکیبات شیمیایی خطرناک، تهدیدی جدی برای محیط‌زیست به‌حساب می‌آیند (Manzoor et al., 2020). با وجود تلاش‌های انجام شده برای استفاده از بیوپلاستیک‌ها به عنوان جایگزین، بیشتر این مواد به دلیل ویژگی‌های مکانیکی ضعیف و جذب بالای آب، دارای کاربرد محدودی هستند. ازاین‌رو، در سال‌های اخیر متخصصان صنعت غذایی در پی یافتن جایگزین‌های زیست‌تخریب‌پذیر مناسب برای پلیمرهای سنتزی بوده‌اند (Omar-Bastida et al., 2015). پلی‌ساکاریدها به عنوان فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی روی زمین، دارای خواص عملکردی متنوعی هستند و به دلیل قابلیت بالای تشکیل فیلم، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. روش‌های متعددی برای استخراج پلی‌ساکاریدها وجود دارد، از جمله استخراج با آب داغ، استخراج آنزیمی، استخراج با امواج مافوق صوت، استخراج با فشار بالا و استخراج با حلال‌های آلی. مطالعات نشان داده‌اند که روش استخراج به‌طور قابل‌توجهی بر خواص و عملکرد پلی‌ساکاریدها تأثیرگذار است. در صنعت، پلی‌ساکاریدها به عنوان جایگزین بالقوه‌ای برای پلیمرهای مبتنی بر نفت مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان منابع طبیعی، جلبک‌های دریایی یکی از گزینه‌های مناسب برای تولید بیوپلاستیک هستند. روش‌های گوناگونی برای تولید بیوپلاستیک از جلبک‌های دریایی به‌کار می‌رود که شامل روش‌های استخراج شیمیایی (Santana et al., 2024)، مکانیکی و بیولوژیکی است (Nagarajan et al., 2024). با این حال، فیلم‌های حاصل از جلبک‌های دریایی به تنهایی از نظر مکانیکی ضعیف بوده و مقاومت کمی در برابر آب دارند، که این امر کارکرد آن‌ها را محدود می‌کند. برای بهبود این ویژگی‌ها، لازم است فیلم‌های جلبک دریایی با مواد دیگر ترکیب شوند (Lim and Sejing, 2021). آگار یکی از قدیمی‌ترین پلی‌ساکاریدها است که از جلبک قرمز دریایی استخراج می‌شود. استخراج آگار از جلبک *گراسیلاریا* با استفاده از روش قلیایی و توسعه فیلم‌های حاصل از آن، پیشرفت قابل‌توجهی در این زمینه ایجاد کرده است (Bertasa et al., 2020). بیوپلیمرهایی مانند آگار به دلیل سازگاری زیست‌محیطی و قدرت بالای تشکیل ژل، به عنوان مواد اولیه مناسب برای تولید فیلم‌ها و پوشش‌های خوراکی مطرح هستند. با این وجود، فیلم‌های حاصل از بیوپلیمرهای خالص، اگرچه دارای ویژگی‌های مطلوبی هستند، اما از نظر خواص مکانیکی و فیزیکی در مقایسه با فیلم‌های مصنوعی ضعیف‌تر بوده و به تنهایی برای بسته‌بندی مواد غذایی مناسب نیستند (Arham et al., 2016). به طور کلی، استفاده از فیلم‌های مبتنی بر بیوپلیمرها به دلیل مشکلات عملکردی از جمله مقاومت مکانیکی پایین و نفوذپذیری بالا در برابر بخارآب با محدودیت‌هایی همراه است (Pasqueiro et al., 2022).

برای رفع این محدودیت‌ها، روش‌های گوناگونی پیشنهاد شده است. یکی از روش‌های نویدبخش در این زمینه، تولید فیلم‌های کربوکسی‌متیل‌آگار است که ضمن بهبود ویژگی‌های عملکردی، می‌تواند هزینه‌های تولید را نیز کاهش دهد. در سال‌های اخیر، کربوکسی‌متیلاسیون پلی‌ساکاریدهای مختلف مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. مطالعات متعددی درباره تهیه و خواص انواع کربوکسی‌متیل پلی‌ساکاریدها مانند کربوکسی‌متیل‌نشاسته، کربوکسی‌متیل‌سلولز و کربوکسی‌متیل‌کیتین گزارش شده است (Kumar et al., 2009). با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در توسعه بیوپلاستیک‌ها، به ویژه کربوکسی‌متیل‌آگار، همچنان چالش‌هایی در بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی این مواد وجود دارد. پژوهش‌های پیشین عمدتاً بر بررسی ویژگی‌های کلی کربوکسی‌متیل پلی‌ساکاریدها متمرکز بوده‌اند، اما اطلاعات کافی درباره تأثیر افزودنی‌های مختلف بر عملکرد کربوکسی‌متیل‌آگار و بهینه‌سازی فرایند سنتز آن در دست نیست.

نمک‌ها یا قلیاهای باقی‌مانده در محصول شود که می‌تواند بر خلوص و ویسکوزیته آگار اثر منفی بگذارد .در مقابل، خشک‌کردن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد روشی ساده، یکنواخت و کارآمد است که در مقالات مشابه از جمله Abraham و همکاران در سال ۲۰۱۸ نیز به کار رفته و کیفیت ژل، بازده استخراج و ویژگی‌های عملکردی آگار را به‌خوبی حفظ می‌کند. بنابراین، به‌کارگیری خشک‌کردن در آون در مقایسه با فریزدراییینگ، از نظر سازگاری فرایندی، صرفه‌ی اقتصادی، کاهش زمان عملیات و حفظ ویژگی‌های فیزیکی و عملکردی آگار، مزیت قابل‌توجهی دارد.

درصد بازده آگار از رابطه زیر به دست آمد:

بازده آگار: ۱۰۰ × جلبک بدون آب / وزن آگار پودر شده

روش سنتز کربوکسی‌متیل‌آگار

ابتدا پنج گرم پودر آگار به ۵۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول اضافه شد سپس به‌آرامی ۵۰ میلی‌لیتر از NaOH با مولاریته mol/L ۶/۷۵ به‌صورت قطره قطره به سوسپانسیون افزوده و در شرایط حمام آب ۶۷-۶۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت، در مرحله بعد ۵/۷ گرم کلرواستیک اسید به سوسپانسیون اضافه شد بعد از ۵ ساعت به محلول واکنش، اتانول ۹۶ درصد افزوده گردید، پس از ده دقیقه واکنش خاتمه یافت. سپس عمل فیلتراسیون صورت گرفت و در انتها مواد جامد فیلتر شده در آون ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و برای استفاده بیشتر در دمای ۲۵ درجه نگه‌داری شد (Qi et al., 2022).

آماده‌سازی فیلم

ابتدا اقدام به تولید فیلم از کربوکسی‌متیل‌آگار شد. سپس ۵ تیمار (شامل ۱-Control ۲-CMA+PEG+CA ۳-CMA+B+CA ۴-CMA+PEG ۵-CMA+PEG+CA+B) تهیه گردید. پس از تهیه فیلم‌ها خواص فیزیکی و عملکردی آن‌ها بررسی شد. ابتدا حدود دو گرم کربوکسی‌متیل‌آگار توزین و به آن ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید سپس به میزان ۳۰ درصد وزن پلیمر به آن پلی-اتیلن‌گلیکول اضافه شد (در تیمارهای بعدی به آن اسید سیتریک، بتاسیکلودکسترین افزوده شد) در مرحله بعد به مدت بیست دقیقه در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد با هموژنایزر همگن گردید پس از ده دقیقه، ۲۵ گرم از محلول شفاف در پتری دیش ۹ سانتی‌متری ریخته شد و در دمای ۵۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس در دسیکاتور قرار گرفت.

آزمون خواص فیزیکی فیلم

اندازه‌گیری نفوذپذیری در برابر بخارآب:

یک روش اصلاح‌شده از استاندارد طراحی‌شده برای اندازه-گیری نفوذپذیری نسبت به بخارآب در جهت انجام این آزمون به کار گرفته می‌شود. در این روش از یک سری فنجان‌های آزمایشگاهی، حاوی ۱۲ میلی‌لیتر آب مقطر بدون یون، استفاده گردید. هر یک از فیلم‌های مورد آزمایش بر دهانه یکی از این فنجان‌ها قرارگرفته و لبه آن‌ها وسیله پارافین مایع‌بر روی فنجان محکم گردید تا هیچ منفذی برای خروج بخارآب به‌جز سطح مقطع معینی از فیلم موجود نباشد.(درجه حرارت ۲ ± ۲۳ درجه سانتی‌گراد، رطوبت نسبی ۵۰±۵ درصد و سرعت جریان ۱۵۲ متر بر دقیقه) سپس کاهش وزن فنجان‌ها در فاصله‌های زمانی یک ساعته تا ۸ ساعت خوانده شد تا فنجان‌ها به وزن ثابتی برسند. معمول‌ترین واحدهای مورد استفاده برای بیان نفوذپذیری نسبت به بخار¬آب در منابع اخیر، (گرم. میلی-لیتر بر مترمربع روز کیلوپاسگال است (Mchugh et al., 1993).

سنجش میزان جذب آب فیلم تولید شده

نمونه‌های فیلم در اندازه ۲ × ۲ سانتی‌متر آماده و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور قرار گرفتند. نمونه‌ها با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ توزین و وزن اولیه آن‌ها محاسبه شدند. سپس نمونه‌های فیلم در ظرف درب‌دار حاوی ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر با pH=۷ و دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شدند. به‌منظور تعیین میزان جذب آب، نمونه‌ها در فواصل زمانی معین از ظرف خارج و تا رسیدن به وزن ثابت توزین گردیدند (Laverna et al., 2010). میزان جذب رطوبت از رابطه ۳ محاسبه شد:

رابطه ۳ :

درصد جذب رطوبت = [(وزن فیلم قبل از غوطه‌وری – وزن فیلم پس از غوطه‌وری)/وزن فیلم قبل از غوطه‌وری] ×۱۰۰

اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی فیلم:

آزمایشات مکانیکی فیلم‌ها با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی (Santam STM-1 ساخت ایران) اندازه‌گیری شد. فیلم‌ها به شکل مستطیل به ابعاد ۲×۱۰ سانتی بریده و در دسیکاتور در شرایط دمایی ۲۵ درجه سانتی‌گراد و رطوبت۵۰ درصد به مدت ۸ ساعت قرار گرفتند تا زمانی‌که به تعادل رطوبتی رسیدند. فاصله بین دو فک دستگاه۵۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک‌ها ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه انتخاب گردید. حداقل سه تکرار برای هر فیلم در نظر گرفته شد. فاکتورهایی شامل مقاومت به کشش در نقطه پاره شدن فیلم و درصد افزایش طول تا نقطه پاره شدن با استفاده از روش شماره D882-91 مصوب ASTM از روی منحنی نیرو برحسب تغییر شکل محاسبه شد (ASTM, 1997).

اندازه‌گیری شفافیت فیلم

ویژگی‌های ممانعتی فیلم‌ها با قرار دادن فیلم‌ها در معرض جذب نور در طول‌موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد شفافیت فیلم بر طبق روش Bao و همکاران در سال ۲۰۰۹، به‌وسیله قرار دادن نمونه‌های مستطیلی در سل‌های آزمایش اسپکتروفتومتر(۲۱۰۰، یونیکو آمریکا، چین) اندازه‌گیری گردید.

شفافیت فیلم بر اساس معادله زیر محاسبه می‌شود

$$T=A600/x$$

A: جذب نور در ۶۰۰ نانومتر

X: ضخامت فیلم برحسب میلی‌متر

تجزیه و تحلیل آماری

تجزیه‌وتحلیل آماری با نرم‌افزار SPSS (نسخه ۲۱) انجام گردید که در آن برای بررسی اختلاف بین داده‌های به‌دست‌آمده از فیلم‌ها، از تجزیه واریانس یک‌طرفه استفاده شد. همچنین برای تعیین وجود تفاوت معنادار بین مقادیر میانگین تیمارهای مختلف، از آزمون دانکن در سطح معنادار ($P<۰/۰۵$) استفاده شد. تمام آزمایش‌ها با حداقل سه تکرار انجام گرفت.

نتایج و بحث

بازده آگار

در این مطالعه، درصد آگار استخراج‌شده از جلبک گراسیلاریا به میزان۹/۹۳ ٪ بود این درصد نشان‌دهنده کارایی نسبتاً بالای آگاراستخراج شده می‌باشد که برای کاربردهای تجاری و تحقیقاتی اهمیت زیادی دارد. آگار به‌عنوان یک ماده ژل‌مانند، در صنایع غذایی، محیط‌های کشت میکروبی و کاربردهای مختلف بیوتکنولوژیکی به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود.

عموماً استخراج آگار از گونه‌های گراسیلاریا دارای مقدار آگار بالاتری نسبت به سایر گونه‌ها می‌باشد (Gomati and Deepika, 2024). همچنین افزایش در مقدار آگار با روش استخراج آگار نیز ارتباط مستقیم دارد. در روش استخراج آگار به شیوه قلیایی مطابق تحقیقات انجام شده در پژوهش‌های پیشین، استفاده از سود سبب افزایش میزان آگار و کاهش میزان سولفات می‌گردد.

Martin و همکاران در سال ۲۰۱۲ اثر تغییرات فصلی را بر میزان آگاراستخراج شده از جلبک گراسیلاریا (*G.gracilis*) مورد بحث و بررسی قرار دادند، مطالعات نشان داد میزان آگار در فصول مختلف در جلبک فوق‌الذکر به ازای هر ۱۰۰ گرم از وزن خشک جلبک بین۸/۵ تا ۱۲/۵۴ درصد متغیر بود که با مقادیر به‌دست آمده از این تحقیق مشابهت داشت.

Table1. Yield of agar extracted from *Gracilaria* algae

Percentage of agar from *Gracilaria* algae	9.93±0.23

نفوذپذیری نسبت به بخارآب (WVP)

همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود، WVP فیلم شاهد CMA برابر با ۰/۰۰۹۳ بود. پایین‌ترین میزان نفوذپذیری بخار آب مربوط به تیمار CMA+PEG+CA+B با مقدار ۰/۰۰۷۲ بود. این کاهش احتمالاً به دلیل آب‌دوستی کمتر این

فیلم پلیمری در مقایسه با سایر تیمارها و در نتیجه نفوذپذیری پایین‌تر و فشردگی بیشتر ساختار آن است. نفوذپذیری به بخارآب، یکی از مهم‌ترین خواص فیزیکی فیلم‌های مورد-استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی است. از کاربردهای مهم بسته‌بندی مواد غذایی کاهش جابه‌جایی رطوبت بین محیط و مواد غذایی بوده که این امر باعث حفظ کیفیت مواد غذایی بسته‌بندی شده می‌شود. درواقع نفوذپذیری به بخارآب یک روش ساده برای اندازه‌گیری میزان نفوذ و عبور رطوبت به داخل یک ماده یا مقطع یک فیلم می‌باشد. نفوذپذیری به بخار آب در فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر جهت کاربردهای بسته-بندی مطلوب نمی‌باشد (Parda et al., 2011). به همین دلیل مواد اولیه انتخاب شده جهت تولید فیلم‌های بسته‌بندی، باید قابلیت‌های بالایی در به حداقل رساندن WVP داشته باشد. میزان نفوذپذیری به بخارآب به ماهیت آب‌دوستی و آب‌گریز بودن پلیمر، افزودنی‌ها و میزان کریستاله بودن پلیمر بستگی دارد. به‌طور کلی به‌دلیل وجود گروه‌های آب-دوست در زنجیره‌های پلیمری، فیلم‌های کربوهیدراتی مانند پلی‌ساریدها بازدارندگی کمی در برابر بخارآب از خود نشان می‌دهند .(Zhou et al., 2009).

بر اساس گزارشات موجود در فیلم‌های هیدروژل کربوکسی-متیل‌آگار و پلی‌اتیلن‌گلیکول پیوند استریفیکاسیون تشکیل می‌شود و اسید سیتریک به‌عنوان یک عامل اتصال عرضی استفاده می‌گردد. گروه هیدروکسیل متصل به کربن شماره شش در CMA و گروه هیدروکسیل انتهایی پلی‌اتیلن‌گلیکول واکنش‌پذیرترین گروه‌ها می‌باشند و به‌راحتی می‌تواند در واکنش استری‌شدن با اسید سیتریک شرکت کرده و منجر به تشکیل هیدروژل CMA-PEG شود (Qorpad et al., 2018). در ماتریس فیلم، کربوکسی‌متیل‌آگار توانایی اشغال فضاهای خالی را داشته و ساختارهای فشرده‌تری را در فیلم ایجاد می‌کنند درنتیجه مسیر سخت‌تری را برای مولکول‌های آب ایجاد کرده و می‌توانند WVP را کاهش دهند و همچنین کاهش نفوذپذیری بخارآب در تیمار بهینه را می‌توان به شکل‌گیری پل‌های مولکولی بین زنجیره‌های کربوکسی‌متیل-آگار، پلی‌اتیلن‌گلیکول و اسید سیتریک نسبت داد. این امر مربوط به جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل آبدوست با گروه-های استر آب‌گریز بوسیله اسید سیتریک و پیوند عرضی ناشی از بتاسیکلودکسترین می‌باشد که باعث ایجاد یک ساختار محکم و پیچ‌خورده‌ای برای عبور مولکول‌های بخارآب شده و درنتیجه WVP را کاهش می‌دهد (Kim et al., 2019).

Table 2: Physical properties of the film (transparency and water vapor permeability)

Sample	transparency	WVP (g/m.s.Pa)
CONTROL	2.39±0.001^{d}	0.0093±0.04^{a}
CMA+PEG+CA	2.65±0.001^{c}	0.0076±0.03^{c}
CMA+B+CA	2.65±0^{c}	0.0074 ±0.02^{c}
CMA+PEG	2.72±0.001^{b}	0.0087±0.03^{b}
CMA+PEG+CA+B	3.4±0.01^{a}	0.0072±0.01^{c}

Numbers with different small letters indicate significant differences at the 5% level according to Duncan's test ($p < 0.05$).

شفافیت

مقادیر شفافیت در جدول ۲ نشان داده شده است. طبق نتایج به‌دست آمده مشخص شد که فیلم حاوی CMA+PEG+CA+B نور بیشتری از خود عبور داده و نمایانگر این است که فیلم کربوکسی‌متیل‌آگار در تیمار حاوی پلی‌اتیلن‌گلیکول و اسید سیتریک و بتاسیکلودکسترین شفاف-تر از فیلم شاهد است. شفافیت تحت عنوان شیشه‌ای بودن و ابری بودن یا مه‌گون بودن یاد می‌شود. این شاخص با آزمون‌های طیف‌سنجی نوری و تفرق نوری موردسنجش قرار می‌گیرد (Kaur et al., 2023). شفافیت به دلیل اثر مستقیمی که بر روی ظاهر محصول پوشش‌دهی شده دارد ازجمله ویژگی‌های مهم فیلم‌ها محسوب می‌شود از طرف دیگر می‌تواند بر سرعت اکسیداسیون چربی‌ها و درنهایت کیفیت محصول اثر گذار باشد (Chen et al., 2010).

به‌طوری‌که با افزایش میزان کدورت در فیلم، میزان شفافیت فیلم‌های تولیدی کاهش می‌یابد (Parda et al., 2011). بالاترین میزان عبور نور در فیلم‌های کربوکسی‌متیل‌آگار حاوی اسیدسیتریک و بتاسیکلودکسترین و پلی‌اتیلن‌گلیکول (CMA+PEG+CA +B) می‌باشد. علت این امر می‌تواند به دلیل حضوراسیدسیتریک در ماتریس فیلم و افزایش ضخامت فیلم باشد(Rui and Rahim, 2021). نور فرابنفش باعث تسریع شدن فرایند اکسیداسیون و ایجاد عواملی همچون بد-طعمی، بد رنگی و از دست‌دادن مواد مغذی موجود در مواد غذایی بسته‌بندی‌شده می‌شود (Martins et al., 2012). همچنین در تحقیقی که توسط تبری بر روی بهینه‌سازی خواص نفوذپذیری فیلم ژلاتینی ماهی با افزودن کربوکسی-متیل‌سلولز در سال ۲۰۱۷ انجام شد نشان داد که افزودن کربوکسی‌متیل‌سلولز کدورت فیلم کاهش یافت و سبب بهبود شفافیت فیلم گردید.

میزان جذب رطوبت

جدول ۳ میزان جذب رطوبت فیلم‌های کربوکسی‌متیل‌آگار را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به‌دست آمده از جدول، ترکیب کربوکسی‌متیل‌آگار (CMA)با اسید سیتریک (CA)، بتا-سیکلودکسترین(B) و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) دارای کمترین میزان جذب رطوبت نسبت به فیلم کربوکسی‌متیل‌آگار خالص می‌باشد. در توضیح این رویداد می‌توان گفت افزودن اسید سیتریک و بتاسیکلودکسترین به دلیل برقراری پیوند بین گروه‌های عاملی باعث کاهش جذب رطوبت شده (Loftsson et al., 2014) به علاوه ایجاد ساختار منسجم‌تر با پیوستگی زیاد، فضاهای آزاد کمتر و همچنین آب‌دوستی پایین این پرکننده‌ها سبب کاهش رطوبت به داخل زمینه فیلم می‌شود (Wilpiszawska et al., 2020). کربوکسی‌متیل‌آگار از طریق واکنش آگار با سدیم هیدروکسید و کلرواستیک‌اسید تولید می‌شود نقش سدیم هیدروکسید باز کردن ساختمان بلوری جهت اثر اسیدکلرواستیک می‌باشد.

طی این واکنش، گروه‌های کربوکسی‌متیل جانشین برخی از گروه‌های هیدروکسیل می‌شوند. کربوکسی‌متیل‌آگار بعد از حل شدن در آب شدن حالتی کاملاً شفاف پیدا می‌کند. این ماده دارای فعالیت سطحی، خواص ترموپلاستیکی و خاصیت قوام‌دهندگی می‌باشد و همچنین در برابر گرما، هیدرولیز و اکسایش پایدار است (Qi et al., 2020).

در تحلیل کاهش میزان رطوبت و افزایش اتصال‌عرضی بین اسیدسیتریک و بتاسیکلودکسترین می‌توان به نتایج انجام‌شده در تحقیقی که توسط Qorpad و همکاران در سال ۲۰۱۶ بر روی فیلم هیدروژل هیدروکسی‌پروپیل متیل‌سلولز استناد نمود که در فیلم‌های هیدروژل HPMC (hydroxypropyl Methylcellulose) واکنش استریفکاسیون بین بتاسیکلو-دکسترین و اسید سیتریک صورت می‌گیرد و به عبارت دیگر اسید سیتریک به‌آسانی گروه هیدروکسیل اولیه بتاسیکلو-دکسترین را استری می‌کند. افزایش غلظت بتاسیکلودکسترین بالاتر از ۴ درصد باعث از بین رفتن یکپارچگی فیلم هیدوژل می‌شود، اگر غلظت بتاسیکلودکسترین افزایش یابد مقدار کمتری از اسید سیتریک برای اتصال عرضی زنجیره‌های پلیمری در دسترس خواهد بود. و این ممکن است منجر به تشکیل شبکه سست شود درواقع قرارگیری این پرکننده‌ها در بین رشته بیوپلیمر تحرک موضعی را کاهش داده و باعث ایجاد اتصال عرضی می‌گردد.

Table 3:water absorption rate of control and other treatments

Sample	Water absorption (%)
CONTROL	9.47 ± 0.30^{a}
CMA+PEG+CA	6.11 ± 0.92^{c}
CMA+B+CA	5.36 ± 0.10^{d}
CMA+PEG	8.31 ± 0.59^{b}
CMA+PEG+CA+B	4.52 ± 0.18^{e}

Numbers with different small letters indicate significant differences at the 5% level according to Duncan's test ($p < 0.05$).
*CMA= carboxymethyl Agar , B=beta-cyclodextrin, P= Polyethylene glycol, A= Citric acid.

خواص مکانیکی فیلم

یکی از ویژگی‌های مهم در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی خواص مکانیکی می‌باشد، بهینه‌کردن ویژگی‌های مکانیکی فیلم‌های کربوکسی‌متیل‌آگار از جنبه‌های زیر حائز اهمیت است: از دست رفتن یکپارچگی مکانیکی فیلم‌ها به واسطه ویژگی‌های ضعیف مکانیکی کاربرد آن‌ها را محدود می‌سازد (Sutornwit and Krochta, 2005). به‌طور کلی قدرت مکانیکی مناسب برای مواد بسته‌بندی موردنیاز است تا اینکه بتواند فشارهای خارجی را تحمل کند. مقاومت بالای فیلم باعث می‌شود، در اثر وارد آمدن تنش دچار صدمات مکانیکی نظیر سوراخ‌شدن نگردد و در نتیجه بازدارندگی خود را نسبت به رطوبت حفظ کند و باعث حفظ ماده غذایی درون آن از تنش‌ها شود. انعطاف‌پذیری بالای فیلم باعث می‌گردد که فیلم دچار شکستگی نشده و به‌راحتی به‌عنوان پوشش مورد استفاده قرار گیرد (Shao et al., 2018). استحکام کششی، حداکثر تنش لازم برای پاره شدن فیلم طی آزمون کششی است. استحکام کششی با دستگاه تجزیه‌وتحلیل بافت اندازه‌گیری می‌شود. اصطلاح کشیدگی در پارگی به معنای اندازه‌گیری طول کشیده شدن فیلم تا نقطه پاره شدن آن می‌باشد. این شاخص را مقاومت به پاره شدن نیز نامیده‌اند. نتایج حاصل از آزمون درصد افزایش طول و مقاومت در برابر کشش فیلم‌های تهیه شده در جدول ۴ زیر نشان داده شده است این افزایش استحکام کششی احتمالاً به دلیل برهم‌کنش قوی بین ماتریس کربوکسی‌متیل‌آگار با اسید سیتریک و بتا-سیکلودکسترین و پلی‌اتیلن‌گلیکول می‌باشد، که در نتیجه آن سطح تماس بالاتری بین آن‌ها ایجاد می‌شود (Wiotovich, 2018). همان‌طورکه مشاهده می‌گردد، مقاومت کششی فیلم (حاوی کربوکسی‌متیل‌آگار، اسید سیتریک و بتاسیکلودکسترین و پلی‌اتیلن‌گلیکول) نسبت به فیلم شاهد افزایش پیدا نمود. یکپارچگی یک فیلم مورد استفاده برای بسته‌بندی ارتباط مستقیمی با توانایی آن با تنش‌های مکانیکی در طول جابه جایی دارد به‌عبارت‌دیگر فیلم‌ها باید در برابر گسستگی مقاومت داشته باشند. افزودن کربوکسی‌متیل‌سلولز باعث افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست می‌شود. افزودن کربوکسی‌متیل‌سلولز به فیلم نشاسته سبب افزایش خصوصیات مکانیکی (کششی و ازدیاد طول در هنگام شکست) می‌گردد، به‌طوری‌که ترکیب نشاسته و کربوکسی-متیل‌سلولز با نسبت‌های (۴۰:۶۰) برای بسته‌بندی مناسب بود زیرا علاوه بر استحکام کششی، درصد ازدیاد طول آن نیز افزایش یافت (Tavares et al., 2020). با توجه به نتایج می‌توان دریافت که استحکام کششی فیلم کربوکسی‌متیل‌آگار با افزودن ترکیبات (بتاسیکلودکسترین، اسید سیتریک و پلی-اتیلن‌گلیکول) افزایش یافت. به نظر می‌رسد که توزیع یکنواخت ترکیبات در ماتریس فیلم و سازگاری این ترکیبات با یکدیگر از دلایل این افزایش است. این موضوع ممکن است به دلیل اثر متقابل الکتروستاتیک مطلوب بین CMA+P+A+B نسبت داده شود (Haekal et al., 2020). ویژگی‌های مکانیکی یک پلیمر یا بیوپلیمر، هم توسط اتصال‌دهنده‌های عرضی و هم توسط پلاستی‌سایزرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد. اسید سیتریک در فیلم هم نقش اتصال‌دهنده عرضی و هم اثر پلاستی‌سایزری دارد (Sholij et al., 2017). نتایج حاصل از بررسی توسط الماسی و همکاران در سال ۱۳۸۸ بر روی بهبود ویژگی‌های فیزیکی فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر نشاسته و فیلم‌های ترکیبی نشاسته و کربوکسی‌متیل‌سلولز نشان داد که افزودن ۱۰ درصد اسید سیتریک به کربوکسی‌متیل‌سلولزسبب افزایش استحکام کششی نهایی شد و درعین‌حال کاهش معنی‌داری در کرنش تا نقطهٔ شکست مشاهده نگردید.

Table 4: The results of the tensile test

Sample	elongation (%)	tensile strength (Mpa)
CONTROL	136.71±0.39^{b}	17.55±4.25^{b}
CMA+PEG+CA	157.19 ±6.71^{b}	19.33±2.70^{b}
CMA+B+CA	145.67±8.32^{b}	18.5±4.62^{b}
CMA+PEG	160.41±15.48^{b}	21.20±1.33^{b}
CMA+PEG+CA+B	247.09±32.38^{a}	30.04±5.59^{a}

Numbers with different small letters indicate significant differences at the 5% level according to Duncan's test ($p < 0.05$).

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج تحقیقات، روش استخراج قلیایی آگار نیز بر افزایش بازده استخراج و کاهش میزان سولفات تأثیرگذار بود. همچنین افزودن ترکیباتی مانند اسید سیتریک، بتاسیکلو-دکسترین و پلی‌اتیلن‌گلیکول به فیلم‌های کربوکسی‌متیل‌آگار منجر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی (مانند استحکام کششی و ازدیاد طول)، کاهش نفوذپذیری به بخارآب و افزایش شفافیت شد. این بهبودها ناشی از توزیع یکنواخت ترکیبات در ماتریس فیلم، تشکیل پیوندهای عرضی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک مطلوب بین اجزای تشکیل‌دهنده فیلم است. نقش دوگانه اسید سیتریک به عنوان عامل اتصال‌دهنده عرضی و پلاستی‌سایزر باعث افزایش انسجام ساختاری و انعطاف-پذیری فیلم شد، بدون آنکه کاهش معناداری در کرنش تا نقطه شکست مشاهده شود. این فیلم‌ها به دلیل ویژگی‌های بهبودیافته، گزینه‌های مناسبی برای استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی محسوب می‌شوند.

References

Abraham A, Afewerki B, Tsegay B, Ghebremedhin H, Teklehaimanot, B and Reddy KS, 2018. Extraction of agar and alginate from marine seaweeds in red sea region. International Journal of Marine Biology and Research 3(2): 1-8.

Arham R, Mulyati MT, Metusalach M and Salengke S, 2016. Physical and mechanical properties of agar based edible film with glycerol plasticizer. International Journal of Food Research, 23(4):1669-1675.

ASTM, 1997.Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-97. In: Annual Book of American Standard American Society for Testing and Material, Philadelphia PA.

Bertasa M, Dodero A, Alloisio M, Vicini S, Riedo C, Sansonetti A, Scalarone D and Castellano M, 2020. Agar gel strength: A correlation study between chemical composition and rheological properties. Journal of European Polymer 123: 109442.

Casaburi A, Rojo ÚM, Cerrutti P, Vázquez A and Foresti M L, 2018. Carboxymethyl cellulose with tailored degree of substitution obtained from bacterial cellulose.journal of Food Hydrocolloids 75: 147-156.

Chen YJ, 2014. Bioplastics and their role in achieving global sustainability. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 6(1): 226-231.

Coppola G, Gaudio, MT, Lopresto C G, Calabro V, Curcio S and Chakraborty S, 2021. Bioplastic from renewable biomass: a facile solution for a greener environment.Earth systems and environment 5: 231-251.

Ghorpade VS, Yadav AV, and Dias RJ, 2016. Citric acid crosslinked cyclodextrin/hydroxypropylmethylcellulose hydrogel films for hydrophobic drug delivery. International journal of biological macromolecules, 93: 75-86.

Gomathi N and Deepika G, 2024. Preparation of Eco - Friendly Bioplastic from Marine Red Seaweed - Gracilaria Deblis, Gracilaria Salicornia, and Gracilaria Edulis. International Journal of Science and Research, 13(4): 143-149.

Haekal MH and Mawarani LJ, 2020. The Effect of CMC, Agar, and Konjac on the Characteristics of Durian Seed Starch Edible Film. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 83(1): 012011.

Khalil HPS, Lai TK, Tye YY, Rizal S, Chong EWN, Yap SW, Hamzah AA, Fazita MR and Paridah, MT,2018. A review of extractions of seaweed hydrocolloids: Properties and applications. Express Polymer Letters 12(4):269-317.

Kim N, Seo E and Kim Y, 2019. Physical, mechanical and water barrier properties of yuba films incorporated with various types of additives. *J*ournal of the Science of Food and Agriculture, *99*(6): 2808-2817.

Kumar V, and Fotedar R, 2009. Agar extraction process for *Gracilaria cliftonii*. Carbohydrate polymers 78(4): 813-819.

Kaur P, Alam T, Singh H., Jain, J, Singh G and Broadway, A A, 2023. Organic Acids Modified Starch–CMC Based Biodegradable Film: Antibacterial Activity, Morphological, Structural, Thermal, and Crystalline Properties. Journal of Pure and Applied Microbiology, 17(1): 241-257.

Lavorgna M, Piscitelli F, Mangiacapra P and Buonocore GG, 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films.journal of Carbohydrate Polymers 82(2):291-298.

Loftsson T and Duchene D, 2007. Cyclodextrins and their pharmaceutical applications. International journal of pharmaceutics, 329(1-2): 1-11.

Manzoor J, Sharma M, Sofi IR and Da AA, 2020. Plastic waste environmental and human health impacts. In Handbook of research on environmental and human health impacts of plastic pollution. IGI global, 29-37.

Martins JT, Cerqueira MA and Vicente AA, 2012. Influence of α-tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. journal of Food hydrocolloids 27(1): 220-227.

McHugh DJ, 2003. A guide to the seaweed industry.

Nagarajan D, Senthilkumar G, Chen CW, Karmegam N, Praburaman L, Kim W and Dong CD, 2024. Sustainable bioplastics from seaweed polysaccharides: A comprehensive review. Journal of Polymers for Advanced Technologies.5(8): 6536.

Pasquier E, Mattos B D, Koivula H, Khakalo A, Belgacem M N, Rojas O J and Bras J, 2022. Multilayers of renewable nanostructured materials with high oxygen and water vapor barriers for food packaging. ACS Applied Materials and Interfaces, 14(26): 30236-30245.

Pereda M, Ponce AG, Marcovich NE, Ruseckait, RA and Martucci JF, 2011. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. journal of Food Hydrocolloids 25(5): 1372-1381.

Qi B, Yang, S, Zhao, Y, Wang Y, Yang X, Chen S, Wu Y, Pan C, Hu X, Li C and Wang L, 2022. Comparison of the Physicochemical Properties of Carboxymethyl Agar Synthesized by Microwave-Assisted and Conventional Methods.Gels 8(3): 162.

Romero-Bastida CA, Bello-Pérez LA, García MA, Martino MN, Solorza-Feria J and Zaritzky NE.,2005. Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. Carbohydrate Polymers 60(2): 235-244.

Roy S. and Rhim JW, 2021. Fabrication of carboxymethyl cellulose/agar-based functional films hybridized with alizarin and grapefruit seed extract. ACS Applied Bio Materials, 4(5): 4470-4478.

Santana I, Felix M and Bengoechea C, 2024. Seaweed as basis of eco-sustainable plastic materials: focus on alginate Polymers. 16(12): 1662.

Shao P, Li J, Chen F, Ma L, Li Q, Zhang M, Zhou J, Yin A, Feng X and Wang, B., 2018. Flexible films of covalent organic frameworks with ultralow dielectric constants under high humidity. Angewandte Chemie International Edition, 57(50): 16501-16505.

Sholichah E, Purwono B and Nugroho P, 2017. Improving properties of arrowroot starch (*maranta arundinacea*)/pva blend films by using citric acid as cross-linking agent. In IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 101(1): 012018.

Siripatrawan U and Harte BR, 2010. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan Journal of Food hydrocolloids 24(8): 770-775.

Tabari M, 2017. Investigation of carboxymethyl cellulose (CMC) on mechanical properties of cold water fish gelatin biodegradable edible films.Foods, 6(6): 1-7.

Tavares KM, de Campos A, Luchesi BR, Resende AA, de Oliveira JE and Marconcini JM, 2020. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on mechanical and water vapor barrier properties of corn starch films.journal of Carbohydrate polymers 246: 116521.

Vuai SAH and Mpatani F,2019. Optimization of agar extraction from local seaweed species Gracilaria salicornia in Tanzania. Phycological Research 67(4):261-266.

Wilpiszewska K, Antosik AK, Schmidt B, Janik J and Rokicka J, 2020. Hydrophilic films based on carboxymethylated derivatives of starch and cellulose. Polymers, 12(11): 2447.

Wójtowicz A, 2018. Selected properties of multilayer films applied for vacuum and modified atmosphere packaging systems. Agricultural Engineering, 22(4): 89-98.