

## تولید نانوالیاف معطر استات سلولز حاوی وانیل به روش الکتروریسی

بهرروز قرآنی<sup>۱\*</sup>، زهرا آقایی<sup>۲</sup>، بهاره عمادزاده<sup>۱</sup>

۱. استادیار، گروه نانوفناوری مواد غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد

۲. دانشجوی دکتری، مهندسی علوم و صنایع غذایی، موسسه پژوهشی علوم و صنایع غذایی، مشهد

(تاریخ دریافت: ۹۶/۴/۱۸، تاریخ آخرین بازنگری: ۹۶/۶/۱۹، تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۲۲)

### چکیده

در پژوهش حاضر، نانوالیاف استات سلولز حاوی وانیل، جهت معرفی به‌عنوان پوشش کاغذهای معطر جهت بسته‌بندی مواد غذایی تولید شد. محلول استات سلولز در غلظت‌های ۱۰، ۱۲ و ۱۴٪ تهیه و نانوالیاف آن با استفاده از روش الکتروریسی تولید گردید. با بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) و اندازه‌گیری قطر نانوالیاف، غلظت ۱۲٪ به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. به محلول بهینه استات سلولز، به میزان ۱٪ وزنی الیاف، پودر وانیل اضافه شد و الکترواسپان‌های معطر استات سلولز تولید گردیدند. در مرحله بعد، آزمون‌های FTIR و تعیین میزان تراش وانیل از الکترواسپان‌های معطر وانیلی در آب مقطر انجام گرفت. نتایج نشان داد که وانیل درون نانوالیاف به دام افتاده و راندمان ریزپوشانی آن درون نانوالیاف تولید شده به میزان ۸۵٪ می‌باشد. هم‌چنین بررسی اثر قطر نانوالیاف بر سینتیک رهایش وانیل در محیط با استفاده از مدل شبه درجه دو نشان داد با افزایش قطر الیاف، از میزان رهایش وانیل به‌طور مشخصی کاسته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف، وانیل، استات سلولز، الکتروریسی، بسته‌بندی معطر.

## ۱- مقدمه

ریزپوشانی<sup>۱</sup>، فرایندی است که در آن اجزای جامد، مایع یا گاز درون کپسول‌های کوچک پوشانده می‌شوند؛ به طوری که محتوای آن‌ها با سرعتی کنترل شده تحت شرایط خاص آزاد شود. در گذشته ریزپوشانی برای پوشاندن طعم نامطلوب برخی از ترکیبات و همچنین برای تبدیل مواد مایع به جامد جهت تسهیل حمل و نقل و نگهداری آن‌ها استفاده می‌شد، اما در سال‌های اخیر رهایش کنترل شده مکانی یا زمانی اجزای ریزپوشانی شده مورد توجه قرار گرفته است [۱].

یکی از اهداف اصلی ریزپوشانی محصور کردن و جداسازی برخی از اجزا و عناصر از دیگر ترکیبات موجود در ماده غذایی و آزادسازی هدفمند و کنترل شده آن‌ها در زمان و مکان معین و با سرعت مشخص است. رهایش کنترل شده به دو صورت تاخیری و پایدار قابل اجرا می‌باشد [۲]. در رهایش نوع اول چنان‌که از نام آن پیدا است ترکیبات ریزپوشانی شده در داخل ریزکپسول‌ها محصور بوده، اما با فراهم شدن شرایط زمانی و مکانی مناسب به سرعت و به طور کامل آزاد می‌شوند. رهایش باکتری‌های پروبیوتیک در روده، آزاد شدن ترکیبات مولد عطر و طعم به محض گرم کردن غذاهای آماده در مایکروویو و نیز رهایش بی‌کربنات سدیم در هنگام پخت کیک، مثال‌ها و نمونه‌هایی از این نوع هستند [۳]. در رهایش نوع دوم محتویات ریزکپسول‌ها به یک‌باره آزاد نمی‌شوند، بلکه مکانیسم آن به گونه‌ای است که همواره غلظت ثابتی از ماده ریزپوشانی شده در نقطه هدف وجود داشته باشد [۲]. رهایش طعم‌دهنده‌ها و شیرین‌کننده‌ها در آدامس مثال بارز این نوع آزادسازی است [۴]. گروه زیادی از ترکیبات را می‌توان به‌عنوان ماده دیواره و حامل در فرایند ریزپوشانی مورد استفاده قرار داد، اما در صنایع غذایی موادی را می‌توان استفاده کرد که از لحاظ کاربرد مجاز باشند [۶].

سلولز یک هوموپلیمر خطی، دارای مونومرهای مشابه از واحدهای  $\beta$ -D-گلیکوپیرانوزی که با پیوندهای گلیکوزیدی (۱ به ۴) از طریق نیروهای واندروالس و پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی به یکدیگر متصل شده‌اند. یکی از مشکلات اساسی سلولز نامحلول بودن و عدم ماندگاری در بیش‌تر محلول‌های آلی به خاطر ساختار شیمیایی ویژه آن می‌باشد،

به‌همین دلیل استات سلولز که نوع استیل شده سلولزی باشد، به‌عنوان یکی از پلیمرهای مورد توجه و پر مصرف در صنایع مختلف و به‌ویژه صنایع غذایی مورد توجه قرار گرفته است [۸].

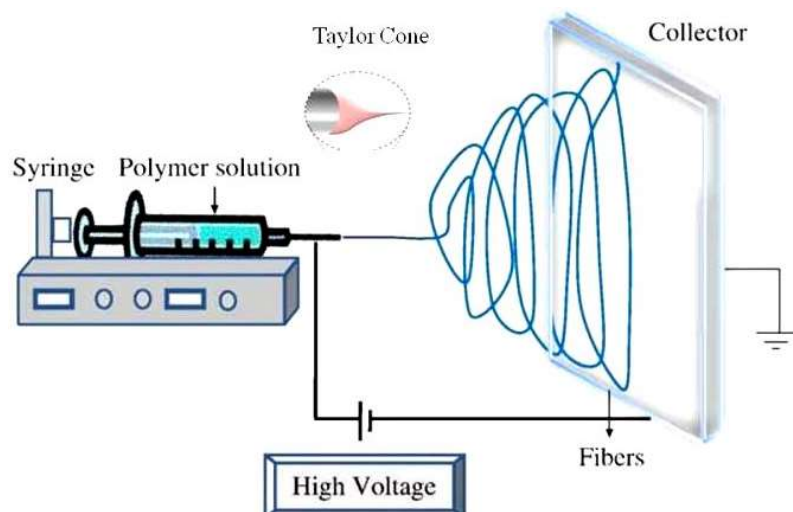
برخی از رایج‌ترین روش‌های ریزپوشانی شامل خشک کردن پاششی، خشک کردن انجمادی، سردکردن پاششی و خنک کردن پاششی، به دام انداختن در لیپوزوم، توده سازی واکستروژن هستند. هر یک از روش‌های مورد اشاره علاوه بر مزایا دارای معایبی نیز می‌باشند [۵]. از جمله این معایب می‌توان به استفاده از درجه حرارت‌های بالا، ایجاد خلل و فرج روی سطح ذرات تولیدی، محدودیت در تولید ذرات با قطر مشابه، راندمان پایین ریزپوشانی، عدم تبخیر کامل حلال مورد استفاده، پیچیده بودن فرایند و هزینه تولید بالا اشاره نمود [۵].

با توجه به حساسیت ترکیبات زیست تخریب پذیر، به تازگی استفاده از روش نوین فرایند الکتروهایدرودینامیکی به‌عنوان روشی ساده، آسان و مؤثر جهت ریزپوشانی و حفظ این دسته از ترکیبات پیشنهاد شده است [۹، ۱۰]. به‌طور کلی، در این روش از نیروهای الکترواستاتیکی برای ایجاد جت‌های باردار الکتریکی در محلول‌های پلیمری استفاده می‌شود که پس از تبخیر حلال، ساختارهای فوق‌العاده نازک یا کوچکی تولید می‌گردد. در صورتی که طی این فرایند، الیاف به‌دست آید، این فرایند الکتروریسی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود و زمانی که به جای تشکیل الیاف، محلول پلیمری باردار شده در میدان الکتریکی به قطرات ریزی شکسته شود، کپسول‌هایی با قطرهای مختلف تولید می‌گردند که با توجه به ماهیت غیر مستمر فرایند تولید و ساختار به‌دست آمده، اصطلاحاً به آن، فرایند الکتروپاشش<sup>۲</sup> اطلاق می‌شود [۱۱].

دستگاه الکتروریسی در شکل ساده خود متشکل از یک سرنگ جهت نگهداری محلول پلیمری، پمپ سرنگ، منبع تأمین ولتاژ بالا و جمع‌کننده می‌باشد. با اعمال نیرو به پیستون سرنگ توسط حرکت خطی اهرم پمپ سرنگ، سیال با سرعت ثابت و مشخصی که به‌طور معمول ۵-۱۰ ml/h می‌باشد، پمپ شده و قطره‌ای در نوک سوزن سرنگ تشکیل می‌دهد [۱۱]. سوزن که از جنس فلز و هادی جریان الکتریکی است به یک منبع ولتاژ بالا که معمولاً بین ۵۰-۵ kV متصل است و لذا می‌تواند جریان الکتریکی را به قطره پلیمری انتقال دهد. به این ترتیب بارهای

1. Electrospinning  
2. Electrospray

1. Encapsulation



شکل (۱) نمایی از دستگاه الکترورسی.

Fig 1 . Schematic diagram of electrospinning process.

حامل‌های مواد مغذی و سایر ترکیبات فعال همانند اسانس‌ها و طعم دهنده‌ها جهت بسته بندی مواد غذایی و نیز طراحی سنسورهای حساس به دما و pH می‌باشد [۱۴]. بررسی تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که الکترورسی الیاف سلولزی بیش‌تر در حوزه‌های پزشکی و درمانی به‌ویژه حامل‌های دارویی مورد بررسی قرار گرفته و بر کاربرد آن در مهندسی صنایع غذایی کم‌تر تمرکز شده است. از جمله مطالعات صورت گرفته در خصوص الکترورسی پلیمر استات سلولز می‌توان به آماده سازی نانو الیاف سلولزی با خاصیت ضد میکروبی بالا به‌وسیله حامل‌های نانو نقره [۱۵]، مدل سازی نشر و پخش چهار نوع داروی مسکن ناپروکسن، ایندومتاسین، سولینداک و ایبوپروفن با استفاده از نانو الیاف سلولزی [۱۶]، تولید نانو حامل‌های سلولزی حاوی ویتامین‌های A و E جهت کاربردهای درمانی [۱۷]، تولید نانو حامل‌های سلولزی محتوی کورکومین جهت درمان تومورهای مغزی و سرطان [۱۸] و الکترورسی نانوالیاف غذایی مشتق شده از استات سلولز همراه با آلومین تخم‌مرغ [۱۹] اشاره کرد. در مطالعه‌ای که به تازگی در حوزه صنایع غذایی صورت پذیرفته است، یک حسگر سازگار با محیط زیست و دارای قابلیت برگشت پذیری، بر پایه نانوالیاف

هم‌نام روی سطح قطره تجمع کرده و یکدیگر را دفع می‌کنند. حال اگر این نیروی الکترواستاتیکی بر نیروی کشش سطحی قطره پلیمری غلبه کند، قطره کشیده شده و به شکل مخروطی موسوم به مخروط تیلور<sup>۱</sup> در می‌آید. با توجه به این‌که به طور معمول، به فاصله ۲۵۰-۱۰۰ mm از نوک سوزن، یک جمع کننده فلزی وجود دارد که به زمین و یا ولتاژ مخالف ولتاژ سوزن متصل است، یک میدان الکترواستاتیک قوی در فضای بین سوزن و جمع کننده ایجاد می‌شود که باعث می‌شود یک جریان پیوسته و شتاب‌دار از محلول موسوم به جت<sup>۲</sup> از مخروط تیلور خارج شده و به سمت جمع کننده پرتاب شود تا بتواند بار الکتریکی را تخلیه کند (شکل ۱).

از مزایای این روش می‌توان به ریزپوشانی با کارایی بالا، رهایش ثابت و پایدار مواد ریزپوشانی شده و در نتیجه افزایش زمان نگهداری اشاره کرد. هم‌چنین حفاظت مواد فعال زیستی از تخریب شیمیایی، حذف نیروهای برشی بالا، تبخیر سریع حلال، تک مرحله‌ای بودن فرایند، سادگی، مقرون به صرفه بودن و قابلیت انجام در دما و فشار محیط و به عبارتی سرد بودن فرایند، از دیگر امتیازات این روش می‌باشند [۱۱-۱۳]. نمونه‌هایی از کاربردهای بالقوه نانوالیاف در بخش‌های غذایی عبارت است از

1. Taylor cone  
2. Jet

## ۲-۲- اندازه‌گیری ویسکوزیته محلول‌های پلیمری

از آن‌جا که افزایش بیش از حد ویسکوزیته، فرایند الکترورسی را مختل می‌کند؛ لذا اندازه‌گیری این پارامتر جهت تعیین شرایط مطلوب الکترورسی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به‌منظور بررسی میزان افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری استات سلولز در اثر افزودن وانیل، این آزمون به‌وسیله دستگاه ویسکومتر، شرکت بروکفیلد مدل LVDV-II، ساخت کشور انگلستان، با استفاده از اسپیندل مدل SC4-31 در محدوده درجه برش<sup>۱</sup>  $s^{-1}$  ۱۰-۳۰۰ روی نمونه‌های دارای وانیل و نمونه‌های بدون وانیل در دمای  $25^{\circ}C$  انجام شد [۲۹]. در نهایت ویسکوزیته نمونه‌ها در درجه برش  $s^{-1}$  ۵۰ مقایسه گردید.

## ۲-۳- بررسی ساختار و مورفولوژی نانوالیاف

به منظور مشاهده ریز ساختار نانو الیاف تهیه شده و ساختار شبکه پلیمری و نیز پایش ایرادات احتمالی و اتخاذ روش‌های مناسب جهت رفع آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> مدل S360 شرکت Oxford، ساخت کشور انگلستان استفاده شد. مقدار کمی از نمونه بر روی استاپ آلومینیومی پوشیده شده با لایه‌ای از کربن به قطر ۱۲ mm پخش شد. شعاعی از الکترون‌های پرشتاب با ولتاژ ۲۰ kV به نمونه‌ها تابیده و تصویر بر اساس شعاع الکترونی برگشتی از نمونه‌ها به‌دست آمد. کلیه عکس‌های مربوط به میکروسکوپ الکترونی در شرکت تحقیقاتی پر طاووس مشهد تهیه گردیدند. هم‌چنین قطر نانوالیاف با استفاده از روش پردازش تصویر و نرم افزار Image-J 1.46r تولید کشور آمریکا محاسبه گردید [۳۰، ۳۱].

## ۲-۴- تولید ورقه‌های معطر وانیلی به روش الکترورسی

جهت تهیه نانوالیاف از دستگاه الکترورسی تمام اتومات مدل RN/K شرکت نانوفناوری ساختار آسیا، ساخت کشور ایران استفاده گردید. این دستگاه مجهز به دو سامانه مستقل تامین‌کننده ولتاژ بالا هریک به میزان ۳۴ kV با دقت ۰/۵ kV می‌باشد. سامانه کنترل ورود و تغییر مقدار عددی تمامی پارامترهای الکترورسی از طریق یک صفحه لمسی صورت پذیرفته و کنترل عملکرد دستگاه از طریق نرم افزاری انجام گرفت.

الکترورسی شده سلولز با رنگدانه‌های طبیعی استخراج شده از کلم قرمز تولید گردید. نتایج نشان داد که این حسگر توانایی تشخیص مقادیر pH را در گستره ۱-۱۴ دارد و حساسیت آن به pH در دماهای مختلف و مدت طولانی پایدار است [۲۰].

وانیل یکی از افزودنی‌های مجاز مواد غذایی بوده که دارای ویژگی‌های زیست‌فعالی و آنتی‌اکسیدانی است. هم‌چنین وانیل فعالیت ضد میکروبی علیه باکتری‌ها، قارچ‌ها و مخمرها نشان داده است [۲۱، ۲۲]. وانیل به‌عنوان طعم‌دهنده در صنایع غذایی، نوشیدنی‌ها و صنایع دارویی کاربرد دارد. از دیگر کاربردهای منتشر شده وانیل می‌توان به‌عنوان نگه‌دارنده مواد غذایی [۲۳]، ترکیب معطر در منسوجات [۲۴] و به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی کیتوزان برای کنترل رهاش رزوراتول [۲۵] اشاره کرد.

هدف از این پژوهش تولید نانوالیاف استات سلولز حاوی وانیل، جهت به‌کارگیری به‌عنوان پوشش‌های کاغذی معطر در بسته‌بندی کیک، کلوچه و انواع شیرینی و شکلات می‌باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- آماده‌سازی محلول‌های پلیمری جهت الکترورسی

محلول استات سلولز با غلظت‌های کم ۰/۶٪، متوسط ۱/۰، ۱/۲٪ و زیاد ۱/۴ و ۱/۶٪ به صورت وزنی-حجمی (w/v) با استفاده از سیستم حلال استن-ان و ان دی متیل استامید<sup>۱</sup> با نسبت ۲ به ۱ تهیه شد. این سیستم حلال بر اساس مطالعات انجام شده قبلی انتخاب شد و در واقع به‌عنوان مناسب‌ترین سیستم حلال جهت الکترورسی مداوم استات سلولز معرفی شده است [۲۶]. لازم به ذکر است که مورفولوژی نانوالیاف ارتباط مستقیمی با حلال‌های مورد استفاده دارد به‌طوری که یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر عملیات الکترورسی، انتخاب نوع حلال می‌باشد [۲۷]. اگر نوع حلال یا سیستم محلولی در نظر گرفته شده مناسب نباشد، الیاف به‌دست آمده از نظر مورفولوژی نابهنجار خواهند بود و تشکیل گره<sup>۲</sup> خواهند داد [۲۸]. در مرحله بعد و پس از تعیین شرایط مطلوب الکترورسی، مقدار ۱٪ وزن الیاف، از پودر وانیل به محلول پلیمری مطلوب افزوده و مخلوط حاصل درون ظروف محافظت شده از نور، به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط قرار گرفت تا محلول کاملاً یکنواختی حاصل گردد.

1. Shear rate  
2. Scanning electron microscope (SEM)

1. N,N-Dimethylacetamide (DMAc)  
2. Beads

پلیمری تهیه شدند. پس از انجام فرایند الکتروریسی، میزان ۱۰۰ mg از نانوالیاف تهیه شده به ابعاد  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  با دقت بسیار زیادی از سطح جمع کننده جدا گشته و به طور مستقیم داخل ۵۰ ml آب مقطر و دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار گرفت. سپس جذب محلول آبی با وانیل منتشر شده در طول موج  $230 \text{ nm}$  طی ۴ h بر روی شیکر بررسی و منحنی‌های رهائش بر اساس مدل شبه درجه دو<sup>۲</sup> رسم گردید [۳۱،۳۴].

$$\frac{\delta\theta_\tau}{\delta\tau} = -K_2(\theta_\tau - \theta_\varepsilon)^2 \quad (2)$$

$$\frac{\tau}{\theta_\tau} = \frac{-1}{K_2\theta_\varepsilon^2} + \frac{\tau}{\theta_\varepsilon} \quad (3)$$

مدل سینتیک به صورت معادله (۲) تعریف می‌شود. در این معادله  $K_2$  سرعت ثابت بر حسب  $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$  با انتگرال‌گیری از معادله (۳) در لحظه  $q_t=0$  در  $t=0$  و  $q_t=q_t$  و با جایگزینی این مقادیر در معادله (۲) معادله شماره (۳) به دست می‌آید. مقادیر  $q_e$  و  $k_2$  به ترتیب می‌تواند شیب خط و عرض از مبدا نمودار  $q_t/t$  بر روی  $t$  را مشخص کند [۳۴].

## ۲-۸- تجزیه و تحلیل آماری

آزمایشات در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی انجام و نتایج با استفاده از نرم افزار MSTAT-C نسخه ۲/۱ تولید کشور آمریکا آنالیز گردید. میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵٪ با استفاده از آزمون دانکن مقایسه شدند. ترسیم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار OriginLab - ProV8، تولید کشور آمریکا صورت گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مورفولوژی نانوالیاف تولیدی به روش الکتروریسی

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوالیاف الکتروریسی شده استات سلولز در غلظت‌های مختلف در شکل (۲) آورده شده است. یکی از شرایط لازم برای شکل‌گیری الیاف این است که محلول الکتروریسی از پلیمری با وزن مولکولی مناسب و غلظت مطلوب تهیه شود تا گرانیوی محلول برای انجام فرایند الکتروریسی کافی باشد. وقتی جریان باریک و پرشتاب

جهت تولید و مقایسه کلیه محلول‌های پلیمری، پارامترهای دستگاهی در یک ولتاژ ثابت ۲۵ kV، دبی جریان ۱/۵ ml/h و فاصله ۱۵۰ mm سوزن تا جمع‌کننده تنظیم گردید. همچنین جهت جمع‌آوری نانو الیاف از یک جمع‌کننده استاتیکی به ابعاد  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  استفاده شد. لازم به ذکر است که مدت زمان ریسنجی برای تمامی نمونه‌ها ۳۰ min در نظر گرفته شد [۳۲].

### ۲-۵- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۱</sup> (FT-IR)

به منظور شناسایی گروه‌های عاملی و تعیین نوع واکنش یا پیوندهای برقرار شده بین استات سلولز و وانیل در نانوالیاف الکتروریسی شده، طیف سنجی مادون قرمز انجام گرفت. برای این کار لایه ای از الیاف در خروجی دستگاه قرار گرفت. تمامی آزمایش‌ها توسط اسپکترومتر Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 FT-IR ساخت کشور آمریکا، در محدوده طول موج  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  و با وضوح  $4 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد [۲۶].

### ۲-۶- تراوش<sup>۲</sup> وانیل در آب مقطر (ردیابی مولکول‌های وانیل در ساختار شبکه پلیمری)

مقدار مشخصی از نمونه نانوالیاف حاوی وانیل در ۱۰ ml آب دیونیزه به مدت ۲۴ h قرار داده شد. سپس جذب محلول آبی با وانیل منتشر شده در طول موج بیشینه جذب وانیل یعنی  $230 \text{ nm}$  توسط دستگاه اسپکتروفتومتری مدل UV-160A SHIMADZU، ساخت کشور ژاپن با استفاده از سل کوارتز ۱ cm قرائت شد [۳۳]. راندمان انکپسولاسیون نیز از طریق فرمول زیر محاسبه گردید:

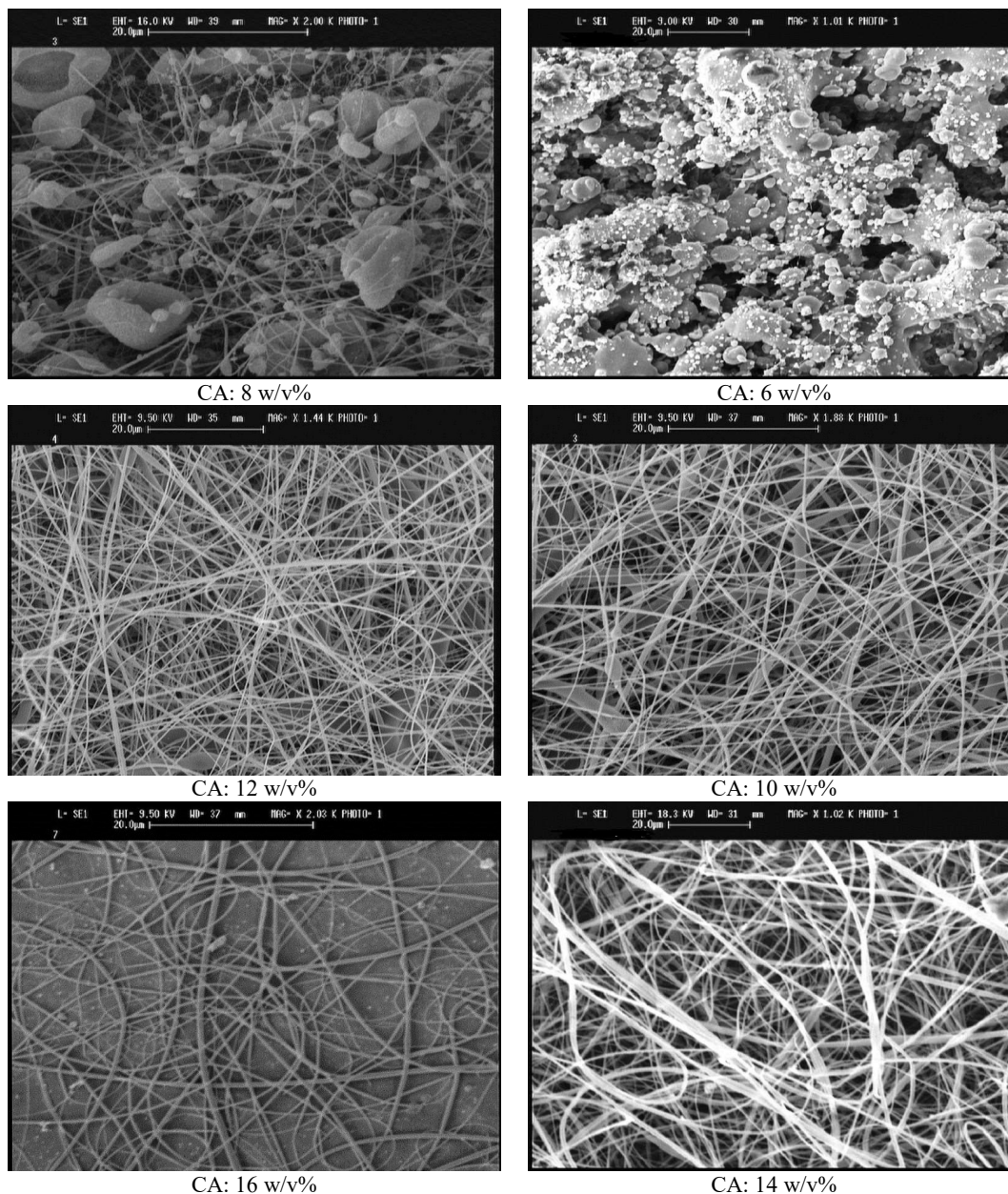
$$(1) \quad \text{میزان وانیل اندازه گیری شده} (\%) = \frac{\text{میزان وانیل کل وانیل}}{\text{میزان وانیل اندازه گیری شده}} \times 100$$

### ۲-۷- بررسی اثر قطر نانوالیاف در سینتیک رهائش وانیل در آب مقطر

برای بررسی اثر قطر نانوالیاف در سرعت رهائش وانیل، محلول‌های استات سلولز در غلظت‌های ۱۰، ۱۲، و ۱۴ w/v و در یک درصد ثابت و مشخص از وانیل برای کلیه محلول‌های

1. Pseudo- second order

1. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)  
2. Leaching



شکل (۲) تصاویر SEM نانوالیاف استات سلولز در غلظت‌های ۶، ۸، ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۱۶٪.

Fig. 2 Selected SEM images of cellulose acetate (CA) nanofibers produced at different concentration of 6, 8, 10, 12, 14, and 16%w/v.

یک جت محلول پیوسته به دست می‌آید [۳۵]. نتیجه ایجاد یک جت پیوسته، ایجاد ساختاری بدون نقص و فاقد گره در بستر تولید شده می‌باشد. عامل مؤثر دیگر، وزن ملکولی پلیمر است که بر مقدار گره خوردگی زنجیرهای پلیمری در حلال و به تبع آن

جت نوک سوزن را ترک می‌کند، حین حرکت به سمت صفحه جمع‌کننده، کشیده نیز می‌شود. در حین کشش محلول پلیمری، گره خوردگی<sup>۱</sup> زنجیرهای مولکولی از قطع شدن جت که به وسیله نیروهای الکتریکی رانده می‌شود جلوگیری می‌کند و در نتیجه

1. Entanglement

قطر نانوالیاف استات سلولز برای غلظت‌های مختلف آن در جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت و ویسکوزیته از ۹۲/۶۱ تا ۱۸۶۱/۱۸ mPa.s قطر نانوالیاف از ۱۸۵ تا ۳۷۲ nm افزایش نشان داده است. بررسی مورفولوژی الیاف بیانگر آن است که دامنه غلظت مطلوب برای الکتروریسی استات سلولز در محلول دوجزئی است: ان و ان دی متیل استامید (۱:۲) ۱۰ تا ۱۴٪ می‌باشد که غلظت ۱۲٪ به دلیل مناسب بودن قطر نانوالیاف یعنی ۶۰۹/۴۶nm، عدم وجود گره و به‌ویژه عملکرد تولید بهتر نسبت به سایر نمونه‌ها، به‌عنوان بهترین غلظت برای نانوحامل‌های وانیلی معرفی می‌گردد (شکل ۳).

لازم به ذکر است که جهت تولید و مقایسه کلیه محلول‌های پلیمری، پارامترهای دستگاهی دریک ولتاژ ثابت ۲۵kV، دبی جریان ۱/۵ ml/h و فاصله ۱۵۰ mm سوزن تا جمع‌کننده، تنظیم گردید و مدت زمان ریسندهی برای کلیه نمونه‌ها ۳۰min در نظر گرفته شد.

### ۳-۲- بررسی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

استات سلولز یکی از مشتقات استری سلولز است که در واقع ترکیبی از دی استات و تری استات می‌باشد. زنجیره سلولزی در دو یا سه موقعیت از موقعیت‌های ۲، ۳ و ۶ دارای گروه هیدروکسیل آزاد است که با استفاده از یک عامل استیل‌کننده مثلاً یک اسید و در حضور یک حلال آلی به استات سلولز تبدیل می‌شود [۷]. در تحقیق حاضر، جهت بررسی حضور وانیل درون ساختار استات سلولز و مطالعه بر هم‌کنش‌های احتمالی بین مولکول‌های وانیل که یک افزودنی دارای گروه‌های عاملی فنولیک می‌باشد و استات سلولز (شکل ۴) از طیف سنجی FTIR استفاده شد.

گرانروی محلول تأثیر می‌گذارد. افزایش در غلظت، مشابه افزایش وزن مولکولی موجب افزایش گره خوردگی زنجیرهای پلیمری می‌شود که برای رسیدن به تداوم جریان شتابدار محلول در طول الکتروریسی لازم است. در تحقیقات متعدد نشان داده شده است که برای تهیه الیاف بدون گره، یک گرانروی حداقل لازم است [۱۱، ۲۷، ۳۶]. در گرانروی‌های پایین، به‌طور معمول در الیاف الکتروریسی شده گره یافت می‌شود، در حالی که با افزایش گرانروی، تغییری تدریجی در شکل گره از حالت کروی به حالت استوانه‌ای ایجاد می‌شود، تا جایی که در نهایت لیفی کاملاً هموار به‌دست آید [۲۸]. نتایج مربوط به اثر غلظت بر گرانروی محلول پلیمری در جدول (۱) نشان داده شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود، افزایش غلظت به ایجاد مقادیر بالاتر گرانروی منجر شده است.

همان‌طور که در شکل (۲) نیز مشاهده می‌شود، هرچه غلظت محلول پلیمری کاهش می‌یابد به همان نسبت میزان تشکیل گره در الیاف افزایش می‌یابد (شکل ۲)؛ به‌طوری که در غلظت ۶٪ بیش‌ترین مقدار گره را می‌توان مشاهده نمود. شنوی و همکاران نیز عنوان کردند که الکتروریسی محلول رقیق باعث ایجاد قطره‌های پلیمری می‌شود که به دلیل درگیری ناکافی بین زنجیره‌های مولکولی پلیمر ایجاد می‌گردد و در نتیجه این امر موجب افزایش تعداد گره‌ها در سطح نانوالیاف می‌شود. از سوی دیگر در غلظت ۱۶٪ به علت افزایش زیاد ویسکوزیته به میزان ۱۸۶۱/۱۸ mPa.s (جدول ۱) و تشکیل یک محلول تقریباً ژلی، میزان تولید به علت عدم کشش مناسب در میدان الکتریکی بسیار کاهش یافته است (شکل ۲). در واقع، غلظت محلول پلیمری نمی‌تواند از یک حد مشخصی تجاوز کند و افزایش زیاد ویسکوزیته، مانع الکتروریسی مداوم می‌گردد [۳۶، ۳۵].

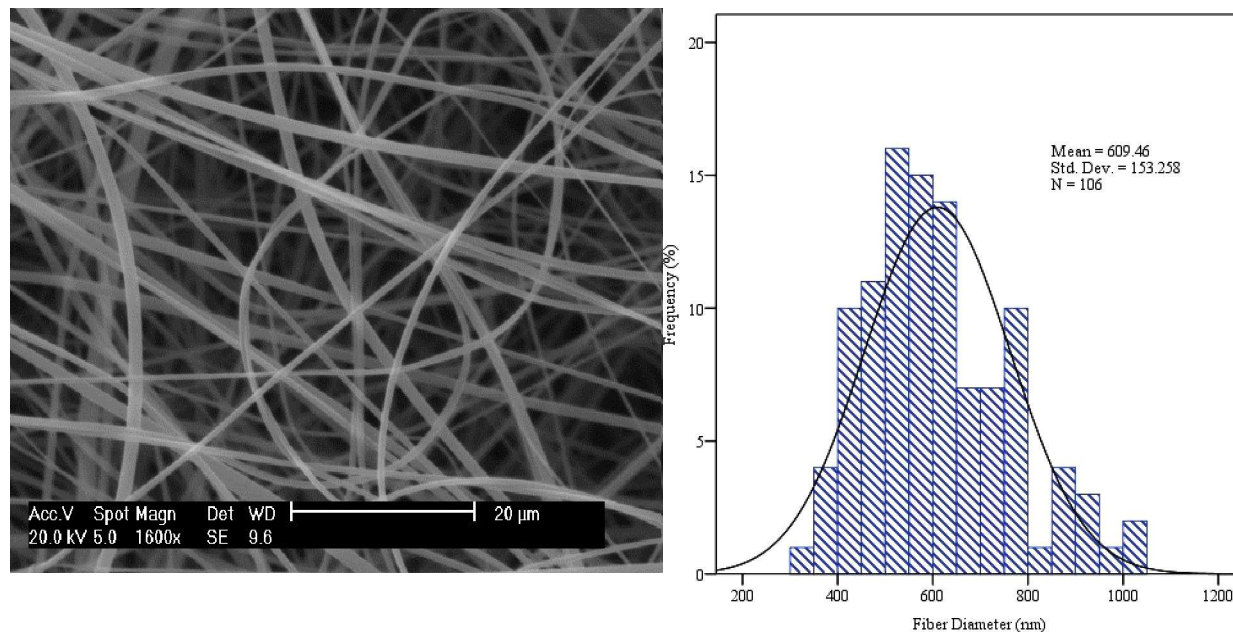
جدول (۱) ویسکوزیته و قطر نانوالیاف محلول‌های استات سلولز ۶ تا ۱۶ درصد

Table 1 Viscosity and nanofiber diameters of CA solutions at concentrations of 6%- 16% (w/v)

قطر نانوالیاف (nm) Nanofibre diameter (nm)	ویسکوزیته (mPa.s) Viscosity (mPa.s)	غلظت محلول استات سلولز (% وزنی - حجمی) CA concentration (w/v%)
185± 20 <sup>c</sup>	92.61± 0.34 <sup>f</sup>	6
194± 15 <sup>c</sup>	169.23± 0.71 <sup>c</sup>	8
210± 25 <sup>d</sup>	326.71± 0.65 <sup>d</sup>	10
249± 20 <sup>c</sup>	609.46± 0.44 <sup>c</sup>	12
304± 25 <sup>b</sup>	1423.56± 0.81 <sup>b</sup>	14
372± 15 <sup>a</sup>	1861.18± 0.48 <sup>a</sup>	16

\*حروف مختلف نشان دهنده اختلاف آماری میان میانگین‌های ارائه شده در هر ستون می‌باشند.

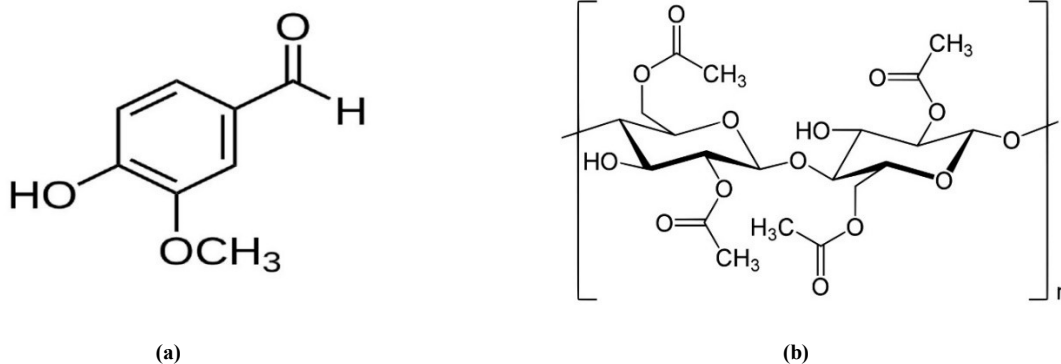
The different letters represent the significant difference between the means in each column.



(a) (b)

شکل (۳) (a) تصویر SEM نانوالیاف استات سلولز حاوی وانیل در غلظت ۱۲٪، (b) توزیع قطری نانوالیاف حاوی وانیل در غلظت ۱۲٪.

Fig 3 a) SEM micrograph of CA/Vanillin nanofibers at a polymer concentration of 12%w/v, b) Nanofiber diameter distribution of CA/Vanillin at a polymer concentration of 12% w/v.



(a) (b)

شکل (۴) ساختار شیمیایی (a) وانیل و (b) استات سلولز.

Fig. 4 Chemical structures of (a) Vanillin, (b) Cellulose acetate (CA).

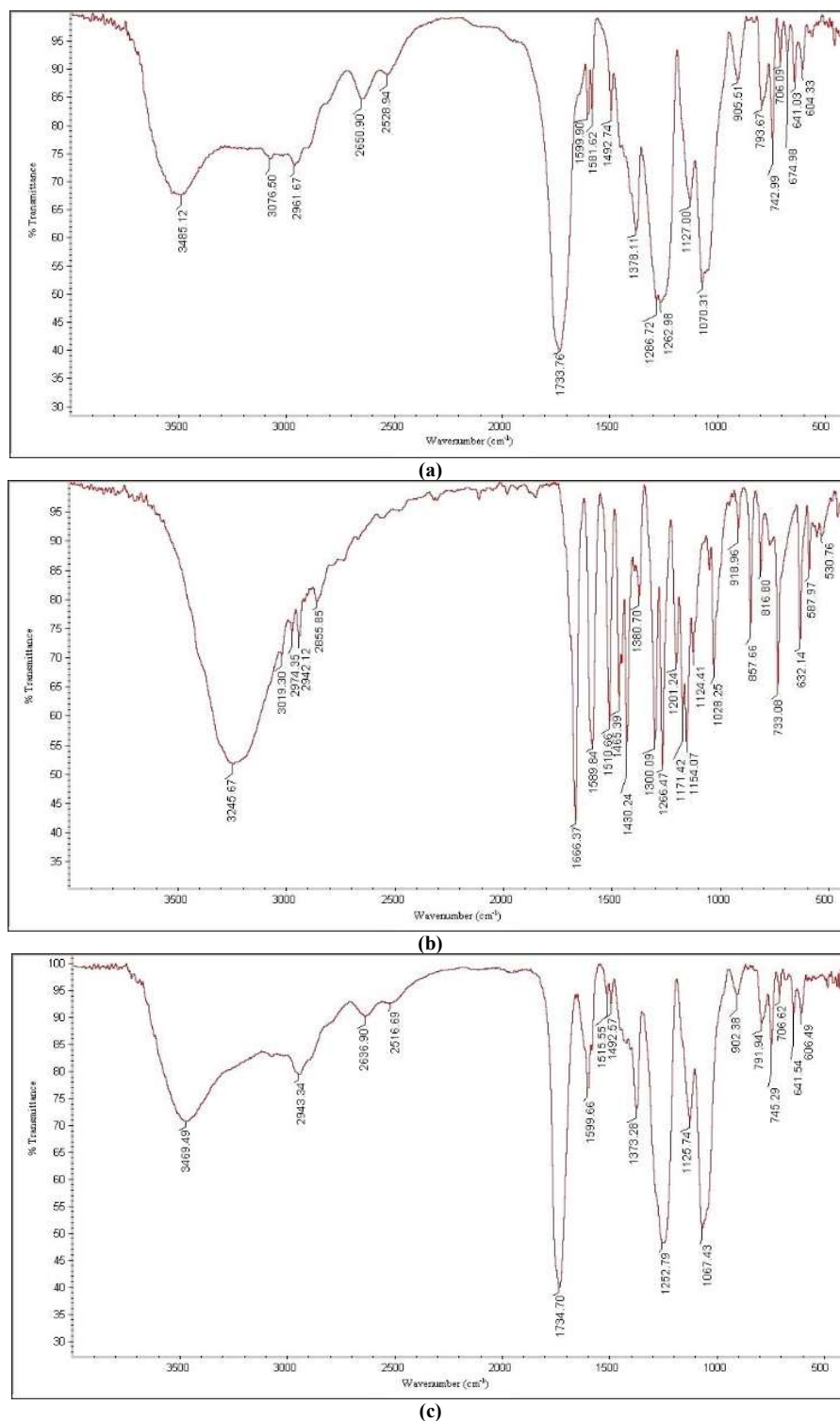
الکتروریسی شده استات سلولز بارگذاری شده با وانیل نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵-a نشان داده شده، با توجه به ساختار استات سلولز، وجود نوار جذبی گروه عاملی استات در طیف مربوط به استات سلولز قابل پیش بینی می‌باشد. قله جذب در حوالی طول موج مربوط به  $1733/76 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل (C=O)، قله جذب در طول موج  $1378/11$  مربوط به گروه متیل (C-CH<sub>3</sub>) و قله جذب در حوالی  $1262/98 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه عاملی اتر (C-O-C)

علاوه بر ظاهر شدن نوارهای جذبی گروه‌های عاملی جدید از ترکیب اضافه شده، تغییر شدت و جابه‌جایی فرکانس پیک‌های گروه‌های عاملی مهم، می‌تواند دلیلی بر تشکیل پیوند کوالانسی جدید و یا ایجاد پیوندهای هیدروژنی باشد. در بررسی طیف FTIR، مشخص می‌شود که حضور پیوند هیدروژنی اولاً سبب جابه‌جایی به سمت فرکانس‌های کم‌تر پیک تمام گروه‌های عاملی شرکت کننده در پیوند هیدروژنی می‌شود. ثانیاً پیک‌ها به‌طور عمده پهن می‌شوند. در شکل (۵)، نتایج به‌دست آمده از طیف FTIR، برای نانوالیاف استات سلولز، وانیل خالص و نانوالیاف



و هم‌چنین نواحی  $3485/12-3076/50$   $cm^{-1}$  مربوط به شکل b-۵ نیز پیک‌های شاخص وانیل خالص، نوارهای کششی نوارهای کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) می‌باشد [۳۷]. در  $3245/67$   $cm^{-1}$ ، نوارهای جذبی



شکل (۵) طیف FTIR نمونه های (a) نانوالیاف استات سلولز، (b) پودر وانیل خالص ، (c) نانوالیاف استات سلولز حاوی وانیل

Fig. 5 FTIR spectra of a) CA nanofibers, b) Vanillin powder c) CA/Vanillin nanofibers.

است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار رهایش برای کلیه نمونه‌ها در طی زمان، به ویژه در دقایق اولیه که نمونه‌ها در آب غوطه‌ور می‌شوند، افزایش یافته تا در انتها پس از چهار ساعت تقریباً به یک مقدار ثابت و یا در اصطلاح به حالت تعادل خود نزدیک می‌گردند. نکته قابل توجه این‌که سرعت رهایش در زمان‌های اولیه برای نمونه‌های وانیل دار در غلظت ۱۰٪ پلیمری استات سلولز نسبت به غلظت‌های ۱۲ یا ۱۴٪ بسیار بیش‌تر است (شکل a-۷).

جدول (۲) داده‌های معادله سینتیک که از منحنی‌های رهایش بر اساس مدل شبه درجه دو<sup>۱</sup> به‌دست آمده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول (۲) نیز مشاهده می‌شود، رهایش وانیل از نمونه‌های استات سلولز ۱۰٪ با قطر ۲۱۰ nm دارای بیش‌ترین نرخ رهایش اولیه  $1 \text{ mgg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  و نرخ ثابت رهایش  $0.164 \text{ mgg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد. به همان نسبت نیز، بیش‌ترین مقدار وانیل خارج شده تا رسیدن به حالت تعادل نیز از ۱۵/۱۴ تا  $12/03 \text{ mgg}^{-1}$  متغیر می‌باشد که بیش‌ترین مقدار مربوط به نمونه‌های استات سلولز با قطر ۲۱۰ nm است. رضایی و همکاران به بررسی رهایش وانیل از الیاف الکتروریسی شده کامپوزیت پلی وینیل الکل و صمغ بادام کوهی براساس چهارمدل ریاضی درجه اول<sup>۲</sup>، کوپچا<sup>۳</sup>، کورسمیر-پپاس<sup>۴</sup> و پیپاس-ساهلین<sup>۵</sup> پرداختند. سینتیک رهایش وانیل از مکانیسم انتشار شبه فیک<sup>۶</sup> پیروی می‌کرد. این محققین یک رهایش ناگهانی طی ۵ دقیقه اول و پس از آن، انتشار مولکول‌های وانیل به صورت تاخیری تا ۱۸۰ min را گزارش نمودند [۳۹].

نتایج بیانگر آن است که قطر الیاف در سرعت رهایش وانیل بسیار تاثیر گذار است؛ به‌طوری که با افزایش قطر، سرعت رهایش به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. با افزایش قطر الیاف، مسیر حرکت وانیل از قسمت مرکزی به پوسته افزایش یافته و در نتیجه سرعت رهایش کاهش می‌یابد. نکته دیگر آن‌که، با فرو رفتن نمونه‌ها در آب، رهایش سریع وانیل دیده می‌شود که ناشی از آزاد شدن سریع وانیل در سطح نانوالیاف بوده و این روند به تدریج برای نمونه‌هایی که دارای قطر کم‌تری هستند با گذشت زمان

کششی C-H واقع در  $2855/85 \text{ cm}^{-1}$ ، نوار جذب کششی گروه کربونیل (C=O) در  $1666/37 \text{ cm}^{-1}$  و نوارهای جذب کششی مربوط به پیوندهای C-O در نواحی بین  $1028/25$  تا  $1266/47 \text{ cm}^{-1}$  واقع هستند [۳۸]. طیف FTIR نانوالیاف الکتروریسی شده استات سلولز در غلظت ۱۲٪ و وانیل در شکل c-۵ نشان داده شده است.

همان‌طور که مقایسه تصاویر نشان می‌دهد به‌علت غالب غلظت استات سلولز به‌عنوان شبکه اصلی، طیف حاصله بیش‌تر به سمت طیف استات سلولز گرایش داشته و بیش‌تر بر آن منطبق می‌باشد. به عبارت دیگر، وجود مقادیر اندک وانیل در ساختار تولید شده، قابلیت پایش آن با استفاده از تکنیک FTIR را ضعیف می‌سازد. لذا در ادامه انجام پژوهش و جهت ردیابی مولکول‌های وانیل در ساختار شبکه، در مرحله بعد از روش اسپکتروفتومتری استفاده گردید.

### ۳-۳- ردیابی و تراوش وانیل در آب مقطر

منحنی استاندارد وانیل در شکل (۶) آورده شده است. بعد از قراردادن مقدار مشخصی از نانوالیاف معطر در آب مقطر و قرائت جذب آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر، به دام افتادن وانیل در ساختار شبکه به‌طور کامل مورد تایید قرار گرفت.

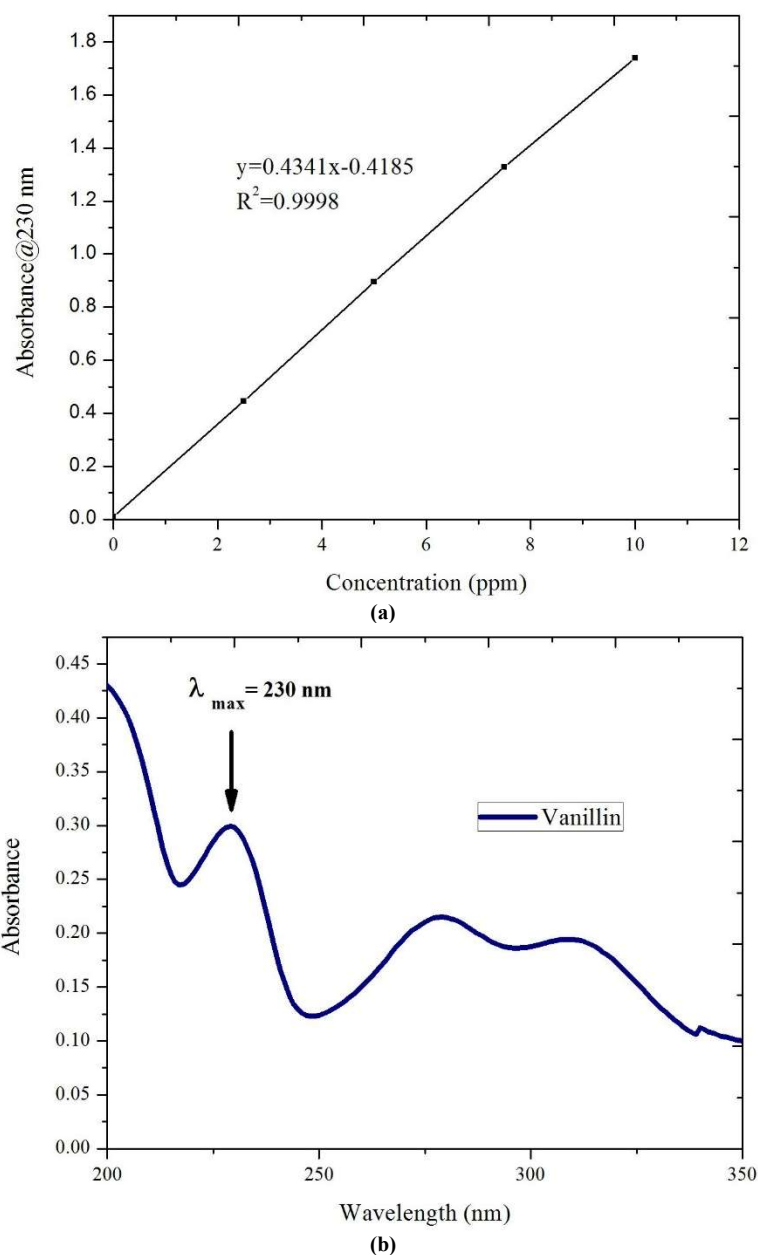
با توجه به معادله خط (شکل ۶)، پس از تبدیل میزان رهایش وانیل در آب مقطر به درصد کل وانیل موجود در نانوالیاف، درصد انکپسولاسیون حدود ۸۵٪ محاسبه گردید. وجود وانیل، درون ساختار تولید شده در بررسی بویایی نمونه‌ها نیز تایید شد. مطالعه بویایی ورقه‌های معطر وانیل توسط داوران غیر آموزش دیده انجام و آن‌ها توانستند ورقه معطر تولید شده را از میان دو نمونه ارایه شده به آن‌ها (دارا و فاقد وانیل) تشخیص دهند.

### ۳-۴- اثر قطر نانوالیاف در سینتیک رهایش وانیل در آب

#### مقطر

سینتیک رهایش وانیل از نانوالیاف الکتروریسی شده استات سلولز در غلظت‌های ۱۰ تا ۱۴٪ در شکل (۷) نشان داده شده

1. Pseudo-second order
2. First order
3. Kopcha
4. Korsmeyer-Peppas
5. Peppas-Sahlin
6. Pseudo-Fickian diffusion mechanism



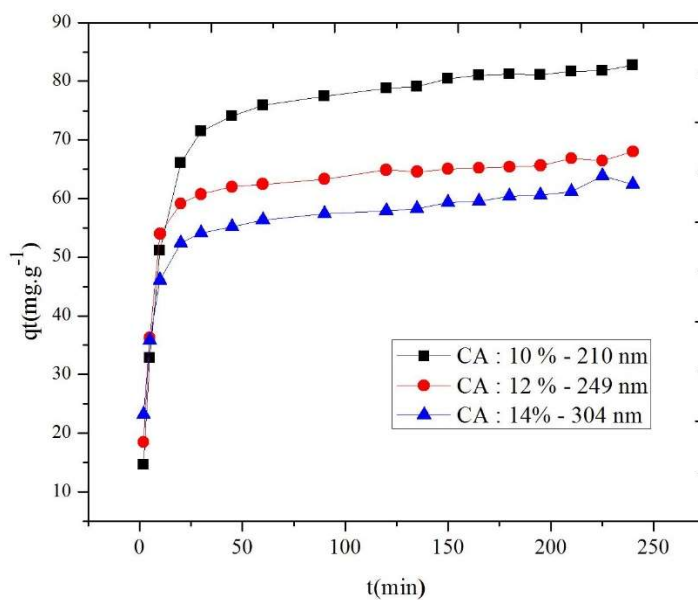
شکل (۶) (a) منحنی استاندارد وانیل، (b) منحنی طیف جذبی وانیل (طول موج بیشینه ۲۳۰ نانومتر).  
 Fig. 6 a) UV-Vis calibration curve of vanillin, b) The absorption spectrum of vanillin at  $\lambda_{max} = 230$  nm.

قرآنی و همکاران به بررسی رهایش اسیدآمینه تریپتوفان از نانوالیاف استات سلولز در محیط آبی براساس مدل‌های سینتیک رهایش پرداختند. نتایج آن‌ها بیانگر آن بود که ارتباط مستقیمی بین غلظت محلول پلیمری، قطرالیاف، مساحت سطح ویژه و میزان رهایش وجود دارد؛ به طوری که با افزایش قطر نانوالیاف استات سلولز از ۵۲۰ به ۸۵۰ nm و کاهش مساحت سطح ویژه

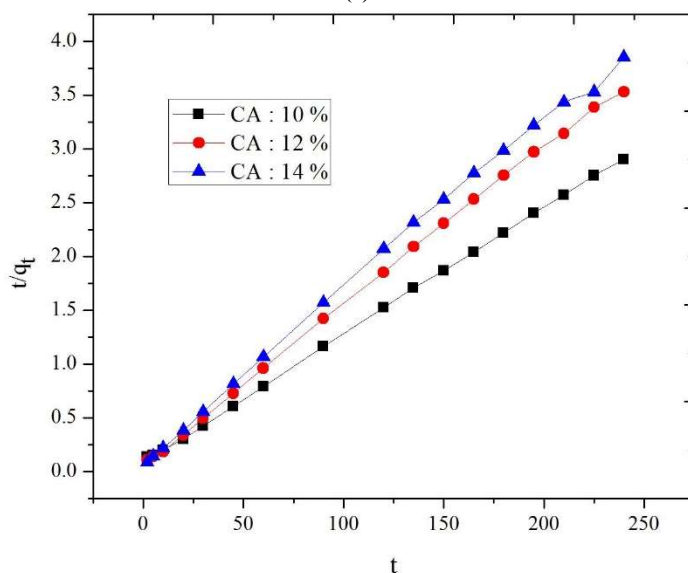
افزایش می‌یابد. منحنی شکل (۷-ب) که به صورت خطی ترسیم شده مؤید مدل به کار رفته می‌باشد. در تحقیقات بسیاری در حوزه رسانش دارویی به ارتباط بین قطرالیاف و میزان رهایش دارو از شبکه پلیمری رسیده شده پرداخته شده است [۴۰، ۴۱]. مطالعات صورت گرفته اثر قطر الیاف بر میزان رهایش ماده درون پوشانی را تایید می‌کنند.

با مورفولوژی الیاف فاقد گره با قطر ۷۹۵ nm به علت سطح تماس زیاد با محیط گیرنده، میزان بالایی از ویتامین آزاد شده است؛ ولی در نمونه با مورفولوژی گره‌دار و دارای قطری بالاتر از ۱ μm، سطح تماس به‌طور چشمگیری کاهش یافته و آزاد سازی آهسته‌تری ایجاد گردیده است [۴۲].

نانوالیاف تولیدی از ۷/۹۷ به ۳/۹۸ μm<sup>2</sup>، از مقدار رهائش تریپتوفان به‌طور چشمگیری کاسته می‌شود [۳۱]. در تحقیقی دیگر، میری و همکاران به بررسی رهائش ویتامین C از الیاف الکترورسی شده زئین با مورفولوژی‌های مختلف (الیاف گره‌دار و فاقد گره) پرداختند [۴۲]. نتایج آن‌ها بیانگر آن بود که در نمونه



(a)



(b)

شکل (۷) (a) منحنی رهائش وانیل در آب از نانوالیاف استات سلولز در غلظت‌های مختلف: ۱۰٪ با قطر ۲۱۰ nm، ۱۲٪ با قطر ۲۴۹ nm و ۱۴٪ با قطر ۳۰۴ nm (b) منحنی خطی حاصل از مدل شبه درجه دو.

Fig. 7 a) Diffusion of vanillin in water from the electrospun webs at different CA concentrations: 10% w/v, mean fiber diameter = 210 nm; 12% w/v, mean fiber diameter = 249 nm; 14% w/v, mean fiber diameter = 304 nm; b) Residual plots from application of pseudo-second order model ( $t/q_t$  vs.  $t$ ).

## ۴- نتیجه گیری

۱٪ وانیل به تولید الیافی بی نقص و مناسب با کمترین قطر منتهی می‌گردد. در این شرایط میزان راندمان ریزپوشانی وانیل درون الیاف برابر ۸۵٪ است و سینتیک رهایش ماده مؤثر از درون الیاف توسط مدل شبه درجه دو قابل بررسی می‌باشد. نتایج بیانگر آن است که قطر الیاف در سرعت رهایش وانیل بسیار تاثیر گذار می‌باشد؛ به طوری که با افزایش قطر سرعت رهایش به طور چشمگیری کاهش می‌یابد.

نتیجه مطالعات صورت گرفته در این بررسی، شرایط مناسب جهت تولید نانوالیاف معطر حاوی وانیل را تعیین می‌کند. این الیاف معطر می‌توانند در بسته بندی محصولات غذایی مانند چای یا شکلات استفاده شوند. نتایج نشان داد که به کارگیری شرایط تولید شامل ولتاژ ثابت ۲۵ kV، دبی جریان ۱/۵ ml/hr و فاصله سوزن تا جمع کننده ۱۵۰ mm در غلظت ۱۲٪ استات سلولز و

**جدول (۲)** پارامترهای مربوط به معادله سینتیک رهایش براساس مدل شبه درجه دو مربوط به رهایش وانیل در آب از نانوالیاف الکترورسی شده استات

سلولز در غلظت‌ها/قطرهای مختلف

**Table 2** Data of the pseudo-second order kinetic model applied to diffusion of vanillin in water from the electrospun webs with varying CA concentrations and fiber diameters

R <sup>2</sup>	-K <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	-h <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	قطر نانوالیاف Nanofibre diameter (nm)	غلظت محلول استات سلولز CA concentration (%w/v)
0.998	0.0164	2.80	15.14	210±20 nm	10
0.999	0.0141	2.21	12.67	249±20 nm	12
0.996	0.0085	2.04	12.03	304±20 nm	14

## منابع

- Applications of Cellulose Acetate. *Macromol. Symp.*, 262, 89-96.
- [8] Rezaei, A., Nasirpour, A., Fathi, M. (2015). Application of Cellulosic Nanofibers in Food Science Using Electrospinning and Its Potential Risk. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.*, 14, 269-84.
- [9] Pérez-Masiá, R., Lagaron, J.M., Lopez-Rubio, A. (2015). Morphology and Stability of Edible Lycopene-Containing Micro- and Nanocapsules Produced Through Electrospinning and Spray Drying. *Food Bioprod. Process.*, 8, 459-70.
- [10] Pérez-Masiá, R., López-Nicolás, R., Periago, M.J., Ros, G., Lagaron, J.M., López-Rubio, A. (2015). Encapsulation of folic acid in food hydrocolloids through nanospray drying and electrospinning for nutraceutical applications. *Food Chem.*, 168, 124-33.
- [11] Ghorani, B., Tucker, N. (2015). Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocoll.*, 51, 227-40.
- [12] López-Rubio, A., Lagaron, J.M. (2011). Improved incorporation and stabilisation of  $\beta$ -carotene in hydrocolloids using glycerol. *Food Chem.*, 125, 997-1004.
- [13] Kriegel, C., Arecchi, A., Kit, K., Mc Clements, D.J., [1] Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., Bugarski, B. (2011). An overview of encapsulation technologies for food applications. In: *Proceeding of the 9<sup>th</sup> Int. Conf. on Predictive Modelling in Food*. pp 1806-15, Rio de Janeiro, Brazil.
- [2] Lakkis, J.M. (2007). Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems, 2<sup>nd</sup> ed., *Wiley-Blackwell, Chichester, UK*, pp 1-11.
- [3] Lakkis, J.M. (2016). Encapsulation and Controlled Release in Bakery Applications, in: Lakkis, J.M. (Ed.), *Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems*, *Wiley-Blackwell, Chichester, UK*, pp 113-33.
- [4] Madene, A., Jacquot, M., Scher, J., Desobry, S. (2006). Flavour encapsulation and controlled release – a review. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 41, 1-21.
- [5] Jafari, S.M. (2017). Nanoencapsulation Technologies for the Food and Nutraceutical Industries: 1<sup>st</sup> ed., *Elsevier Science, UK*, pp 1-27.
- [6] Fathi, M., Martín, Á., McClements, D.J. (2014). Nanoencapsulation of food ingredients using carbohydrate based delivery systems. *Trends. Food Sci. Tech.*, 39, 18-39.
- [7] Fischer, S., Thümmel, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., Fischer, K. (2008). Properties and

- of Electrospun Cellulose Acetate Fibre Webs. *Int. J. Polym. Sci.*, 1-12.
- [27] Theron, S.A., Zussman, E., Yarin, A.L. (2004). Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polym.*, 45, 2017-30.
- [28] Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H. (1999). Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polym.*, 40, 4585-92.
- [29] Miri, M. A., Movaffagh, J., Najafi, M. B. H., Najafi, M. N., Ghorani, B., Koocheki, A. (2016). Optimization of electrospinning process of zein using central composite design. *Fiber. Polym.*, 17(5), 769-777.
- [30] Torres-Giner, S., Gimenez, E., Lagaron, J. M. (2008). Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. *Food Hydrocoll.*, 22(4), 601-614.
- [31] Ghorani, B. (2012). Production and Properties of Electrospun Webs for Therapeutic Applications. PhD thesis, School of Design, University of Leeds, UK.
- [32] Zhou, W., He, J., Cui, S., Gao, W. (2011). Studies of Electrospun Cellulose Acetate Nanofibrous Membranes. *The open Mater. Sci. J.*, 51-55.
- [33] Van der Schueren, L., De Meyer, T., Steyaert, I., Ceylan, Ö., Hemelsoet, K., Van Speybroeck, V., De Clerck, K. (2013). Polycaprolactone and polycaprolactone/chitosan nanofibres functionalised with the pH-sensitive dye Nitrazine Yellow. *Carbohydr. Polym.*, 91, 284-93.
- [34] Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid. Interface Sci.*, 276, 47-52.
- [35] Shenoy, S.L., Bates, W.D., Frisch, H.L., Wnek, G.E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polym.*, 46, 3372-84.
- [36] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N.C. (2001). The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polym.*, 42, 261-72.
- [37] Kamal, H., Abd-Elrahim, F.M., Lotfy, S. (2014). Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, 7, 146-53.
- [38] Balachandran, V., Parimala, K. (2012). Vanillin and isovanillin: Comparative vibrational spectroscopic studies, conformational stability and NLO properties by density functional theory calculations. *Spectrochimica Acta .A. Mol. and Biomol. Spectrosc.*, 95, 354-68.
- [39] Rezaei, A., Nasirpour, A., Tavanai, H., Fathi, M. (2016). A study on the release kinetics and mechanisms of vanillin incorporated in almond gum/polyvinyl alcohol composite nanofibers in different aqueous food Weiss, J. (2008). Fabrication, fictionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 48, 775-97.
- [14] Anu Bhushani, J., Anandharamkrishnan, C. (2014). Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends. Food Sci. Tech.*, 38, 21-33.
- [15] Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S., Park, W.H. (2004). Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commu.*, 25, 1632-7.
- [16] Tungprapa, S., Jangchud, I., Supaphol, P. (2007). Release characteristics of four model drugs from drug-loaded electrospun cellulose acetate fiber mats. *Polym.*, 48, 5030-41.
- [17] Taepaiboon, P., Rungsardthong, U., Supaphol, P. (2007). Vitamin-loaded electrospun cellulose acetate nanofiber mats as transdermal and dermal therapeutic agents of vitamin A acid and vitamin E. *Eur. J. Pharm Biopharm.*, 67, 387-97.
- [18] Suwantong, O., Opanasopit, P., Ruktanonchai, U., Supaphol, P. (2007). Electrospun cellulose acetate fiber mats containing curcumin and release characteristic of the herbal substance. *Polym.*, 48, 7546-57.
- [19] Wongsasulak, S., Patapeejumruswong, M., Weiss, J., Supaphol, P., Yoovidhya, T. (2010). Electrospinning of food-grade nanofibers from cellulose acetate and egg albumen blends. *J. Food Eng.*, 98, 370-6.
- [20] Devarayan, K., Kim, B.S. (2015). Reversible and universal pH sensing cellulose nanofibers for health monitor. *Sens. Actuators. B. Chem.*, 209, 281-6.
- [21] Mourtzinou, I., Konteles, S., Kalogeropoulos, N., Karathanos, V.T. (2009). Thermal oxidation of vanillin affects its antioxidant and antimicrobial properties. *Food Chem.*, 114, 791-7.
- [22] Tajkarimi, M.M., Ibrahim, S.A., Cliver, D.O. (2010). Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Cont.*, 21, 1199-218.
- [23] Ngarmsak, M., Delaquis, P., Toivonen, P., Ngarmsak, T., Ooraikul, B., Mazza, G. (2006). Antimicrobial activity of vanillin against spoilage microorganisms in stored fresh-cut mangoes. *J. Food Prot.*, 69, 1724-7.
- [24] Peña, B., Panisello, C., Aresté, G., Garcia-Valls, R., Gumí, T. (2012). Preparation and characterization of polysulfone microcapsules for perfume release. *Chem. Eng. J.*, 179, 394-403.
- [25] Peng, H., Xiong, H., Li, J., Xie, M., Liu, Y., Bai, C., Chen, L. (2010). Vanillin cross-linked chitosan microspheres for controlled release of resveratrol. *Food Chem.*, 121, 23-8.
- [26] Ghorani, B., Russell, S.J., Goswami, P. (2013). Controlled Morphology and Mechanical Characterisation

simulants and simulated saliva. *Flavour. Frag. J.*, 31, 442-447.

[40] Hrib, J., Sirc, J., Hobzova, R., Hampejsova, Z., Bosakova, Z., Munzarova, M., Michalek, J. (2015). Nanofibers for drug delivery-incorporation and release of model molecules, influence of molecular weight and polymer structure. *Beilstein. J. Nanotechnol.*, 6, 1939-1945.

[41] Chen, S.C., Huang, X.B., Cai, X.M., Lu, J., Yuan, J., Shen, J. (2012). The influence of fiber diameter of electrospun poly (lactic acid) on drug delivery. *Fiber. Polym.*, 13, 1120-1125.

[۴۲] میری، م. ا. (۱۳۹۵) استفاده از نانوالیاف حاصل از الکتروریسی زئین به عنوان نانو حامل ویتامین C: تعیین ویژگی‌ها و مطالعه سینتیک پایداری. پایان‌نامه دکتری صنایع غذایی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی.