

مروری بر امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با سلولز و نانوسلولز باکتریایی و کاربردهای آنها

در بسته‌بندی مواد غذایی

مهساسادات رضوی^{۱*}، محمد طهماسبی^۲

۱- دانش آموخته دکتری، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

(دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۳۰)

چکیده

امولسیون پیکرینگ پایدار شده به وسیله ذرات جامد در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است، چرا که پایداری بهتری را نسبت به سورفکتانت‌ها برای امولسیون ارائه می‌کند. ساختار نانوفیبریل بی نظیر سلولز باکتریایی خصوصیات فیزیکی و مکانیکی بی نظیری را از جمله، تخلخل بالا، مدول الاستیسیته و ساختار کریستالی زیاد، عرضه می‌کند. همچنین، در میان پایدارکننده‌های جامد، نانوکریستال‌های سلولزی به عنوان مواد خوبی در تهیه امولسیون‌های پیکرینگ به کار گرفته می‌شوند که دارای خواص مطلوبی نظیر ساختار نانویی، نسبت ظاهری بالا، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب پذیر، دوگانه دوست، پایداری شیمیایی، سمیت پایین، و تجدید پذیری می‌باشند. این مقاله مروری بر تحقیقات صورت گرفته در تهیه امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده توسط سلولز و نانوکریستال‌های سلولزی با منشاء باکتریایی می‌باشد. در ابتدا، خلاصه‌ای از روش‌های تهیه سلولز باکتریایی و نانوکریستال‌های سلولز و نانوکریستال‌های سلولزی با منشاء باکتریایی امولسیون‌های پیکرینگ، روش‌های تهیه سلولز باکتریایی و نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی بیان می‌شود. سپس، مروری بر تولید که پارامترهای مختلف از جمله غلظت ذرات نانوسلولز؛ بار سطحی آن‌ها، استفاده از سورفکتانت‌ها، نوع و غلظت روغن استفاده شده، pH، دمای تهیه امولسیون، قدرت یونی آن، روش استفاده شده برای آماده‌سازی نانوسلولزها و تهیه امولسیون پیکرینگ در کنار هم بر پایداری کلی سیستم اثر می‌گذارد. در نهایت، دورنمایی از کاربرد این نوع امولسیون‌ها در زمینه‌های بسته‌بندی مواد غذایی ارائه شده است.

کلیدواژه‌ها: قارچ امولسیون پیکرینگ، بسته‌بندی مواد غذایی، سلولز، نانوسلولز باکتریایی

۱- مقدمه

امولسیون‌ها معمولاً با استفاده از امولسیفایرها و سورفکتانت‌ها پایدار می‌شوند. اما اثرات سرطان‌زا و سمیت برخی سورفکتانت‌های سنتزی، کاربرد آن‌ها را خصوصاً در فرمولاسیون مواد غذایی محدود می‌کند [۴]. اخیراً، با افزایش تقاضا برای مواد تجدیدپذیر و دوستدار محیط زیست، توسعه بهره‌برداری‌های کارآمد از منابع گوناگون طبیعی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۵]. امولسیون‌های پیکرینگ با جایگزینی سورفکتانت‌ها با ذرات جامد به عنوان پایدارساز، طراحی شده‌اند [۶] و در مقایسه با امولسیون‌های مرسوم، نوع پیکرینگ مزایای بیشتری را به دلیل پایداری فوق‌العاده در مقابل بهم‌آمیختگی، تراوایی قابل تنظیم، و پاسخ کشسانی خوب دارا است [۷-۸]. پایداری امولسیون پیکرینگ به تشکیل لایه چگال محصور کننده ایجاد شده به وسیله جذب غیرقابل بازگشت ذرات در سطح مشترک روغن/آب می‌باشد، لذا بهم‌آمیختگی امولسیون را محدود می‌کند [۶]. در طول فرآیند تولید امولسیون، ذرات جامد می‌توانند

مواد مغذی و کاربردی نظیر اسانس گیاهان، طعم‌دهنده‌ها، ادویه‌ها، ویتامین‌ها، ترکیبات فنلی، و آنتوسیانین به طور معمول در صنایع غذایی و دارویی به منظور افزایش مقادیر مغذی محصولات غذایی، بهبود خواص فیزیکی-شیمیایی و طول عمر نگهداری، و نیز ارائه مصارف درمانی نیز استفاده می‌شوند [۱ و ۲]. حلالیت پایین مواد مغذی کاربردی که زیست‌فراهم می‌باشند را می‌توان با استفاده از تکنیک کپسوله کردن با به‌کارگیری نانو یا میکروکپسول‌ها، نانوفایبرها، و یا نانوذرات و سیستم‌های امولسیون که تبدیل و جذب آن مواد را کنترل می‌کند، افزایش داد. ترکیبات زیست‌فعال می‌توانند با به‌کارگیری امولسیون‌ها درون محصولات غذایی و دارویی گنجانده شوند. چرا که امولسیون‌ها به عنوان سیستم‌های تحویل دهنده که قادر به حفاظت از این ترکیبات در طول فرآوری بوده و رهايش کنترل شده آن‌ها را در شرایط و محل خاصی فراهم می‌کنند [۳].

۲- منبع و استخراج BC

سلولز باکتریایی اساساً طی فرآیند تخمیر توسط گونه‌های بسیاری از خانواده Rhizobium, Agrobacterium, Gluconacetobacter and Sarcina در محیط کشت مخصوص تولید می‌شود [۲۵]. طی فرآیند تخمیر، میکروارگانیسم‌ها خواه به‌طور آزادانه درون محیط کشت حرکت می‌کنند و یا به فایبرهای سلولزی متصل می‌شوند [۲۶] و یک ساختار ژلی بسیار متورم را تولید می‌کنند. فرآیند خالص‌سازی شامل مرگ میکروارگانیسم‌ها و حذف پسماند سلول و محیط کشت از ماتریس سلولزی است. این یک مرحله بحرانی برای اطمینان از کیفیت سلولز باکتریایی می‌باشد و می‌تواند طی چندین بار شستن به‌وسیله محلول سدیم هیدروکسید داغ و سپس آب صورت پذیرد تا pH به مقدار خنثی برسد [۲۷]. سلولز باکتریایی (شکل ۱) ساختار شیمیایی مشابه سلولز با منشأ گیاهی دارد، با این حال، سلولز باکتریایی خواص ممتازی نظیر درصد خلوص بالا، عاری از همی‌سلولز، پکتین و لیگنین بوده، همچنین دارای یک ساختار شبکه بی‌نهایت خوب^۵، سازماندهی شده می‌باشند که قادر به نگهداری مقدار قابل توجهی آب در خود می‌باشد. فرآیند تولید و خالص‌سازی آن ساده بوده و در طول فرآیند سنتز زیستی و یا بعد از آن می‌تواند به شکل‌های مختلف قالب‌گیری شد و به عنوان یک پلیمر زیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۸]. همچنین، تمامی سلولزهای باکتریایی دارای مقیاس نانو بوده چرا که حداقل در یک بعد آن (قطر یا عرض فیبریل‌های سلولزی) در محدوده نانو می‌باشد [۲۹-۳۰] و اگر در دو بعد قطر و طول نانومقیاس باشند، نانوکریستال‌های سلولزی باکتریایی را که میله‌ای شکل هستند تشکیل می‌دهند.



شکل (۱): سلولز باکتریایی [۳۱]

تاحدودی توسط هردو فاز پیوسته و پخش‌شونده مرطوب شوند، بنابراین ترشوندگی ذرات پارامتر کلیدی حاکم در پایداری سازی امولسیون‌ها است [۹-۱۰]. سلولز یک درشت مولکول خطی است که به پلیمرهای زیستی تجدیدپذیر با بیشترین فراوانی در روی زمین تعلق دارد [۱۱]. اخیراً، سلولز و مشتقات آن توجه بیشتری را در حوضه تحقیقات به‌خود جلب کرده‌است چرا که دارای خواص بی‌نظیر مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تجزیه‌پذیری، تجدیدپذیری، هزینه پایین و سمی نبودن می‌باشد [۱۲-۱۳]. نانوکریستال‌های سلولزی (CNCs)^۱ عموماً به‌صورت ذرات میله‌ای یا سوزنی شکل هستند که خاصیت کریستالی بالایی دارند، نانومقیاس بوده و از نسبت ظاهری بالای برخوردارند [۵]. نانوکریستال‌های سلولز عمدتاً از فیبریل‌های سلولز با استفاده از فرآیند هیدرولیز با اسیدی قوی تهیه می‌شوند [۱۴]. در کنار خصوصیات نظیر کریستالی بودن بالا و ساختار صلب، نانوکریستال‌های سلولزی کوتاه‌تر از نانوفیبرهای سلولزی (CNFs)^۲ تهیه شده به روش مکانیکی مانند هموژنایز، میکروفولپدیز، و آسیاب کردن هستند [۱۵]. نانوکریستال‌های سلولزی به‌طور کارآمدی سطح مشترک روغن/آب را به‌دلیل طبیعت سطحی آمفیفیلیک (دارای دو سر آب‌دوست و آب‌گریز) خود، پایدار می‌کنند [۱۶-۱۸]. طول، عرض، و خواص سطحی نانوسلولزها را می‌توان با تغییر منبع سلولز و پیش‌تیمارها: تغییر پارامترهای تولید آن نظیر پارامترهای دخیل در فرآیندهای مکانیکی و یا هیدرولیز اسیدی، کنترل نمود [۱۹-۲۴].

پیرامون روش‌های تهیه سلولز باکتریایی (BC)^۳ و نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی (BCNC)^۴، امولسیون‌های پیکرینگ تهیه شده به‌وسیله آن‌ها، پارامترهای اثرگذار بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ و روش‌های تولید این نوع امولسیون‌ها، کاربردهای امولسیون‌های پیکرینگ در صنایع مختلف از جمله مواد غذایی مطالعاتی مجزا صورت گرفته‌است. لذا، در این مقاله مروری سعی بر این شده است تا اطلاعاتی جامع و پیوسته پیرامون موارد مذکور، از مقالات منتشر شده گردآوری شود. در ابتدا، به روش‌های تولید سلولز باکتریایی و نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی اشاره شده است. در ادامه، تهیه امولسیون‌های پیکرینگ بر پایه این سلولزها، و پارامترهای مؤثر در پایداری سازی امولسیون‌ها به تفصیل بحث می‌شوند و نهایتاً به کاربرد آن‌ها در صنعت فیلم و پوشش‌های مواد خوراکی پرداخته می‌شود.

¹ Cellulose Nanocrystals

² Cellulose Nanofibers

³ Bacterial Cellulose

⁴ Bacterial Cellulose Nanocrystals

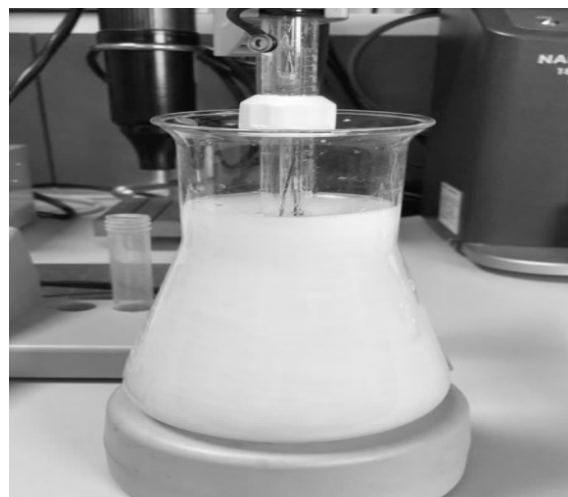
⁵ Ultrafine

۲-۱- تولید BCNC از BC

رایج‌ترین روش برای تولید نانوکریستال‌های سلولزی هیدرولیز اسیدی با استفاده از یک اسید قوی مانند سولفوریک اسید، هیدروکلریک اسید، فسفریک اسید، و هیدروبرومیک اسید است که منجر به تولید نانوذرات با خاصیت شاخص کریستالی بسیار بالا در مدت زمان کوتاه هیدرولیز شیمیایی می‌شود [۳۲-۳۹]. در میان این اسیده‌ها، هیدرولیز با اسید سولفوریک به‌عنوان رایج‌ترین روش مورد استفاده می‌باشد و نانوکریستال‌هایی با بار منفی، به‌دلیل گروه‌های سولفات، تولید می‌کند، در نتیجه منجر به پایداری کلونیدی خوب ناشی از دافعه قوی الکترواستاتیکی می‌شود [۳۹]. همچنین، مراحل پس از هیدرولیز نیز ضروری است تا باقیمانده اسید را حذف کند. برای این منظور از فرآیند سانتریفیوژ و عبور از غشای دیالیزی استفاده می‌شود [۳۳ و ۴۰] (شکل ۲) که در نهایت محصول به‌صورت سوسپانسیونی از نانوکریستال‌های سلولز برپای آب تولید می‌شود (شکل ۳).



شکل (۲): تعدیل pH سوسپانسیون BCNCs به‌وسیله غشای سلولزی از طریق کاهش یون‌های H^+ [۳۱]



شکل (۳): سوسپانسیونی از نانوکریستال‌های سلولز برپای آب [۳۱]

۳- امولسیون‌های پیکرینگ و عوامل اثرگذار بر

پایداری آن‌ها

نانوسلولزها امولسیون‌های روغن در آب را شکل می‌دهند، و این امولسیون‌ها با تیمار مکانیکی از مخلوط روغن و دیسپرسر نانوسلولز برپایه آب تهیه می‌شوند، که در آن نانوسلولزها در سطح مشترک روغن/ آب جذب سطحی می‌شوند [۱۶] و امولسیون را پایدار می‌کنند. توانایی تشکیل امولسیون پیکرینگ در میان سلولزها با منبع مختلف (نظیر چوب، متان، باکتری، و دیگر گیاهان) چندان متفاوت نیست [۴۱]. اما پایداری امولسیون‌های پیکرینگ به پارامترهای زیادی بستگی دارد که در ادامه پیرامون آن‌ها توضیحاتی بیان می‌شود.

۳-۱- تیمار هیدرولیز شیمیایی در تهیه نانوسلولز

اساس هیدرولیز اسیدی مبتنی بر سریع‌تر بودن سینتیک هیدرولیز در نواحی آمورف نسبت به نواحی کریستالی است [۴۲]. از آنجایی که زنجیره‌های سلولزی موجود در نواحی آمورف به‌صورت تصادفی جهت‌گیری شده‌اند، منجر به تراکم پایین در این نواحی می‌شود، یون‌های هیدرونیوم می‌توانند به‌سهولت در زنجیره‌های سلولزی این نواحی نفوذ کنند و شکافت هیدرولیتی پیوندهای گلیکوزیدی را تقویت کنند، که نهایتاً این نواحی را به حمله اسید حساس‌تر می‌کند. درمقابل، نواحی کریستالی، به‌دلیل سازماندهی بالای مولکول‌های سلولز، غیر قابل دسترس بوده و بعد از فرآیند هیدرولیز، دست‌نخورده باقی می‌مانند. به‌طور خلاصه، فرآیند هیدرولیز، نواحی آمورف را با رهاسازی نانوکریستال‌های مجزا در شکل یک سوزن، نابود می‌کند [۱۴ و ۳۳]. تاثیرگذارترین فاکتورها در هیدرولیز دما و مدت زمان فرآیند است که تشکیل کریستال‌های سلولز را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۴۳]. غلظت اسید استفاده شده و نیز اثر ترکیب آن با زمان یا دمای هیدرولیز می‌تواند بر درجه کریستالی شدن و بازده تولید نانوسلولز و نیز اندازه آن‌ها اثر گذارد [۳۷]. مدت زمان طولانی‌تر، دمای بالاتر، و غلظت بیشتر اسید در فرآیند هیدرولیز می‌تواند منجر به تشکیل نانوکریستال‌های کوچک‌تر با درجه کریستالی بالاتر، گروه‌های سطحی باردار بیشتر و پایداری حرارتی کمتر شود [۴۳-۴۵]. با این حال، افزایش بیش از حد یا کاهش بیش از اندازه هر یک از پارامترها، از نقطه نظر اندازه، شکل و کریستالی بودن ذرات، منجر به کاهش بازده فرآیند شده و باید به‌صورت کنترل شده طی آزمون و خطا صورت پذیرد.

۳-۲- غلظت BC یا BCNC

اثر غلظت در تهیه امولسیون پیکرینگ در مطالعات گوناگونی بررسی شده‌است که در ادامه به آن‌ها می‌پردازیم. در مطالعه

غلظت‌های بالای BC (۱ درصد)، امولسیون پایدارتری به دلیل تشکیل شبکه‌ای از BC در بین قطرات روغن، تهیه شد. این پژوهشگران، در تحقیق دیگر اثر غلظت BC بر پایداری امولسیون‌های روغن زیتون را در غلظت‌های wt% ۰/۱ الی ۱ بررسی کردند. در غلظت‌های پایین، پدیده خامه‌ای شدن به دلیل غیاب BC کافی برای پوشاندن قطرات روغن، مشاهده شد. با افزایش غلظت BC، پایداری امولسیون نیز افزایش یافت [۵۱].

۳-۳- غلظت روغن

در مطالعه انجام شده توسط ژای و همکاران [۴۹]، اثر غلظت‌های مختلف روغن بادام‌زمینی (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درصد (v/v)) در غلظت ثابت BCNFs (۰/۰۵ درصد (w/v))، بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. آن‌ها اذعان کردند که تمامی امولسیون‌ها، بجز امولسیون‌های تهیه شده با غلظت بالای روغن (۳۰ v/v درصد)، خصوصیات دیسپرس‌شوندگی عالی‌ای را از خود نشان دادند. که می‌تواند ناشی از غلظت پایین BCNFs و ناتوانی آن در جذب سطحی کامل به روی قطرات روغن بادام‌زمینی باشد. آن‌ها گزارش کردند که با افزودن روغن ۵ درصد (v/v) نمودار توزیع اندازه ذرات پهن با فراوانی و شدت پایین بود، که احتمالاً ناشی از عمل‌آوری استوالت^۲ قطرات بوده که منجر به افزایش اندازه قطرات شده است. اما، با افزایش غلظت روغن، نمودار توزیع اندازه ذرات به شدت باریک‌تر شد، که نشان دهنده پایداری خوب امولسیون‌ها بوده است. همچنین، مشاهده شد که با افزایش غلظت روغن، فراوانی و شدت در نمودار توزیع متمایل به اندکی کاهش بوده است، که می‌تواند ناشی از این پدیده باشد که مقدار روغن بیشتر، قادر به پوشانده شدن به واسطه جذب سطحی با مقدار کم BCNFs نبوده است و نهایتاً جدا شده‌اند. همچنین، در تحقیق صورت گرفته توسط رضوی و همکاران [۵۲]، اثر BCNCs با غلظت (۰/۴ w/v) و غلظت‌های مختلف اسانس دارچین (۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱۰۸، ۱/۵۷، ۲/۳۴ و ۳/۱ درصد (v/w)) (شکل ۴) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کار آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت اسانس، اندازه ذرات افزایش یافت. این پدیده را این‌گونه می‌توان توصیف کرد که سطح مشترک قطرات با افزایش غلظت اسانس افزایش یافت. زیرا مقدار BCNCs برای تمامی غلظت‌های اسانس یکسان بوده است، پس سلولز کمتری برای پایداری‌سازی این سطح مشترک در دسترس قطرات بوده است. از این‌رو، افزایش غلظت

صورت گرفته توسط کالاشنیکووا و همکاران [۴۷] اثر غلظت‌های مختلف BCNCs در محدوده ۰ تا ۵ g/L بر پایداری امولسیون روغن هگزادکان بررسی شده است. نتایج یافته آن‌ها نشان داد که با افزایش غلظت BCNCs در مقدار ثابت روغن، مقدار حجم امولسیون به‌طور منظم افزایش یافت. در غلظت‌های زیر ۲ g/L از BCNCs، فازهای روغن و آب از هم جدا شدند و بعد از سانتریفیوژ انعقاد و درهم آمیختگی پدیدار شد. در غلظت‌های بالاتر از ۲ g/L، درصد روغن به‌دام افتاده درون امولسیون به سرعت افزایش پیدا کرد و موجب پایداری بیشتر امولسیون شد. در غلظت بالای ۲ g/L، امولسیون‌ها مقاومت مکانیکی بسیار عالی‌ای را نسبت به تغییر شکل و انعقاد نشان دادند. همچنین، اندازه قطرات تمایل فاحشی را به انعقاد در غلظت‌های کم BCNCs نشان داد. نهایتاً اندازه قطرات در غلظت‌های بالاتر از ۲ g/L برای BCNCs تا سطح ۲/۴ μm کاهش یافت. در تحقیق فو و همکاران [۴۸] برای پایداری‌سازی روغن ذرت در آب از نانوفیبریل‌های سلولز باکتریایی در سه غلظت ۰/۲۵، ۰/۸۵، و ۱/۵۵ استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که با افزایش غلظت BCNF قطر قطرات افزایش پیدا کرد. در پایین‌ترین غلظت (۰/۲۵)، کاهش شاخص پایداری امولسیون بعد از ۲۴ ساعت معنی‌دار بود. با این حال، با افزایش غلظت BCNFs، مقدار شاخص پایداری امولسیون بعد از ۲۴ ساعت کاهش کمتری را تجربه کرد. و نهایتاً امولسیون‌هایی با بالاترین غلظت ۱/۵۵ L، مانند دیگر امولسیون‌ها بعد از ۲۴ ساعت حالت خامه‌ای شکل به خود نگرفتند و پایداری خود را حفظ نمودند. همچنین، امولسیون‌هایی با بیشترین غلظت BCNCs، در تمامی pH‌های مورد آزمایش بالاترین شاخص پایداری امولسیون را داشتند. ژای و همکاران [۴۹] اثر غلظت‌های مختلف BCNFs (۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵، ۰/۰۷، و ۰/۰۹ درصد (w/v) بر پایداری امولسیون روغن بادام‌زمینی (v/v) ۱۵ درصد) در آب را بررسی کردند. از نظر ظاهری تمامی امولسیون‌ها خصوصیات دیسپرس‌شوندگی خوبی را نشان دادند. اما، با افزایش غلظت BCNFs دامنه توزیع اندازه قطرات پهن‌تر شد و شدت و فراوانی آن‌ها کاهش یافت. آن‌ها، این پدیده را ناشی از تراکم و به هم پیوستگی BCNCs به صورت لایه‌های روی قطرات روغن توصیف کردند که منجر به رشد ذره شد. در تحقیق انجام شده توسط پاکسیمادا و همکاران [۵۰]، از BC برای پایداری‌سازی امولسیون پروتئین آب‌پنیر در آب استفاده کردند. در غلظت‌های کم BC (۰/۵ الی ۰/۷ wt%)، تجمع و متراکم شدن شدید قطرات مشاهده شد، که منجر به تشکیل امولسیون ناپایدار به دلیل برهم‌کنش از طریق پل عرضی^۱ بین ذرات، شد. در

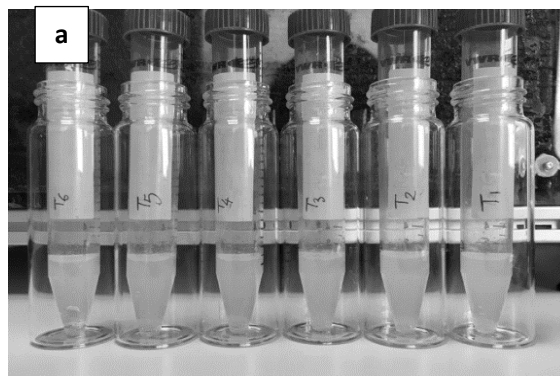
^۲ Ostwald Ripening: فرآیند حذف شدن ذرات کوچک‌تر و

بزرگ‌تر شدن ذرات باقیمانده است، این فرآیند ناشی از بالا بودن انرژی سطحی نانوذرات و میل آن‌ها به توده‌ای شدن است.

^۱ Bridging Interactions

شده است، ثانیاً، در محیط قلیایی، روغن ذرت تمایل به صابونی شدن دارد و اثراتی از جزء زیست‌فعال تشکیل شد. ژای و همکاران [۴۹] اثر pHهای مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) با استفاده از ۰/۱ M HCL و یا ۰/۱ M NaOH را بر پایداری امولسیون‌های پیکرینگ حاصل از روغن بادام‌زمینی (۱۵ v/v درصد) و BCNFs (۰/۵ w/v درصد) را بررسی کردند. در امولسیون‌های تهیه شده با pH ۳ و ۵، خامه‌ای شدن به‌وضوح دیده می‌شد، درحالی‌که برای امولسیون‌های pH ۷، ۹ و ۱۱ هیچ حالت چندلایه شدن و چندفازی مشاهده نشد و تمامی آن‌ها پایدار و همگن بودند. همچنین، اندازه ذرات در pH ۳ و ۵ به‌طور معنی‌داری بزرگ‌تر از امولسیون‌های pH ۷، ۹ و ۱۱ بود که احتمالاً ناشی از تشکیل تجمع قطرات نسبتاً بزرگ در مقادیر pH کمتر است، که انعقاد و درهم آمیختگی را در pH کم نشان می‌دهد. این پدیده را به بار شبکه نسبتاً پایین قطرات در محدوده pH های پایین نسبت دادند که منجر به دافعه الکترواستاتیک ضعیف بین قطرات می‌شود و پایداری را کاهش می‌دهد. همچنین، مشاهده کردند که با افزایش pH، توزیع اندازه ذرات باریک‌تر و شدت و فراوانی آن‌ها به ۳۰ درصد و حتی بالاتر رسید، که نشان داد امولسیون‌های تهیه شده در این محدوده pHها خیلی همگن‌تر بودند. آن‌ها احتمال دادند که اثر تغییرات pH بر پایداری امولسیون پیکرینگ ممکن است ناشی از تغییر بارهای سطحی روی سطح قطرات باشد. در پژوهش صورت گرفته توسط رضوی و همکاران [۵۲]، اثر دو pH (۳/۵ و ۵) بر پایداری امولسیون پیکرینگ حاصل از ترکیب BCNCs و اسانس دارچین بررسی شد. نتایج آن‌ها نشان داد که pH تاثیر معنی‌داری بر اندازه ذرات نداشته‌است و در pH کمتر تا حدودی ذرات کوچک‌تری تشکیل شدند. همچنین، برای پایداری امولسیون‌ها از نقطه نظر پتانسیل زتا، pH بالاتر (۵) پایداری بیشتری را نسبت به pH کم‌تر (۳/۵) داشتند. یان و همکاران [۵۳] اثر pH در محدوده ۴ الی ۱۱ و قدرت یونی را با افزودن NaCl در مقادیر ۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰، ۱۲۰ و ۲۰۰ mM روی پایداری امولسیون‌های پیکرینگ روغن زیتون پایدار شده با BCNCs و BC با غلظت ۰/۹ w/w درصد بررسی کردند. در مقایسه با BC، پتانسیل زتای بالاتری برای امولسیون‌های BCNCs به‌دست آمد که ناشی از گروه‌های هیدروکسیل آن بوده‌است. با افزایش pH از ۳/۱۸ به ۱۲/۰۲، کاهش در مقدار پتانسیل زتا و اندازه قطرات مشاهده شد که در مورد BCNCs مشهودتر بود. در pH بالای ۸/۱۵، بار اضافی BCNCs، مانع از جذب سطحی رو قطرات روغن شد و به‌عنوان عاملی جهت ناپایداری امولسیون عمل کرد. با افزودن NaCl تا غلظت بالای ۸۰ mM، قدرت یونی افزایش یافت و در نتیجه پتانسیل زتای BC و BCNCs به تدریج افزایش یافت و منجر به تشکیل توده‌های ذرات و افزایش اندازه قطرات تشکیل شده شد. وو و همکاران

اسانس منجر به کاهش پوشاندگی وسیع‌تر سطح قطرات توسط BCNCs در دسترس می‌گردید، برای جبران آن، حجم و اندازه قطرات افزایش یافته تا سطح مشترک کلی را کاهش دهد و پوشاندگی بهتری با BCNCs حاصل شود. همچنین نشان دادند که افزایش غلظت اسانس، تاثیر معنی‌داری بر پایداری امولسیون‌ها از نقطه نظر پتانسیل زتا نداشته‌است و امولسیون‌ها در مدت یک ماه، پایداری خود را حفظ نمودند.



شکل (۴): BCNCs با غلظت (۰/۴ w/v) و اسانس دارچین با غلظت‌های مختلف (۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱۰، ۰/۱۵، ۰/۲۰، ۰/۳۰ و ۰/۴۰ درصد به ترتیب تیمار T_۱ الی T_۶) (a) قبل از مخلوط شدن، (b) بعد از مخلوط شدن [۵۲]

۳-۴-pH و حضور نمک

در چندین مقاله، اثر pH و قدرت یونی ناشی از افزودن نمک بر روی پایداری امولسیون پیکرینگ تولید شده گزارش شده‌است. فو و همکاران [۴۸] اثر pHهای مختلف (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۲) را بر پایداری روغن ذرت به‌وسیله BCNCs تحقیق کردند. بررسی آن‌ها نشان داد که در بالاترین pH (۱۲)، امولسیون‌ها در تمامی غلظت‌های BCNFs، در پایدارترین حالت خود بودند و مقدار شاخص پایداری امولسیون در مقدار غلظت BCNFs برابر g/L ۱/۵۵ مساوی با ۱۰۰ درصد بوده‌است. این امر را به دو دلیل نسبت دادند: اولاً، بارهای منفی بیشتری روی سلولز در pH بالاتر بوده است، که منجر به دافعه الکترواستاتیکی بیشتر در میان قطرات می‌شود، در نتیجه مانع از درهم آمیختگی و انعقاد قطرات

شد، از فرآیند دو مرحله‌ای برای تهیه امولسیون پیکرینگ روغن با CNC استفاده کردند. در مرحله اول، از فراصوت برای تهیه امولسیون‌هایی با فاز داخلی کم (LIPEs^۴) استفاده کردند. نسبت فاز داخلی به حجم کل کمتر از ۰/۳ بود. سپس در مرحله دوم، روغن بیشتری به ترکیب افزوده شد و از هموژنایزر دو سیلندر برای تهیه امولسیون‌های پایدارتر استفاده شد. در تحقیق انجام شده توسط میائو و همکاران [۵۸]، از هموژنایزر فشار بالا برای تهیه امولسیون‌هایی با فاز داخلی بالا (HIPEs^۵) از ترکیب روغن معدنی سبک یا هگزان با کریستال‌های نانوسلولز استفاده کردند؛ تفاوت کار آن‌ها با کاپرون و کاتالا [۵۷] در آن بود که نانوذرات میله‌ای شکل CNC در کار کاپرون و کاتالا به‌طور کامل در مرحله اول بعد از تیمار فراصوت در سطح مشترک روغن و آب جذب شدند اما در آزمایشات میائو و همکاران، نانوذرات میله‌ای شکل CNC بعد از هموژنایزر به‌طور آزادانه در فاز آبی وجود داشتند. همچنین، باید بیان کرد که تیمار فراصوت نسبت به هموژنایزر، نیروی برشی بیشتری را اعمال می‌کند که منجر به تولید قطرات کوچک‌تر می‌شود. برای مثال، بررسی انجام شده توسط پاکسیمادا و همکاران [۵۱]، نشان داد که امولسیون‌های تهیه شده به‌روش فراصوت منجر به تولید قطراتی با قطر کوچک‌تر و نیز استحکام شبکه بالاتری نسبت به مخلوط کردن با برش بالا بوده است. در تحقیق صورت گرفته توسط رضوی و همکاران [۵۲] نیز، اندازه قطر ذرات در امولسیون‌های پیکرینگ تولید شده به روش فراصوت به مراتب کم‌تر از (> ۵۵۰ nm) تمامی تحقیقات پیشین که بالاتر از ۱ μm به‌دست آوردند. البته باید این را هم در نظر داشت که امولسیون‌های پیکرینگ تولید شده در آن پژوهش از نوع LIPE بوده‌اند که خود می‌تواند دلیلی بر کم‌تر شدن اندازه ذرات نیز باشد.



شکل (۵): تهیه امولسیون‌های پیکرینگ اسانس دارچین با BCNCs از طریق تیمار یک مرحله‌ای فراصوت با پروب تیتانیومی با مساحت سطح [۵۲]. ۴۲ mm²، توان ۴۰ W (پالس ۲۵ درصد و دامنه ۶۰ درصد)، به مدت ۵ min در حمامی از یخ [۵۲]

[۵۵ و ۵۴]، نشان دادند که اندازه قطرات امولسیون پیکرینگ دودکان (dodecane) پایدار شده با نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی، با افزایش غلظت NaCl افزایش می‌یابد. آن‌ها این پدیده را به این حقیقت که بازدارندگی بارهای سطحی به‌واسطه افزودن نمک، منجر به انعقاد ذرات نانوسلولز شده‌است، نسبت دادند. همچنین، در نتیجه این به هم آمیختگی قطرات، ویسکوزیته امولسیون بیشتر شد.

۳-۵- روش تهیه امولسیون پیکرینگ

اثر روش تهیه امولسیون‌های پیکرینگ روی اندازه ذرات تشکیل شده و پایداری امولسیون نهایی اثر گذار است که در برخی مطالعات مقایسه‌هایی پیرامون این روش‌ها و نتایج به‌دست آمده صورت گرفته‌است. در تهیه امولسیون‌های پیکرینگ به‌طور معمول می‌توان از روش‌های رایج امواج فراصوت^۱، همگن‌سازی با فشار و دور بالا^۲ (و یا میکروفلوئیدایزر استفاده کرد. در این روش‌ها، مدت زمان فرآیند، اندازه محفظه، تعداد دفعاتی که ماده عبور می‌کند، توان مصرفی، نیروی برشی و فشار نیز بر مشخصات امولسیون پیکرینگ نهایی اثرگذار است [۵۶]. در تحقیق فو و همکاران [۴۸]، برای تهیه امولسیون پیکرینگ، مخلوط روغن ذرت و BC را تحت تیمار فراصوت با توان ۴۰ W و به مدت ۵ min قرار دادند. کالاشنیکووا و همکاران [۴۵]، برای تهیه امولسیون روغن در BCNCs، از تیمار فراصوت مجهز به پروب تیتانیومی با سطح توان ۲ W/ml به مدت ۲۰ s و فواصل تناوبی ۳ ثانیه تیمار فراصوت و ۳ ثانیه استندبای استفاده کردند. پاکسیمادا و همکاران [۵۱]، امولسیون‌های روغن زیتون (۱۰ wt درصد) با BC (۱ wt) امولسیون‌های روغن زیتون (۱۰ wt درصد) با کمک دو روش مخلوط کردن با برش بالا (۱۳۵۰۰ rpm و مدت ۲ min) و فراصوت (بسامد ۲۰ kHz، دامنه ۲۰ درصد، و مدت ۲ min) تهیه کردند و عملکرد این دو روش را بر اساس اندازه ذرات و پایداری امولسیون نهایی مقایسه کردند. ژای و همکاران [۴۹] برای تهیه امولسیون‌های پیکرینگ روغن بادام زمینی با نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی ابتدا از مخلوط‌کن برشی بالا^۳ با دور ۱۵۰۰۰ rpm به مدت ۱ min، و سپس از هموژنایزر فشار بالا به مدت ۱ min و در فشار ۶۰۰ bar استفاده کردند. رضوی و همکاران [۵۲] برای تهیه امولسیون‌های پیکرینگ اسانس دارچین با BCNCs از تیمار یک مرحله‌ای فراصوت با پروب تیتانیومی با مساحت سطح ۴۲ mm²، توان ۴۰ W (پالس ۲۵ درصد و دامنه ۶۰ درصد)، به مدت ۵ min در حمامی از یخ استفاده کردند (شکل ۵). در مطالعه‌ای که توسط کاپرون و کاتالا [۵۷] انجام

^۴ Low internal phase emulsions

^۵ High internal phase emulsions

^۱ Ultrasonic

^۲ High pressure homogenizer and High shear homogenizer

^۳ High shear blender

۳-۶- پایداری بیشتر به واسطه اثر هم‌افزایی ناشی از نانوکریستال‌های سلولز در کنار دیگر امولسیفایرها

در کنار پایداری امولسیون‌ها با کمک BC، BCNC، و CNC، ترکیب و اثر هم‌افزایی آن‌ها با دیگر ترکیبات از خانواده پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، پلی‌فنل‌ها، سورفکتانت‌ها، و ذرات غیرآلی، برای تهیه امولسیون‌های پایدار امکان‌پذیر و قابل بررسی است. مطالعات صورت گرفته بر روی اثر هم‌افزایی BC یا BCNC با دیگر ترکیبات اندک بوده و همچنان جای بررسی دارد. در این میان، می‌توان به پژوهش صورت گرفته توسط پاکسیمادا و همکاران [۵۰] اشاره کرد که اثر حضور امولسیفایر ایزوله پروتئین آب‌پنیر (WPI) را در کنار BC بر روی پایداری امولسیون پیکرینگ روغن زیتون بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که در حضور WPI به‌عنوان امولسیفایر، کشش سطحی بالاتر از زمانی بود که از BC به‌عنوان امولسیفایر استفاده شد که در آن‌ها همچنین با افزایش غلظت BC، کشش سطحی کاهش یافت. همچنین، در امولسیون‌های حاوی BC و WPI در کنارهم، کشش سطحی کمتر از حالتی بود که WPI به‌تنهایی استفاده شده بود که نشان می‌دهد WPI تمایل بیشتری به جذب در سطح مشترک روغن و آب دارد. نمونه‌ای از دیگر تحقیقات صورت گرفته در این راستا برای CNCs به‌دست آمده از منابع غیر باکتریایی به‌منظور پایداری امولسیون‌ها می‌توان به پژوهش‌هایی نظیر کاربرد **پلی‌ساکاریدها**: سلولز، کیتین، کیتوسان، و نشاسته در کنار CNCs برای پایداری امولسیون پیکرینگ [۵۹]، هیدروکسی‌اتیل سلولز (HEC)، هیدروکسی‌پروپیل گوار (HPG)، و صمغ دانه اقایبا (LBG^۱) [۲۵]، HEC و متیل سلولز (MC) [۵۹ و ۶۰]، کربوکسی‌متیل سلولز-سدیم (CMC-Na) [۶۱]، استفاده از کیتوسان برای بهبود عملکرد امولسیون‌های پیکرینگ CNCs [۶۲]، CNC‌های عامل‌دار شده با گروه‌های فسفات^۲ و ترکیب با کیتوسان اصلاح‌شده با گلایسیدیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلراید (GCH-P-CNCs) [۶۳]، **پروتئین‌ها**: پوشش CNCs با آلومین سرورم گاوی (BSA-CNC) برای پایداری امولسیون پیکرینگ HIPEs [۶۴]، کاربرد سدیم کاربونات (CAS-CNCs) [۶۵]، استفاده از ایزوله پروتئین آب‌پنیر (WPI) در کنار CNCs [۶۶]، **پلی‌فنل‌ها**: استفاده از تانیک اسید (TA) و دکلامین^۳ (DA) [۶۷]، بکارگیری TA در کنار CNCs-MC [۶۸] برای HIPEs [۶۹]، **سورفکتانت**: استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی دی‌دسیل‌دی‌متیل‌آمونیم بروماید (DMAB) و

ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (CTAB) در سطح CNCs برای افزایش آب‌گریزی و قابلیت امولسیون‌سازی [۵۷]، ذرات **غیرآلی**: استفاده از فریک اکساید (Fe₂O₄) در کنار CNC (MCNC) برای تهیه امولسیون پیکرینگ‌های پایدار واکنش‌دهنده به مغناطیس [۷۰-۷۲]، بکارگیری نانولوله‌های کربن در امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با CNCs [۷۳]، اشاره کرد.

۳-۷- مورفولوژی

اندازه و شکل ذرات سلولز یا نانوسلولز عاملی مؤثر بر پایداری امولسیون پیکرینگ است و بر روی میزان انرژی واجذب سطحی^۴ در سطح مشترک روغن/آب اثرگذار بوده است [۷۴]. با افزایش نسبت ظاهری ذرات سلولزی از طریق تغییر شکل از حالت کروی به میله‌ای، بیضی یا استوانه‌ای شکل نیز، می‌توان به پایداری بالاتری دست یافت [۵۶]. بیشتر مطالعات انجام شده در این راستا، بر روی سلولزهایی با منابع گیاهی می‌باشد و گزارش‌های موجود برای سلولز با منشاء باکتریایی بسیار اندک بوده است. کلاشنیکووا و همکاران [۷۵]، امولسیون پیکرینگ‌هایی را با سه نوع CNCs با منشاء کتان و نسبت ظاهری ۱۳ (CCN)، منشاء باکتریایی و نسبت ظاهری ۴۷ (BCN)، و منشاء جلبک رشته‌ای کلادوفورا^۵ با نسبت ظاهری ۱۶۰ (ClacN) تهیه کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که نسبت ظاهری‌های مختلف منجر به نسبت پوشاندگی متفاوتی در سطح مشترک روغن/آب شده است. نانوکریستال‌های کوچک، پوشش متراکم و چگال‌تری را با پوشاندگی بالا (۸۴ درصد برای CCN) ارائه کردند. درمقایسه، نانوسلولزهای بلندتر شبکه‌ای از قطرات به‌هم پیوسته^۶ با نسبت پوشاندگی پایین (۴۴ و ۶۰ درصد به‌ترتیب برای ClacN و BCN) را عرضه کردند. از سوی دیگر، نانوسلولزهای بلند، مانع پوشاندن کامل قطرات به‌دلیل مسدودکنندگی استریک^۷ به‌واسطه قطرات مجاور جذب‌شده، شدند و از این‌رو موجب فراهم کردن یک ساختار شبکه‌ای پایدار شدند. به‌طور کلی، طول نانوسلولز منجر به ایجاد امولسیون‌های پیکرینگ با قطرات مجزا (CNCs کوتاه) یا ساختار شبکه‌ای از قطرات به‌دام افتاده (CNCs بلند) می‌شود. در این راستا، می‌توان به تحقیق صورت گرفته توسط رضوی و همکاران [۵۲] اشاره کرد که امولسیون‌های پیکرینگ به‌صورت ترکیبی از قطرات مجزا پوشش داده شده با BCNCs و ساختاری شبکه‌ای از قطرات اسانس به‌دام افتاده در میان شبکه‌ای از BCNCs بوده است (شکل ۶) که دلیل این پدیده را به کوچک بودن قطرات ناشی از تیمار فراصوت و بلند بودن نسبی

^۴ Desorption energy

^۵ Cladophora

^۶ Interconnected

^۷ Steric hindrance

^۱ Locust bean gum

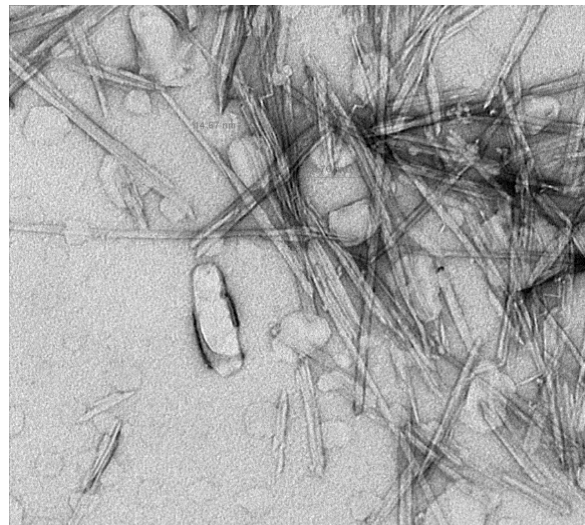
^۲ Phosphorylated CNCs: P-CNCs

^۳ Decylamine

دافعه بین قطرات ابتدا از فشار اسمزی ناشی از گروه‌های کربوکسیل روی نانوسلولزها (گروه‌های عامل بارهای سطحی) به وجود می‌آید که این دافعه منجر به پایداری امولسیون و مانع از توده‌ای شدن می‌شود [۴۱]. هیدرولیز با کمک H_2SO_4 یا H_3PO_4 نیز می‌تواند منجر به تولید بار منفی در سطح CNCs شود که پایداری کلونیدی خوبی را به دلیل دافعه الکترواستاتیک قوی میان بارهای منفی CNCs، ایجاد می‌کند [۷۴]. فوجیساوا و همکاران [۴۱]، بیان کردند که هرچه نیروهای جاذبه قوی‌تر و دافعه الکترواستاتیک ضعیف‌تر باشد، جذب ذرات BCNCs را افزایش می‌دهد. لذا، BCNCs با بارهای سطحی بیشتر، به‌موجب دافعه الکترواستاتیک بین فیبریل‌های جذب شده و موجود به‌صورت توده، مانع از جذب بیشتر می‌شوند. کالاشنیکووا و همکاران [۷۷] چگالی بار سطحی CNCs هیدرولیز شده با H_2SO_4 را با روش سولفات‌زدایی با کمک HCL تنظیم کردند. تیمار هیدرولیز با HCL منجر به کاهش چگالی بار سطحی شد. نتایج آن‌ها نشان داد که برای بار سطحی کمتر از 0.03 e/nm^2 ، امولسیون‌ها بعد از سانتریفیوژ نیز پایدار بودند. با این حال، تجاوز بار سطحی از این مقدار، منجر به افزایش دافعه الکترواستاتیک اضافی و در نتیجه مانع از جذب و هم‌راستایی CNCs در سطح مشترک روغن/آب شد. یان و همکاران [۵۳]، اثبات کردند که پروتون‌زدایی^۱ گروه‌های کربوکسیل BCNCs می‌تواند چگالی بارهای سطحی را افزایش دهد و پایداری امولسیون پیکرینگ را در مقابل به‌هم آمیختگی و توده‌ای شدن سهولت بخشد. چرال و همکاران [۷۸]، دو نوع CNCs هیدرولیز شده با H_2SO_4 (باردار و بدون بار) با کمک سولفات‌زدایی با تیمار HCL را تهیه کردند. سپس جذب آن دو را در سطح مشترک روغن/آب مورد بررسی قرار دادند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که قطرات امولسیون براساس باردار و بدون بار بودن CNCs، به ترتیب میانگین ضخامت ۷ nm و ۱۸ nm برای لایه مشترک و نیز به دنبال آن پوشاندگی سطحی ۸۵ و ۴۵ درصد را به دست می‌دهد، که بیانگر تشکیل توده و لایه‌هایی با تراکم کمتر CNCs بدون بار روی سطح بوده‌است. کالاشنیکووا و همکاران [۷۷] نشان دادند که صرف نظر از منبع سلولزی، CNCs با تراکم بار سطحی بالاتر از 0.3 e/nm^2 قادر به پایداری‌سازی کارآمدی در سطح مشترک روغن/آب نیستند. جسترنیس و همکاران [۷۹]، رفتار فازی امولسیون‌ها با نانوسلولزها با بارهای سطحی ناشی از گروه‌های کربوکسیل و فاقد آن‌ها را مقایسه کردند. گزارش دادند که بارهای سطحی به‌طور مؤثری پایداری را افزایش می‌دهند. در تحقیقی صورت گرفته توسط هی و همکاران [۸۰]، اثر تراکم بار سطحی بر پایداری امولسیون را در محتوی

طول BCNCs نسبت به قطرات و از همه مهم‌تر پایین بودن غلظت BCNCs درمقایسه با اسانس، نسبت دادند.

به‌طور کلی، این‌گونه گزارش شده‌است که هرچه طول CNCs کوچک‌تر باشد، می‌تواند پوشش خوب و نیز بازده امولسیون‌سازی بهتری (شاخص خامه‌ای شدن بالاتر) ارائه کند، چراکه قرارگیری ذرات CNCs در امتداد هم بر روی سطح مشترک منحنی‌شکل قطرات روغن و آب در این حالت آسان‌تر بوده‌است [۷۶و۵۶]. عموماً BCNCs به‌عنوان کریستال‌های صلبی در نظر گرفته می‌شوند که نسبت ظاهری بالایی دارند، اما ضخامت کم آن‌ها (در حد چند نانومتر) امکان انعطافی مشخص را زمانی که در طول سطح مشترک منحنی‌شکل قطرات با آب قرار می‌گیرند، فراهم می‌کند. از سوی دیگر، این انعطاف نقطه محدودیت این ذرات می‌باشد. سلولزهایی با کتریایی به نسبت ظاهری بزرگ‌تر نسبت به انواع دیگر سلولز معروف هستند. از آنجایی که پوشش‌دهی را می‌توان با مورفولوژی کریستال از نقطه نظر اندازه و شکل بهبود بخشید، می‌توان انتظار تغییرات در مشخصات امولسیون به‌ویژه سازگاری انحنای و گنجایش شبکه‌سازی نانوکریستال‌ها را داشت [۴۷].



شکل (۶): امولسیون‌های پیکرینگ به‌صورت ترکیبی از قطرات مجزا پوشش داده شده با BCNCs و ساختاری شبکه‌ای از قطرات اسانس به‌دام افتاده در میان شبکه‌ای از BCNCs [۵۲]

۳-۸- بار سطحی

بارهای سطحی نانوسلولزها نقش مهمی را در پایداری امولسیون‌ها ایفا می‌کنند. اینطور گزارش شده‌است که با افزایش چگالی بارهای سطحی، میزان پتانسیل زتا نیز افزایش می‌یابد که خود نیز فاکتوری بیانگر میزان پایداری امولسیون می‌باشد [۵۵]. پایداری امولسیون را این‌گونه می‌توان توصیف کرد که نیروهای

^۱ Deprotonation

تری پروپیونات، و گلیسرین تری بوترات استفاده کردند، تانگ و همکاران [۸۵] از CNCs بهینه شده به روش پلیمریزاسیون با poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate برای پایداری امولسیون‌های پیکرینگ هپتان و تولوئن استفاده کردند، یه و همکاران [۸۶]، از روش اکسیداسیون و تیمار با آمونیوم پرسولفات برای بهینه کردن سطح CNCs کروی با گروه‌های کربوکسیل به منظور تهیه امولسیون‌های پیکرینگ روغن دانه ذرت استفاده کردند، گونگ و همکاران [۸۷]، از روش اکسیداسیون و بهینه‌سازی سطح با کمک فنیل تری‌متیل‌آمونیوم کلرید برای تهیه CNCs با خاصیت آب‌دوستی کمتر به منظور تولید امولسیون‌های پیکرینگ پایدار از هگزادکان استفاده کردند، چن و همکاران [۸۸]، از اکتیل ساکسیسین انهدرید برای بهینه کردن سطح CNCs استفاده کردند.

۳-۱۰- الومورف بلورین^۴

آلومورف بلورین CNCs بر خصوصیات نظیر مورفولوژی، طبیعت سطحی، پایداری حرارتی و پخش شونده‌گی، و ساختار بلوری اثرگذار است، از این رو، بر خصوصیت امولسیون‌سازی آن تاثیر می‌گذارد [۷۴]. لی و همکاران [۸۹]، دو نوع CNCs (نوع I و II) با آلومورف بلورین متفاوت را جهت پایداری امولسیون پیکرینگ بررسی کردند. نوع I از نظر مورفولوژی به صورت ذراتی سوزنی شکل بودند در حالی که نوع II، به صورت گرانول‌ها مستقل با شکل بیضی بودند. امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده با نوع I، نسبت امولسیون بزرگ‌تری را داشتند، اندازه ذرات در آن‌ها دو برابر کوچک‌تر و عملکرد آن‌ها از نظر پایداری نسبت به نوع II برتری داشت. نتایج کار آن‌ها نشان داد که آلومورف بلورین نقش تاثیرگذارتری را نسبت به مورفولوژی CNCs در پایداری امولسیون پیکرینگ ایفا می‌کند، و نوع II در مقایسه با نوع I، گزینه مناسبی برای پایدار کردن امولسیون پیکرینگ نیست.

۴- کاربرد امولسیون‌های پیکرینگ پایدار شده

توسط BCs و BCNCs

از آنجایی که سلولز باکتریایی دارای خصوصیات نظیر کریستالیتی و مقاومت مکانیکی بالا، قابلیت شکل‌گیری در ساختارهای مختلف و دیگر خواص فیزیکی و مکانیکی منحصر به فردی است که دیگر مواد زیستی از خود نشان نمی‌دهند، در سال‌های اخیر، مطالعات گوناگونی گسترده‌گی کاربرد سلولز با منشأ باکتریایی را در زمینه‌های مختلف نظیر غذا [۹۰]، پزشکی

نانوفیبریل‌های سلولز باکتریایی (نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی) با غلظت ثابت (۰/۳ wt%) بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که چگالی بار سطحی و اندازه فیبریل‌ها دو عامل متوازن اثرگذار بر اندازه قطرات امولسیون‌های پایدار شده بودند. از طرفی، هرچه اندازه BCNCs کوچک‌تر باشد، اندازه قطرات کوچک‌تر می‌شود. همچنین، فاصله بین فیبریل‌های جذب شده در سطح مشترک روغن/آب ممکن است به واسطه افزایش چگالی بار سطحی، بیشتر شود، و نهایتاً اندازه قطره بزرگ‌تر گردد. برای متعادل کردن اثر هردو، می‌توان اندازه فیبریل‌ها را کاهش داد و بار سطحی را افزایش داد [۸۰ و ۸۱]. هی و همکاران [۸۰] نیز نشان دادند که هرچه بار سطحی بیشتر باشد، شاخص امولسیون نهایی بالاتر بوده است. این پدیده را به این صورت توصیف کردند که چگالی بیشتر بار سطحی گروه‌های کربوکسیل، لایه الکتریکی مضاعف احاطه کننده فیبریل‌ها و قطرات امولسیون را ضخیم‌تر کرده، و بنابراین فاصله بین قطرات را افزایش داده و پایداری بهتر امولسیون را مسلم کرده است.

۳-۹- ترشوندگی

میزان ترشوندگی ذرات سلولزی در فرآیند تهیه امولسیون پیکرینگ نیز از این جهت اثرگذار است که می‌تواند توسط هردو فاز پخش شونده و پیوسته به‌طور نسبی تر شود، از این رو فاکتوری مهم در کنترل پایداری امولسیون پیکرینگ می‌باشد. ترشوندگی CNCs اگر بهینه نشود، بسته به میزان آب‌دوستی-آب‌گریزی آن، ممکن است در مقدار انرژی واجذب در سطح مشترک روغن/آب اثر بگذارد. با این حال، CNCها به دلیل خاصیت آب‌دوستی بالا، دارای محدودیت استفاده در امولسیون‌های پیکرینگ هستند [۷، ۷۷ و ۸۲]. از روش‌های قابل استفاده برای بهبود خاصیت آب‌گریزی CNCs می‌توان به اکسیداسیون، استری شدن^۱، و بسپارش یا پلیمریزاسیون پیوندی^۲ اشاره کرد [۷۴]. در این زمینه تحقیقاتی بر روی سلولز با منشأ باکتریایی صورت نگرفته است، لذا، به برخی مطالعات انجام شده با کمک دیگر انواع سلولز اشاره می‌شود. میکولکووا و همکاران [۸۳]، CNCهای بهینه شده با گروه‌های کربوکسیل را با کمک اکسیداسیون میکروکریستال‌های سلولزی با آمونیوم پرسولفات را برای پایداری امولسیون‌های پیکرینگ روغن تری‌کاپریلین/تری‌کاپرین^۳ تهیه کردند، دوله و همکاران [۸۴]، از CNCs بهینه شده به روش استری شدن با اکتیل ساکسیسینک آنهدرید برای تهیه امولسیون‌های پیکرینگ روغن آفتاب‌گردان، گلیسرین

¹ Esterification

² Graft polymerization

³ Tricaprylin/Tricaprin

⁴ Crystalline allomorphy

بررسی کردند و در مجموع مؤثرترین غلظت را برای پوشش دهی $2400 \text{ L/L}\mu$ معرفی کردند. آن‌ها در تحقیقی دیگر [۹۸]، قابلیت تهیه فیلم‌های بسته‌بندی از این نانومولسیون‌ها (BCNC-GelA/CEO) و خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها را مطالعه نمودند، در طی این بررسی، خصوصیات نظیر ضخامت، کدورت و شفافیت، ترشوندگی، تراوایی نسبت به گازهای O_2 و CO_2 و بخار آب، خواص مکانیکی و نیز سینتیک رهایش فیلم‌ها در غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این تحقیق نشان داد که این پوشش‌ها قابلیت کاربرد در بسته‌بندی‌های مواد غذایی را بویژه به دلیل کارآمدی در مسدود کردن انتقال گازها و نیز رهایش کنترل شده ماده فعال از منظر حفظ خاصیت ضد میکروبی نیز دارا هستند. رضوی و همکاران [۹۹]، به منظور عملیاتی کردن تحقیقات پیشین، اثر نانومولسیون‌های پیکرینگ (BCNC-GelA/CEO) تولید شده در تحقیقات پیشین خود را به طور مستقیم بر روی میوه‌های سیب رقم رد دلشیز در طول دوره نگهداری سرد مطالعه کردند. آن‌ها در این تحقیق خواصی نظیر اتلاف وزن، نرخ تنفس، نرخ تولید اتیلن، سفتی بافت، تغییر پارامترهای رنگی، اسیدیته کل، محتوای جامد محلول، pH، ویتامین ث، فعالیت‌های آنزیم پلی فنل اکسیداز و پرواکسیداز را بررسی کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که پوشش‌ها قابلیت کاهش سرعت رسیدگی میوه و جلوگیری از پیری آن‌ها را نسبت به نمونه‌های فاقد پوشش دارند و گزینه مناسبی برای استفاده در صنعت میوه به منظور افزایش دوره نگهداری سرد هستند. لیو و همکاران [۱۰۰] فیلم‌های خوراکی کونجاک گلوکومانان حاوی درصد‌های مختلف BCNC (۰ الی ۴ درصد) را با هدف کاربرد در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی تولید کردند. افزایش غلظت BCNC منجر به افزایش پایداری حرارتی و کریستالی بودن فیلم‌ها شد. همچنین، خواص مسدود کنندگی، استحکام کششی، و تغییر طول در نقطه شکست فیلم‌ها نیز بهبود یافت. در مطالعه انجام شده توسط ناشیمنتو و همکاران [۱۰۱] فیلم‌های مبتنی بر BCNC به عنوان ماده پرکننده و BCNF به عنوان پلیمر ماتریس به همراه گلیسرول برای افزودن خاصیت کشسانی، تهیه شدند و پارامترهایی نظیر خصوصیات مکانیکی، ویژگی‌های مسدود کنندگی گاز، مقاومت در برابر آب، خاصیت کریستالی، حلالیت در آب نیز بررسی شدند. در این تحقیق غلظت‌های مختلف BCNC (۰ الی ۵ درصد وزنی) را نیز آزمایش کردند. نتایج آن‌ها برای فیلم‌های شاخص کریستالی ۷۶-۷۹ درصد و نیز استحکام کششی، مدول الاستیسیته و مقاومت به حلالیت در آب بسیار قابل توجهی را نشان داد. افزودن BCNC به فیلم‌ها موجب افزایش استحکام کششی از $36/9$ به $46/5 \text{ MPa}$ ، تغییر طول در نقطه شکست از $8/1$ به $13/5$ درصد، و کاهش تراوایی به بخار آب ۱۷ درصدی شد. آن‌ها گزارش کردند که فیلم‌های تولید شده از

زیستی [۹۱]، لوازم آرایشی [۹۲] و الکترونیک [۹۳] و نیز برتری داشتن آن در حیطه نانوکامپوزیت‌ها [۹۴] نشان داده است.

در زمینه پوشش‌ها و بسته‌بندی مواد غذایی، در سال‌های اخیر تقاضا برای استفاده از مواد زیستی ایمن رو به افزایش است. از معضلات عمده استفاده از پلاستیک‌ها و مشتقات نفتی برای فیلم‌های بسته‌بندی، تجزیه‌پذیر نبودن و آلودگی‌های محیط زیستی می‌باشد. از طرفی، موادی که برای بسته‌بندی استفاده می‌شوند باید از نظر مقاومت مکانیکی، مسدود کنندگی گازها و نیز حفظ عطر و طعم محصول غذایی مورد بررسی قرار گیرند. CNC‌ها به دلیل طبیعی بودن و استحکام بالا، گزینه ایده‌آلی برای تولید بسته‌بندی مواد غذایی هستند. خواص مسدود کنندگی اکسیژن در ترکیب با خاصیت کریستالی بالای آن‌ها نیز، از دیگر عوامل منتخب بودن آن‌ها می‌باشد [۹۵]. جورج و سیداراما [۹۶] فیلم‌های نانوکامپوزیتی خوراکی حاوی BCNCs و ژلاتین را با هدف به کارگیری در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی تهیه و مشخصه‌یابی کردند. آن‌ها نشان دادند که کاربرد BCNC در ماتریس ژلاتینی منجر به بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها شد. جذب رطوبت و تراوایی بخار آب نشان داد که افزودن BCNC تمایل جذب رطوبت ژلاتین را کاهش داده است. نتایج مطالعه آن‌ها استفاده از BCNC در تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی خوراکی، زیست‌تخریب‌پذیر با عملکرد بالا برای بسته‌بندی مواد غذایی با هزینه پایین را نشان داد.

رضوی و همکاران [۹۷]، در پژوهشی اثر ضد قارچی سه اسانس دارچین، آویشن و مرزه را علیه قارچ *Penicillium expansum* به روش سطح پاسخ بهینه‌یابی کردند. نتایج مدل‌سازی آن‌ها نشان داد که اسانس دارچین بیشترین اثر ضد قارچی را در میان سه اسانس داشته است؛ آن‌ها در ادامه تحقیقات خود، نانو امولسیون‌های پیکرینگ تولید شده از نانوکریستال‌های سلولز باکتریایی حاوی اسانس دارچین و ژلاتین ماهی (BCNC-GelA/CEO) را به منظور استفاده در پوشش‌ها و فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی، از نقطه نظر خواص ضد قارچی مورد بررسی قرار دادند [۳۱]. آن‌ها برای این منظور، ابتدا اثر ضد قارچی اسانس‌های دارچین، آویشن و مرزه را علیه قارچ‌های *Botrytis cinerea* و *Penicillium expansum* به صورت درون‌تنی^۱ و برون‌تنی^۲ بررسی نمودند و در نهایت بهترین اسانس را از نظر عملکرد اسانس دارچین معرفی کردند و در ادامه برای تولید امولسیون‌های پیکرینگ مورد استفاده قرار دادند. غلظت‌های ۷۵، ۱۵۰، ۳۰۰، ۶۰۰، ۱۲۰۰، و $2400 \text{ L/L}\mu$ اسانس در پوشش را

¹ in vivo

² in vitro

بازدارندگی میکروارگانیسم‌ها و نیز محافظت فیزیکی و بیولوژیکی میوه بوده است. همچنین، کیفیت حسی میوه در دمای ۸۰- درجه سانتی‌گراد تحت تأثیر پوشش نبوده است و تغییرات رنگ توت‌های پوشش‌دار کم‌تر از نمونه‌های شاهد بوده است. در تحقیق انجام شده توسط عطا و همکاران [۱۰۶]، فیلم‌های کامپوزیتی از BC، کربوکسی‌متیل سلولز، گلیسرول و روغن زیتون و زنجبیل برای مصارف بسته‌بندی مواد غذایی تهیه و مشخصه‌یابی شد. فیلم‌ها فعالیت ضد میکروبی خوبی در برابر سه گونه باکتری (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Escherichia coli*) و دو گونه قارچ (*Candida albicans* and *Trichosporon sp.*) از خود نشان دادند. استفاده از پوشش‌ها بر روی دو محصول پرتقال و گوجه فرنگی منجر به کاهش اتلاف وزن نمونه‌ها و فساد آن‌ها و نیز افزایش طول عمر نگهداری در دماهای مختلف شد. همچنین پارامترهای حسی محصولات مانند رایحه و رنگ تا ۹ هفته در دماهای مختلف نتایج قابل قبولی را عرضه کرد. نتایج این تحقیق کاربست‌پذیری این نوع فیلم‌ها را در بسته‌بندی مواد غذایی نشان داد. پاپاداکس و همکاران [۱۰۷]، فیلم‌هایی از پروتئین آب پنیر و BCNCs با غلظت‌های مختلف (۵/۰ الی ۱۵ درصد) تولید کردند. نتایج نشان داد که افزودن BCNC به ماتریس فیلم به‌صورت پرکننده‌های مستحکم‌کننده عمل کرده است که خصوصیات مکانیکی فیلم را بهبود بخشد. همچنین، تراوایی بخار آب نیز با افزودن BCNC کاهش یافت. نهایتاً این فیلم‌ها را برای کاربرد در مصارف بسته‌بندی پیشنهاد کردند. ژو و همکاران [۱۰۸] فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیری از کیتوسان-BC حاوی غلظت‌های مختلف پلی‌فنل چای (TP) (۲ الی ۱۰ درصد) تولید کردند و اثر آن را بر فعالیت‌های فیزیکی شیمیایی، آنتی‌اکسیدانی، و ضد میکروبی فیلم‌ها بر روی ماهی کیور علف‌خوار بررسی کردند. با افزایش غلظت TP، مقادیر حلالیت در آب، مسدود کنندگی اکسیژن، فعالیت آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی افزایش یافت، درحالی‌که پایداری حرارتی و محتوای رطوبت کم‌تر شدند. غلظت ۸ درصد از TP در فیلم‌ها، منجر به دست‌یابی به مقادیر بسیار قابل توجه‌ای از تغییر طول در نقطه شکست، زاویه تماس با آب (از نقطه نظر ترشوندگی)، و مسدود کنندگی بخار آب شد و توانست طول عمر ماهی را افزایش دهد. نتایج این بررسی نشان داد که این فیلم‌ها را می‌توان برای بسته‌بندی مواد غذایی به‌منظور کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از پلاستیک‌ها، استفاده کرد. در تحقیقی که اخیراً توسط لیو و همکاران [۶۴] صورت گرفته است، اثر فیلم‌های کامپوزیتی کیتوسان/BC حاوی غلظت‌های مختلف کورکومین (۰، ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، و ۰/۷ درصد، w/v) بر نگهداری میوه توت فرنگی بررسی شد. خواص مکانیکی و آنتی‌اکسیدانی، محتوای رطوبت، حلالیت در آب، و زاویه تماس به‌منظور تعیین

پتانسیل بالایی برای استفاده در بسته‌بندی مواد غذایی برخوردارند. ابرال و همکاران [۱۰۲]، فیلم‌های کامپوزیتی متشکل از BCNF و نشاسته/کیتوسان را تهیه و مشخصه‌یابی کردند. نشان دادند که مقدار ۰/۱۳۶ g از BCNF در فیلم‌ها منجر به دست‌یابی به بیشینه استحکام کششید شد. همچنین، مقاومت حرارتی، رطوبتی و مسدود کنندگی بخار آب را افزایش داد. همچنین فیلم‌ها از نظر خواص ضد میکروبی بررسی شدند و این قابلیت در آن‌ها تایید شد. نتیجه کار آن‌ها نشان داد که فیلم‌های کامپوزیتی زیستی-خوراکی تولید شده گزینه مناسبی برای کاربرد در بسته‌بندی مواد غذایی هستند. ونگ و همکاران [۱۰۳] فیلم‌های حاوی ژلاتین، BC را برای محافظت از تخم‌مرغ‌ها انبار شده تولید کردند. در بخش مشخصه‌یابی فیلم‌ها دریافتند که افزودن BC موجب افزایش اندازه ذرات و مقدار پتانسیل زتا شد. همچنین، تراوایی به بخار آب نیز کاهش یافت و تغییر طول در نقطه شکست افزایش پیدا کرد. در نهایت، با بسته‌بندی تخم‌مرغ‌ها به‌وسیله فیلم‌های تولید شده، مشخص شد که نرخ کاهش وزن، بازهای از ته فرار کل ($TVB-N^1$)، و سختی در تخم‌مرغ‌های پوشش‌دار کم‌تر از فاقد پوشش بودند. اما، میزان pH در نمونه‌های پوشش‌دار سریع‌تر از بقیه کاهش یافت. موسوی و همکاران [۱۰۴] اثر پوشش‌های خوراکی موسیلاژ دانه چیا و BCNF را بر پارامترهایی نظیر فنول کل، فلاونوئید، آنتوسیانین، آسکوربیک اسید، محتوای پروتئین، فعالیت آنتی‌اکسیدانی و آنزیمی پلی‌فنل اکسیداز، پرواکسیداز، سوپراکساید دیسموتاز و فنیل آلانین آمونیا لیاز میوه توت‌فرنگی در طول نگهداری سرد بررسی کردند. آن‌های پوشش‌هایی با دو غلظت ۰/۶ و ۸ درصد BCNF (w/w) برای پوشش‌دهی میوه تهیه کردند. کاربرد این پوشش‌ها موجب حفظ ترکیبات فنولی، فلاونوئید، آسکوربیک اسید و فعالیت آنتی‌اکسیدانی توت‌فرنگی‌ها شد، با این حال، میزان انباشتگی آنتوسیانین در میوه‌های پوشش‌دار کم‌تر از نمونه‌های شاهد بود. همچنین، فعالیت آنزیم‌های پلی‌فنل اکسیداز و پرواکسیداز، به‌طور مؤثری توسط پوشش‌ها کنترل شد. توسکانو آویلا و همکاران [۱۰۵] از سوپانسیون BC برای پوشش‌دهی توت سیاه استفاده کردند و در طول ۱۸ روز نگهداری فوق‌سرد (۸۰- درجه سانتی‌گراد)، پارامترهای کیفی اسیدیته، محتوای جامد محلول، شاخص رسیدگی، کاهش وزن و نیز طول عمر میوه - از طریق شمارش کپک، مخمر، و باکتری با قرار دادن نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دماهای ۴، ۲۵، و ۳۷ درجه سانتی‌گراد- را اندازه‌گیری کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد که پوشش استفاده شده قادر به افزایش طول دوره نگهداری میوه از نظر کنترل و

¹ Total Volatile Base Nitrogen

پیکرینگ مبتنی بر CNCs در کاربردهای غذایی، مسائل ایمنی و امنیتی امولسیون‌ها نیازمند توجه بیشتری است.

۶- نتیجه‌گیری کلی و دورنمای آینده

تحقیقات گسترده‌ای در زمینه تهیه و مشخصه‌یابی نانوکریستال‌های سلولزی و کاربردهای آن‌ها در صنایع مختلف صورت گرفته‌است. همچنین، سلولز باکتریایی، که گونه‌ای از نانوسلولز بوده که از فعالیت یک نوع باکتری تولید می‌شود، دارای ویژگی‌های بارز و برتری نسبی در مقایسه با دیگر منابع سلولزی است و نیز قابلیت بکارگیری به‌عنوان ماده‌ای جایگزین برای مواد پلاستیکی در بسته‌بندی مواد غذایی را دارد، زیرا خصوصیات بی‌نظیری از جمله مسدود کنندگی عبور گازها، افزایش استحکام مکانیکی را به پوشش‌ها و بسته‌بندی‌ها و نیز بهبود کیفیت و ماندگاری بیشتر مواد غذایی را ارائه می‌دهد. اما به‌دلیل فرآیند زمان‌بر تولید این نوع نانوسلولزها، صنعتی‌سازی استفاده از آن‌ها از منظر اقتصادی، نیازمند مطالعات بیشتری است. با این وجود، ذرات نانوسلولزی ثابت کرده‌اند که برای تولید سیستم‌های امولسیون پایدار فاقد سورفکتانت نیز مؤثر هستند. قابلیت خود مونتاژی، استحکام کششی عالی و سختی نانوسلولزها، آن‌ها را نانوذره‌ای کارآمد برای پایداری امولسیون‌ها می‌سازد. عوامل گوناگونی نظیر غلظت ذرات نانوسلولز اضافه شده؛ بار آن‌ها که با بهبود نانوسلولز با گروه‌های مختلف قابل کنترل است، سورفکتانت‌ها، نوع و غلظت روغن، pH، دما و قدرت یونی امولسیون؛ روش استفاده شده برای آماده‌سازی نانوسلولزها و تهیه امولسیون همگی در کنارهم بر رفتار جذب سطحی نانوسلولزها روی قطرات امولسیون و در سطوح مشترک آن‌ها اثر می‌گذارد. . امولسیون‌های پیکرینگ تهیه شده با نانوسلولز به‌دلیل خصوصیات مذکور، مزایای زیادی را برای کاربرد در تحویل دارو، مواد غذایی، بسته‌بندی‌های مواد خوراکی، محصولات آرایشی، مواد نقاشی، پزشکی-زیستی نیز دارد. صرف نظر خصوصیات پایدار، تولید نانوسلولز در مقیاس وسیع نیز همچنان فرآیندی هزینه‌بر است. با در نظر داشتن پتانسیل نانوسلولز برای تولید امولسیون‌های پیکرینگ پایدار و مزایایی نظیر دوست‌دار محیط زیست و اقتصادی بودن آن در جایگزینی مواد تجدیدناپذیر و خطرناک، مطالعات بیشتر در این زمینه ارزش وقت گذاشتن دارند تا تکنیک‌های گوناگون جایگزین برای تولید عملی‌تر ذرات نانوسلولز را بررسی کنند که با التزام مصرف مقدار کمتر مواد شیمیایی خورنده و سمی و نیز زمان‌های واکنش کوتاه‌تر و بازده بالاتر تولید نانوسلولز، قابل استفاده در فرمولاسیون مواد غذایی هستند.

اثر افزودن کورکومین به فیلم‌ها، ارزیابی شدند. نتایج آزمایشات نشان داد که کورکومین موجب افزایش آب‌گریزی و تراوی فیلم‌ها نسبت به اکسیژن شد، و غلظت ۰/۵ درصد بیشترین خاصیت مسدودکنندگی، آب‌گریزی و خواص مکانیکی را عرضه کرد. فیلم‌ها محافظت بسیار بالایی را از توت فرنگی‌ها در مقایسه با فیلم‌ها پلی‌اتیلن مرسوم داشتند و به‌طور قابل توجهی اکسیداسیون روغن‌های خوراکی را کند کردند. ژو و همکاران [۱۰۹] فیلم‌های کوردولان-BC-اسانس دارچین را با هدف کاربرد در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی تولید مشخصه‌یابی کردند. نشان دادند که استحکام کشش، کریستالی بودن، و پایداری حرارتی فیلم‌ها بهبود یافتند درحالی‌که تراوایی بخار آب، محتوای رطوبت، و روشنایی فیلم‌ها کاهش یافت. همچنین، افزودن اسانس به ماتریس فیلم، منجر به افزایش خصوصیات مسدود کنندگی و مکانیکی شد و نیز، خاصیت ضد باکتری را برای فیلم‌ها فراهم نمود که توانستند به‌طور مؤثر و کارآمدی از رشد باکتری و اکسیداسیون چربی در مرغ‌های منجمد درطول دوره نگهداری جلوگیری کنند.

۵- ایمنی استفاده از سلولز و مشتقات آن

سلولز به‌عنوان یک ماده^۱ GRAS انتخاب شده‌است و به‌عنوان ماده زیستی خام برای مواد در تماس با ماده غذایی و یا حتی افزودنی‌های مواد غذایی استفاده می‌شود، اثرات بیولوژیکی نانوسلولز به‌ندرت از طریق طبیعت شیمیایی آن قابل پیش‌بینی است. CNCs هنوز به‌عنوان GRAS انتخاب نشده است و برخی خصوصیات ناشناخته ممکن است بشر را در معرض خطرات نامعلومی قرار دهد [۷۴ و ۱۱۰] اخیراً، تعداد محدودی مطالعات به‌صورت درون تنی و برون تنی خصوصیات سمی CNCs را بررسی کرده‌اند، اما نتایج ضد و نقیض به‌دست آمده از تحقیقات موجب شده تصمیم‌گیری را برای افراد تنظیم‌کننده به‌منظور ارزیابی خطرات بالقوه سلامتی، سخت کند [۱۱۰-۱۱۲]. برای مطمئن شدن از ایمنی CNCs در کاربردهای غذایی، توسعه روش‌های استاندارد شامل تولید، مشخصه‌یابی و ارزیابی خطر سمیت زیستی CNCs نیز هنوز اهمیت زیادی دارد [۷۱]. اخیراً، تلاش‌های پژوهشی صورت گرفته در زمینه امولسیون‌های پیکرینگ مبتنی بر CNCs اساساً بر روی طراحی فرمولاسیون و ارزیابی درون تنی امولسیون‌ها، متمرکز شده‌اند. پیشینه پژوهشی کمی سمیت، توزیع، و متابولیسم درون تنی سلول ناشی از امولسیون‌ها را گزارش کرده‌اند. برای کاربرد امولسیون‌های

¹ Generally recognized as safe

۷-مراجع

- [15] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan, "Nanocellulose: Extraction and application," *Carbon Resour Convers*, vol. 1, pp. 32-43, 2018.
- [16] F., Vilarinho, A. S. Silva, M. F. Vaz, and J. P. Farinha, "Nanocellulose in green food packaging," *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 58, pp. 1526-1537, 2018.
- [17] S. Tarimala, and L. L. Dai, "Structure of Microparticles in Solid-Stabilized Emulsions," *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3492-3494, 2003.
- [18] I. Kalashnikova, H. Bizot, B. Cathala, and I. Capron, "Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 1, pp. 267-275, 2011a.
- [19] W. G. Glasser, R. H. Atalla, J. Blackwell, R. Malcolm Brown, W. Burchard, A. D. French, D. O. Klemm, and Y. Nishiyama, "About the structure of cellulose: debating the Lindman hypothesis," *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 589-598, 2012.
- [20] R. Alqus, S. J. Eichhorn, and R. A. Bryce, "Molecular Dynamics of Cellulose Amphiphilicity at the Graphene-Water Interface," *Biomacromolecules*, vol. 16, no. 6, pp. 1771-1783, 2015.
- [21] A. F. Turbak F. W. Snyder and K. R. Sandberg, "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product-properties, uses, and commercial potential," *J Appl Polym Sci*, vol. 37, pp. 815-827, 1983.
- [22] F. W. Herrick R. L. Casebier J. K. Hamilton and K. R. Sandberg, "Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility," *J Appl Polym Sci*, vol. 37, pp. 797-805, 1983.
- [23] T. Taniguchi and K. Okamura, "New films produced from microfibrillated natural fibres," *Polym Int*, vol. 47, no. 3, pp. 291-294, 1998.
- [24] K. Abe S. Iwamoto and H. Yano, "Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 10, pp. 3276-3278, 2007.
- [25] B. G. Ranby, "Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles," *Acta Chem Scand*, vol. 3, no. 5, pp. 649-650, 1949.
- [26] Z. Hu E. D. Cranston R. Ng and R. Pelton, "Tuning cellulose nanocrystal gelation with polysaccharides and surfactants," *Langmuir*, vol. 30, pp. 2684-2692, 2014.
- [27] A. Dufresne J. Cavaille and M. J. Vignon, "Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils," *J Appl Polym Sci*, vol. 64, no. 6, pp.1185-1194, 1997.
- [28] S. Bae Y. Sugano and M. Shoda, "Improvement of bacterial cellulose production by addition of agar in a jar fermentor," *J Biosci Bioeng*, vol. 97, no. 1, pp. 33-38, 2004.
- [1] T. K. Giri, "Bioavailability enhancement of curcumin nutraceutical through nano-delivery systems," in *Nutraceuticals*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 593-625, 2016.
- [2] A. Kunwar and K. I. Priyadarsini, "Curcumin and Its Role in Chronic Diseases," in *Advances in Experiment*
- [3] *tal Medicine and Biology*, Springer, Berlin, Germany, pp. 1-25, 2016.
- [4] M. Niakousari, M. S. Damyeh, H. H. Gahrue, A. E.-D. A. Bekhit, R. Greiner, and S. Roohinejad, "Conventional Emulsions," in *Emulsion-based Systems for Delivery of Food Active Compounds*, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, pp. 1-27, 2018.
- [5] G. Narsimhan, Z. Wang, and N. Xiang, "Guidelines for Processing Emulsion-Based Foods," in *Food Emulsifiers and Their Applications*, Springer, Berlin, Germany, pp. 435-501, 2019.
- [6] D. Trache, M. H. Hussin, M. K. M. Haafiz, and V. Thakur, K, "Recent progress in cellulose nanocrystals-sources and production," *Nanoscale*. vol. 9, no. 5, pp. 1763-1786, 2017.
- [7] B. P. Binks, "Particles as surfactants—similarities and differences," *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 7, no. 1-2, pp. 21-41, 2002.
- [8] W. Wang, G. Du, C. Li, H. Zhang, Y. Long, and Y. Ni, "Preparation of cellulose nanocrystals from asparagus (*Asparagus officinalis* L.) and their applications to palm oil/water Pickering emulsion," *Carbohydr Polym*, vol. 151, pp. 1-8, 2016.
- [9] J. Wu, and G. H. Ma, "Recent studies of Pickering emulsions: Particles make the difference," *Small*, vol. 12, pp. 4633-4648, 2016.
- [10] J. Xiao, Y. Li, and Q. Huang, "Recent advances on food-grade particles stabilized Pickering emulsions: Fabrication, characterization and research trends," *Trends Food Sci Technol*, vol. 55, pp. 48-60, 2016.
- [11] B. S. Murray, "Pickering emulsions for food and drinks," *Curr Opin Food Sci*, vol. 27, pp. 57-63, 2019.
- [12] A. Dufresne, "Nanocellulose processing properties and potential applications," *Curr For Rep*, vol. 5, pp. 76-89, 2019.
- [13] H. Du, W. Liu, M. Zhang, X. Zhang, C. Si, and B. Li, "Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications," *Carbohydr Polym*, vol. 209, pp. 130-144, 2019.
- [14] A. Ebrahimzadeh and N. Sedaghat, "A Review of Biodegradable Plastics Based on Polysaccharide: Starch, Cellulose and its Derivatives," *Packag Sci Art*, vol. 13, no. 51, pp. 57-72, 2023 (In Persian).

- [40] C. Salas, T. Nypelö, C. Rodriguez-Abreu, C. Carrillo and O. J. Rojas, "Nanocellulose properties and applications in colloids and interfaces," *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 19, no. 5, pp. 383–396, 2014.
- [41] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne and J. Bras, "Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review," *Carbohydr Polym*, vol. 90, no. 2, pp. 735–764, 2012.
- [42] S. Fujisawa, E. Togawa and K. Kuroda, "Nanocellulose-stabilized Pickering emulsions and their applications," *Sci Technol Adv Mater*, vol. 18, no. 1, pp. 959–971, 2017.
- [43] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin and A. Dufresne, "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 612–626, 2005.
- [44] X. M. Dong, J. F. Revol and D. G. Gray, "Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose," *Cellulose*, vol. 5, no. 1, pp. 19–32, 1998.
- [45] K. Y. Lee, A. Delille and A. Bismarck, "Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials," *Cellulose Fiber Bio Nano Polym Compos*, pp. 155–178, 2011.
- [46] A. Dufresne, "Nanocellulose: potential reinforcement in composites," *Natl polym*, vol. 2, pp. 1-32, 2012.
- [47] H. Kargarzadeh, I. Ahmad, I. Abdullah, A. Dufresne, S. Y. Zainudin and R. M. Sheltami, "Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers," *Cellulose*, vol. 19, no. 3, pp. 855–866, 2012.
- [48] I. Kalashnikova, Bizot H., B. Cathala and I. Capron, "New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals," *Langmuir*, vol. 27, no. 12, pp. 7471–7479, 2011.
- [49] W. Fu, Y. Liu, C. Yang, W. H. Wang, M. Wang and Y. Y. Jia, "Stabilization of Pickering Emulsions by Bacterial Cellulose Nanofibrils," *Key Eng Mater*, vol. 645–646, pp. 1247–1254, 2015.
- [50] X. Zhai, D. Lin, D. Liu and X. Yang, "Emulsions stabilized by nanofibers from bacterial cellulose: New potential food-grade Pickering emulsions," *Food Res Int*, vol. 103 pp. 12–20, 2018.
- [51] P. Paximada, A. A. Koutinas, E. Scholten and I. Mandala, "Effect of bacterial cellulose addition on physical properties of WPI emulsions. Comparison with common thickeners," *Food Hydrocoll*, vol. 54, pp. 245–254, 2016.
- [52] P. Paximada, E. Tsouko, N. Kopsahelis, A. A. Koutinas and I. Mandala, "Bacterial cellulose as stabilizer of o/w emulsions," *Food Hydrocoll*, vol. 53, pp. 225–232, 2016.
- [29] O. Shezad S. Khan T. Khan and J. K. Park, "Physicochemical and mechanical characterization of bacterial cellulose produced with an excellent productivity in static conditions using a simple fed-batch cultivation strategy," *Carbohydr Polym*, vol. 82, no. 1, pp. 173–180, 2010.
- [30] D. Sun L. Zhou Q. Wu and S. Yang, "Preliminary research on structure and properties of nano-cellulose," *J Wuhan Uni Technol Mater*, vol. 22, no. 4, pp. 677–680, 2007.
- [31] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material," *Angew Chem Int Ed*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, 2005.
- [32] M. Razavi, A. Golmohammadi, A. Nematollahzadeh, A. Ghanbari, M. Davari, D. Carullo and S. Farris, "Production of Innovative Essential Oil-Based Emulsion Coatings for Fungal Growth Control on Postharvest Fruits," *Foods*, vol. 11, no. 11, pp. 1602, 2022.
- [33] D. Klemm, E. D. Cranston, D. Fischer, M. Gama, S. A. Kedzior, D. Kralisch, F. Kramer, T. Kondo, T. Lindström, S. Nietzsche, K. Petzold-Welcke, F. Rauchfuß, "Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state," *Mater Today*, vol. 21, no. 7, pp. 720–748, 2018.
- [34] M. O. Taipina, "anocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície," MSc. Thesis, State University of Campinas, Sao Paulo, Brazil, 2012.
- [35] H. Dai, Y. Huang and H. Huang, "Enhanced performances of polyvinyl alcohol films by introducing tannic acid and pineapple peel-derived cellulose nanocrystals," *Cellulose*, vol. 25, no. 8, pp. 4623–4637, 2018.
- [36] Z. Shang, X. An, F. T. Seta, M. Ma, M. Shen, L. Dai, H. Liu and Y. Ni, "Improving dispersion stability of hydrochloric acid hydrolyzed cellulose nano-crystals," *Carbohydr Polym*, vol. 222, pp. 115037, 2019.
- [37] O. M. Vanderfleet, D. A. Osorio and E. D. Cranston, "Optimization of cellulose nanocrystal length and surface charge density through phosphoric acid hydrolysis," *Philos Trans Royal Soc. A Math Phys Eng Sci*, vol. 376, no. 2112, pp. 20170041, 2017.
- [38] H. Du, C. Liu, X. Mu, W. Gong, D. Lv, Y. Hong, C. Si and B. Li, "Preparation and characterization of thermally stable cellulose nanocrystals via a sustainable approach of FeCl₃-catalyzed formic acid hydrolysis," *Cellulose*, vol. 23, no. 4, pp. 2389–2407, 2016.
- [39] M. Rajinipriya, M. Nagalakshmaiah, M. Robert and S. Elkoun, "Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 3, pp. 2807–2828, 2018.

- [64] J. Baek, F. Wahid-Pedro, K. Kim, K. Kim and K. C. Tam, "Phosphorylated-CNC/modified-chitosan nanocomplexes for the stabilization of Pickering emulsions," *Carbohydr Polym*, vol. 206, pp. 520–527, 2019.
- [65] H. Liu, C. Zhou, X. Liu, Y. Xu, S. Geng, Y. Chen, C. Wei and C. Yu, "PMMA@SCNC composite microspheres prepared from pickering emulsion template as curcumin delivery carriers," *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 15, pp. 46127, 2017.
- [66] L. Pindřáková, V. Kašpárková and R. Bordes, "Role of protein-cellulose nanocrystal interactions in the stabilization of emulsion," *J Colloid Interface Sci*, vol. 557, pp. 196–206, 2019.
- [67] A. Sarkar, S. Zhang, B. Murray, J. A. Russell and S. Boxal, "Modulating in vitro gastric digestion of emulsions using composite whey protein-cellulose nanocrystal interfaces," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 158, pp. 137–146, 2017.
- [68] Z. Hu, R. M. Berry, R. Pelton and E. D. Cranston, "One-Pot Water-Based Hydrophobic Surface Modification of Cellulose Nanocrystals Using Plant Polyphenols," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 5, no. 6, pp. 5018–5026, 2017.
- [69] Z. Hu, H. S. Marway, H. Kasem, R. Pelton and E. D. Cranston, "Dried and Redispersible Cellulose Nanocrystal Pickering Emulsions," *ACS Macro Lett*, vol. 5, no. 2, pp. 185–189, 2016.
- [70] J. Wang, A. Wang, X. Zang, L. Tan, Y. Ge, X. Lin, B. Xu, Z. Jin and W. Ma, "Physical and oxidative stability of functional avocado oil high internal phase emulsions collaborative formulated using citrus nanofibers and tannic acid," *Food Hydrocoll*, vol. 82, pp. 248–257, 2018.
- [71] L. E. Low, L. T. H. Tan, B.-H. Goh, B. T. Tey, B. H. Ong and S. Y. Tang, "Magnetic cellulose nanocrystal stabilized Pickering emulsions for enhanced bioactive release and human colon cancer therapy," *Int J of Biol Macromol*, vol. 127, pp. 76–84, 2019.
- [72] L. E. Low, B. T. Tey, B. H. Ong and S. Y. Tang, "Unravelling pH-responsive behaviour of Fe₃O₄@CNCs-stabilized Pickering emulsions under the influence of magnetic field," *Polymer*, vol. 141, pp. 93–101, 2018.
- [73] L. E. Low, B. T. Tey, B. H. Ong, E. S. Chan and S. Y. Tang, "Palm olein-in-water Pickering emulsion stabilized by Fe₃O₄-cellulose nanocrystal nanocomposites and their responses to pH," *Carbohydr Polym*, vol. 155, pp. 391–399, 2017.
- [74] J. B. Mougel, P. Bertocini, B. Cathala, O. Chauvet and I. Capron, "Macroporous hybrid Pickering foams based on carbon nanotubes and cellulose nanocrystals," *J Colloid Interface Sci*, vol. 544, pp. 78–87, 2019.
- [53] M. S. Razavi, A. Golmohammadi, A. Nematollahzadeh, F. Fiori, C. Rovera and S. Farris, "Preparation of cinnamon essential oil emulsion by bacterial cellulose nanocrystals and fish gelatin," *Food Hydrocoll*, vol. 109, pp. 106111, 2020.
- [54] H. Yan, X. Chen, H. Song, J. Li, Y. Feng, Z. Shi, X. Wang and Q. Lin, "Synthesis of bacterial cellulose and bacterial cellulose nanocrystals for their applications in the stabilization of olive oil Pickering emulsion," *Food Hydrocoll*, vol. 72, pp. 127–135, 2017.
- [55] J. Wu, W. Zhu, X. Shi, Q. Li, C. Huang, Y. Tian and S. Wang, "Acid-free preparation and characterization of kelp (*Laminaria japonica*) nanocelluloses and their application in Pickering emulsions," *Carbohydr Polym*, vol. 236, pp. 115999, 2020.
- [56] Y. Wu, X. Zhang, D. Qiu, Y. Pei, Y. Li, B. Li and S. Liu, "Effect of surface charge density of bacterial cellulose nanofibrils on the rheology property of O/W Pickering emulsions," *Food Hydrocoll*, vol. 120, pp. 106944, 2021.
- [57] S. Saffarionpour, "Nanocellulose for Stabilization of Pickering Emulsions and Delivery of Nutraceuticals and Its Interfacial Adsorption Mechanism," *Food Bioproc Technol*, vol. 13, no. 8, pp. 1292–1328, 2020.
- [58] I. Capron and B. Cathala, "Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 14, no. 2, pp. 291–296, 2013.
- [59] C. Miao, M. Tayebi and W. Y. Hamad, "Investigation of the formation mechanisms in high internal phase Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals," *Philos Trans Royal Soc. A Math Phys Eng Sci*, vol. 376, no. 2112, pp. 20170039, 2017.
- [60] S. Lam, K. P. Velikov and O. D. Velev, "Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin," *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 19, no. 5, pp. 490–500, 2014.
- [61] Z. Hu, T. Patten, R. Pelton and E. D. Cranston, "Synergistic Stabilization of Emulsions and Emulsion Gels with Water-Soluble Polymers and Cellulose Nanocrystals," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 3, no. 5, pp. 1023–1031, 2015.
- [62] J. Xie, Y. Luo, Y. Chen, Y. Liu, Y. Ma, Q. Zheng, P. Yue and M. Yang, "Redispersible Pickering emulsion powder stabilized by nanocrystalline cellulose combining with cellulosic derivatives," *Carbohydr Polym*, vol. 213, pp. 128–137, 2019.
- [63] Z. Deng, J. Jung, J. Simonsen and Y. Zhao, "Cellulose nanocrystals Pickering emulsion incorporated chitosan coatings for improving storability of postharvest Bartlett pears (*Pyrus communis*) during long-term cold storage," *Food Hydrocoll*, vol. 84, pp. 229–237, 2018.

- [86] J. Tang, M. F. X. Lee, W. Zhang, B. Zhao, R. M. Berry and K. C. Tam, "Dual Responsive Pickering Emulsion Stabilized by Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Grafted Cellulose Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 15, no. 8, pp. 3052–3060, 2014.
- [87] S. Ye, H. Y. Yu, D. Wang, J. Zhu and J. Gu, "Green acid-free one-step hydrothermal ammonium persulfate oxidation of viscose fiber wastes to obtain carboxylated spherical cellulose nanocrystals for oil/water Pickering emulsion," *Cellulose*, vol. 25, no. 9, pp. 5139–5155, 2018.
- [88] X. Gong, Y. Wang and L. Chen, "Enhanced emulsifying properties of wood-based cellulose nanocrystals as Pickering emulsion stabilizer," *Carbohydr Polym*, vol. 169, pp. 295–303, 2017.
- [89] Q. H. Chen, J. Zheng, Y. T. Xu, S. W. Yin, F. Liu, and C. H. Tang, "Surface modification improves fabrication of pickering high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals," *Food Hydrocoll*, vol. 75, pp. 125–130, 2018.
- [90] X. Li, J. Li, J. Gong, Y. Kuang, L. Mo and T. Song, "Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions," *Carbohydr Polym*, vol. 183, pp. 303–310, 2018.
- [91] R. M. B. Albuquerque, H. M. Meira, I. D. L. Silva, C. J. G. Silva, F. C. G. Almeida, J. D. P. Amorim, G. M. Vinhas, A. F. S. Costa and L. A. Sarubbo, "Production of a bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutyrate) blend activated with clove essential oil for food packaging," *Polym Polym Compos*, vol. 29, no. 4, pp. 259–270, 2020.
- [92] R. Hobzova, J. Hrib, J. Sirc, E. Karpushkin, J. Michalek, O. Janouskova and P. Gatenholm, "Embedding of Bacterial Cellulose Nanofibers within PHEMA Hydrogel Matrices: Tunable Stiffness Composites with Potential for Biomedical Applications," *J Nanomater*, vol. 2018, pp. 1–11, 2018.
- [93] J. D. P. deAmorim, K. C. deSouza, C. R. Duarte, I. D. S. Duarte, F. D. A. S. Ribeiro, G. S. Silva, P. M. A. deFarias, A. Stingl, A. F. S. Costa, G. M. Vinhas and L. A. Sarubbo, "Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review," *Environ Chem Lett*, vol. 18, no. 3, pp. 851–869, 2020.
- [94] Y. Xie, Y. Zheng, J. Fan, Y. Wang, L. Yue and N. Zhang, "Novel Electronic-Ionic Hybrid Conductive Composites for Multifunctional Flexible Bioelectrode Based on in Situ Synthesis of Poly(dopamine) on Bacterial Cellulose," *ACS App Mater Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22692–22702, 2018.
- [95] M. Rai, A. P. Ingle, I. Gupta, R. Pandit, P. Paralikar, A. Gade, M. V. Chaud and C. A. dosSantos, "Smart nanopackaging for
- [75] H. Dai, J. Wu, H. Zhang, Y. Chen, L. Ma, H. Huang, Y. Huang and Y. Zhang, "Recent advances on cellulose nanocrystals for Pickering emulsions: Development and challenge," *Trends Food Sci Technol*, vol. 102, pp. 16–29, 2020.
- [76] I. Kalashnikova, H. Bizot, P. Bertoncini, B. Cathala and I. Capron, "Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions," *Soft Matter*, vol. 9, no. 3, pp. 952–959, 2013.
- [77] H. Zhang, Y. Chen, S. Wang, L. Ma, Y. Yu, H. Dai and Y. Zhang, "Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (*Citrus limon*) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods," *Carbohydr Polym*, vol. 238, pp. 116180, 2020.
- [78] I. Kalashnikova, H. Bizot, B. Cathala and I. Capron, "Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 1, pp. 267–275, 2011.
- [79] F. Cherhal, F. Cousin and I. Capron, "Structural Description of the Interface of Pickering Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals," *Biomacromolecules*, vol. 17, no. 2, pp. 496–502, 2016.
- [80] M. Gestranus, P. Stenius, E. Kontturi, J. Sjöblom and T. Tammelin, "Phase behaviour and droplet size of oil-in-water Pickering emulsions stabilised with plant-derived nanocellulosic materials," *Colloid Surf. A Physicochem Eng Asp*, vol. 519, pp. 60–70, 2017.
- [81] K. He, Q. Li, Y. Li, B. Li and S. Liu, "Water-insoluble dietary fibers from bamboo shoot used as Plant Food Particles for the stabilization of O/W Pickering emulsion," *Food Chem*, pp. 125925, 2019.
- [82] A. Pandey, M. Derakhshandeh, S. A. Kedzior, B. Pilapil, N. Shomrat, T. Segal-Peretz, S. L. Bryant and M. Trifkovic, "Role of interparticle interactions on microstructural and rheological properties of cellulose nanocrystal stabilized emulsions," *J Colloid Interface Sci*, vol. 532, pp. 808–818, 2018.
- [83] C. Tang, Y. Chen, J. Luo, M. Y. Low, Z. Shi, J. Tang, Z. Zhang, B. Peng and K. C. Tam, "Pickering emulsions stabilized by hydrophobically modified nanocellulose containing various structural characteristics," *Cellulose*, vol. 26, no. 13–14, pp. 7753–7767, 2019.
- [84] V. Mikulcová, R. Bordes, A. Minařík and V. Kašpárková, "Pickering oil-in-water emulsions stabilized by carboxylated cellulose nanocrystals – Effect of the pH," *Food Hydrocoll*, vol. 80, pp. 60–67, 2018.
- [85] H. Du Le, S. M. Loveday, H. Singh and A. Sarkar, "Pickering emulsions stabilised by hydrophobically modified cellulose nanocrystals: Responsiveness to pH and ionic strength," *Food Hydrocoll*, vol. 99, p. 105344, 2020.

- cold storage,” *Int J Biol Macromol*, vol. 190, pp. 618–623, 2021.
- [106] J. A. Toscano Ávila, D. A. Terán, A. Debut, K. Vizuete, J. Martínez and L. A. Cerda-Mejía, “Shelf life estimation of Blackberry (*Rubus glaucus* Benth) with bacterial cellulose film coating from *Komagataeibacter xylinus*,” *Food Sci Nutr*, vol. 8, no. 4, pp. 2173–2179, 2020.
- [107] O. M. Atta, S. Manan, M. Ul-Islam, A. A. Q. Ahmed, M. W. Ullah and G. Yang, “Development and characterization of plant oil-incorporated carboxymethyl cellulose/bacterial cellulose/glycerol-based antimicrobial edible films for food packaging applications,” *Adv Compos Hybrid Mater*, vol. 5, no. 2, pp. 973–990, 2022.
- [108] A. Papadaki, A. C. Manikas, E. Papazoglou, V. Kachrimanidou, I. Lappa, C. Galiotis, I. Mandala and N. Kopsahelis, “Whey protein films reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers: Improving edible film properties via a circular economy approach,” *Food Chem*, vol. 385, pp. 132604, 2022.
- [109] L. Zhou, J. Fu, L. Bian, T. Chang and C. Zhang, “Preparation of a novel curdlan/bacterial cellulose/ cinnamon essential oil blending film for food packaging application,” *Int J Biol Macromol*, vol. 212, pp. 211–219, 2022.
- [110] X. Zhou, X. Liu, Q. Wang, G. Lin, H. Yang, D. Yu, S. W. Sui, and W. Xia, “Antimicrobial and antioxidant films formed by bacterial cellulose, chitosan and tea polyphenol – Shelf life extension of grass carp,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 33, pp. 100866, 2022.
- [111] G. M., DeLoid, X., Cao, R. M., Molina, D. I., Silva, K., Bhattacharya, K. W., Ng, S. C. J. Loo, J. D. Brain and P. Demokritou, “Toxicological effects of ingested nanocellulose in in vitro intestinal epithelium and in vivo rat models,” *Environ Sci Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 2105–2115, 2019.
- [112] N. Yanamala, M. T. Farcas, M. K. Hatfield, E. R. Kisin, V. E. Kagan, C. L. Geraci and A. A. Shvedova, “In Vivo Evaluation of the Pulmonary Toxicity of Cellulose Nanocrystals: A Renewable and Sustainable Nanomaterial of the Future,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 2, no. 7, pp. 1691–1698, 2014.
- [113] C. C. S. Coelho, M. Michelin, M. A. Cerqueira, C. Gonçalves, R. V. Tonon, L. M. Pastrana, O. Freitas-Silva, A. A. Vicente, L. M. C. Cabral and J. A. Teixeira, “Cellulose nanocrystals from grape pomace: Production, properties and cytotoxicity assessment,” *Carbohydr Polym*, vol. 192, pp. 327–336, 2018.
- the enhancement of food shelf life,” *Environ Chem Lett*, vol. 17, no. 1, pp. 277–290, 2018.
- [96] M. Le Normand, R. Moriana and M. Ek, “The bark biorefinery: a side-stream of the forest industry converted into nanocomposites with high oxygen-barrier properties,” *Cellulose*, vol. 21, no. 6, pp. 4583–4594, 2014.
- [97] J. George and Siddaramaiah, “High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals,” *Carbohydr Polym*, vol. 87, no. 3, pp. 2031–2037, 2012.
- [98] M. Razavi, A. Golmohammadi, A. Nematollahzadeh, A. Ghanbari and M. Davari, “Optimizing the antifungal effects of *Cinnamomum zeylanicum*, *Zataria multiflora*, and *Satureja khuzestanica* essential oils against the blue mold fungus (*Penicillium expansum*) using Response Surface Methodology” *Iranian J Plant Protect Sci*, vol. 51, no. 1, pp. 67-78, 2020 (In Persian).
- [99] M. S. Razavi, A. Golmohammadi, A. Nematollahzadeh, C. Rovera and S. Farris, “Cinnamon Essential Oil Encapsulated into a Fish Gelatin-Bacterial Cellulose Nanocrystals Complex and Active Films Thereof,” *Food Biophys*, vol. 17, no. 1, pp. 38–46, 2021.
- [100] M. Razavi, A. Golmohammadi, A. Nematollahzadeh, A. Ghanbari, M. Davari, D. Carullo and S. Farris, “Impact of Bacterial Cellulose Nanocrystals-Gelatin/Cinnamon Essential Oil Emulsion Coatings on the Quality Attributes of ‘Red Delicious’ Apples,” *Coatings*, vol. 12, no. 6, pp. 741, 2022.
- [101] Z. Liu, D. Lin, P. Lopez-Sanchez and X. Yang, “Characterizations of bacterial cellulose nanofibers reinforced edible films based on konjac glucomannan,” *Int J Biol Macromol*, vol. 145, pp. 634–645, 2020.
- [102] E. S. Nascimento, M. O. Barros, M. A. Cerqueira, H. L. Lima, M. F. Borges, L. M. Pastrana, F. M. Gama, M. F. Rosa, H. M. C. Azeredo and C. Gonçalves, “All-cellulose nanocomposite films based on bacterial cellulose nanofibrils and nanocrystals,” *Food Packag Shelf Life*, vol. 29, pp. 100715, 2021.
- [103] H. Abrial, A. B. Pratama, D. Handayani, M. Mahardika, I. Aminah, N. Sandrawati, E. Sugiarti, A. N. Muslimin, S. M. Sapuan and R. A. Ilyas, “Antimicrobial Edible Film Prepared from Bacterial Cellulose Nanofibers/Starch/Chitosan for a Food Packaging Alternative,” *Int J Polym Sci*, vol. 2021, pp. 1–11, 2021.
- [104] Y. Wang, W. Luo, Y. Tu and Y. Zhao, “Gelatin-Based Nanocomposite Film with Bacterial Cellulose–MgO Nanoparticles and Its Application in Packaging of Preserved Eggs,” *Coatings*, vol. 11, no. 1, pp. 39, 2021.
- [105] S. R. Mousavi, M. Rahmati-Joneidabad and M. Noshad, “Effect of chia seed mucilage/bacterial cellulose edible coating on bioactive compounds and antioxidant activity of strawberries during

A Review of Pickering Emulsions Stabilized with Cellulose and Bacterial Nanocellulose and Their Applications in Food Packaging

Mahsa Sadat Razavi *, Mohammad Tahmasebi

*PhD, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

(Received: 09/02/2023; Accepted: 20/05/2023)

Abstract

Pickering emulsions stabilized by solid particles have attracted the attention of many researchers in recent years, because they provide better stability than surfactants for emulsions. Bacterial cellulose is a combination of cellulose nanofibers produced by some bacteria, so bacterial cellulose is one of the bottom-up synthesis methods. The unique nanofibril structure of bacterial cellulose offers excellent physical and mechanical properties, including high porosity, modulus of elasticity, and high crystallinity. Also, among solid stabilizers, cellulose nanocrystals are used as good materials in the preparation of Pickering emulsions, which have desirable properties such as nanostructure, high aspect ratio, biocompatibility, biodegradability, amphiphilic, chemical stability, low toxicity, and renewable. This article is a review of the researches conducted in the preparation of Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose and cellulose nanocrystals. At first, a summary of the preparation methods of bacterial cellulose and bacterial cellulose nanocrystals is discussed. Then, an overview on the production of Pickering emulsions, preparation methods and parameters affecting their stability are given in detail. The results of this review show that various parameters such as the concentration of nanocellulose particles, their surface charge, the use of surfactants, the type and concentration of oil used, pH, emulsion preparation temperature, ionic strength, the method used for preparing nanocelluloses and Pickering emulsions together affect the overall stability of the system. Finally, a perspective of the applications of this type of emulsions in the field of food packaging is presented.

Keywords: Pickering Emulsion, Food Packaging, Cellulose, Bacterial Nanocellulose