Elektrozpylanie i elektroprzędzenie jako metody produkcji mikrokapsulek oraz mikrowłókien olejowych

Aleksandra Jowita Dyba¹, Anna Magdalena Gołkowska¹, Marta Maria Kozakiewicz¹, Anna Prescha², Karol Przemysław Nartowski¹

¹Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, Polska

²Katedra i Zakład Bromatologii i Dietetyki, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, Polska

Farmacja Polska, ISSN 0014-8261 (print); ISSN 2544-8552 (on-line)

Electrospraying and electrospinning in the production of oil-based microcapsules and microfibers

Electrospraying and electrospinning are electrohydrodynamic techniques that are applicable to the production of capsules and fibers on a micro-scale. Electrical forces are applied to the surface of the polymer solution to form a charged jet that stretches towards the collector with simultaneous solvent evaporation, forming beads (microcapsules) or microfibers with polymer coating; the morphology heavily influenced by the stability of the jet. These methods can be used to achieve carriers for biologically active hydrophobic substances, such as oils, fatty acids, and oil-soluble substances due to the fact that they do not require the use of high temperatures or toxic solvents. They enable the encapsulation of liquids in polymeric structures and limit possible oxidative degeneration of sensitive compounds. A potential application for electrosprayed microcapsules and electrospun microfibers is functional food production. Careful selection of polymers of various sources and solvents, as well as process parameters, allows for sealing the oil in the shell. The obtained products show more favorable properties in comparison with oils in the bulk, as well as capsules produced using other common encapsulation techniques. Several properties of the solutions such as their viscosity, surface tension, conductivity, and the degree of polymer chain entanglement directly influence bead or fiber formation. One of the strategies for encapsulation of oils is to disperse it in the polymer solution and use the obtained w/o emulsion as the spraying liquid. Multiple emitters are also used, in the so-called coaxial (or multiaxial) electrospraying/electrospinning. This review discusses the fundamental principles of the electrohydrodynamic processes, as well as various parameters of those techniques (related to solution properties, polymer and solvent selection, the equipment used, and the methods applied to product analysis in terms of its morphology, encapsulation efficiency, and oxidation).

Keywords: electrospraying, electrospinning, microcapsules, microfibers, oil encapsulation.

Adres do korespondencji

Karol Przemysław Nartowski, Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, Polska, ul. Borowska 211a, 50-566 Wrocław;
e-mail: karol.nartowski@umed.wroc.pl

Źródła finansowania

Projekt finansowy ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji SUB.D190.21.098.

Konflikt interesów

Nie istnieje konflikt interesów.

Otrzymano: 2021.03.24

Zaakceptowano: 2021.04.05

Opublikowano on-line: 2021.05.06

DOI

10.32383/farmopol/136417

ORCID

Aleksandra Jowita Dyba (ORCID iD: 0000-0002-2731-0581)

Anna Magdalena Gołkowska (ORCID iD: 0000-0003-4422-1246)

Marta Maria Kozakiewicz (ORCID iD: 0000-0001-8822-126X)

Anna Prescha (ORCID iD: 0000-0002-4620-8953)

Karol Przemysław Nartowski (ORCID iD: 0000-0003-1915-5195)

Copyright

© Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne

To jest artykuł o otwartym dostępie, na licencji CC BY NC

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>

Wstęp

Mikrokapsułkowanie jest procesem zamykania w otoczkę rdzenia, stałego, ciekłego lub gazowego materiału, uzyskując produkty w postaci kulistych cząstek o średnicy od 3 do 800 μm . Rdzeń kapsułki może być jedno- lub wieloskładnikowy i może zawierać substancje aktywne farmaceutycznie bądź surowce żywnościowe pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, podczas gdy otoczka ma za zadanie ochronę zawartości kapsułki i również może być jedno- lub wieloskładnikowa, a jej właściwości zależą od wykorzystanych składników i ich mieszanin. Proces mikrokapsułkowania pozwala na izolowanie zawartości kapsułki i ochronę wrażliwych substancji przed działaniem czynników zewnętrznych (wilgotności, wysokiej temperatury czy np. przed procesem utleniania, co ma szczególne znaczenie dla olejów w chemii żywności), a poprzez prewencję reakcji degradacji – przedłużanie czasu przechowywania i przydatności do spożycia otrzymanego produktu. Dzięki kapsułkowaniu możliwe jest również uzyskanie modyfikowanego uwalniania substancji czynnej, a także maskowanie niepożądanych właściwości organoleptycznych rdzenia, takich jak kolor, smak czy zapach; istotne w przypadku olejów (np. tranu z dorsza) [1–3]. Dla substancji aktywnych biologicznie o charakterze hydrofobowym mikrokapsułkowanie jest jedną z najbardziej obiecujących technik dla przedłużenia ich trwałości oraz zachowania pożądaných właściwości. W przypadku mikrokapsułkowanych olejów istotny jest także niewielki rozmiar otrzymywanych materiałów, który umożliwia ich włączenie do produktu spożywczego bez wpływu na właściwości sensoryczne żywności. Ponadto, proces mikrokapsułkowania może zapewniać kontrolowaną szybkość dostarczania substancji aktywnych, co przełoży się na wyższą biodostępność związku kapsułkowanego [4], docelowo umożliwiając bardziej optymalne dawkowanie oraz wyższą skuteczność i opłacalność produktu.

Techniki pozwalające na uzyskanie mikrokapsulek zostały przedstawione w tabeli 1 i można je podzielić na (i) metody chemiczne, (ii) metody fizykochemiczne oraz (iii) metody fizykomechaniczne [3].

Warunki prowadzenia niektórych procesów kapsułkowania nie są optymalne dla olejów jako formy płynnej, podatnej na utlenianie i wrażliwej na wysoką temperaturę procesu [7–10]. Rozpuszczalniki stosowane w koacerwacji i metodach emulsyjnych, a także czynniki koacerwujące czy utwardzające bywają toksyczne lub nie są przeznaczone do kontaktu z żywnością, co nie prowadzi do oczekiwanego efektu, czyli możliwości inkorporacji kapsułkowanych składników w żywności. Polimery używane do kapsułkowania olejów poprzez *electrospraying* są często rozpuszczalne w wodzie czy w innych dopuszczonych do kontaktu z żywnością rozpuszczalnikach. Wadą zarówno koacerwacji, jak i metod emulsyjnych jest tendencja do aglomeracji powstałych cząstek podczas usuwania rozpuszczalnika, co w przypadku techniki *electrosprayingu* ma mniejsze znaczenie, z uwagi na odparowywanie rozpuszczalnika oraz odpychanie się powstających cząstek przez obecność jednoimiennych ładunków na ich powierzchni. Powstające w tym procesie cząstki odpychają się od siebie wzajemnie, co efektywnie zapobiega aglomeracji w trakcie usuwania rozpuszczalnika. Suszenie rozpyłowe (ang. *spray drying*) jest jedną z najczęściej stosowanych i najtańszych technik mikrokapsułkowania składników żywności, w której otoczka kapsułki tworzy się dzięki gorącemu strumieniowi gazu, który poprzez odparowywanie rozpuszczalnika umożliwia utworzenie na powierzchni kropli oleju filmu polimerowego bądź też inkorporowanie kropli oleju w tworzącą się matrycę polimerowej. Zastosowanie wysokiej temperatury w tym procesie może powodować degradację substancji termowrażliwych, takich jak np. kwasy tłuszczowe omega-3. W odróżnieniu od suszenia rozpyłowego, *electrospraying* nie wymaga użycia wysokich temperatur prowadzenia procesu, a więc może być stosowany do kapsułkowania substancji termolabilnych i stanowić alternatywę dla suszenia rozpyłowego. Metody powlekania w warstwie fluidalnej mają ograniczone zastosowanie w mikrokapsułkowaniu olejów, gdyż mogą być wykorzystywane wyłącznie w procesie mikrokapsułkowania substancji stałych, podczas gdy klasyczne metody emulsyjne wymagają dobrania

Tabela 1. Metody otrzymywania mikrokapsulek [5, 6].
Table 1. Microencapsulation techniques [5, 6].

Metody chemiczne	Metody fizykochemiczne	Metody fizykomechaniczne
<ul style="list-style-type: none"> – Koacerwacja – Metody emulsyjne – Wytrącanie przy pomocy cieczy w stanie nadkrytycznym – Topliwa dyspersja 	<ul style="list-style-type: none"> – Suszenie rozpyłowe – Koekstruzja – Metoda mikrofluidyzacyjna – Powlekanie w warstwie fluidalnej – Powlekanie w bębnie drażerskim – Elektrozpylanie (<i>electrospraying</i>) 	<ul style="list-style-type: none"> – Polimeryzacja międzyfazowa – Polimeryzacja <i>in situ</i> – Metoda sieciowania

techniki suszenia produktu w celu otrzymania mikrokapsulek w postaci proszku, a procesy elektrohydrodynamiczne umożliwiają tworzenie stałych mikrokapsulek w procesie jednoetapowym.

Podstawa procesów elektrorozpylania i elektroprzędzenia jako technik przetwarzania elektrohydrodynamicznego (ang. *electrohydrodynamic processing, EHDP*)

Główne elementy zestawu do elektrorozpylania i elektroprzędzenia są podobne i stanowią je przedstawione na **rycynie 1** (i) emiter (zwykle metalowa igła iniekcyjna o różnej średnicy) zamontowany w sposób pozwalający na kontrolę jego odległości od kolektora, (ii) zasilacz wysokiego napięcia, (iii) uziemiony kolektor do zbioru produktu oraz (iv) strzykawka umieszczona w (v) pompie dozującej, połączona wężykiem z emiters. Dzięki pompie roztwór czy emulsja podlegające

przetwarzaniu dozowane są w stałym, kontrolowanym tempie do emitera działającego jak elektroda. Kamera umieszczona na mocowaniu emitera pozwala na kontrolę przebiegu procesu i dostosowywania w jego trakcie np. napięcia elektrycznego. Dodatkowe możliwe modyfikacje podstawowego zestawu to np. nawiew powietrza lub gazów (np. azotu), który kieruje produkt ku kolektorowi, ale również może pomóc zabezpieczać rozpylany roztwór/emulsję np. przed degradacją na drodze utleniania [11]. Aby uniknąć stosowania toksycznych rozpuszczalników, większość polimerów używanych do elektrorozpylania lub elektroprzędzenia produktów spożywczych, takich jak oleje, rozpuszcza się w wodzie, etanolu albo innych rozpuszczalnikach dopuszczonych do kontaktu z żywnością. Wybrany polimer powinien być naturalny, jadalny, nadający się do przedzenia/rozpylania celem uzyskania włókien/kapsulek bez dodatku syntetycznych polimerów jako środków wspomagających przedzenie, nie powinien również wymagać stosowania toksycznego rozpuszczalnika [12].

Techniki elektrohydrodynamiczne wykorzystują siły elektrostatyczne do indukcji ładunków elektrycznych w kropli roztworu/emulsji podawanej do emitera za pomocą strzykawki. Bez źródła wysokiego napięcia opisany zestaw produkowałby tylko krople dozowane z igły na kolektor. Wydobywająca się z igły kropla poddana działaniu wysokiego napięcia ulega wydłużeniu w kierunku ujemnie naładowanego kolektora, tworząc strukturę nazywaną stożkiem Taylora [8]. W momencie, kiedy pole elektryczne jest silniejsze od napięcia powierzchniowego roztworu poddanego działaniu napięcia, stożek Taylora ulega dalszemu wydłużeniu i tworzy strumień, który, w zależności od tego czy prowadzony jest proces elektrorozpylania czy elektroprzędzenia, na drodze odparowania rozpuszczalnika pozostawia na kolektorze włókna albo ulega rozdzieleniu na drobne, kuliste, naładowane cząstki. Na drodze igła-kolektor, rozpuszczalnik ulega odparowaniu, umożliwiając utworzenie z roztworu polimeru/emulsji mikrokapsułki o rozmiarze, kształcie i powierzchni zależnych od parametrów procesu [13, 14]. Etapy formowania włókna podczas procesu elektroprzędzenia obejmują (i) formowanie kropli na końcówce igły, (ii) powstawanie prostoliniowego strumienia, (iii) powstawanie pętlowych deformacji strumienia oraz (iv) odkładanie włókien na kolektorze. W przypadku elektroprzędzenia strumień jest częściowo wydłużany w wyniku niestabilności, a dokładniej: rozszerzającej się helisy podczas przechodzenia od końcówki do kolektora. Strumień ten jest również narażony na działanie sił oporu, które mogą przyczynić się

Rycina 1.

Schematyczne przedstawienie procesu elektrorozpylania.

Figure 1. Schematic representation of the electrospraying process.

do jego osłabienia. Siły działające na strumień to siła elektrostatyczna, siła oporu, grawitacja, napięcie powierzchniowe i siły lepkościowe. Rozciąganie strumienia polimeru trwa do odparowania rozpuszczalnika i osadzenia ciągłych włókien na uziemionym kolektorze. Rozszerzanie się kropli jest przypisywane siłom kolumbowskim, podczas gdy za kurczenie odpowiadają napięcie powierzchniowe i siły lepkościowe, a obecność pola elektrycznego bezpośrednio wpływa na obserwowane w procesie siły elektrostatyczne i kolumbowskie [15]. Produkt zbierany jest zwykle na metalowym kolektorze, czasami pokrywanym folią aluminiową dla ułatwienia przenoszenia kapsulek, ale z uwagi na sklepanie się cząstek, trudno jest rozdzielić powstałą warstwę na pojedyncze kapsułki. Rozwiązaniem problemu może być zastosowanie roztworu odbierającego jako kolektora, w tym celu stosowane są m.in. etanol czy mieszaniny etanolu z wodą [16].

Elektrorozpylanie oraz elektroprzędzenie są uważane za technologie siostrzane, a różnica między nimi oparta jest na stopniu kohezji cząsteczek surowca, która to właściwość najłatwiej kontrolowana jest przez zmiany stężenia roztworu polimeru użytego do procesu. Niskie stężenie roztworu powoduje, że strumień jest destabilizowany, przez co tworzą się drobne kuliste ciała stałe – mikrocząstki, wysoko naładowane kropelki samoczynnie rozpraszają się w przestrzeni w wyniku odpychania elektrostatycznego, zapobiegając w ten sposób aglomeracji i koagulacji kropli, tworząc produkt procesu zwanego elektrorozpyleniem. Wysokie stężenie roztworu lub splątanie łańcucha cząsteczkowego w cieczy, skutkuje stabilizacją strumienia pochodzącego ze stożka Taylora, który w tym przypadku nie rozpada się na kropelki, ale wytwarza mikrowłókno. Etapowy proces wydłużania włókna następuje w trakcie lotu rozpylonych cząstek, początkowo tworzących prosty tor, który w kontakcie z odbieralnikiem ulega zginaniu w wyniku tzw. „niestabilności uderzeniowej”, a taki proces nazywany jest elektroprzędzeniem. Produkty otrzymywane w obydwu technikach posiadają korzystne cechy zarówno strukturalne, tj. rozmiar w skali mikro, wysoki stosunek powierzchni do objętości i kontrolowaną morfologię, jak i funkcjonalne, tj. m.in. zwiększoną stabilność substancji bioaktywnych poprzez zastosowanie biopolimerów i polimerów, przetwarzanie substancji bez użycia wysokich temperatur i możliwość kontrolowanego uwalniania. [8] W przypadku zastosowań spożywczych preferowane są kapsułki, ponieważ mają one większy stosunek powierzchni do objętości, a zatem oczekuje się, że będą posiadały lepsze profile uwalniania substancji biologicznych niż włókna.

Parametry procesów elektrorozpylania i elektroprzędzenia a morfologia otrzymywanych produktów

Morfologia produktów uzyskiwanych w wyniku procesów elektrohydrodynamicznych może być modyfikowana poprzez właściwości procesowego roztworu, na które wpływa rodzaj dobranego polimeru, jego masa i struktura cząsteczkowa oraz właściwości użytego rozpuszczalnika, tj.: jego lepkość, przewodność elektryczna powstałego roztworu, napięcie powierzchniowe. Istotne są również parametry procesu rozpylania/przędzenia, a także warunki jego prowadzenia, czyli temperatura oraz wilgotność powietrza. Przykładowo w przypadku kapsułkowania materiałów podatnych na proces utleniania, jakimi są niektóre oleje, należy rozważyć przygotowywanie roztworów/emulsji oraz prowadzenie całego procesu w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu). Włókna otrzymywane w procesie elektroprzędzenia charakteryzują się zwykle cylindrycznym przekrojem poprzecznym, jednakże poprzez zmianę warunków prowadzenia procesu możliwe jest otrzymywanie włókien rozgałęzionych, płaskich i zagiętych taśm czy włókien o morfologii pustych cylindrów. Rozgałęzienie włókna związane jest zwykle z wysokim poziomem ładunku w roztworze przędzonym, a zjawisko rozgałęziania jest efektem rozbijania pojedynczych kropelek roztworu polimeru [15, 17]. Przy nieodpowiednio dobranych warunkach prowadzenia procesu można zaobserwować tworzenie się włókien o niepożądanym kształcie, np. kulek będących docelowym produktem w przypadku prowadzenia procesu elektrorozpylania, kulek na sznurku, morfologii wrzeciona, czyli tworzenia się kulek/wrzecion spowodowanego nierównomiernym ścięciem włókna podczas procesu rozciągania strumienia. Do głównych czynników wpływających na tworzenie się kulek, czyli pożądanego produktu elektrorozpylania, zalicza się lepkość, napięcie powierzchniowe roztworu polimeru i gęstość ładunku przenoszonego przez strumień, przy czym zmniejszenie napięcia powierzchniowego powoduje stopniowe zanikanie kulek. Do substancji pomocniczych ograniczających tworzenie się kulek należy m.in. dodatek 1% roztworu NaCl, który powoduje większą gęstość ładunku na powierzchni strumienia podczas przędzenia, a także dodatek surfaktantów zmniejszających napięcie powierzchniowe roztworu.

Do głównych parametrów wpływających na przebieg procesów elektrorozpylania i elektroprzędzenia, a także na morfologię ich produktów zalicza się: właściwości roztworu, parametry procesu rozpylania/przędzenia oraz warunki otoczenia.

Zróżnicowane pod względem rozmiaru i przekroju produkty są możliwe do otrzymania poprzez zmianę przedstawionych parametrów, przy czym od rodzaju, masy cząsteczkowej i stężenia polimeru stosowanego do przygotowania roztworu zależą jego właściwości, takie jak pH, przewodność, lepkość i napięcie powierzchniowe, mające bezpośrednie przełożenie na morfologię produktu. Lepkość, wytrzymałość mechaniczna, elastyczność i stopień splątania łańcucha cząsteczkowego rosną wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej polimeru, a rozpuszczalność polimerów wrasta wraz ze spadkiem jego masy cząsteczkowej. W przypadku użycia niższych stężeń polimeru produktem procesu będą kulki – mikrokapsułki, a wraz ze wzrostem stężenia polimeru otrzymywana będzie mieszanina kulek oraz włókien [17]. Właściwość wysokiego splątania łańcuchów biopolimeru przeciwstawia się sile napięcia powierzchniowego i siłom naprężenia wynikającym ze zginania strumienia, które sprzyjają rozdzielaniu się strumienia i warunkują powstawanie kulek – mikrokapsulek. W przypadku elektroprowadzenia idealny roztwór polimeru składa się z najwyższej możliwej zawartości procentowej polimeru, a jednocześnie ma wystarczająco niską lepkość, aby umożliwić tworzenie się strumienia. Wymagane jest pewne minimalne stężenie polimeru, aby ułatwić formowanie włókien, a poniżej tej krytycznej wartości przyłożenie napięcia powoduje tworzenie się kulek, głównie z powodu niestabilności Rayleigha [18, 19]. Maksymalne stężenie polimeru ograniczone jest wysoką lepkością roztworu, która utrudnia elektroprowadzenie.

Wśród istotnych parametrów samego procesu wymienić można odległość pomiędzy igłą

a kolektorem, przyłożone natężenie, tzw. flow rate, czyli tempo podawania roztworu/emulsji do emitera, materiał z którego wykonany jest kolektor oraz średnica używanej igły – emitera. He i wsp. wykonali matematyczną analizę wpływu wysokości stożka Taylora na średnicę kulek otrzymanych na drodze elektrorozpylania, przygotowując dwie potencjalne formuły opisujące tę zależność [20]. Przykładowo, zwiększenie tempa podawania cieczy przez pompę prowadzi do większej niestabilności stożka Taylora, co faworyzuje proces elektrorozpylania i powstawanie kulek. Zjawisku temu sprzyjać będzie również zwiększenie średnicy stosowanego emitera. Zwiększenie odległości pomiędzy końcówką emitera a kolektorem skutkuje zwiększeniem szybkości odparowywania rozpuszczalnika, a w konsekwencji powstaniem produktu o mniejszej średnicy [13, 21, 22]. Wpływ na tempo odparowywania rozpuszczalnika z procesowanego roztworu/emulsji mają również warunki prowadzenia procesu, czyli temperatura, wilgotność oraz przepływ powietrza przez boks, w którym odbywa się proces elektrorozpylania czy elektroprzędzenia. Wzrost temperatury skutkuje zmniejszeniem średnicy produktu, a wysoka wilgotność może przyczynić się do powstawania porów na powierzchni otrzymanych struktur [23].

Modyfikacje procesów elektrohydrodynamicznych

Najprostszym przypadkiem wytwarzania mikrokapsulek lub mikrowłókien na drodze elektrorozpylania czy elektroprzędzenia jest sytuacja, w której kapsułkowana substancja rozpuszcza się

Rycina 2. Schematyczne przedstawienie dwuigłowego procesu elektrorozpylania.
Figure 2. Schematic representation of coaxial electrospraying.

Tabela 2. Mikrokapsułki i mikrowłókna otrzymane na drodze dwuigłowych procesów EHDP.

Table 2. Microcapsules and microfibers obtained through coaxial electrohydrodynamic processes.

Zastosowane polimery	Rozpuszczalnik	Substancja kapsułkowana	Dodatek surfaktanta	Proces	Źródło
PVA	Woda	Olej z <i>Nigella sativa</i>	–	Coaxial electrospinning	[26]
Zeina Żelatyna	Wodny roztwór etanolu Kwas octowy	Kwas α -linolenowy, galusan epigallokatechiny	–	Coaxial electrospinning	[27]
Alginy	Woda	Różne rodzaje komórek, m.in. z linii PC12 (linia komórek nerwowych)	–	Coaxial electrospinning	[28]

w roztworze polimeru. W przypadku kapsułkowania olejów, takie rozwiązanie nie może być zastosowane, stąd modyfikacje podstawowej techniki poprzez np. wytworzenie emulsji o/w przy użyciu oleju i roztworu polimeru z możliwym, często koniecznym, dodatkiem emulgatora. Stabilność emulsji, jej lepkość, a także stosunek fazy olejowej do wodnej i wielkość kropli fazy rozproszonej są powiązane z jakością procesu kapsułkowania. Możliwa jest również atomizacja poprzez więcej niż jedną igłę, czyli tzw. *coaxial electrospinning/electrospinning* przedstawiony na **rycinie 2**. Proces ten polega na podaniu przez igłę wewnętrzną substancji zamykanej w produkcie (oleju), a przez igłę zewnętrzną roztworu polimeru. W tej sytuacji igły połączone są z oddzielnymi strzykawkami, olej i roztwór wchodzi w kontakt dopiero na poziomie emiterów – igieł, a strumień generowany z powstałego stożka Taylora łączy zawartości obu emiterów [24]. W **tabeli 2** przedstawiono wybrane, otrzymane do tej pory produkty dwuigłowych procesów elektrohydrodynamicznych z zastosowaniem olejów (ale także innych substancji), na których można oprzeć przyszłe próby enkapsulacji olejów w mikrokapsułkach lub mikrowłóknach. Polimery stosowane do tych procesów to substancje używane również w klasycznym elektrorozpylaniu i elektroprzędzeniu, ale kolejnym wyzwaniem w optymalizacji tych technologii będzie m.in. dostosowanie odpowiednich prędkości podawania zarówno roztworu, jak i oleju, z uwagi na ich różne właściwości, a także dobór zestawu emiterów. Dodatkową możliwą modyfikacją procesowanych roztworów lub emulsji może być dodatek antyoksydantów, które mają na celu zapewnienie ochrony materiału. Garcia-Moreno i wsp. w prowadzonych badaniach zastosowali w tym celu dodatek tokoferolu i ekstraktu z *Rosmarinus officinalis* [25].

Selekcja polimerów stosowanych jako materiały tworzące otoczkę w procesowaniu emulsji poprzez EHDP

Dobór polimerów tworzących otoczkę kapsułkowanego materiału oraz rozpuszczalników do przygotowania roztworu/emulsji ma znaczenie nie tylko z perspektywy prowadzenia procesu

rozpylania, ale także dla dalszego wykorzystania otrzymanych produktów. Przykładowo mikrokapsułki o potencjalnym zastosowaniu w żywności, wymagają zastosowania polimerów dopuszczonych do kontaktu z żywnością. Polimery i ich kombinacje stosowane w zamykaniu olejów w mikrostrukturach przedstawione zostały w **tabeli 3**. Agencja Żywności Leków klasyfikuje wiele z tych substancji jako powszechnie uznawane za bezpieczne (ang. *Generally Recognized As Safe*, GRAS). Znajdują się wśród nich m.in. maltodekstryna, zeina, dekstrany czy koncentrat białek serwatkowych. Część z nich, np. zeina, otrzymała adnotację „GMP” (ang. *in accordance with Good Manufacturing Practices* – zgodnie z dobrą praktyką wytwarzania), według której ilość dodawanej substancji powinna być nie wyższa niż wymagana, wystarczająca do celu, w tym przypadku do uzyskania mikrokapsułki lub mikrowłókna.

Wymienione w **tabeli 3** białka są preferowanymi materiałami kapsułkującymi w stosunku do polimerów syntetycznych czy węglowodanowych, ponieważ stanowią główny składnik ludzkiego organizmu i same są funkcjonalnymi polepszczaaczami żywności, wykazując również właściwości emulsyfikacyjne. Są to jednak polimery trudne do elektroprzędzenia ze względu na ich złożone struktury drugo- i trzeciorzędowe oraz ich często niską rozpuszczalność w wodzie. Zeina jest prolaminą pochodzącą z kukurydzy, wykorzystywaną do mikrokapsułkowania olejów i ich składników na drodze elektrorozpylania, stosowaną także jako lepiszcze w procesie granulacji na mokro oraz jako substancja tworząca otoczkę w procesach tabletkowania. Występuje jako jasnożółty proszek lub drobne płatki, o charakterystycznym zapachu i jest rozpuszczalna m.in. w wodnych roztworach etanolu czy kwasie octowym [12]. Według Zhang i wsp. mikrowłókna są możliwe do otrzymania przy użyciu samego roztworu zeiny, ale ich modyfikacje mogą obejmować również dodatki tworzące z zeiną tzw. włókna hybrydowe, np. z PVP, czy chitozanem [42]. Używając zeiny otrzymano również mikrokapsułki na drodze elektrorozpylania, wykazując 2,5-krotne zmniejszenie stałej szybkości degradacji kapsułkowanego kwasu

Tabela 3. Przykładowe polimery i ich mieszanki stosowane do tworzenia mikrostruktur zawierających oleje lub substancje w nich rozpuszczone na drodze elektrorozpylania lub elektroprzędzenia. WPC – koncentrat białek serwatkowych; SPI – izolat białka sojowego; PVA – poli(alkohol winylowy); WPI – izolat białek serwatkowych; FPH – hydrolizat białka rybiego; EAPG – electro spraying wspomagany gazem pod ciśnieniem [41].

Table 3. Selection of polymers and their blends for production of oil-based microstructures through electro spraying and electrospinning. WPC – whey protein concentrate; SPI – soy protein isolate; PVA – poli(vinyl alcohol); WPI – whey protein isolate; FPH – fish protein hydrolysate; EAPG – electro spraying assisted by pressurized gas [41].

Zastosowane polimery	Rozpuszczalnik	Substancja kapsułkowana	Dodatki	Proces	Źródło
Zeina	Wodny roztwór etanolu	β -karoten	–	Electrospinning	[29]
Zeina	Wodny roztwór etanolu	DHA	–	Electro spraying	[30]
Zeina	Wodny roztwór etanolu lub izopropanolu	Olej rybi	–	Electrospinning	[31]
Zeina WPC	Wodny roztwór etanolu Woda	β -karoten w oleju sojowym	–	Electro spraying	[32]
WPC Maltodekstryna	Woda	Olej z alg morskich	–	EAPG	[33]
Zeina	Wodny roztwór etanolu	Olej rybi fortyfikowany DHA	–	EAPG	[11]
WPC SPI Żelatyna	Woda	Kwas α -linolenowy	Tween20®	Electro spraying	[34]
WPC Dekstran Syrop glukozowy	Woda	Olej rybi	Citrem	Electro spraying	[35]
WPC Dekstran Syrop glukozowy Pullulan	Woda	Olej rybi	Citrem	Electro spraying	[36]
WPI Pullulan	Woda	β -karoten w oleju MCT	–	Electro spraying	[37]
Pullulan	Woda	Olej z wątroby dorsza	Tokoferol, ekstrakt z rozmarynu, Tween 20®	Electrospinning	[25]
Kafiryna	Wodny roztwór etanolu	Olej rybi	–	Electro spraying	[38]
PVA WPI FPH	Woda	Olej rybi	–	Electrospinning	[39]
Skrobia OSA CAPSUL®	Wodny roztwór etanolu	Olejek eteryczny <i>Rosmarinus officinalis</i>	–	Electro spraying	[40]

tłuszczowego, a także znacznie dłuższy czas indukcji degradacji dla produktu w porównaniu z samym kwasem DHA [30]. Koncentrat białek serwatkowych (ang. *whey protein concentrate*, WPC) oraz ich oczyszczony izolat (ang. *whey protein isolate*, WPI) również znajdują zastosowanie w procesach elektrorozpylania i elektroprzędzenia. Garcia-Moreno i wsp. do oceny możliwości kapsułkowania olejów w procesie *electro sprayingu* wykorzystali połączenie węglowodanowych polimerów z koncentratem WPC, stosowanym również w procesach otrzymywania mikrokapsulek z olejem rybnym w technologii suszenia rozpyłowego [36, 43]. W badaniu oceniano wpływ stężenia biopolimerów i stosunku węglowodanów do białka na rozmiar cząstek fazy rozproszonej i morfologię kapsulek. Testowano również rodzaje emulsyfikacji, jakiej zostały poddane mieszaniny z wykorzystaniem homogenizatora obrotowego oraz wysokociśnieniowego, a także stopień

ochrony zawartości kapsulek przed degradacją na skutek oksydacji.

Polimery węglowodanowe, pochodzące z roślin, alg oraz mikroorganizmów, stosowane są w procesach elektroprzędzenia i elektroprzędzenia nie tylko jako dodatek do materiałów białkowych typu WPI czy WPC, ale również jako główny lub jedyny polimer otoczkujący. Najczęściej stosowane są pullulan, dekstran, syrop glukozowy, maltodekstryna, alginiany w połączeniu np. z glicerolem czy roztworem chlorku wapnia [44] i różnego rodzaju modyfikowane skrobie, np. z dodatkiem grup hydrofobowych w cząsteczce. Formowanie kapsulek lub włókien z roztworu polimeru węglowodanowego oprócz właściwości takich jak masa cząsteczkowa czy napięcie powierzchniowe, jest również zależne od architektury polimeru, liniowej w przypadku pullulanu czy rozgałęzionej dla dekstranu, a także od stopnia splątania jego łańcuchów. W pracy Stijnman i wsp. ocenili szereg

Tabela 4. Ocena przędzalności roztworów polimerów naturalnych na podstawie obserwacji w trakcie procesu oraz właściwości roztworów. ^aPrzewodność badana przy stężeniu podanym w kolumnie *stężenie*, chyba że podano inaczej w nawiasie. ^bNa podstawie uzyskania na płycie kolektora włókien bez defektów. DE – równoważnik glukozowy, WM – wysokometylowana [41].

Table 4. Assessment of spinnability of natural polymer solutions based on observation during electrospinning and solution properties. ^aConductivity measured at concentration as given in the concentration column unless specified otherwise in brackets. ^bBased on the formation of defect-free fibers on the collector. DE – dextrose equivalent, WM – high methoxyl [41].

Grupa	Polimer	Stężenie (% w/w)	Przewodność (μS/cm) ^a	Lepkość (Pa·s)	Tworzenie strumienia	Morfologia produktu
1	dekstran 531 kDa	40	364	5,493	+	włókna
	pullulan	15	80	0,912	+	włókna
	Glucidex DE 2 (maltodekstryna)	40	577	4,966	+	włókna
2	metryloceluloza	2	13	2,506	+	krótkie włókna
	guma karobowa	1	23 (0,5%)	9,975	+	kulki
	guma guar	1	171	10,89	+	kulki
	guma tara	1	128	7,062	+	kulki
3	alginian sodu	4	1732 (1%)	10,63	-	brak
	guma arabska	50	1487	5,535	-	brak
	κ-karagen	1	778 (0,5%)	24,67	-	brak
	λ-karagen	1	631 (0,5%)	106,6	-	brak
	dekstran 6 kDa	45	46	0,1163	-	brak
	gellan	1	394 (0,5%)	18,26	-	brak
	pektyna WM ^c	3,4	441 (1%)	5,145	-	brak
	guma ksantanowa	1	1859 (0,5%)	110,3	-	brak

polisacharydów pod kątem ich zdolności do formowania struktur kulek lub włókien podczas przędzenia z roztworów wodnych z wykorzystaniem metod mikroskopii optycznej, chromatografii wykluczania (ang. *size-exclusion chromatography*, SEC), badania przewodności oraz reometrii przepływu ścinającego. Badano polimery pochodzenia naturalnego, w tym: roślinne – metylocelulozę czy maltodekstrynę, algowe – alginian sodu, κ-karagen, λ-karagen oraz otrzymywane przy udziale mikroorganizmów – dekstran 531 kDa/6 kDa czy pullulan 200 kDa. W tabeli 4 przedstawiono polisacharydy, które podzielono na trzy grupy – (i) zdolne do tworzenia strumienia oraz włókien, (ii) zdolne do tworzenia strumienia oraz kulek, ale nie włókien, oraz (iii) niezdolne do tworzenia strumienia w procesie elektroprzędzenia [41]. Za ważne czynniki dla możliwości wykorzystania roztworu w procesie uznano wysokie stężenie, lepkość roztworu polimeru, podatność na rozciąganie, szybkość ścinania oraz stopień splątania poszczególnych łańcuchów polimeru.

Analiza produktów procesów EHDP zawierających oleje

Otrzymane na drodze elektrorozpylania czy elektroprzędzenia mikrostruktury zawierające oleje zostają następnie poddane analizie ich morfologii z identyfikacją obecności defektów w produkcie, oceny powierzchni struktur, wielkości

cząstek, jednolitości ich wymiarów, skuteczności kapsułkowania pod względem ilości oleju, którą udało się w otoczkę zamknąć, a także pod kątem poziomu ochrony zawartości przed procesem oksydacji w trakcie przechowywania produktu. Wśród metod oceny morfologii produktu wyróżnić można skaningową mikroskopię elektronową (SEM), co pozwala ocenić jakiego rodzaju produkt powstał (kulki/włókna), jego wymiary, czy w produkcie znajdują się defekty i jakiego rodzaju, a także jak przedstawia się kształt struktur i ich porowatość. Rozkład wielkości otrzymanych cząstek może być również oceniany za pomocą dynamicznego rozpraszania światła (ang. *dynamic light scattering*, DLS) oraz cytometrii przepływowej. Efektywność kapsułkowania (ang. *encapsulation efficiency*, EE) oceniana jest poprzez mierzenie ilości oleju, który nie został enkapsulowany np. poprzez ekstrakcję oleju z powierzchni produktu, a następnie usunięcie rozpuszczalnika i zważenie pozostałości. Rezultat przedstawiany jest jako procent oleju zamkniętego w produkcie w porównaniu z całkowitą ilością oleju użytego do procesu. Oksydacyjna stabilność otrzymywanych mikrokapsulek analizowana jest za pomocą techniki ATR-FTIR, czyli fourierowskiej spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni, jak również poprzez pomiar powstających pierwotnych i wtórnych lotnych związków utleniających, które mogą powstać podczas samego procesu

elektro-rozpylania i elektroprzędzy, ale także na etapie emulsyfikacji.

Podsumowanie

Stosując procesy elektro-rozpylania i elektroprzędzy możliwe jest otrzymywanie mikrokapsulek oraz mikrowłókien zawierających oleje lub substancje w nich rozpuszczone. Proces zamknięcia tych substancji w polimerowych strukturach pozwala na zwiększenie ich stabilności oksydacyjnej, maskowanie niepożądanych właściwości organoleptycznych oraz kontrolę ich uwalniania. Jednak nie wszystkie techniki mikrokapsułkowania znajdują zastosowanie w przetwarzaniu olejów jako ciekłych, podatnych na utlenianie i działanie wysokiej temperatury substancji. Elektrohydrodynamiczne procesy bazujące na działaniu sił elektrostatycznych na roztwór lub emulsję podawanych przez emiter skutkują otrzymaniem kulek (mikrokapsulek) lub mikrowłókien polimerowych, w których zamknięta jest substancja aktywna. Właściwości przygotowanego roztworu polimeru, parametry procesu rozpylania/przędzy oraz warunki opłaszczania mają kluczowy wpływ na morfologię produktu. Powszechnie stosowanym rozwiązaniem problemu nierozpuszczalności olejów w wodnych roztworach polimerów jest emulsyfikacja oleju lub zastosowanie wielofazowego zestawu do rozpylania. Elektro-rozpylanie i elektroprzędzy są potencjalną odpowiedzią na wymagania związane ze skutecznym mikrokapsułkowaniem w technologii żywności, a produkty tych procesów mogą stanowić obiecujące nośniki wykorzystywane do podawania związków spożywczych oraz substancji pochodzenia naturalnego w produktach prozdrowotnych.

Piśmiennictwo

- Shahidi F, Han XQ. Encapsulation of Food Ingredients. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 1993; 33(6): 501–547. Available from: <https://doi.org/10.1080/10408399309527645>.
- Gharsallaoui A, Roudaut G, Chambin O, Voille A, Saurel R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. *Food Res Int*. 2007; 40(9): 1107–1121. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.07.004>.
- Ghosh SK. Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective. *Funct Coatings By Polym Microencapsul*. 2006; 1–28.
- Tabarestani HS, Jafari SM. Production of food bioactive-loaded nanofibers by electrospinning [Internet]. *Nanoencapsulation of Food Ingredients by Specialized Equipment: Volume 3 in the Nanoencapsulation in the Food Industry series*. Elsevier Inc.; 2019. 31–105 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-815671-1.00002-0>.
- Przybylska M, Winnicka K. Technologie otrzymywania mikrokapsulek. *Farm. Pol*. 2012; 68(4): 283–289.
- Basar AO, Prieto C, Durand E, Villeneuve P, Sasmazel HT, Lagaron J. Encapsulation of β -carotene by emulsion electrospinning using deep eutectic solvents. *Molecules* 2020; 25(4). Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules25040981>.
- Wen P, Zong MH, Linhardt RJ, Feng K, Wu H. Electrospinning: A novel nano-encapsulation approach for bioactive compounds.

- Trends Food Sci Technol* [Internet]. 2017; 70(May): 56–68. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.10.009>.
- Anu Bhushani J, Anandharamakrishnan C. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends Food Sci Technol* [Internet]. 2014; 38(1): 21–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.004>.
- Jyothi NVN, Prasanna PM, Sakarkar SN, Prabha KS, Ramaiah PS, Srawan GY. Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *J Microencapsul* 2010; 27(3): 187–197. Available from: <https://doi.org/10.3109/02652040903131301>.
- Gómez-Maseraque LG, López-Rubio A. Production of food bioactive-loaded nanoparticles by electrospraying [Internet]. *Nanoencapsulation of Food Ingredients by Specialized Equipment: Volume 3 in the Nanoencapsulation in the Food Industry series*. Elsevier Inc; 2019; 107–149 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-815671-1.00003-2>.
- Busolo MA, Torres-Giner S, Prieto C, Lagaron JM. Electrospinning assisted by pressurized gas as an innovative high-throughput process for the microencapsulation and stabilization of docosahexaenoic acid-enriched fish oil in zein prolamine. *Innov Food Sci Emerg Technol* [Internet]. 2019; 51: 12–9. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.04.007>.
- Gutiérrez TJ. Polymers for food applications. *Polymers for Food Applications* 2018; 1–818.
- Bock N, Dargaville TR, Woodruff MA. Electrospinning of polymers with therapeutic molecules: State of the art. *Prog Polym Sci* [Internet]. 2012; 37(11): 1510–1551. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.03.002>.
- Boda SK, Li X, Xie J. Electrospinning an enabling technology for pharmaceutical and biomedical applications: A review. *J Aerosol Sci* [Internet]. 2018; 125: 164–181. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.04.002>.
- Ghorani B, Tucker N. Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocoll* [Internet]. 2015; 51: 227–240. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.05.024>.
- Nguyen DN, Clasen C, Van den Mooter G. Pharmaceutical Applications of Electrospinning. *J Pharm Sci* [Internet]. 2016; 105(9): 2601–2620. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.xphs.2016.04.024>.
- Alehosseini A, Ghorani B, Sarabi-Jamab M, Tucker N. Principles of electrospinning: A new approach in protection of bioactive compounds in foods. *Crit Rev Food Sci Nutr* [Internet]. 2018; 58(14): 2346–2363. Available from: <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1323723>.
- Hohman MM, Shin M, Rutledge G, Brenner MP. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Phys Fluids*. 2001; 13(8): 2201–2220. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1383791>.
- Yousefzadeh M. Modeling and simulation of the electrospinning process [Internet]. *Electrospun Nanofibers*. Elsevier Ltd. 2017; 277–301. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100907-9.00012-X>.
- He JH. On the height of Taylor cone in electrospinning. *Results Phys* [Internet]. 2020; 17(April): 103096. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103096>.
- Bock N, Woodruff MA, Hutmacher DW, Dargaville TR. Electrospinning, a reproducible method for production of polymeric microspheres for biomedical applications. *Polymers (Basel)* 2011; 3(1): 131–149. Available from: <https://doi.org/10.3390/polym3010131>.
- Pawar A, Thakkar S, Misra M. A bird's eye view of nanoparticles prepared by electrospinning: advancements in drug delivery field. *J Control Release*. 2018; 286(June): 179–200. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.07.036>.
- Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase DB, Rabolt JF. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* 2004; 37(2): 573–578. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma0351975>.
- Zhang L, Huang J, Si T, Xu RX. Coaxial electrospinning of microparticles and nanoparticles for biomedical applications. *Expert Rev Med Devices*. 2012; 9(6): 595–612. Available from: <https://doi.org/10.1586/erd.12.58>.
- García-Moreno PJ, Damberg C, Chronakis IS, Jacobsen C. Oxidative stability of pullulan electrospun fibers containing fish oil: Effect of oil content and natural antioxidants addition. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2017; 119(12). Available from: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600305>.
- Baykara T, Taylan G. Coaxial electrospinning of PVA/Nigella seed oil nanofibers: Processing and morphological characterization. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol* [Internet].

- 2021; 265(December 2020): 115012. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.115012>.
27. Gómez-Mascaraque LG, Tordera F, Fabra MJ, Martínez-Sanz M, Lopez-Rubio A. Coaxial electrospraying of biopolymers as a strategy to improve protection of bioactive food ingredients. *Innov Food Sci Emerg Technol* [Internet] 2019; 51(February): 2–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2018.03.023>.
28. Barron C, He JQ. Alginate-based microcapsules generated with the coaxial electrospray method for clinical application. *J Biomater Sci Polym Ed* [Internet] 2017; 28(13): 1245–1255. Available from: <http://dx.doi.org/10.1080/09205063.2017.1318030>.
29. Fernandez A, Torres-Giner S, Lagaron JM. Novel route to stabilization of bioactive antioxidants by encapsulation in electrospun fibers of zein prolamine. *Food Hydrocoll* [Internet] 2009; 23(5): 1427–1432. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.10.011>.
30. Torres-Giner S, Martinez-Abad A, Ocio MJ, Lagaron JM. Stabilization of a nutraceutical omega-3 fatty acid by encapsulation in ultra-thin electrosprayed zein prolamine. *J Food Sci*. 2010; 75(6). Available from: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01678.x>.
31. Moomand K, Lim LT. Oxidative stability of encapsulated fish oil in electrospun zein fibres. *Food Res Int* [Internet] 2014; 62: 523–532. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.03.054>.
32. Gómez-Mascaraque LG, Perez-Masiá R, González-Barrío R, Periago MJ, López-Rubio A. Potential of microencapsulation through emulsion-electrospraying to improve the bioaccessibility of β -carotene. *Food Hydrocoll*. 2017; 73: 1–12. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.019>.
33. Prieto C, Lagaron JM. Nanodroplets of docosahexaenoic acid-enriched algae oil encapsulated within microparticles of hydrocolloids by emulsion electrospraying assisted by pressurized gas. *Nanomaterials* 2020; 10(2). Available from: <https://doi.org/10.3390/nano10020270>.
34. Gómez-Mascaraque LG, López-Rubio A. Protein-based emulsion electrosprayed micro- and submicroparticles for the encapsulation and stabilization of thermosensitive hydrophobic bioactives. *J Colloid Interface Sci* [Internet] 2016; 465: 259–270. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.061>.
35. Boerekamp DMW, Andersen ML, Jacobsen C, Chronakis IS, García-Moreno PJ. Oxygen permeability and oxidative stability of fish oil-loaded electrosprayed capsules measured by Electron Spin Resonance: Effect of dextran and glucose syrup as main encapsulating materials. *Food Chem* [Internet] 2019; 287(November 2018): 287–294. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.02.096>.
36. García-Moreno PJ, Pelayo A, Yu S, Busolo M, Lagaron JM, Chronakis IS, et al. Physicochemical characterization and oxidative stability of fish oil-loaded electrosprayed capsules: Combined use of whey protein and carbohydrates as wall materials. *J Food Eng* [Internet] 2018; 231: 42–53. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.03.005>.
37. Niu B, Shao P, Feng S, Qiu D, Sun P. Rheological aspects in fabricating pullulan-whey protein isolate emulsion suitable for electrospraying: Application in improving β -carotene stability. *Lwt* [Internet] 2020; 129(May): 109581. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109581>.
38. Cetinkaya T, Mendes AC, Jacobsen C, Ceylan Z, Chronakis IS, Bean SR, et al. Development of kafirin-based nanocapsules by electrospraying for encapsulation of fish oil. *Lwt* [Internet]. 2021;136:110297. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110297>.
39. García-Moreno PJ, Stephansen K, Van Der Kruijs J, Guadix A, Guadix EM, Chronakis IS, et al. Encapsulation of fish oil in nanofibers by emulsion electrospinning: Physical characterization and oxidative stability. *J Food Eng* [Internet] 2016; 183: 39–49. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.015>.
40. Biduski B, Kringel DH, Colussi R, Hackbart HC dos S, Lim LT, Dias ARG, et al. Electrosprayed octenyl succinic anhydride starch capsules for rosemary essential oil encapsulation. *Int J Biol Macromol* [Internet] 2019; 132: 300–307. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.203>.
41. Stijnman AC, Bodnar I, Hans Tromp R. Electrospinning of food-grade polysaccharides. *Food Hydrocoll* [Internet] 2011; 25(5): 1393–1398. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.01.005>.
42. Zhang Y, Cui L, Chen Y, Zhang H, Zhong J, Sun Y, et al. Zein-Based Nanofibres for Drug Delivery: Classes and Current Applications. *Curr Pharm Des*. 2015; 21(22): 3199–3207. Available from: <http://doi.org/10.2174/1381612821666150531170448>.
43. Encina C, Vergara C, Giménez B, Oyarzún-Ampuero F, Robert P. Conventional spray-drying and future trends for the microencapsulation of fish oil. *Trends Food Sci Technol*. 2016; 56: 46–60. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.07.014>.
44. Lim L-T. Electrospinning and electrospraying technologies for food and packaging applications [Internet]. *Electrospun Polymers and Composites*. Elsevier Ltd 2021; 217–259. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-819611-3.00007-8>.