

## مطالعه و بررسی کاربردهای فرایند الکتروریزپوشانی در صنایع غذایی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۲۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۰۴

کد مقاله: ۴۵۵۷۵

علی عزیزی<sup>۱</sup>

### چکیده

ریزپوشانی نوعی تکنولوژی برای به دام انداختن ترکیبات غذایی، آنزیمی در غشایی از جنس مواد غذایی مجاز درون کپسول‌های کوچک می باشد که محتویات خود را تحت سرعت کنترل شده با یک تحریک خاص و در یک زمان مشخص رها می سازد. این تکنولوژی به علت کاهش سرعت تبخیر و انتقال مواد هسته به محیط خارج، حفظ طعم و مزه هسته در صنعت غذا استفاده می شود و اکسیداسیون مواد در مدت تولید و نگهداری، ایجاد بو و طعم نامطلوب جلوگیری کرده و مانع از دست رفتن ارزش تغذیه‌ای و متابولیکی آن می‌شود. در فرایند الکتروریزپوشانی از نیروهای الکترواستاتیکی جهت ایجاد جت‌های باردار الکتریکی از محلول‌های پلیمری حاوی ترکیبات زیست فعال استفاده می‌شود که پس از تبخیر حلال، ساختارهای فوق‌العاده نازک و کوچکی تولید می‌گردد که در صورت اتمایز شدن قطرات در میدان الکتریکی و تشکیل کپسول، این فرایند الکتروپاشش و در صورت تشکیل نانوالیاف و تشکیل جت پایدار این فرایند الکتروریزی نامیده می‌شود. نانوالیاف دارای ویژگی‌های برجسته‌ای مانند نسبت بالای سطح به حجم، اندازه منافذ کوچک با تخلخل زیاد می‌باشد. این ویژگی‌ها باعث شده است که از نانوالیاف برای دارو رسانی، فیلتراسیون، مهندسی بافت، ریزپوشانی ترکیبات زیست فعال یا غذا-داروها، تثبیت آنزیم، طراحی سنسورهای هوشمند و بسته بندی مواد غذایی استفاده گردد.

واژگان کلیدی: الکتروریزپوشانی، کپسول، الکترواستاتیکی، نانوالیاف، صنایع غذایی

ریزپوشانی را می‌توان به صورت فرآیند پوشاندن یک ماده درون ماده دیگر و در نتیجه تولید ذراتی با قطر چند نانومتر تا چند میلی‌متر تعریف نمود. ماده‌ای که ریزپوشانی می‌شود را می‌توان هسته مرکزی، جزء فعال، پرکننده، فاز داخلی، یا فاز محموله نامید. ماده پوشاننده را روکش، غشاء، پوسته، حامل، دیواره، فاز خارجی یا ماتریس می‌نامند. ماده حامل که در محصولات یا فرآیندهای غذایی استفاده می‌شود باید درجه خوراکی داشته باشد و بتواند حصار برای ماده فعال و پیرامون آن به وجود آورد. این روش کاربردهای مفید بسیاری در صنایع غذایی دارد، زیرا می‌تواند مواد ریزپوشانی شده را در برابر شرایط بد و احتمالاً مخرب حفاظت کند. همچنین از این روش برای پوشش بو و طعم بخش فعال که ممکن است خواص ارگانولپتیک محصولات غنی شده را تحت تأثیر قرار دهد، استفاده می‌شود [۱]. علاوه بر اثرات حفاظتی ریزپوشانی روی ترکیبات غذایی، می‌توان از آنها برای بهبود خواص سیالیته، انتقال و جا به جایی مواد استفاده نمود، زیرا این مواد به جای مایع بودن به فرم جامد هستند. دو نوع اصلی کپسول‌ها را می‌توان تعریف نمود؛ نوع مخزنی و نوع ماتریسی. نوع مخزنی، پوسته‌ای در اطراف ماده فعال دارد. این نوع همچنین با نام‌های کپسول، تک هسته یا هسته-پوسته<sup>۱</sup> شناخته می‌شود. اعمال فشار می‌تواند به شکست کپسول‌های نوع مخزنی و در نتیجه آزادسازی محتوای آنها منجر شود. ماده فعال در نوع ماتریسی توزیع بسیار بیشتری در سراسر ماده حامل دارد؛ این پراکنش می‌تواند به صورت ریزقطراتی نسبتاً کوچک یا به شکلی یکنواخت‌تر در تمام کپسول باشد. همچنین برخلاف آنچه در نوع مخزنی است، در کپسول‌های نوع ماتریسی مواد فعال عموماً در سطح نیز وجود دارند. اما کپسول‌ها ممکن است استوانه‌ای، بیضوی، یا دارای شکل نامنظم نیز باشند. همچنین کپسول‌ها را می‌توان بر اساس اندازه ذراتشان تعریف نمود، به عنوان مثال نانوذرات، ریزکپسول‌ها، ریزمخزن‌ها و غیره. در تکنولوژی ریزپوشانی، مواد پوشاننده یا مواد دیواره‌ای، ممکن است از جنس قندها، صمغ‌ها، پروتئین‌ها و لیپیدها باشند [۲]. با توجه به حساسیت ترکیبات زیست فعال، روش‌های مختلفی شامل خشک کردن پاششی، خشک کردن انجمادی، سرد کردن پاششی و خشک کردن پاششی، به دام انداختن در ساختارهای لیپوزومی، نیوزومی و فیتوزومی، توده‌سازی و اکستروژن وجود دارد که هر یک از روش‌های اشاره شده علاوه بر مزایا، دارای یک سری معایب نیز می‌باشند. از جمله این معایب می‌توان به استفاده از درجه حرارت‌های بالا به ویژه در خشک‌کن پاششی، ایجاد خلل و فرج روی سطح ذرات تولیدی، مصرف زیاد انرژی، محدودیت در تولید ذرات با قطر مشابه، راندمان پایین ریزپوشانی، عدم تبخیر کامل حلال مورد استفاده یا استفاده از حلال‌های سمی در حین فرایند، پیچیده بودن فرایند و هزینه تولید بالا اشاره نمود. لذا طی سال‌های اخیر، فرایند الکتروریزپوشانی یا انجام عملیات ریزپوشانی با استفاده از فرایندهای الکتروهیدرودینامیک<sup>۲</sup> (الکتروپاشش<sup>۳</sup>-الکترورسی<sup>۴</sup>) به عنوان روشی ساده، آسان و مؤثر جهت حفظ و افزایش زیست دسترسی ترکیبات موثره توانسته از جایگاه ویژه‌ای بین محققین صنایع غذایی و دارویی برخوردار گردد [۳]. فرایندهای الکتروهیدرودینامیک روشی برای تولید جریان یا قطرات سیال با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی قوی است که پس از تبخیر حلال، ساختارهای فوق‌العاده نازک و کوچکی تولید می‌گردد که در صورت اتمایز شدن قطرات در میدان الکتریکی و تشکیل کپسول، این فرایند به علت ماهیت غیر مستمر آن الکتروپاشش و در صورت تشکیل نانو الیاف و تشکیل جت پایدار این فرایند الکترورسی نامیده می‌شود [۴]. از مزایای روش الکتروریزپوشانی می‌توان به ریزپوشانی با کارایی بالا، رهایش ثابت و پایدار مواد ریزپوشانی شده، حذف نیروهای برشی، تک مرحله‌ای بودن فرایند و از همه مهم‌تر قابلیت انجام فرایند در دما و فشار محیط (فرایند سرد) و در نتیجه حفاظت بیشتر مواد زیستی و بیوپلیمرها از تخریب‌های فیزیکی و شیمیایی اشاره نمود [۵]. نانوالیاف دارای ویژگی‌های برجسته‌ای مانند نسبت بالای سطح به حجم، اندازه منافذ کوچک با تخلخل بسیار زیاد می‌باشد. در طی سالیان اخیر، محققین نشان داده‌اند که مواد فعال زیستی ریزپوشانی شده در فیبرهای پلیمری در مقایسه با سایر روش‌ها، ثبات و عملکرد بهتر و بیشتری را دارا می‌باشند و در نتیجه باید به اهمیت و کارایی ویژه نانوالیاف در علوم و صنایع غذایی تأکید بیشتری گردد [۵]. الیاف یا رشته‌های پلیمری را می‌توان با روش‌های متفاوت دیگری مانند خودآرایی<sup>۵</sup>، جدایش فازی<sup>۶</sup> و قالب سنتزی<sup>۷</sup> تولید کرد.

1 Core-Shell

2 Electrohydrodynamic atomization

3 Electropray

4 Electrospinning

5 Self-Assembly

6 Phase separation

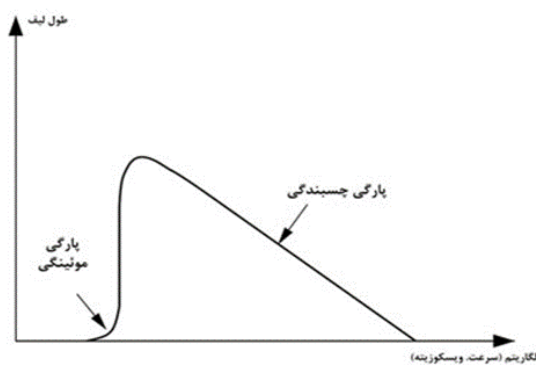
7 Template synthesis

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- روش‌های مختلف تولید نانوالیاف

روش‌های متعددی برای تولید الیاف وجود دارد، ولی روش‌هایی که می‌توانند منجر به تولید الیاف با قطرهای نانومتری یا نانوالیاف شوند عبارتند از کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی [۶].

**(۱) کشش:** این روش قادر است الیافی با طول زیاد و قطر چند نانومتری تولید کند. هر نانولیف از یک میکروپیپت در حین تبخیر حلال و در لحظه شروع انجماد کشیده می‌شود. این الیاف می‌توانند طولی در حدود چند صد میکرومتر و قابلیت دستکاری با میکروسکوپ نیروی اتمی را داشته باشند. این روش همواره با انجماد همراه است، که مواد رسیده شده را به الیاف جامد تبدیل می‌کند. مرحله انجماد در مورد ذوب ریسی با سرد کردن و در خشک ریسی با تبخیر حلال صورت می‌پذیرد. این فرایندهای پیچیده، قطر الیاف تولیدی را به نرخ کشش، نرخ سرد کردن یا تبخیر و ترکیب دقیق ماده اولیه وابسته می‌سازد. فرایندهای استاندارد کشش تاکنون نتوانسته اند الیافی با قطر کمتر از ۲۰۰ نانومتر تولید کنند، زیرا موادی پیدا نشده اند که بتوانند به قله منحنی شکل (۱) برسند.



شکل (۱): نمایش شماتیک طول بیشینه لیف به عنوان تابعی از محصول سرعت کشش با ویسکوزیته ماده اولیه [۷].

برای رسیدن به الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر نیاز به استفاده از مولکول‌های کوتاه به جای زنجیره‌های بلند پلیمری است. همچنین کشیدن الیاف در هنگام تبخیر حلال در دمای اتاق خواص ماده اولیه را بهبود می‌بخشد و اجازه رسیدن به ویسکوزیته بهینه برای کشش الیاف را می‌دهد (قله شکل (۱)). روش کشش نیازمند موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته (خصوصیتی از ماده که نشان دهنده ویسکوزیته و الاستیسیته ماده در حال تغییر شکل است) برای تحمل تغییر شکل بالا است درحالی‌که چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند [۷].

**(۲) تولید از قالب:** در این روش اکستروژن محلول ماده اولیه در حال انجماد، تحت فشار موجب تولید نانوالیاف می‌شود. قالب‌های مورد استفاده در این روش، مواد متخلخل مانند اکسید فلزات آندایز شده هستند که حفرات موازی دارند. بسته به اندازه تخلخل قالب، می‌توان نانوالیافی با قطرهای متفاوت و چگالی‌های متفاوت تولید کرد. مراحل تولید نانوالیاف در روش تولید از قالب مطابق ذیل است [۷]:

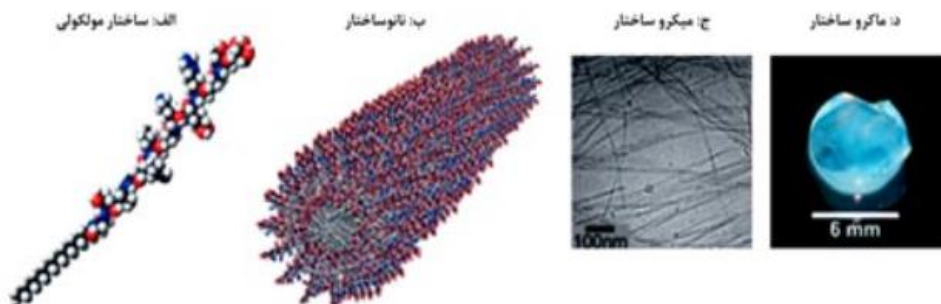
(۱) قرار دادن قالب تمیز و خشک درون محفظه بر روی محلول در حال انجماد و ریختن محلول ماده اولیه روی قالب.  
(۲) اکستروژن محلول ماده اولیه درون محلول در حال انجماد تحت فشار آب روی محلول (حدود ۰/۱ مگاپاسکال)، بنابراین نانوالیاف درون محلول در حال انجماد تشکیل می‌شوند.

(۳) برداشتن نانوالیاف تولید شده و شستن تمام مجموعه با آب یون زدایی شده.  
از مهم‌ترین ویژگی‌های این روش می‌توان به تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی‌ها و کربن اشاره کرد. ولی با استفاده از این روش نمی‌توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد [۷].

**(۳) جدایش فازی:** ماده اولیه پلیمری به همراه حلال، درون ظرفی به نسبت مشخص اضافه شده و محلول تولید می‌شود. سپس محلول تولید شده درون فریزر قرار داده می‌شود تا تبدیل به ژل شود و مدتی در آن دما باقی می‌ماند. به منظور تعویض حلال، ظرف حاوی ژل درون حلال دیگری غوطه‌ور می‌شود. سپس ژل از حلال جدا شده و پس از فیلتر شدن درون فریزر قرار می‌گیرد و در محیط خلاء خشک می‌شود. به طور کلی تولید نانوالیاف با استفاده از این روش به ۵ مرحله تقسیم می‌شود: انحلال، ژله ای شدن، استخراج با استفاده از حلال دیگر، منجمد کردن و خشک کردن که منجر به تولید فوم متخلخل نانو مقیاس می‌شود [۷]. این فرایند نیاز به دوره زمانی زیادی برای انتقال پلیمر جامد به فوم نانومتخلخل دارد [۷].

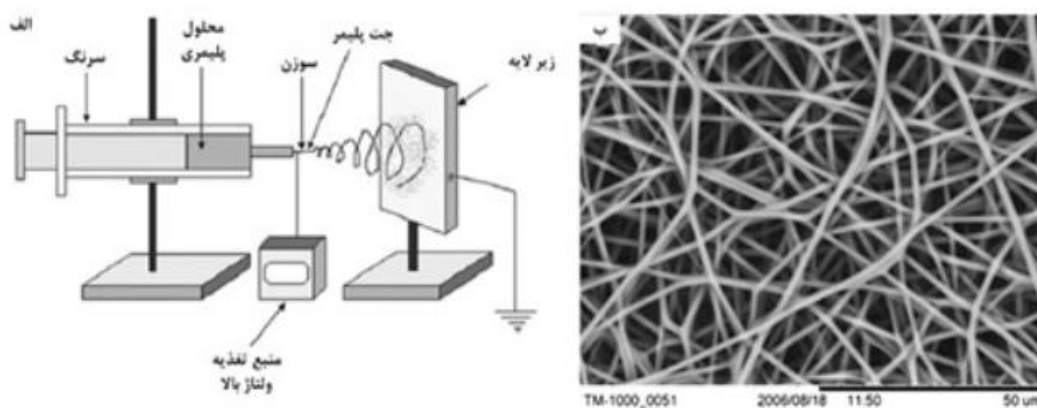
**(۴) خودآرایی:** به طور متداول خودآرایی نانوالیاف به ساخت الیاف نانومقیاس با استفاده از مولکول‌های کوچک تر به عنوان واحدهای سازنده اولیه اطلاق می‌شود. شکل (۲) به صورت شماتیک روش خودآرایی برای تولید نانوالیاف را نشان می‌دهد. یک مولکول کوچک به طور هم مرکز قرار می‌گیرد و با مولکول‌های دیگر به طور هم مرکز پیوند برقرار می‌کند. پیشرفت فرایند در صفحه عمود، محور طولی نانولیف را تشکیل می‌دهد. سازوکار اصلی برای روش خودآرایی، نیروهای بین مولکولی است، که

واحدهای کوچک تر را کنار هم جمع می کند و مشخص کننده شکل مولکول های بزرگ نانولیف است [۸]. این روش نیز مانند روش جدایش فازی، برای تولید نانولیف پیوسته، روشی وقت گیر است.



شکل (۲): شماتیک الف) ساختار مولکولی، ب) نانوساختار، ج) تصویر میکروساختار و د) تصویر ماکروساختار شبکه نانولیف پیتید خودآرایی شده [۷].

۵) الکتروروسی: الکتروروسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانولیف است. نانولیف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می شود، تشکیل می شوند. زمانی که نیروهای الکترواستاتیکی بر تنش سطحی مایع غلبه می کنند، یک مخروط تیلور تشکیل می شود و یک جت باریک به سرعت به سمت هدف (جمع کننده) متصل به زمین و یا با بار مخالف شتاب می گیرد [۸]. ناپایداری در این جت موجب حرکت های ضربه ای شدید می شود که به تبع آن جت طولیل و باریک شده و اجازه می دهد حلال تبخیر شود و یا مذاب سرد شود و نانولیف روی سطح هدف تشکیل شوند. بار الکتریکی جت، موجب خم شدن لیف می شود به طوری که با هر بار حلقه شدن، قطرش کاسته می شود. اندازه و ریزساختار نانولیف با متغیرهای عملیاتی متفاوتی کنترل می شود. این متغیرها، ویسکوزیته محلول، ولتاژ، نرخ تغذیه، هدایت محلول، فاصله هدف و لوله موئین و اندازه لوله هستند. روش الکتروروسی بسیار تطبیق پذیر بوده و محدوده وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیف (نانومتر تا چند میکرومتر)، با این روش تولید می شوند. انواع مختلفی از مولکول ها به راحتی می توانند برای تولید نانولیف عامل دار در فرایند شرکت داده شوند. نانولیف الکتروروسی شده معمولاً به صورت بی نظم یا جهت دار روی صفحه دوبعدی جمع آوری می شوند [۹]. در شکل (۳) فرایند الکتروروسی به همراه تصویر میکروسکوپی نانولیف تولید شده به این روش آورده شده است و در جدول (۱) روش های تولید نانولیف با یکدیگر مقایسه شده اند.



شکل (۳): الف) دستگاه استاندارد الکتروروسی و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولیف پلی اورتان الکتروروسی شده [۹].

جدول (۱): مزایا و معایب روش های تولید نانوالیاف [۹].

روش تولید	مزایا	معایب
کشی	- فرایند ساده - تجهیزات کم - طیف وسیعی از مواد	- نرخ تولید پایین - تولید غیر پیوسته
تولید از قالب	- طیف وسیعی از مواد - کنترل قطر و طول الیاف	- تلف شدن مواد - محدودیت چیدمان و ابعاد الیاف
جدایش فازی	- چیدمان ۳ بعدی منافذ - تجهیزات کم	- فرایند پیچیده - عدم کنترل چیدمان الیاف - محدود به پلیمرهای خاص
خودآرایی	- چیدمان ۳ بعدی منافذ	- فرایند پیچیده - عدم کنترل جهت و چیدمان الیاف - محدودیت قطر الیاف (۲ تا ۳۰ نانومتر) و طول (۱۰ میکرومتر)
الکتروسی	- نصب ساده - مقرون به صرفه - تطبیق پذیری بالا اجازه کنترل قطر، میکروساختار و چیدمان الیاف را می دهد. - طیف وسیعی از مواد	- رخنه دهی ضعیف - منافذ ۲ بعدی - اغلب حلال های سمی به کار می رود.

## ۲-۲- خصوصیات اصلی نانوالیاف

بطور کلی، خصوصیات اصلی نانوالیاف را می توان به سه دسته اصلی تقسیم نمود که شامل قطر و مورفولوژی، ساختار مولکولی و خواص مکانیکی می باشد.

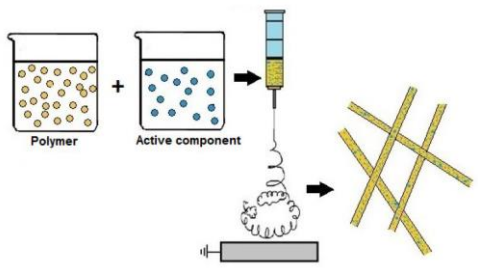
**(۱) قطر و مورفولوژی:** اندازه گیری میانگین قطر، محاسبه خلل و فرج سطح الیاف، اندازه گیری تخلخل و ضخامت لایه ها و همچنین بررسی مورفولوژی نانوالیاف الکتروسی شده (تشکیل الیاف بدون گویچه) از اهمیت بسزایی در مطالعه ساختاری نانوالیاف برخوردار بوده و یکی از فاکتورهای اصلی برای تعیین شرایط بهینه در این فرایند می باشد [۱۰]. مورفولوژی نانوالیاف را می توان بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) و میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) مورد بررسی قرار داد. جهت بررسی اندازه خلل و فرج بر روی رشته های لیفی جمع شده روی سطح جمع کننده نیز می توان از پروسیمتری با تفکیک مولکولی استفاده نمود که روش برناتور-امیت-تلر (BET) معمولترین روش می باشد.

**(۲) ساختار مولکولی:** با توجه به اینکه اندازه الیاف پلیمری الکتروسی شده از میکرومتر تا نانومتر می تواند تغییر نماید، لذا این سؤال پیش می آید که ساختار بلوری در نانو الیاف چه تغییری می کند و ساختار بلوری آن چه تفاوتی با پلیمر حجیم دارد. همچنین، فرآیند الکتروسی که دارای ولتاژ بالایی است چه تاثیری می تواند بر روی ساختار بلورین نانوالیاف بگذارد. به کار بردن ولتاژ بالاتر ممکن است منجر به ایجاد نیروی الکتریکی قویتر شده و در نتیجه کشش بیشتری به جت پلیمری در حین فرآیند اعمال گردد و در نتیجه، ممکن است به علت تغییر در نیروهای اعمال شده به سطح جت، شکل گیری بلورها در مقایسه با حالتی که از ولتاژ کمتری استفاده می شود متفاوت باشد. اگر نانوالیاف بر روی یک صفحه یا استوانه دوار جمع گردد، سرعت گردش بیشتر ممکن است منجر به ازدیاد طول بیشتر جت شده و انتظار می رود که زنجیره های پلیمری در راستای محور طولی الیاف و به طور منظم قرار گیرند. ساختار بلورین نانوالیاف پلیمری را می توان با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، ترموگرام های آنالیز حرارتی روبشی افتراقی (DSC)، میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) و طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته ای (NMR) بررسی نمود. جهت شناسایی گروه های عاملی نانوالیاف و تعیین نوع واکنش یا پیوندهای برقرار شده با ترکیبات ریزپوشانی شده می توان از تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده نمود [۱۱].

**(۳) خواص مکانیکی:** نانوالیاف پلیمری الکتروسی شده قابلیت بکارگیری در زمینه های تخصصی متعددی همانند تولید فیلم های خوراکی، طراحی و ساخت سامانه های فیلتراسیون پیشرفته، ساخت سنسورهای هوشمند، استفاده در ساخت بافت های مصنوعی و غیره را دارد. اما نکته حائز اهمیت این می باشد که برای بررسی طول عمر و دوام مواد/پلیمر در چنین کاربردهایی باید خواص مکانیکی لایه بررسی شود. هنگامی که قطر الیاف از میکرون تا حد نانو کاهش می یابد، چه تغییری در خواص مکانیکی ایجاد می گردد و یا اینکه تغییر در ساختار بلوری نانو الیاف چه تاثیری بر خواص مکانیکی آن ها و لایه های تشکیل شده از آن ها می گذارد. برای آزمایش مکانیکی لایه های نانوالیاف از روش آزمایش استحکام کششی استفاده می شود [۱۱].

## ۲-۳- روش‌های الکتروریزپوشانی بر پایه تشکیل نانوالیاف

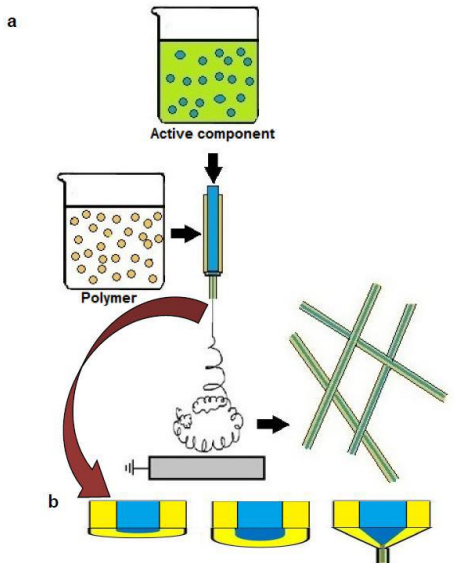
فرایندهای الکتروهدرودینامیک، الکتروپاشش و الکتروریسی، به عنوان فناوری‌های «خواهر» در نظر گرفته می‌شوند. با این حال، مواردی وجود دارد که می‌توان دو فرایند را از هم متمایز نمود. روش الکتروپاشش روش متمایز کردن مایع به وسیله نیروهای الکتریکی و در نتیجه تشکیل کپسول در سطح جمع‌کننده می‌باشد، در حالی که در فرایند الکتروریسی به علت تشکیل جت یا جت پایدار (جت سیال پیوسته) در حین فرایند، الیاف به صورت لایه ای بی‌بافت روی سطح جمع‌آوری می‌گردند. در ساختار جت، درگیری بین مولکول‌های موجود در سیال نقش مهمی در رخداد فرایند الکتروپاشش و الکتروریسی بازی کرده که به ترتیب منتهی به تولید گویچه و یا الیاف می‌شوند. اگر غلظت محلول پلیمری کم باشد، جت در فاصله اندکی از رأس مخروط تیلور ناپایدار شده و به قطرات کوچکی متلاشی می‌شود. این قطرات باردار در فضا پراکنده و به علت دافعه الکتریکی از هم فاصله گرفته و به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شوند. فرایند الکتروریزپوشانی برای ترکیبات زیست فعال به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد که عبارتند از الکتروریزپوشانی تک محوره، دو محوره، انجام فرایند الکتروریزپوشانی بر پایه محلول‌های امولسیون و بارگذاری سطحی بعد از الکتروریسی [۱۲].



شکل (۴): الکتروریزپوشانی محلول‌های پلیمری بر اساس سیستم تک محوره [۱۳].

### ۱) الکتروریزپوشانی محلول‌های پلیمری بر

**اساس سیستم تک محوره:** حل نمودن مستقیم ماده فعال (ترکیبات موثره یا زیست فعال) در حامل پلیمری رایج‌ترین روش الکتروریزپوشانی می‌باشد. قبل از انجام فرایند، ماده فعال و پلیمر در یک حلال مشابه یا سیستم‌های حلال دو جزئی یا چند جزئی حل می‌شود (شکل (۴)). طی فرایند الکتروریسی، همزمان با حرکت محلول پلیمری از نوک سوزن به سمت جمع‌کننده، میدان الکتریکی باعث تبخیر کامل حلال شده و در نتیجه الیاف به صورت شبکه‌ای بی‌بافت روی سطح جمع‌کننده انباشته می‌گردند. بنابراین، به علت تبخیر حلال و فعل و انفعالات صورت گرفته در حین فرایند، ماده فعال درون ماتریس پلیمری محبوس گشته و عملیات ریزپوشانی بدین طریق انجام می‌پذیرد. این روش برای ریزپوشانی ترکیبات بیولوژیکی حساس مانند پروتئین‌ها، سلول‌ها و آنزیم‌ها مناسب نیست. زیرا برخی از حلال‌های آلی که برای الکتروریسی پلیمرهای مصنوعی استفاده می‌شود ممکن است باعث ایجاد تغییرات کنفورماسیونی در پروتئین‌ها شده و یا حساسیت بیولوژیکی آنها را بعد از همزدن مکانیکی، هموژنیزاسیون یا فرایند اولتراسونیک تخریب نماید [۱۳].

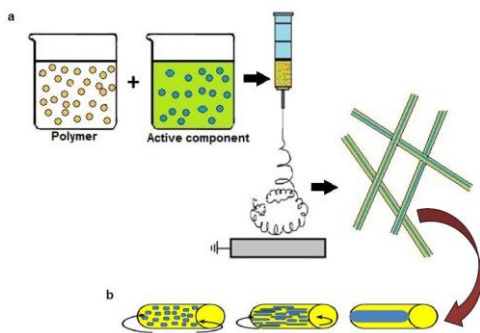


شکل (۵): الکتروریزپوشانی محلول‌های پلیمری بر اساس سیستم دو محوره [۱۴].

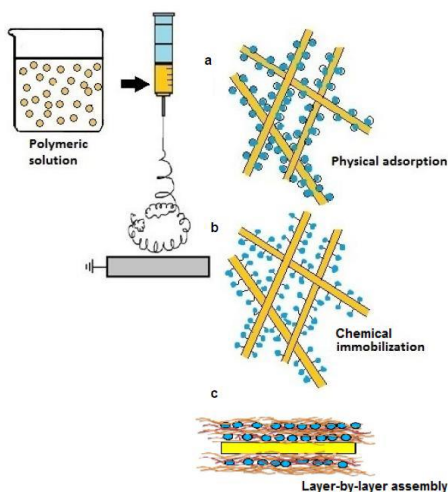
### ۲) الکتروریزپوشانی محلول‌های پلیمری بر اساس

**سیستم دو محوره:** برخلاف الکتروریسی تک محوره که ماده فعال به طور تصادفی در داخل ماتریس الیاف توزیع می‌گردد، الکتروریسی دو محوره قادر به ریزپوشانی ماده فعال در داخل مرکز الیاف می‌باشد. ماده فعال و پلیمر طی فرایند الکتروریسی در سوزن دو محوره (متحد‌المركز) جدا از هم قرار دارند به طوری که در نهایت، نانوالیاف با ساختار هسته-پوسته حاصل می‌گردد (شکل ۶a).

در این روش، ماده فعال در قسمت داخلی سوزن دو محوره (به عنوان هسته) و محلول پلیمری در فضای بین سوزن داخلی و خارجی (به عنوان پوسته یا دیواره ماده ریزپوشانی کننده) قرار می‌گیرد و به طور همزمان رسیده می‌شوند. نکته مهم در این روش این می‌باشد که مخروط تیلور باید از پایداری کاملی برخوردار باشد (شکل (۵)). همچنین ماده فعال می‌تواند محلول/ترکیبی با قابلیت الکتروریسی یا فاقد قابلیت الکتروریسی باشد، اما محلول پلیمری به عنوان دیواره یا پوسته باید قابلیت الکتروریسی از همه لحاظ را دارا باشد. مهمترین مزیت الکتروریسی دو محوره نسبت به الکتروریسی تک محوره انعطاف‌پذیری در نوع و اندازه الیافی است که تولید می‌شود.



شکل (۶): فرایند الکترورسی بر پایه محلول‌های امولسیون [۱۴].



شکل (۷): ریزپوشانی از طریق بارگذاری ماده فعال به وسیله جذب فیزیکی، تثبیت شیمیایی یا روش تجمع لایه - لایه [۱۵].

روش جذب فیزیکی این امکان مهم را به وجود می‌آورد که از نانوالیاف به عنوان داربست برای بارگذاری ترکیبات مختلف استفاده نمود. همچنین با استفاده از این روش، از تغییرات فیزیکی یا شیمیایی که در حین انجام فرایند یا تهیه محلول پلیمری روی ماده فعال ممکن است ایجاد گردد، جلوگیری نمود. اما انکپسولاسیون به روش جذب فیزیکی برای رهایش کنترل شده مناسب نیست زیرا که ماده فعال جذب شده بر سطح غشا ایاف ممکن است به راحتی در حین آماده سازی شسته شود. تثبیت شیمیایی شامل تثبیت ماده فعال بر روی سطح نانوالیاف از طریق تشکیل یک پیوند شیمیایی می‌باشد بطوری که ماده فعال را نمی‌توان به آسانی از سطح نانوالیاف جدا نمود (شکل (۷)). رایج‌ترین گروه‌های عاملی سطحی برای تثبیت شیمیایی عبارتند از گروه‌های عاملی کربوکسیل، آمین و هیدروکسیل. همچنین ماده فعال از طریق روش‌های مختلفی همانند اتصالات عرضی<sup>۱</sup> و فعالسازی گروه‌های عاملی سطحی می‌تواند پیوند کووالانسی برقرار کند. پیوند کووالانسی قوی‌ترین و پایدارترین سامانه‌های ریزپوشانی در تثبیت شیمیایی را ایجاد می‌نماید [۱۵].

تجمع لایه-لایه یکی دیگر از روش‌های موثر در بارگذاری ترکیبات فعال در سطح نانوالیاف بعد از انجام فرایند الکترورسی می‌باشد (شکل (۷)). در این روش لایه‌ای از پلی‌الکترولیت‌ها بر سطح سوبسترا باردار رسوب نموده و یک پوشش چند لایه شکل می‌گیرد. پلی‌الکترولیت‌ها یا سایر ترکیبات باردار الکتروستاتیکی می‌توانند قویاً جذب سطح ایاف گردد تا یک کمپلکس پایدار ریزپوشانی تشکیل شود.

پلیمرهای طبیعی و سنتزی بسیار زیادی در طی سالیان اخیر مورد تحقیق قرار گرفته و قابلیت الکترورسی شدن آنها بررسی شده است. پلی‌گلیکولیک اسید، پلی‌لاکتیک اسید و پلی‌کاپرولاکتون پلیمرهای مهمی هستند که برای استفاده در مهندسی بافت الکترورسی شده‌اند. این پلیمرها به طور موفقیت‌آمیزی در سیستم‌های هدمندرسانی و ریزپوشانی نیز استفاده شده‌اند، اما استفاده از آنها برای کاربردهای غذایی مجاز نیست [۱۶]. در مقابل، بیوپلیمرهای غذایی مانند پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها به طور

### ۳) الکتروریزپوشانی بر پایه محلول‌های

امولسیونی: شکل (۶) شماتیکی از فرایند الکترورسی بر پایه محلول‌های امولسیونی را نشان می‌دهد. در الکترورسی امولسیون آب در روغن (W/O)، پلیمر در حلال آلی و ترکیب فعال در فاز آبی حل می‌شود. الکترورسی امولسیون یک فرایند ریزپوشانی کنترل شده با رهایش یکنواخت می‌باشد. در این روش، ماده فعال توسط امولسیفایرها یا مواد فعال سطحی احاطه و به درون یک حامل پلیمری اضافه می‌شود. برخلاف الکترورسی دو محوره که برای تشکیل ساختار هسته-پوسته نیازمند یک سوزن دو محوره است، در این روش، قابلیت تشکیل همان ساختار نانوالیاف (هسته-پوسته) به آسانی و با استفاده از یک سوزن ساده و سیستم تک محوری امکان‌پذیر می‌باشد [۱۴].

### ۴) بارگذاری سطحی بعد از الکترورسی:

ریزپوشانی می‌تواند بعد از انجام فرایند الکترورسی و از طریق بارگذاری ماده فعال به وسیله جذب فیزیکی، تثبیت شیمیایی یا روش تجمع لایه - لایه صورت پذیرد (شکل (۷)). غشاهای نانوالیاف حاصل از الکترورسی داربست مناسبی برای بارگذاری سطحی می‌باشد: (۱) سطح زیاد غشا باعث افزایش ظرفیت بارگذاری به ازاء واحد جرم می‌باشد؛ (۲) ساختار متخلخل قابلیت دسترسی سایت‌های فعال برای افزایش سرعت واکنش را فراهم می‌سازد. روش جذب فیزیکی یک فرایند ساده غوطه‌وری می‌باشد (شکل (۸)). بدین صورت که نانوالیاف الکترورسی شده در یک سوسپانسیون یا محلول خالص حاوی ماده فعال غوطه‌ور شده و ماده فعال از طریق نیروهای الکتروستاتیکی روی سطح ایاف جذب می‌گردند [۱۵].

<sup>1</sup> Cross linking

عمومی ایمن شناخته شده‌اند (GPRS) و بطور گسترده‌ای در محصولات غذایی استفاده می‌شوند. زلاتین، آلژینات، کلاژن، ژئین، گلیادین، کارژین، پروتئین‌های آب‌پنیر، پروتئین سویا، انواع صمغ‌ها و موسیلاژها، کیتوزان، نشاسته، نشاسته، نشاسته نشاسته هیدروکسی پروپیل، و مشتقات سلولز انواعی از بیوپلیمرهای غذایی می‌باشند که پیش از این الکترورسی شده‌اند. عدم سمیت، زیست تخریب‌پذیری و مقاومت مکانیکی بالای آنها از جمله مزایای این بیوپلیمرها می‌باشد [۱۷]. بسیاری از این بیوپلیمرها قابلیت الکترورسی در محلول‌های آبی را ندارند. ویسکوزیته پایین و داشتن ویژگی‌های شل‌شونده با برش (رفتار سودوپلاستیک) دلیل عدم الکترورسی محلول‌های آبی بیوپلیمرها می‌باشد. اما می‌توان از طریق مخلوط کردن محلول‌های آبی با پلیمرهای کمکی آنها را الکترورسی نمود.

## ۲-۴- کاربردهای نانوالیاف حاصل از الکترورسی برای ریزپوشانی ترکیبات غذایی

توسعه فرآورده‌های غذایی دانشمندان این علم را بر آن داشته است تا در جستجو و معرفی روش‌های نوینی برای فرآوری و توسعه محصولات غذایی باشند. صنعت غذا هر روز ویژگی‌های پیچیده‌تری را برای ترکیبات غذایی انتظار دارد که اغلب تنها با استفاده از روش‌های ریزپوشانی امکان‌پذیرند. فناوری ریزپوشانی ویژگی‌های تازه‌ای را در اختیار سازندگان مواد غذایی می‌گذارد که انتقال، نگهداری و حمل این مواد را آسان‌تر نموده، از ترکیبات حساس یا فعال غذاهای عملگر نیز محافظت می‌کند. در قیاس با صنایع دارویی، در صنایع غذایی اغلب ریزپوشانی با عملیات بزرگ مقیاس تر و کم هزینه‌تر ترجیح داده می‌شود. در جدول ۲ انواع ترکیبات غذایی که در صنعت امروز غذا کپسوله می‌شوند، به طور خلاصه نشان داده شده است. با این وجود، تأکید این بخش بر آن دسته از مواد غذایی است که با استفاده از فرآیند الکترورسی به طور موفقیت آمیز کپسوله شده‌اند [۱۸].

ریزپوشانی با استفاده از فرایند الکترورسی برای تثبیت مولکول‌های غذایی عملگر با مزایای سلامتی بخش همچون اینگالوکاتچین گالات، گالیک اسید، بتا-کاروتن و اسیدهای چرب چند حلقوی اشباع در داخل میکرو/نانوالیاف الکترورسی شده ژئین انجام شده است. کلیه این مطالعات، عملی بودن روش الکترورسی به عنوان ابزاری نوین جهت طراحی و ساخت حامل‌های لیفی برای ماندگاری بیشتر و انتقال موثرتر مولکول‌های زیست فعال را نشان دادند. تمامی این ترکیبات عملگر به طور معمول به شکل کپسوله در می‌آیند تا ثبات فرآورده نهایی حفظ شود و طعم گزنده و تلخ آن در هنگام خوردن احساس نشود. سیکلودکسترین‌ها خانواده‌ای از الیگو ساکاریدهای حلقوی هستند که ساختار مولکولی مارپیچ شکلی دارند. از این رو، طعم‌دهنده‌ها و رایحه‌های غذایی فرار مثل وانیلین، درون انواع مختلفی از سیکلودکسترین‌ها ادغام شده‌اند تا کمپلکس‌های در برگیرنده سیکلودکسترین تشکیل گردند. الکترورسی برای ساخت الیاف ژئین و PVA حاوی کمپلکس سیکلودکسترین‌های مختلف به کار گرفته شده است. ریزپوشانی سیکلودکسترین‌ها در ژئین و PVA که در این مطالعات گزارش شده به دلیل ویژگی‌های ژئین و ویژگی‌های انتقال دهنده سیکلودکسترین‌ها، می‌تواند منجر به ویژگی‌های نوید بخشی در این حامل‌های پلیمری شود [۱۹].

برخی از مزایای کاربرد الیاف الکترورسی برای ریزپوشانی کردن آنزیم‌ها عبارتند از: (۱) انواع مختلفی از پلیمرها را می‌توان برای تامین نیازهای مختلف به عنوان مواد پشتیبان، الکترورسی نمود؛ (۲) تخلخل بالا و ارتباطات بینابینی الیاف الکترورسی، پلتفرمی عالی برای انتقال جرم با حداقل ممانعت به وجود می‌آورد؛ (۳) سطوح الیاف را می‌توان به نحوی که مناسب فعالیت آنزیم باشد، اصلاح نمود. ریزپوشانی لیپاز بر روی الیاف الکترورسی با استفاده از جذب سطحی فیزیکی، مخلوط کردن مستقیم یا از طریق ایجاد پیوند کووالانس انجام شده است. این روش‌های تثبیت لیپاز درون شبکه الیاف الکترورسی، می‌تواند برای هیدرولیز روغن‌های گیاهی، بیوکاتالیست‌ها یا واکنش‌های ترانس استریفیکاسیون مورد استفاده قرار گیرد. شبکه الیاف الکترورسی به دلیل سطح مقطع زیاد خود، دارای ظرفیت بالای بارگیری آنزیم است. مطالعات مذکور عموماً نشان دادند که لیپاز ریزپوشانی شده همان فعالیت کاتالیزوری نوع آزاد را دارد، با این تفاوت که پایداری آن بالاتر و عمر ماندگاری آن بیش تر است. سایر آنزیم‌هایی که با استفاده از فرایند الکترورسی ریزپوشانی شده‌اند عبارتند از سامانه گلوکز اکسیداز / کاتالاز با هدف محافظت مواد غذایی، آنزیم تیروزیناز به عنوان بیوسنسوری برای ترکیبات فنلی و سلولاز برای تولید قندهای احیاکننده را نام برد [۲۰].

علاوه بر این، الکترورسی به عنوان روشی سریع و میانبر برای خشک کردن و ریزپوشانی باکتری‌های زنده با تأثیر کم بر روی قدرت بقای آنها مورد تأیید واقع شده است. ریزپوشانی بیفید و باکترهای زنده با استفاده از فرآیند الکترورسی و کاربرد PVA و WPC به عنوان حامل‌های پلیمری بررسی شده است. در مطالعات ایشان ریزپوشانی بیفیدوباکترهای زنده در WPC با روش جایگذاری مستقیم (الکترورسی تک محوره) انجام شد و کپسوله کردن باکتری‌های زنده درون PVA با کمک الکترورسی دو محوره، صورت گرفت. با این وجود هر دو بررسی نشان دهنده پایداری و بقای باکتری‌های زنده، پس از فرآیند الکترورسی بود و امکان استفاده از روش الکترورسی را برای اینگونه مصارف اثبات نمود [۲۱].



کاربرد عصاره‌های زیست فعال گیاهان به عنوان ترکیبات عملگر در غذا یکی از موضوعات مستمر تحقیقاتی در صنایع غذایی بوده است. با این حال، طبیعت مواد زیست فعال کاربرد مستقیم آنها را در ماتریس‌های غذایی محدود نموده است و لذا تکنولوژی ریزپوشانی با تبدیل عصاره‌های گیاهی مایع به ترکیبات عملگر خشک، و در عین حال، محافظت و پایداری شیمیایی مواد زیست فعال گیاهی، این عمل را تسهیل نموده است. الکتروریسی یک فرآیند ریزپوشانی کاربردی برای تثبیت عصاره‌های فعال گیاهی مایع در حامل‌های پلیمری است. عصاره‌های گیاهی که تاکنون به صورت کامپوزیت‌های رشته‌ای لیفی درآمده‌اند از زردچوبه و تیمول، تهیه شده بودند. پلیمرهایی از قبیل ژئین، سلولز استات، پروتئین ایزوله سویا، ژلاتین، پلیمرهای مبتنی بر کیتوزان، پلی لاکتیک اسید (PLA)، پلی اتیلن اکساید (PEO)، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی کاپرولاکتون PCL، PCL/PLA و پلی تری متیلن کربنات (PTMC) در مطالعات مزبور به عنوان حامل استفاده شدند. نانوالیاف الکتروریسی شده عموماً راندمان بارگذاری بالایی داشتند، بی آنکه مورفولوژی آنها مختل شود. ثابت شد که عصاره‌های گیاهی بارگذاری شده پایداری خوبی نشان دادند و خواص عملکردی خود را پس از فرآیند الکتروریسی حفظ نمودند. تثبیت موفق این عصاره‌ها درون حامل‌های پلیمری خواص عملکردی رشته‌های ساخته شده را بهبود بخشید. فعالیت‌های آنتی اکسیدانی یا ضد میکروبی این رشته‌های الکتروریسی شده حاکی از آنست که می‌توان آنها را احتمالاً به عنوان اجزای بسته بندی فعال یا سایر مواد عملگر دارای ساختار نانو برای کاربردهای غذایی مورد استفاده قرار داد [۲۲].

### ۳- نتیجه گیری

روش‌های مختلفی برای تولید نانوالیاف وجود دارد که از میان آنها الکتروریسی تنها روش تولید نانوالیاف در مقیاس تجاری می‌باشد. الکتروریزی پوشانی به روش الکتروریسی دارای مزایای قابل توجهی از جمله قابلیت کنترل اندازه لیاف، ایجاد لیاف منفرد و کارایی بالای ریزپوشانی می‌باشد. نسبت سطح به حجم بالا که ظرفیت قابل توجهی برای اتصال و آزادسازی گروه‌های عملگر، جذب مولکول‌ها، یون‌ها و دیگر ذرات در مقیاس نانو را فراهم می‌کند. از نانوالیاف با توزیع اندازه خوب، انتظار می‌رود که آزادسازی قابل پیش بینی ماده فعال را در تمام مدت مورد نیاز تأمین کند. با توجه به این مزایا محققین علوم غذایی از الکتروریسی برای ریزپوشانی کردن مواد استفاده می‌کنند تا بدین وسیله خواص عملکردی همانند کارایی، اثر بخشی، پایداری و حل پذیری مواد فعال را در ابعاد نانو افزایش دهند. این مسئله به خاطر آن است که مواد دارای ساختار نانو، حل‌پذیری و فراهمی زیستی بالایی نشان داده، آزادسازی کنترل شده آن‌ها افزایش یافته و دقت بالاتری در هدف‌گیری در مقایسه با ذرات دارای ابعاد میکرون دارند.

### منابع

- [1] Huang, Z., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", *Composites Science and Technology* vol.63, pp. 2223–2253, (2003).
- [2] Ramakrishna. S., Fujihara. K., Teo. W., Lim. T., Ma. Z. "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, ISBN 981-256-415-2, (2005).
- [3] Ondarcuhu. T, Joachim. C. "Drawing a single nanofibre over hundreds of microns", *Europhys Lett* ;vol.42(2) ,215–220, (1998).
- [4] Feng. L., Li. S., Li. H., Zhai. J., Song. Y., Jiang. L., et al, "Super- Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers", *Angew Chem Int Ed* vol.41(7), pp. 1221–1223, (2002).
- [5] Ma. P.X., Zhang. R., "Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix", *J Biomed Mat Res*; vol.46, pp. 60–72, (1999).
- [6] Beachley. V., Wen. V., "Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions", *Progress in Polymer Science* vol.35, pp. 868–892,(2010).
- [7] Li, Y., Lim, L. T., and Kakuda, Y. 2009. Electrospun Zein Fibers as Carriers to Stabilize Epigallocatechin Gallate. *Journal of Food Science*, 74: 233-240.
- [8] Zhmayev, Eduard, Daehwan Cho, and Yong Lak Joo. "Nanofibers from gas-assisted polymer melt electrospinning." *Polymer* 51, no. 18 (2010): 4140-4144.
- [9] Yang, Ruirui, Jihuan He, Lan Xu, and Jianyong Yu. "Bubble-electrospinning for fabricating nanofibers." *Polymer* 50, no. 24 (2009): 5846-5850.

- [10] Brown, Toby D., Paul D. Dalton, and Dietmar W. Hutmacher. "Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process." *Progress in Polymer Science* 56 (2016): 116-166.
- [11] Mitchell, Geoffrey R., ed. *Electrospinning: principles, practice and possibilities*. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [12] Alghoraibi, Ibrahim, and Sandy Alomari. "Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication." *Handbook of Nanofibers* (2018): 1-46.
- [13] Nazir, A., N. Khenoussi, L. Schacher, T. Hussain, D. Adolphe, and A. H. Hekmati. "Using the Taguchi method to investigate the effect of different parameters on mean diameter and variation in PA-6 nanofibres produced by needleless electrospinning." *RSC Advances* 5, no. 94 (2015): 76892-76897.
- [14] Sasithorn, Nongnut, Lenka Martinová, Jana Horáková, and Rattanaphol Mongkholrattanasit. "Fabrication of Silk Fibroin Nanofibres by Needleless Electrospinning." In *Electrospinning-Material, Techniques, and Biomedical Applications*. InTech, 2016.
- [15] Upson, Sarah J., Tom O'Haire, Stephen J. Russell, Kenneth Dalgarno, and Ana Marina Ferreira. "Centrifugally spun PHBV micro and nanofibres." *Materials Science and Engineering: C* 76 (2017): 190-195.
- [16] Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., and Sheng, J. 2004. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, 53: 1704-1710.
- [17] Mo, X., Xu, C., Kotaki, Mea., Ramakrishna, S. 2004. Electrospun (PLLACL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. *Biomaterials*, 25(10):1883- 90.
- [18] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J.D., Hirvonen, J.K., Beck Tan, N.C., 2001. Controlled deposition of electrospun poly (ethylene oxide) fibers. *Polymer* 42 (19), 8163-8170.
- [19] Supaphol, P., Mit-uppatham, C., and Nithitanakul, M. 2005. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effects of solvent system and emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular materials and engineering*, 290: 933-942.
- [20] Miri, M. A., Habibi Najafi, M. B., Movaffagh, J. 2016. Optimization of Electrospinning Process of Zein Using Central Composite Design. *Fibers and Polymers*. 17(5), 769-777.
- [21] Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. 2010. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28 (3), 325-347.
- [22] Choi, J., Kim, H., and Yoo, H. 2015. Electrospinning strategies of drug-incorporated nanofibrous mats for wound recovery. *Drug Delivery and Translational Research*, 5(2):137-145.