

مروری بر تولید نانوامولسیون و مقایسه کارایی همگن سازها

فرزانه پورحسن، فرزین ذکایی آشتیانی*، محمد رحمانی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: zokaee@aut.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر تولید امولسیون‌هایی با اندازه قطرات نانومتری در صنایع دارویی، شیمیایی، بسپارها و غذایی به منظور بهبود کیفیت امولسیون و زمان ماندگاری آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی همگن سازهای جدیدی ساخته شده‌اند که قادرند با تحمل فشاری بالغ بر ۳۵۰۰ bar (بیش از ۳۰ برابر فشار قابل تحمل همگن سازهای متداول) امکان تولید نانوامولسیون‌ها را فراهم آورند. در این مقاله پس از بررسی کارایی همگن سازهای مختلف با توجه به نتایج آزمایشگاهی ارائه شده در مقالات، مشخص شده است که همگن سازهای فشار بالا مانند ریزسیال سازها می‌توانند گزینه‌های بسیار مناسبی برای تهیه نانوامولسیون‌ها باشند.

کلمات کلیدی: نانوامولسیون، همگن ساز، ریزسیال ساز

۱- مقدمه

امولسیون از دو مایع تقریباً غیر قابل امتزاج، که معمولاً آب و روغن هستند، ساخته می‌شود [۱]. در امولسیون، فاز پراکنده به مایعی اطلاق می‌شود که به صورت قطرات کوچک در داخل مایع دیگر (که فاز پیوسته نامیده می‌شود) پخش می‌شود [۲ و ۳]. امولسیون‌ها با توجه به درصد وزنی فازهای تشکیل دهنده به دو گروه امولسیون‌های آب در روغن^۱ و روغن در آب^۲ تقسیم می‌شوند. امولسیون‌ها در صنایع دارویی، بسپارش، شیمیایی، استخراج و فراوری نفت و صنایع غذایی و لبنی کاربرد دارند [۳-۶].

امولسیون‌ها بر اساس اندازه قطرات، به سه گروه میکروامولسیون (با اندازه قطرات ۱۰۰-۱۰ نانومتر)، نانوامولسیون (با اندازه قطرات ۱۰۰۰-۱۰۰ نانومتر) و ماکروامولسیون (با اندازه قطرات ۱۰۰-۰/۵ میکرومتر) تقسیم می‌شوند [۳ و ۷]. میکروامولسیون‌ها شفاف بوده و از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند. اما نانوامولسیون‌ها خود در دو گروه شفاف (با اندازه قطرات ۲۰۰-۵۰ نانومتر) و غیر شفاف (با اندازه

قطرات تا ۵۰۰ نانومتر) دسته بندی می‌شوند. اگرچه نانوامولسیون‌ها تنها به طور سینماتیکی پایدار هستند اما پایداری فیزیکی آن‌ها نیز به اندازه‌ای طولانی است که یکنواخت بوده و عنوان "نزدیک به پایداری ترمودینامیکی" به آن‌ها اطلاق می‌شود [۸].

ریزساختار امولسیون که به شدت بر روی خواص فیزیکی و کیفیت آن تأثیر می‌گذارد، تابع پارامترهای مختلفی است که مهمترین آن‌ها نحوه توزیع اندازه قطرات فاز پراکنده در فاز پیوسته است [۹ و ۱۰]. زیرا این عامل، بر زمان ماندگاری، پایداری، خواص رئولوژیکی و حتی رنگ امولسیون تأثیر می‌گذارد [۱۱].

ماکروامولسیون‌ها به علت اندازه بزرگ قطرات (حدود ۵۰ میکرومتر)، از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند و دو فاز تشکیل دهنده آن‌ها در طول زمان از یکدیگر جدا می‌شوند و امولسیون پایداری خود را از دست می‌دهد. برای جلوگیری از این پدیده از همگن ساز استفاده می‌شود [۴]. هدف از همگن سازی کاهش اندازه قطرات تا حد ممکن (تا کمتر از ۱ میکرومتر) و یکنواخت‌تر کردن توزیع اندازه قطره‌ها (باریک نمودن تابع توزیع اندازه قطرات) است. تشکیل و پایداری

1. Water in Oil (w/o)
2. Oil in Water (o/w)

نموده و با توجه به آزمایش‌های انجام شده، قابلیت تولید نانوامولسیون‌ها را در همگن سازهای مختلف بررسی می‌کنیم.

۲- دستگاه‌های همگن سازی

۲-۱ سامانه‌های همزن

سامانه‌های همزن به دو صورت پیوسته یا ناپیوسته در فرایند قرار می‌گیرند. در فرایندهای ناپیوسته و شبه پیوسته همزن‌هایی با هندسه‌های مختلف، پخش‌کننده‌های چرخ دنده‌ای و یا همزن‌های پر قدرت مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این حالت، قطرات پخش شده بر اثر نیروهای برشی و ایستایی^۷ جریان متلاطم شکسته می‌شوند. با وجود این، این سامانه‌ها قادر به تولید نانوامولسیون‌ها نیستند و در بهترین حالت تنها قادرند قطر قطرات را به چند میکرومتر کاهش دهند [۱۳].

۲-۲ دستگاه‌های فراصوت

این سامانه‌ها معمولاً دارای یک ژنراتور، تبدیل‌کننده، و میله یا شاخک ضربه هستند. ژنراتور، جریان الکتریکی وارده را ارتقا بخشیده و از طریق تبدیل‌کننده این انرژی را به انرژی لرزاننده مکانیکی تبدیل می‌کند [۱۵]. کاواک‌زایی و میکروتلاطم‌ها از عوامل شکستن قطرات در این تجهیزات به شمار می‌روند. فراصوت قادر است قطراتی با قطر میانگین ۰/۴ میکرومتر تولید کند که نشان می‌دهد در این سامانه‌ها نیروی زیادی به قطرات وارد می‌شود [۱۳]. اما با وجود این، به دلیل ظرفیت پایین، عمدتاً تنها در آزمایشگاه‌ها مورد کاربرد قرار می‌گیرد.

۲-۳ سامانه‌های غشایی

همگن سازی غشایی با غشای سرامیکی یا شیشه ریزمتخلخل، فرایند همگن سازی پیوسته نسبتاً جدیدی است. فاز پخش شونده در طول منافذ غشاء تحت فشار قرار گرفته و در خروجی منافذ، قطرات تشکیل شده به دنبال جریان پیوسته که روی غشاء جریان دارد، کشیده می‌شوند. قطر منافذ و شار فاز پخش شونده بر روی قطر متوسط قطرات اثر می‌گذارند. این سامانه‌ها قابلیت دسترسی به امولسیون‌هایی با قطر ۰/۲ میکرومتر و توزیع اندازه باریک دارند. اما ضعف این سامانه‌ها نیز پایین بودن ظرفیت تولید آن‌ها است [۱۳].

امولسیون با اضافه کردن ماده فعال سطحی^۱ تسهیل می‌شود. زیرا ماده فعال سطحی در سطح مشترک فازهای آب و روغن (سطح قطرات) جذب می‌گردد و علاوه بر کاهش کشش بین سطحی، با ایجاد لایه محافظ بر روی سطح قطرات از به هم پیوستن آن‌ها به یکدیگر (که منجر به افزایش مجدد اندازه قطرات می‌شود) ممانعت می‌کند [۴].

همگن سازی در دو مرحله انجام می‌شود، در مرحله اول، قطرات بزرگ تحت تأثیر نیروهای برشی^۲ بزرگ در محفظه همگن ساز، به قطرات کوچک‌تر شکسته می‌شوند و در مرحله دوم، پایدارسازی این قطرات، با جذب ماده فعال در سطح انجام می‌گیرد. در مجموع، اندازه نهایی قطرات و تابع توزیع آن‌ها، به نوع و مقدار ماده فعال در سطح، درصد وزنی فاز پراکنده، خواص رئولوژیکی فازها مانند گرانروی، کشش بین سطحی، بزرگی و نحوه اعمال نیروهای برشی وابسته است [۹ و ۴].

تاکنون انواع مختلفی از تجهیزات و دستگاه‌های همگن سازی ساخته شده است، اما مهمترین آن‌ها که به صورت پیوسته در فرایند قرار می‌گیرند، عبارت از سامانه‌های همزن^۳، همگن سازهای فشار قوی^۴، دستگاه‌های فراصوت^۵ [۱۰] و سامانه‌های غشایی هستند [۱۳] که از این میان، کاربرد دو سامانه اول، گستردگی بیشتری دارد [۴]. با توجه به این که همگن سازهای فشار قوی کارایی بهتری در تولید امولسیون‌هایی با قطرات ریزتر، و همچنین، کنترل‌پذیری مناسبی جهت توزیع مطلوب اندازه قطرات دارند، از کاربرد صنعتی بالایی نیز برخوردارند. در این نوع همگن سازها انرژی لازم برای تولید امولسیون‌های بسیار ریز از طریق فشار قوی این تجهیزات (تا ۳۵۰ MPa) فراهم می‌شود. جهت تأمین چنین فشارهای بزرگی از پمپ‌های فشار قوی رفت و برگشتی و یا چند مرحله‌ای استفاده می‌شود [۱۲ و ۱۱ و ۳].

در ادامه پس از بررسی اجمالی انواع همگن ساز، با بررسی نتایج آزمایش‌های همگن سازی، قابلیت و کارایی همگن سازهای مختلف را مورد مقایسه قرار می‌دهیم. در همین راستا توجه خود را به نوع جدیدی از امولسیون سازهای فشار قوی به نام ریزسیال ساز^۶ معطوف

1. Emulsifier
2. Shear Forces
3. Rotor-stator
4. High-pressure Homogenizer
5. Ultrasonic Systems
6. Microfluidizer, Microfluidics, USA

7. Inertial Forces

۲-۴ همگن سازهای فشار قوی

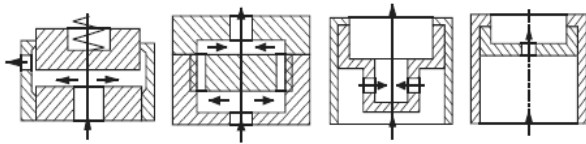
طی دو دهه اخیر نسل جدیدی از همگن سازها با نام همگن سازهای فشار قوی ساخته شدند که طراحی متفاوت محفظه همگن سازی آنها در مقایسه با انواع متداول، امکان دسترسی به فشارهای بالا در حد 500 bar را که در واقع (۱۵-۱۰) برابر فشار همگن سازهای متداول می باشد فراهم نمود که به این طریق، پایداری مناسبی برای امولسیون هایی که به زمان ماندگاری طولانی نیاز داشتند، فراهم گردید [۱۲].

سامانه های فشار قوی خود از نظر نحوه هدایت جریان سیال در محفظه، به سه گروه پخش کننده های شعاعی (همچون افشانک استاندارد)، جت های پخش کننده متقاطع (همچون جت پخش کننده و ریزسیال ساز) و مجموعه افشانک محوری (مانند روزنه) تقسیم می شوند. این همگن سازها همواره به صورت پیوسته به کار گرفته می شوند. نمای نمادین همگن سازهای مذکور در شکل (۱) آمده است. در بخش ۴، به نمونه هایی از آزمایش های انجام شده با همگن سازهای شکل (۱) اشاره خواهد شد. نتایج آزمایش ها نشان می دهند که ریزسیال ساز دارای بهترین کارایی می باشد و قادر است قطر متوسط قطرات را به 300 nm کاهش دهد. به همین جهت امروزه ریزسیال ساز به طور گسترده برای تولید نانو امولسیون ها مورد استفاده قرار می گیرد. در ادامه به صورت جزئی تر به ریزسیال ساز پرداخته خواهد شد و نمونه هایی از کاربرد آن در زمینه های مختلف به همراه نتایج آزمایش ها ارائه می شود.

اما در این گروه، افشانک استاندارد کمترین کارایی را دارد یعنی با چگالی انرژی مشابه، امولسیونی با قطرات بسیار بزرگتر (تقریباً 3000 nm نانومتر) تولید می کند. در این سامانه ها علاوه بر نیروهای ایستایی و برشی در جریان متلاطم، کاواک زایی و نیروهای برشی در جریان آرام نیز در شکستن قطرات مؤثر واقع می شوند. در مجموع، تنها با سامانه های فشار قوی تولید امولسیون هایی با قطر متوسط کمتر از 0.2 میکرومتر و همراه با ظرفیت تولید بالا قابل حصول خواهند بود [۱۳].

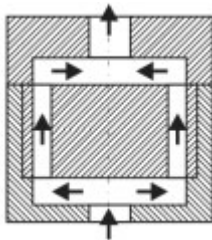
۲-۴-۱ ریزسیال ساز

این نوع همگن ساز از گروه همگن سازهای فشار قوی، به فشارهای بالاتری دسترسی دارد به طوری که محدوده فشاری آن به psi 40000 نیز می رسد و محدوده bar (۲۰۰۰-۱۰۰۰) فشارهای



شکل ۱- چند نمونه از همگن سازهای فشار قوی که به ترتیب از چپ به راست عبارتند از، افشانک استاندارد، ریزسیال ساز، جت پخش کننده و روزنه [۱]

متداول با این دستگاه محسوب می شوند. فشار بسیار بالای این همگن ساز از طریق یک پمپ فشار قوی^۱ تأمین می شود [۱۲]. کلیدی ترین بخش دستگاه که همگن سازی و شکستن قطرات در آن انجام می شود، محفظه همگن ساز^۲ است که بسیار کوچک و دارای ابعاد میکرومتری است. همان طور که در شکل (۲) نشان داده شده، جریان ورودی به محفظه به دو بخش تقسیم شده و هر بخش از داخل یک ریزگذر^۳ عبور می کند. طول این ریزگذرها در محدوده (۲۰۰-۱۰۰) میکرومتر است. در انتهای محفظه این دو جریان دوباره به هم رسیده و محفظه را ترک می کنند. در واقع به دلیل عبور جریان فشار قوی از داخل ریزگذرها است که این همگن ساز، ریزسیال ساز نامیده شده است. در مجموع نیروهایی که طی حرکت امولسیون در داخل محفظه بر آن اثر می گذارند، موجب تغییر شکل قطرات و شکسته شدن آن ها می شوند [۱۵-۱۴ و ۴-۱۳].



شکل ۲- محفظه همگن ساز ریزسیال ساز [۱۳]

آزمایش ها نشان داده اند در صورتی که امولسیون خوراک قبل از ورود به ریزسیال ساز، از طریق یک همگن ساز متداول (همچون سامانه های همزن)، مورد همگن سازی اولیه قرار بگیرد، در کیفیت امولسیون خروجی از ریزسیال ساز تأثیر مطلوب خواهد داشت و اندازه های نهایی قطرات در مقایسه با حالتی که خوراک تحت

1. Intensifier Pump
2. Interaction Chamber
3. Micro-channel

طبق رابطه (۱)، چگالی انرژی به صورت حاصل ضرب متوسط توان ورودی و زمان ماند^۲ امولسیون نیز تعریف می‌شود. در همگن سازهای فشار قوی چگالی انرژی با افت فشار امولسیون برابر است [۱۴-۱۳].

۳-۲ آنالیز اندازه قطرات امولسیون

برای اندازه گیری توزیع اندازه قطرات پخش شده از دستگاه ماسترسایزر^۳ استفاده شده است که بر روش پراکندگی نور لیزر^۴ استوار است [۱۴ و ۹ و ۴]. ماسترسایزر به لنز ۳۰۰ فوریه^۵ معکوس و لیزر (نئون- هلیوم)^۶ با مشخصات ۶۳۲ nm و $\lambda = 466$ مجهز است [۲۰]. این دستگاه قادر است قطره‌هایی با اندازه‌های (۰/۰۲-۲۰۰۰) میکرومتر را شناسایی کند [۲۰]. اندازه گیری ابعاد قطره‌ها در ظرف‌های مکعبی شفاف از جنس پلی استایرن انجام می‌شود. این سامانه اندازه قطرات را به دو صورت توزیع درصد حجمی و توزیع درصد عددی به دست می‌دهد.

با استفاده از روش مذکور، تابع توزیع اندازه قطرات بدست می‌آید که در مواردی برای سهولت مقایسه و ارزیابی کیفیت امولسیون، اندازه متوسط قطرات مطرح می‌شود. قطر متوسط به دو صورت بیان می‌شود که شامل قطر متوسط سطحی قطرات^۷ (رابطه ۲) و قطر متوسط حجمی قطرات (رابطه ۳) است [۱۴].

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2)$$

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (3)$$

در روابط (۱) و (۲)، n_i نشان‌دهنده تعداد و فراوانی قطره‌هایی با قطر d_i است.

همگن سازی اولیه قرار نگرفته باشد، کاهش چشمگیری خواهند داشت. از این رو همواره حین کار با ریزسیال ساز از یک همگن ساز اولیه نیز استفاده می‌شود [۱۵ و ۹].

۲-۱-۴-۱ ساز و کار همگن سازی در ریزسیال ساز

ساز و کارهای مختلفی در همگن سازی امولسیون در محفظه ریزسیال ساز تأثیر دارند که به طور اجمال نیروهای زیر از عوامل شکسته شدن قطره در داخل محفظه محسوب می‌شوند [۱۵-۱۴ و ۹ و ۳]:

الف- نیروهای کششی جریان^۱ که در ورودی محفظه به علت گرادیان‌های سرعت در جهت حرکت سیال وجود دارند. زیرا سرعت سیال به دلیل کاهش ناگهانی سطح مقطع عبوری جریان، شدیداً افزایش می‌یابد و گرادیان سرعت در جهت حرکت سیال ایجاد می‌شود [۱۷-۱۶ و ۱].

ب- نیروهای گرانو در جریان آرام داخل کانال‌ها [۱۳].

ج- نیروهای گرانو و ایستایی در جریان متلاطم که معمولاً در انتهای محفظه، جایی که دو جریان به هم می‌رسند، وجود دارند [۱۳ و ۳].

د- کاواک‌زایی که به علت افت فشار شدید در ورودی محفظه و هنگام عبور جریان از ریزگردها و همچنین آزاد شدن گازهای محلول اتفاق می‌افتد. وقتی حباب‌ها به علت نوسانات محلی فشار، ترک می‌خورند گاز داخل آن‌ها با فشار خارج شده و با برخورد به قطرات، موجب تغییر شکل قطرات و حتی شکستن آن‌ها می‌شود [۱۹-۱۸ و ۳].

۳- پارامترهای ارزیابی و مقایسه همگن سازها

۳-۱-۳ چگالی انرژی

همگن سازهای مختلف را می‌توان بر اساس بازدهی شکستن قطرات و بر اساس پارامتر چگالی انرژی، مورد مقایسه قرار داد [۱۸]. چگالی انرژی به صورت انرژی مکانیکی ورودی به ازای واحد حجم ناحیه همگن سازی، تعریف می‌شود. به عبارت دیگر، چگالی انرژی با توان ورودی به ازای شدت جریان حجمی امولسیون، برابر است.

$$E_V = P_V \cdot t_{res} = \Delta P_H \quad (1)$$

1. Elongational Flow

2. Residence Time
3. Mastersizer 2000, Malvern Instrument, Malvern, UK
4. Laser Light-scattering Method
5. Reverse Fourier
6. He-Ne Laser
7. Sauter Mean Diameter

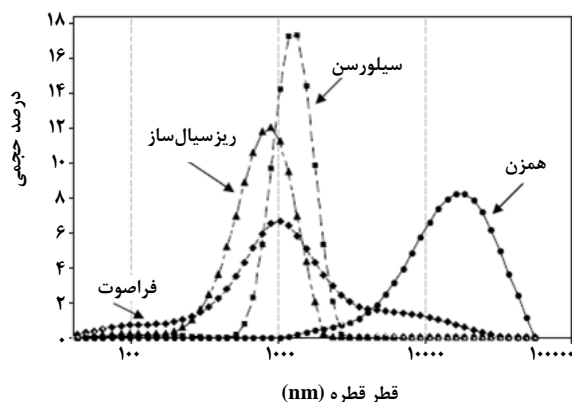
۴- نتایج

در این بخش، نتایج حاصل از همگن‌سازی با همگن‌سازهای مختلف که از مقالات مختلفی گردآوری شده است، مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد تا در نهایت جمع‌بندی مناسبی بر روی همگن‌سازهای مختلف انجام شود تا ابتدا مشخص شود که چه همگن‌سازهایی قادر به تولید نانوامولسیون هستند، و همچنین، تغییرات کارایی همگن‌سازها با تغییر پارامترهای مختلفی همچون فشار و درصد وزنی فاز پراکنده بررسی می‌شود.

جعفری و همکارانش چهار همگن‌ساز مختلف شامل همزن، همزن سیلورسن^۱، ریزسیال‌ساز^۲ و فراصوت را مورد آزمایش قرار دادند [۱۴]. از دو همگن‌ساز اول برای همگن‌سازی اولیه و از دو نوع آخر (ریزسیال‌ساز و فراصوت) برای همگن‌سازی نهایی استفاده شد. امولسیون‌های مورد آزمایش از نوع روغن در آب و متشکل از ۱۰٪ لیمونن^۳، ۱۰٪ نشاسته اصلاح‌شده^۴، ۳۰٪ مالتودکسترین^۵ و باقیمانده آب مقطر بودند. همزن مورد آزمایش، همزنی با سرعت اختلاط زیاد^۶ بوده و همزن سیلورسن با حداکثر سرعت ۶۰۰۰ rpm مورد استفاده قرار گرفته است. توزیع اندازه قطرات با استفاده از ماسترسایزر ۲۰۰۰ اندازه‌گیری شده است. در نهایت، توزیع اندازه قطرات در امولسیون‌های خروجی از چهار همگن‌ساز به صورت شکل (۳) ارائه شده است [۱۴].

در میان همگن‌سازهای مورد آزمایش شامل ریزسیال‌ساز، فراصوت، همزن و سیلورسن، جهت همگن‌سازی امولسیون با دو همگن‌ساز اول ضرورت دارد که پیش از هدایت شدن امولسیون به داخل دستگاه، ابتدا یک مرحله همگن‌سازی اولیه امولسیون با استفاده از همزن سیلورسن انجام می‌شود. به این ترتیب با ریزتر شدن قطره‌های ورودی به ریزسیال‌ساز یا فراصوت، بازدهی همگن‌سازی نیز افزایش می‌یابد. در حالی که در همگن‌سازی با همزن و سیلورسن نیازی به تهیه امولسیون اولیه نیست و این دو سامانه قادر به همگن‌سازی مستقیم دو فاز مجزای آب و روغن هستند [۱۴].

همان‌طور که شکل (۳) نشان می‌دهد، قطرات امولسیون خروجی از همزن معمولی دارای بزرگترین اندازه (بزرگتر از ۱۰ میکرومتر)



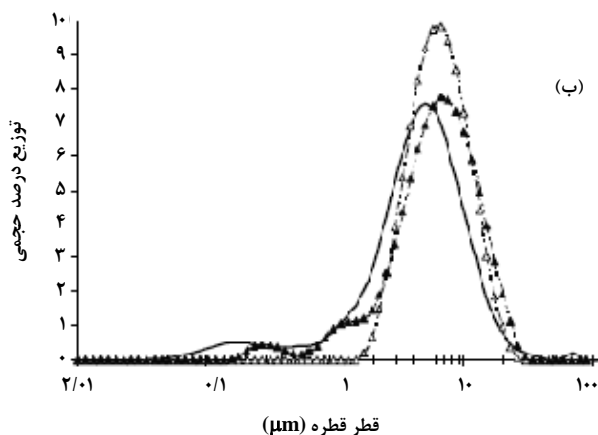
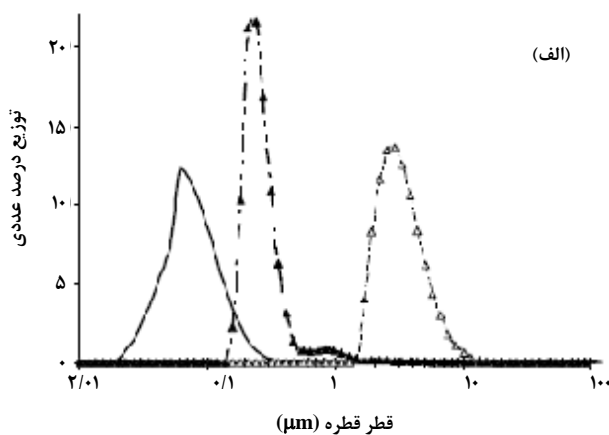
شکل ۳- توزیع اندازه قطرات امولسیون متشکل از ۱۰٪ لیمونن و ۱۰٪ نشاسته اصلاح‌شده و ۳۰٪ مالتودکسترین و باقیمانده آب مقطر که پس از همگن‌سازی اولیه با همزن یا سیلورسن تحت همگن‌سازی نهایی با ریزسیال‌ساز (فشار ۲۰ MPa) یا فراصوت با حداکثر توان (۲۰ ثانیه) قرار گرفته است [۱۴]

هستند. زیرا در این حالت تنها نیروهای برشی جریان آرام وجود دارند که نمی‌توانند به طور مناسبی موجب شکسته شدن قطرات شوند. اما اندازه قطرات امولسیون خروجی از سیلورسن، ۱۰ مرتبه کوچکتر از قطرات خروجی از همزن هستند زیرا علاوه بر حضور نیروهای متلاطم، چگالی انرژی نیز بسیار بالا است. از طرفی اندازه قطرات امولسیون حاصل از ریزسیال‌ساز کوچکتر از اندازه قطرات امولسیون خروجی از فراصوت بوده و همچنین تابع توزیع اندازه قطرات خروجی از ریزسیال‌ساز باریک‌تر است، به عبارت دیگر امولسیون حاصل از ریزسیال‌ساز، یکنواخت‌تر است. علت این امر، نیروهای مؤثرتر برشی، تلاطم و کاواک‌زایی در ریزسیال‌ساز است. با توجه به اینکه بیشترین چگالی انرژی مصرفی به ترتیب متعلق به ریزسیال‌ساز، فراصوت، سیلورسن و همزن بوده است. لذا مشخص می‌شود که با افزایش چگالی انرژی، اندازه قطرات خروجی از همگن‌ساز کاهش می‌یابد و بالعکس [۱۴].

همچنین شکل (۳) نشان می‌دهد که تنها ریزسیال‌ساز قادر بوده است با حفظ یکنواختی تابع توزیع، اندازه قطرات را به کمتر از یک میکرومتر برساند. اگر چه فراصوت نیز اندازه بخشی از قطرات را به کمتر از یک میکرومتر رسانده است اما توزیع اندازه قطرات بسیار پهن بوده و امولسیون یکنواخت نیست. با توجه به این که نایکنواختی امولسیون موجب ناپایداری آن می‌شود، لذا در صورتی که هدف تهیه یک نانوامولسیون پایدار باشد از میان همگن‌سازهای فوق، ریزسیال‌ساز گزینه مناسبی برای این منظور است.

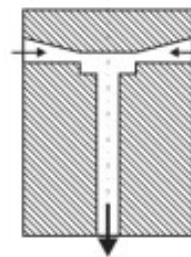
1. L2R, Silverson Machine Ltd., UK
2. M-100 L
3. D-limonene ($\rho=840 \text{ kg/m}^3$, $RI=1.478$)
4. Modified Starch
5. 5% moisture, Bulk Density= 600 kg/m^3
6. RW 20.n, IKA Works, Malaysia

۲٪ پروتئین، ۳/۲ میکرومتر بوده است که هم راستا با نتایج جعفری و همکارانش [۱۴] می‌باشد و نشان می‌دهد که سیلورسن قابلیت تولید نانوامولسیون را ندارد، زیرا چگالی انرژی آن بسیار کمتر از چگالی انرژی همگن سازهایی مانند ریزسیال ساز یا جت فشار قوی است. اما با توجه به شکل‌های (۵) و (۶)، مشاهده می‌شود که امولسیون‌های خروجی از ریزسیال ساز و جت فشار قوی، به ترتیب، دارای قطرهای متوسط ۱۸۰ و ۱۰۰ نانومتر هستند که حاکی از قابلیت مناسب هر دو همگن ساز در تولید نانوامولسیون‌هایی با توزیع اندازه بسیار مطلوب است [۴].



شکل ۵- (الف) توزیع درصد عددی، (ب) توزیع درصد حجمی اندازه قطرات امولسیون‌های خروجی از ریزسیال ساز و جت فشار قوی هر دو در فشار ۲۰۰ MPa با خوراک امولسیون‌های روغن در آب متشکل از ۳۰٪ روغن و ۵٪ پروتئین. ریزسیال ساز پس از چرخه سوم (▲-) و ریزسیال ساز پس از چرخه سوم (▲-) و جت فشار قوی (—) [۴].

(پریبر- کرنه) و همکارانش نیز آزمایش‌هایی با هدف مقایسه کارایی همگن سازهای سیلورسن، ریزسیال ساز^۱ و جت فشار قوی^۲ انجام دادند [۴]. در بخش (۲-۴-۱) و ابتدای بخش ۴ مفصلاً به ریزسیال ساز و همچنین سیلورسن پرداخته شده است. جت فشار قوی نیز از نوع همگن سازهای فشار قوی بوده و طبق شکل (۴)، در محفظه این همگن ساز دو جریان امولسیون از طرفین محفظه وارد شده و پس از برخورد به یکدیگر پس از پیمودن گذری در محفظه، آن را ترک می‌کنند [۱۳]. امولسیون مورد آزمایش متشکل از ۳۰٪ روغن آفتابگردان، ۵٪ پروتئین (به عنوان ماده فعال در سطح) و آب مقطر بوده است. همگن سازی اولیه خوراک ورودی به ریزسیال ساز با سیلورسن انجام شده و آزمایش‌هایی با استفاده از همگن سازهای مذکور و با تغییر تعداد چرخه‌های تکرار انجام شد که در شکل‌های (۵) و (۶) ارائه شده است [۴].



شکل ۴- محفظه جت فشار قوی [۱۳]

با توجه به شکل (۵)، در چرخه اول همگن سازی با ریزسیال ساز، قطر متوسط سطحی قطرات ۳/۲ میکرومتر بوده که در چرخه سوم با کاهش قابل توجهی، به ۰/۲۵ میکرومتر رسیده است. با وجود این، اندازه قطرات امولسیون حاصل از جت فشار بالا کمتر بوده است. اما با افزایش غلظت پروتئین از ۵٪ به ۱٪ (شکل (۶)) اندازه قطرات امولسیون‌ها به ویژه در امولسیون خروجی از ریزسیال ساز بسیار کاهش یافته به طوری که اندازه متوسط قطرات در چرخه‌های اول و چهارم به ترتیب ۰/۲۳ میکرومتر و ۰/۱۸ میکرومتر بوده است. در مجموع، ش شکل‌های (۵) و (۶) نشان می‌دهند که با افزایش غلظت ماده فعال در سطح، توزیع قطرات در ریزسیال ساز یکنواخت‌تر و باریکتر می‌شود.

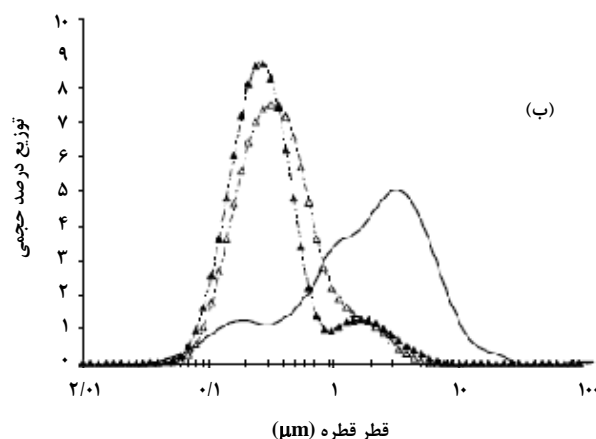
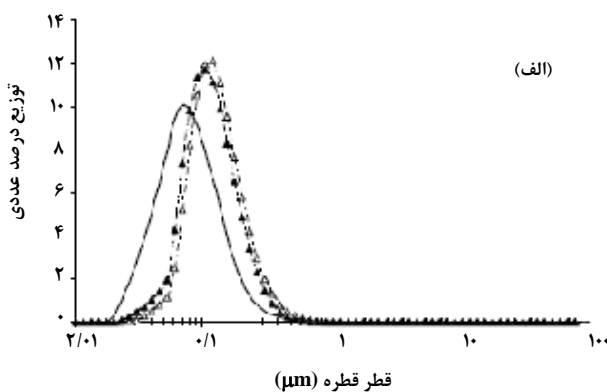
قطر متوسط امولسیون‌های خروجی از سیلورسن حتی با استفاده از

1. M-140K
2. High Pressure Jet

چرب اتوکسیله شده^۳ به عنوان ماده فعال در سطح استفاده شده است. همچنین اندازه قطرات با استفاده از مسترسایزر آنالیز شده و قطر متوسط سطحی بر اساس تابع توزیع اندازه قطرات، محاسبه شده است [۱].

قطر متوسط امولسیون‌های نوع اول (با گرانیوی پایین) پس از همگن‌سازی با همگن‌سازهای مختلف، بر حسب چگالی انرژی در شکل (۷)، نشان می‌دهد که ریزسیال‌ساز بازدهی بسیار بهتری نسبت به افشانک استاندارد داشته است. زیرا با چگالی انرژی مشابه، قطر متوسط حاصل از ریزسیال‌ساز تقریباً یک دهم قطر متوسط بدست آمده با افشانک استاندارد است. یکی از دلایل شکستن بیشتر قطرات در ریزسیال‌ساز، کم بودن حجم همگن‌سازی در ریزسیال‌ساز است. از طرفی به جز افشانک استاندارد، سه همگن‌ساز دیگر قادر بوده‌اند امولسیون‌هایی با قطر متوسط کمتر از یک میکرومتر تولید کنند که در این میان نیز امولسیون‌های حاصل از ریزسیال‌ساز دارای کوچکترین قطر متوسط بوده‌اند. لذا برای تهیه امولسیون با قطر متوسط کمتر از یک میکرومتر، می‌توان از همگن‌سازهای ریزسیال‌ساز، جت پخش‌کننده و روزنه استفاده کرد [۱].

نتایج همگن‌سازی امولسیون نوع دوم (با گرانیوی بالا) با ریزسیال‌ساز، روزنه و افشانک استاندارد در شکل (۸) ارائه شده که مشاهده می‌شود قطر متوسط امولسیون خروجی از روزنه کمتر از افشانک استاندارد و حتی ریزسیال‌ساز است. به عبارت دیگر، روزنه در شکستن قطرات امولسیون با گرانیوی بالا مؤثرتر عمل کرده است. علت این امر را می‌توان به ساز و کارهای متفاوت شکستن قطرات در همگن‌سازهای مختلف نسبت داد. مهمترین عامل شکسته شدن قطرات در ریزسیال‌ساز جریان متلاطم در انتهای محفظه است. اما در روزنه نیروهای برشی که به علت گرادیان‌های بزرگ سرعت در جهت عبور جریان به وجود می‌آیند، مهمترین ساز و کار شکسته شدن قطرات هستند. به همین جهت در صورتی که گرانیوی فاز پراکنده افزایش یابد، روزنه بیشتر از ریزسیال‌ساز در شکستن قطرات مؤثر خواهد بود [۱].



شکل ۶- (الف) توزیع درصد عددی، (ب) توزیع درصد حجمی اندازه قطرات امولسیون‌های خروجی از ریزسیال‌ساز و جت فشار بالا هر دو در فشار ۲۰۰ MPa با خوراک امولسیون‌های روغن در آب متشکل از ۳۰٪ روغن و ۱٪ پروتئین. ریزسیال‌ساز پس از چرخه اول (▲-)، ریزسیال‌ساز پس از چرخه سوم (■-) و جت فشار بالا (—) [۴].

استانگ و همکارانش نیز آزمایش‌های همگن‌سازی امولسیون‌های روغن در آب را با استفاده از همگن‌سازهای افشانک استاندارد^۱، ریزسیال‌ساز، جت پخش‌کننده^۲ و روزنه انجام دادند [۱]. افشانک استاندارد و جت پخش‌کننده نیز از نوع همگن‌سازهای فشار قوی هستند (شکل (۱)). امولسیون‌های مورد آزمایش توسط استانگ و همکارانش از دو نوع روغن مختلف تهیه شدند [۱]. در امولسیون نوع اول از روغن گیاهی با گرانیوی پایین (۶۰ mPa.s) و در امولسیون نوع دوم از روغن معدنی با گرانیوی بالا (۱۱۲۰ mPa.s) استفاده شده است. هر دو نوع امولسیون دارای ۳۰٪ روغن بوده‌اند و از الکل

3. Ethoxylated Fatty Alcohol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$

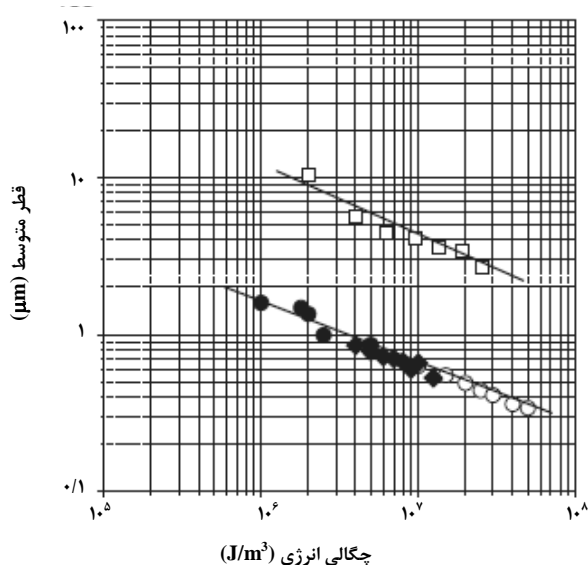
1. Standard Nozzle
2. Jet Disperser

۵- نتیجه‌گیری و مقایسه نتایج حاصل از امولسیون سازهای مختلف

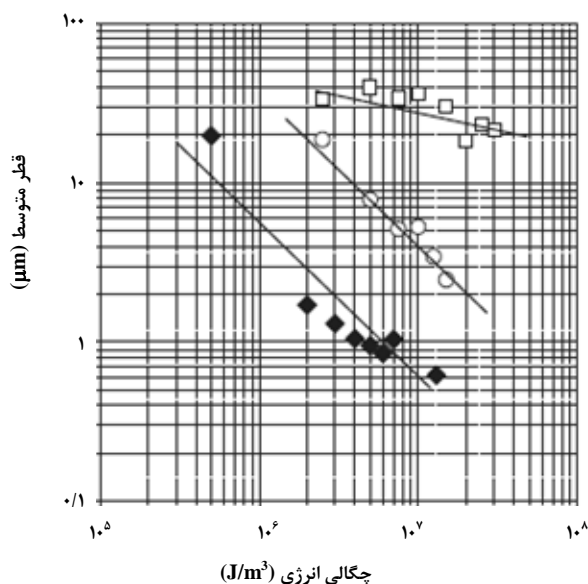
در بخش مقدمه مطرح شد که اساساً چهار سامانه همگن‌سازی شامل سامانه‌های همزن، همگن سازهای فشار قوی، دستگاه‌های فراصوت و سامانه‌های غشایی وجود دارد. در بخش ۴، با بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌های جعفری و همکاران [۱۴]، (پرییر-کرنه) و همکاران [۴] و استانگ و همکاران [۱] به جز سامانه‌های غشایی که کاربرد محدودی در سطوح آزمایشگاهی دارند، نتایج حاصل از حداقل یک یا چند نمونه همگن ساز از تمام سامانه‌های مذکور مورد بحث قرار گرفت.

مشاهده شد که همگن ساز سیلورسن که در گروه سامانه‌های همزن قرار دارد، در بهترین شرایط تنها می‌تواند اندازه متوسط قطرات را به چند میکرومتر برساند [۴ و ۱۴]. به عبارت دیگر سامانه‌های همزن قابلیت تولید نانومولسیون را ندارند، زیرا چگالی انرژی مصرفی این سامانه‌ها پایین بوده و به انرژی کافی برای شکستن مؤثرتر قطرات دسترسی ندارند. اما چون ظرفیت تولید این سامانه‌ها زیاد است، در مواردی که کیفیت بسیار بالا مورد نظر نباشد به کار گرفته می‌شوند. نتایج همگن‌سازی با دستگاه فراصوت نشان داد که توزیع اندازه قطرات در امولسیون خروجی، بسیار پهن بوده و به این ترتیب امولسیون حاصل، یکنواخت نبوده و در نتیجه پایداری مناسبی نخواهد داشت.

از گروه سامانه‌های فشار قوی موارد متعددی همچون ریزسیال ساز، جت فشار بالا، افشانک استاندارد، جت پخش‌کننده و روزنه مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که بجز افشانک استاندارد که امولسیون خروجی از آن دارای قطر متوسط چند میکرومتری است، سایر انواع سامانه‌های فشار قوی قادر بودند امولسیون‌هایی با قطر متوسط کمتر از میکرومتر تولید کنند. لذا می‌توان از این سامانه‌ها برای تولید نانومولسیون‌ها بهره برد. همچنین مشاهده شد که تابع توزیع اندازه قطرات در ریزسیال ساز نسبت به انواع دیگر باریکتر بوده و امولسیون حاصل یکنواخت‌تر است. بنابراین نتیجه می‌شود که این سامانه علاوه بر اینکه دارای قابلیت تولید نانومولسیون می‌باشد، امولسیون یکنواختی نیز تولید می‌کند که موجب می‌شود امولسیون از پایداری مطلوبی در طول زمان برخوردار باشد.



شکل ۷- قطر متوسط قطرات بر حسب چگالی انرژی برای امولسیون‌های حاصل از روزنه (●)، جت پخش‌کننده (●)، ریزسیال ساز (○) و افشانک استاندارد (□) با خوراک امولسیون روغن در آب متشکل از ۳۰٪ روغن گیاهی با گرانیوی پایین [۱]



شکل ۸- قطر متوسط قطرات بر حسب چگالی انرژی برای امولسیون‌های حاصل از روزنه (◆)، ریزسیال ساز (○) و افشانک استاندارد (□) با خوراک امولسیون روغن در آب متشکل از ۳۰٪ روغن معدنی با گرانیوی بالا [۱]

- [1] Stang, M., Schuchmann, H., and Schubert, H., "Emulsification in high-pressure homogenizers". *Engineering and Life Science*, 1(4), 151-157, (2001).
- [2] Friberg, E. and Larsson, K., "Food Emulsions", USA: Marcel Dekker, New York, (1997).
- [3] Jafari, S.M., Assadpoor, E., He, Y., and Bhandari, B., "Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification". *FOOD HYDROCOLLOIDS*, 22, 1191-1202, (2008).
- [4] Perrier-Cornet, J.M., Marie, P., and Gervais, P., "Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization". *Journal of Food Engineering*, 66, 211-217, (2005).
- [5] Robin, O., Kalab, M., Britten, M., and Paquin, P., "Microfluidization of dairy model emulsions. 1 Preparation of emulsions and influence of processing and formulation on the size distribution of milk fat globules". *Elsevier/INRA*, 72, 511-531, (1992).
- [6] Robin, O., Kalab, M., Britten, M., and Paquin, P., "Microfluidization of dairy model emulsions. 2 influence of composition and process factors on the protein surface concentration". *Elsevier/INRA*, 76, 551-570, (1996).
- [7] Windhab, E.J., Dressler, M., Feigl, K., Fischer, P., and Megias-Alguacil, D., "Emulsion processing-from single-drop deformation to design of complex processes and products". *Chemical Engineering Science*, (60), 2101-2113, (2005).
- [8] Izquierdo, P., et al., "Formation and Stability of Nano-Emulsions Prepared Using the Phase Inversion Temperature Method". *American Chemical Society*, 18(1), 26-30, (2002).
- [9] Tesch, S., Freudig, B., and Schubert, H., "Production of Emulsification in High-Pressure homogenizers-Part I: Disruption and Stabilization of Droplets". *Chemical Engineering technology*, 26, 569-573, (2003).
- [10] Behrend, O., Ax, K., and Schubert, H., "Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound". *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(2), 77-85, (2000).
- [11] Flourey, J., Desrumaux, A., and Lardieres, J., "Effect of high pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 1(2), 127-134, (2000).
- [12] Paquin, P., "Technological properties of high pressure homogenizer, the effect of fat globules, milk proteins, and polysaccharides". *International Dairy Journal*, 9, 329-335, 1999
- [13] Schultz, S., Wagner, G., Urban, K., and Ulrich, J., "High-pressure homogenization as a process for emulsion formation". *Chemical Engineering technology*, 27(4), 361-368, (2004).
- [14] Jafari, S.M., He, Y., and Bhandari, B., "Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques". *Journal of Food Engineering*, 82, 478-488, (2007a).
- [15] Cook, E.J. and Lagace, A.P., "Apparatus for forming emulsions". 4,533,254 (581568), (1985).
- [16] Walstra, P. and Smulders, P.E.A., "Making Emulsions and Foams, an Overview, in: Food Colloids", ed. E. Dickinson and B. Bergenstahl, The Royal Society of chemistry, Cambridge, 367-389, (1997).
- [17] Walstra, P. and Smulders, P.E.A., "in Modern Aspects of Emulsion Science", ed. B.P. Binks, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1998).
- [18] Karbstein, H. and Schubert, H., "Developments in the continuous mechanical production of oil-in-water macro-emulsions". *Chemical Engineering and Processing*, 34(3), 205-211, (1995).
- [19] Lander, R., et al., "Gaulin homogenisation: a mechanistic study". *Biotechnology Progress*, 16(1), 80-85, (2000).
- [20] Jafari, S.M., He, Y., and Bhandari, B., "Optimization of nano-emulsions production by microfluidization". *European Food Research and Technology*, 225, 733-741, (2007b).