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 اندازهٔ 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 bar ۳۵۰۰ (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 تقریبا 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 [۳و۲]. امولسیون‌ها با توجه به درصد وزنی فازهای تشکیل‌دهنده به دو گروه امولسیون‌های آب در روغن[1] و روغن در آب[2] تقسیم می‌شوند. امولسیون‌ها در صنایع دارویی، بسپارش، شیمیایی، استخراج و فراوری نفت وصنایع غذایی و لبنی کاربرد دارند [۶-۳].

امولسیون‌ها بر اساس اندازهٔ قطرات، به سه گروه میکروامولسیون (با اندازهٔ قطرات ۱۰۰-۱۰ نانومتر)، نانوامولسیون (با اندازهٔ قطرات ۱۰۰۰-۱۰۰ نانومتر) و ماکروامولسیون (با اندازهٔ قطرات ۱۰۰-۰/۵ میکرومتر) تقسیم می‌شوند [۷و۳]. میکروامولسیون‌ها شفاف بوده و از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند. اما نانوامولسیون‌ها خود در دو گروه شفاف (با اندازهٔ قطرات ۲۰۰-۵۰ نانومتر) و غیر شفاف (با اندازهٔ 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 نحوهٔ توزیع اندازهٔ قطرات فاز پراکنده در فاز پیوسته است [۹و۱]. زیرا این عامل، بر زمان ماندگاری، پایداری، خواص رئولوژیکی و حتی رنگ امولسیون تأثیر می‌گذارد [۱].

ماکروامولسیون‌ها به علت اندازهٔ بزرگ قطرات (حدود ۵۰ میکرومتر)، از نظر ترمودینامیکی ناپایدارند و دو فاز تشکیل‌دهندهٔ 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 همگن‌سازی کاهش اندازهٔ قطرات تا حد ممکن (تا کمتر از ۱ میکرومتر) و یکنواخت‌تر کردن توزیع اندازهٔ قطره‌ها (باریک نمودن تابع توزیع اندازهٔ قطرات) است. تشکیل و پایداری

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

Archive of SID

www.SID.ir

امولسیون با اضافه کردن ماده فعال سطحی[1] تسهیل می‌شود. زیرا مادهٔ 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 اندازهٔ قطرات می‌شود) ممانعت می‌کند [۴].

همگن‌سازی در دو مرحله انجام می‌شود، در مرحله اول، قطرات بزرگ تحت تأثیر نیروهای برشی[2] بزرگ در محفظه همگن ساز، به قطرات کوچک‌تر شکسته می‌شوند و در مرحله دوم، پایدارسازی این قطرات، با جذب مادهٔ فعال در سطح انجام می‌گیرد. در مجموع، اندازهٔ 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 نحوهٔ اعمال نیروهای برشی وابسته است [۹و۴].

تاکنون انواع مختلفی از تجهیزات و دستگاه‌های همگن‌سازی ساخته شده است، اما مهمترین آن‌ها که به صورت پیوسته در فرایند قرار می‌گیرند، عبارت از سامانه‌های همزن[3]، همگن سازهای فشار قوی[4]، دستگاه‌های فراصوت[5] [۱۰] و سامانه‌های غشایی هستند [۳و۱] که از این میان، کاربرد دو سامانهٔ 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 اندازهٔ 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 MPa ۳۵۰) فراهم می‌شود. جهت تأمین چنین فشارهای بزرگی از پمپ‌های فشار قوی رفت و برگشتی و یا چند مرحله‌ای استفاده می‌شود [۱۲و۱۱و۳].

در ادامه پس از بررسی اجمالی انواع همگن ساز، با بررسی نتایج آزمایش‌های همگن‌سازی، قابلیت و کارایی همگن سازهای مختلف را مورد مقایسه قرار می‌دهیم. در همین راستا توجه خود را به نوع جدیدی از امولسیون‌سازهای فشار قوی به نام ریزسیال ساز[6] معطوف نموده و با توجه به آزمایش‌های انجام شده، قابلیت تولید نانوامولسیون‌ها را در همگن سازهای مختلف بررسی می‌کنیم.

۲- دستگاه‌های همگن‌سازی

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[7] جریان متلاطم شکسته می‌شوند. با وجود این، این سامانه‌ها قادر به تولید نانوامولسیون‌ها نیستند ودر 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، عمدتا تنها در آزمایشگاه‌ها مورد کاربرد قرار می‌گیرد.

۲-۳ سامانه‌های غشایی

همگن‌سازی غشایی با غشای سرامیکی یا شیشه ریزمتخلخل، فرایند همگن‌سازی پیوسته نسبتا 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 اندازهٔ باریک دارند. اما ضعف این سامانه‌ها نیز پایین بودن ظرفیت تولید آن‌ها است [۱۳].

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

Archive of SID
www.SID.ir

۲-۴ همگن‌سازهای فشار قوی

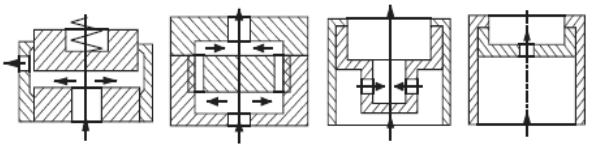
طی دو دهه اخیر نسل جدیدی از همگن سازها با نام همگن سازهای فشار قوی ساخته شدند که طراحی متفاوت محفظه همگن‌سازی آنها در مقایسه با انواع متداول، امکان دسترسی به فشارهای بالا در حد ۵۰۰ bar را که در واقع (۱۵-۱۰) برابر فشار همگن سازهای متداول می‌باشد فراهم نمود که به این طریق، پایداری مناسبی برای امولسیون‌هایی که به زمان ماندگاری طولانی نیاز داشتند، فراهم گردید [۱۲].

سامانه‌های فشار قوی خود از نظر نحوهٔ هدایت جریان سیال در محفظه، به سه گروه پخش‌کننده‌های شعاعی (همچون افشانک استاندارد)، جت‌های پخش‌کنندهٔ متقاطع (همچون جت پخش‌کننده و ریزسیال‌ساز) و مجموعه افشانک محوری (مانند روزنه) تقسیم می‌شوند. این همگن سازها همواره به صورت پیوسته به کار گرفته می‌شوند. نمای نمادین همگن سازهای مذکور در شکل (۱) آمده است. در بخش ۴، به نمونه‌هایی از آزمایش‌های انجام شده با همگن سازهای شکل (۱) اشاره خواهد شد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهند که ریزسیال‌ساز دارای بهترین کارایی می‌باشد و قادر است قطر متوسط قطرات را به ۳۰۰ نانومتر کاهش دهد. به همین جهت امروزه ریزسیال ساز به طور گسترده برای تولید نانوامولسیون‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه به صورت جزئی‌تر به ریزسیال ساز پرداخته خواهد شد و نمونه‌هایی از کاربرد آن در زمینه‌های مختلف به همراه نتایج آزمایش‌ها ارائه می‌شود.

اما در این گروه، افشانک استاندارد کمترین کارایی را دارد یعنی با چگالی انرژی مشابه، امولسیونی با قطرات بسیار بزرگتر (تقریباً ۳۰۰۰ نانومتر) تولید می‌کند. در این سامانه‌ها علاوه بر نیروهای ایستایی و برشی در جریان متلاطم، کاواک‌زایی و نیروهای برشی در جریان آرام نیز در شکستن قطرات مؤثر واقع می‌شوند. در مجموع، تنها با سامانه‌های فشار قوی تولید امولسیون‌هایی با قطر متوسط کمتر از ۰/۲ میکرومتر و همراه با ظرفیت تولید بالا قابل حصول خواهند بود [۱۳].

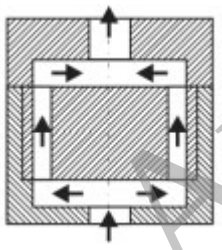
۲-۴-۱ ریزسیال ساز

این نوع همگن ساز از گروه همگن سازهای فشار قوی، به فشارهای بالاتری دسترسی دارد به طوری که محدوده فشاری آن به psi ۴۰۰۰۰ نیز می‌رسد و محدودهٔ 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 پخش‌کننده و روزنه [۱]

متداول با این دستگاه محسوب می‌شوند. فشار بسیار بالای این همگن‌ساز از طریق یک پمپ فشار قوی[1] تأمین می‌شود [۱۲]. کلیدی‌ترین بخش دستگاه که همگن‌سازی و شکستن قطرات در آن انجام می‌شود، محفظهٔ همگن ساز[2] است که بسیار کوچک و دارای ابعاد میکرومتری است. همان‌طور که در شکل (۲) نشان داده شده، جریان ورودی به محفظه به دو بخش تقسیم شده و هر بخش از داخل یک ریزگذر[3] عبور می‌کند. طول این ریزگذرها در محدودهٔ (۲۰۰-۱۰۰) میکرومتر است. در انتهای محفظه این دو جریان دوباره به هم رسیده و محفظه را ترک می‌کنند. 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 می‌گذارند، موجب تغییر شکل قطرات و شکسته شدن آن‌ها می‌شوند [۱۵-۱۴و۴-۳و۱].



شکل ۲- محفظه همگن ساز ریزسیال ساز [۱۳]

آزمایش‌ها نشان داده‌اند در صورتی که امولسیون خوراک قبل از ورود به ریزسیال ساز، از طریق یک همگن ساز متداول (همچون سامانه‌های همزن)، مورد همگن‌سازی اولیه قرار بگیرد، در کیفیت امولسیون خروجی از ریزسیال ساز تأثیر مطلوب خواهد داشت و اندازه‌های نهایی قطرات در مقایسه با حالتی که خوراک تحت

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

Archive of SID
www.SID.ir

همگن‌سازی 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 [۱۵و۹و۱].

۲-۴-۱-۱ ساز و کار همگن‌سازی در ریزسیال ساز

ساز و کارهای مختلفی در همگن‌سازی امولسیون در محفظه ریزسیال ساز تأثیر دارند که به طور اجمال نیروهای زیر از عوامل شکسته شدن قطره در داخل محفظه محسوب می‌شوند [۱۵-۱۴و۹و۴-۳و۱]:

الف- نیروهای کششی جریان[1] 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 [۱۷-۱۶و۱].

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

ج- نیروهای گرانرو و ایستایی در جریان متلاطم که معمولاً در انتهای محفظه، جایی که دو جریان به هم می‌رسند، وجود دارند [۱۳و۳].

د- کاواک‌زایی که به علت افت فشار شدید در ورودی محفظه و هنگام عبور جریان از ریزگذرها 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 [۱۹-۱۸و۳].

۳- پارامترهای ارزیابی و مقایسه همگن سازها

۳-۱ 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 همگن‌سازی، تعریف می‌شود. به عبارت دیگر، چگالی انرژی با توان ورودی به ازای شدت جریان حجمی امولسیون، برابر است.

$$E_V = \overline{P_V}.\overline{t_{res}} = \Delta P_H \qquad (۱)$$

طبق رابطه (۱)، چگالی انرژی به صورت حاصل‌ضرب متوسط توان ورودی و زمان ماند[2] امولسیون نیز تعریف می‌شود. در همگن سازهای فشار قوی چگالی انرژی با افت فشار امولسیون برابر است [۱۴-۱۳و۱].

۳-۲ آنالیز اندازهٔ قطرات امولسیون

برای اندازه گیری توزیع اندازهٔ قطرات پخش شده از دستگاه مَسترسایزر[3] استفاده شده است که بر روش پراکندگی نور لیزر[4] استوار است [۱۴و۹و۴و۱]. مَسترسایزر به لنز ۳۰۰ فوریه[5] معکوس و لیزر (نئون- هلیم)[6] با مشخصات ۶۳۲ nm و ۴۶۶= λ مجهز است [۲۰]. این دستگاه قادر است قطره‌هایی با اندازه‌های (۲۰۰۰-۰/۰۲) 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 اندازهٔ قطرات بدست می‌آید که در مواردی برای سهولت مقایسه و ارزیابی کیفیت امولسیون، اندازهٔ متوسط قطرات مطرح می‌شود. قطر متوسط به دو صورت بیان می‌شود که شامل قطر متوسط سطحی قطرات[7] (رابطه ۲) و قطر متوسط حجمی قطرات (رابطه ۳) است[۱۴].

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \qquad (۲)$$

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \qquad (۳)$$

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

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

Archive of SID
www.SID.ir

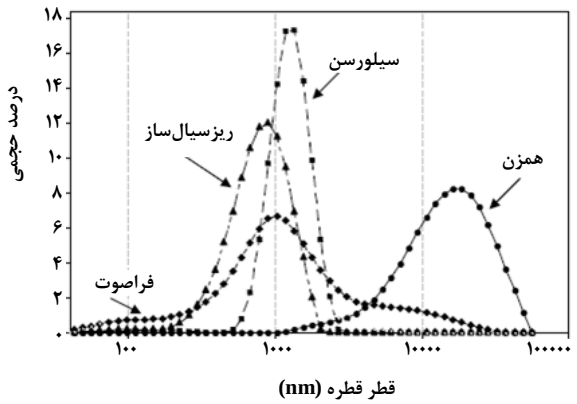
۴- نتایج

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

جعفری و همکارانش چهار همگن ساز مختلف شامل همزن، همزن سیلورسن[1]، ریزسیال ساز[2] و فراصوت را مورد آزمایش قرار دادند[۱۴]. از دو همگن ساز اول برای همگن‌سازی اولیه و از دو نوع آخر (ریزسیال ساز و فراصوت) برای همگن‌سازی نهایی استفاده شد. امولسیون‌های مورد آزمایش از نوع روغن در آب و متشکل از ۱۰٪ لیمونن[3]، ۱۰٪ نشاسته اصلاح شده[4]، ۳۰٪ مالتودکسترین[5] و باقیمانده آب مقطر بودند. همزن مورد آزمایش، همزنی با سرعت اختلاط زیاد[6] بوده و همزن سیلورسن با حداکثر سرعت rpm ۶۰۰۰ مورد استفاده قرار گرفته است. توزیع اندازهٔ قطرات با استفاده از مَسترسایزر ۲۰۰۰ اندازه‌گیری شده است. در نهایت، توزیع اندازهٔ قطرات در امولسیون‌های خروجی از چهار همگن ساز به صورت شکل (۳) ارائه شده است [۱۴].

در میان همگن‌سازهای مورد آزمایش شامل ریزسیال ساز، فراصوت، همزن و سیلورسن، جهت همگن‌سازی امولسیون با دو همگن ساز 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 ریزسیال ساز 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 اندازهٔ قطرات امولسیون متشکل از ۱۰٪ لیمونن و ۱۰٪ نشاسته اصلاح شده و ۳۰٪ مالتودکسترین و باقیمانده آب مقطر که پس از همگن‌سازی اولیه با همزن یا سیلورسن تحت همگن‌سازی نهایی با ریزسیال ساز (فشار MPa ۲۰) یا فراصوت با حداکثر توان (۲۰ ثانیه) قرار گرفته است[۱۴]

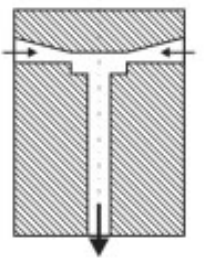
هستند. زیرا در این حالت تنها نیروهای برشی جریان آرام وجود دارند که نمی‌توانند به طور مناسبی موجب شکسته شدن قطرات شوند. اما اندازهٔ قطرات امولسیون خروجی از سیلورسن، ۱۰ مرتبه کوچکتر از قطرات خروجی از همزن هستند زیرا علاوه بر حضور نیروهای متلاطم، چگالی انرژی نیز بسیار بالا است. از طرفی اندازهٔ قطرات امولسیون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

همچنین شکل (۳) نشان می‌دهد که تنها ریزسیال ساز قادر بوده است با حفظ یکنواختی تابع توزیع، اندازهٔ قطرات را به کمتر از یک میکرومتر برساند. اگر چه فراصوت نیز اندازهٔ بخشی از قطرات را به کمتر از یک میکرومتر رسانده است اما توزیع اندازهٔ 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 همگن سازهای فوق، ریزسیال ساز گزینه مناسبی برای این منظور است.

1. L2R, Silverson Machine Ltd., UK
2. M-100 L
3. D-limonene (ρ=840 kg/m3 , RI=1.478)
4. Modified Starch
5. 5% moisture, Bulk Density=600 kg/m^3
6. RW 20.n, IKA Works, Malaysia

Archive of SID
www.SID.ir

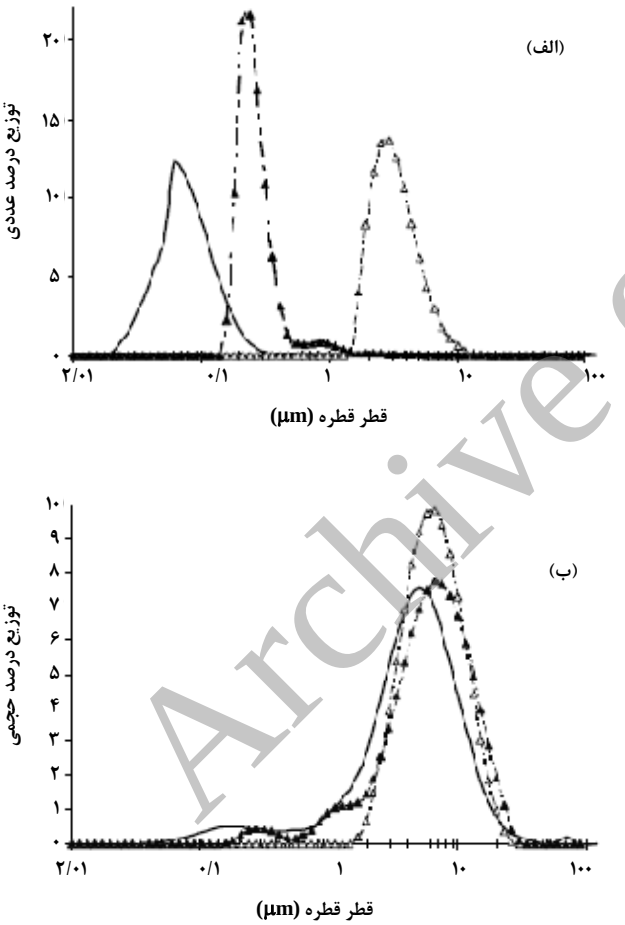
(پریبر- کرنت) و همکارانش نیز آزمایش‌هایی با هدف مقایسه کارایی همگن سازهای سیلورسن، ریزسیال ساز[1] و جت فشار قوی[2] انجام دادند[۴]. در بخش (۲-۴-۱) و ابتدای بخش ۴ مفصلا به ریزسیال ساز و همچنین سیلورسن پرداخته شده است. جت فشار قوی نیز از نوع همگن سازهای فشار قوی بوده و طبق شکل (۴)، در محفظه این همگن‌ساز 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، ۰/۵٪ پروتئین (به عنوان ماده فعال در سطح) و آب مقطر بوده است. همگن‌سازی 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 همگن‌سازی 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، اندازهٔ قطرات امولسیون حاصل از جت فشار بالا کمتر بوده است. اما با افزایش غلظت پروتئین از ۰/۵٪ به ۱٪ (شکل (۶)) اندازهٔ قطرات امولسیون‌ها به ویژه در امولسیون خروجی از ریزسیال ساز بسیار کاهش یافته به‌طوری که اندازهٔ 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.

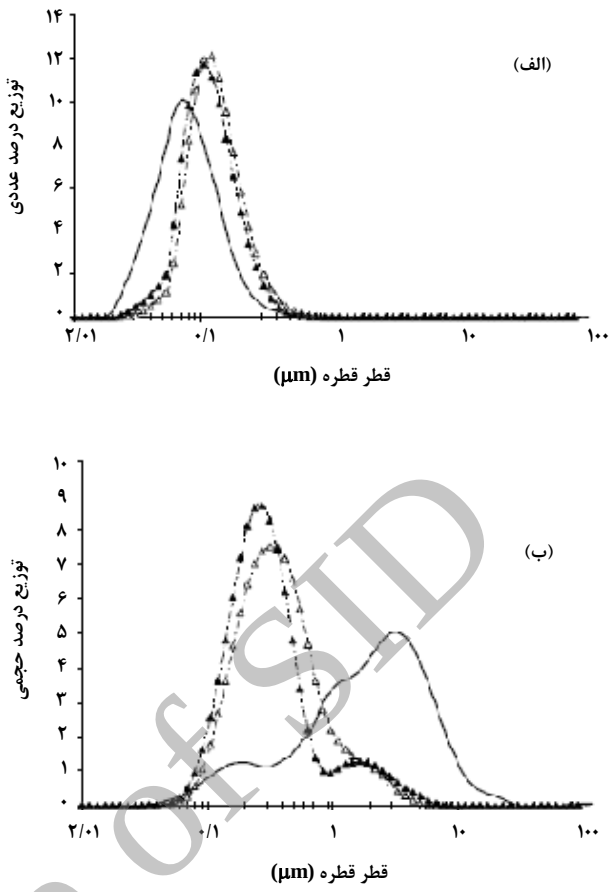
قطر متوسط امولسیون‌های خروجی از سیلورسن حتی با استفاده از ۲٪ پروتئین، ۳/۲ میکرومتر بوده است که هم راستا با نتایج جعفری و همکارانش[۱۴] می‌باشد و نشان می‌دهد که سیلورسن قابلیت تولید نانوامولسیون را ندارد، زیرا چگالی انرژی آن بسیار کمتر از چگالی انرژی همگن سازهایی مانند ریزسیال ساز یا جت فشار قوی است. اما 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 اندازهٔ بسیار مطلوب است[۴].



شکل ۵- (الف) توزیع درصد عددی، (ب) توزیع درصد حجمی اندازهٔ قطرات امولسیون‌های خروجی از ریزسیال ساز و جت فشار قوی هر دو در فشار MPa ۲۰۰ با خوراک امولسیون‌های روغن در آب متشکل از ۳۰٪ روغن و۰/۵٪ پروتئین. ریزسیال‌ساز پس از چرخه اول (-△-)، ریزسیال ساز پس از چرخه سوم (-■-) و جت فشار قوی (___) [۴].

1. M-140K
2. High Pressure Jet

Archive of SID
www.SID.ir



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

استانگ و همکارانش نیز آزمایش‌های همگن‌سازی امولسیون‌های روغن در آب را با استفاده از همگن‌سازهای افشانک استاندارد[1]، ریزسیال ساز، جت پخش‌کننده[2] و روزنه انجام دادند[۱]. افشانک استاندارد و جت پخش‌کننده نیز از نوع همگن سازهای 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 گرانروی پایین ((mPa.s) ۶۰) و در امولسیون نوع دوم از روغن معدنی با گرانروی بالا ((mPa.s) ۱۱۲۰) استفاده شده است. هر دو نوع امولسیون دارای ۳۰٪ روغن بوده‌اند و از الکل چرب اتوکسیله شده[3] به عنوان ماده فعال در سطح استفاده شده است. همچنین اندازهٔ قطرات با استفاده از مَسترسایزر آنالیز شده و قطر متوسط سطحی بر اساس تابع توزیع اندازهٔ قطرات، محاسبه شده است[۱].

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

نتایج همگن‌سازی امولسیون نوع دوم (با گرانروی بالا) با ریزسیال ساز، روزنه و افشانک استاندارد در شکل (۸) ارائه شده که مشاهده می‌شود قطر متوسط امولسیون خروجی از روزنه کمتر از افشانک استاندارد و حتی ریزسیال ساز است. به عبارت دیگر، روزنه در شکستن قطرات امولسیون با گرانروی بالا مؤثرتر عمل کرده است. علت این امر را می‌توان به ساز و کارهای متفاوت شکستن قطرات در همگن سازهای مختلف نسبت داد. مهمترین عامل شکسته شدن قطرات در ریزسیال ساز 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 گرانروی فاز پراکنده افزایش یابد، روزنه بیشتر از ریزسیال ساز در شکستن قطرات مؤثر خواهد بود[۱].

1. Standard Nozzle
2. Jet Disperser
3. Ethoxylated Fatty Alcohol CH_3-$(CH2)_{10}$-$(O$- CH_2- $CH_2)_{10}$-OH

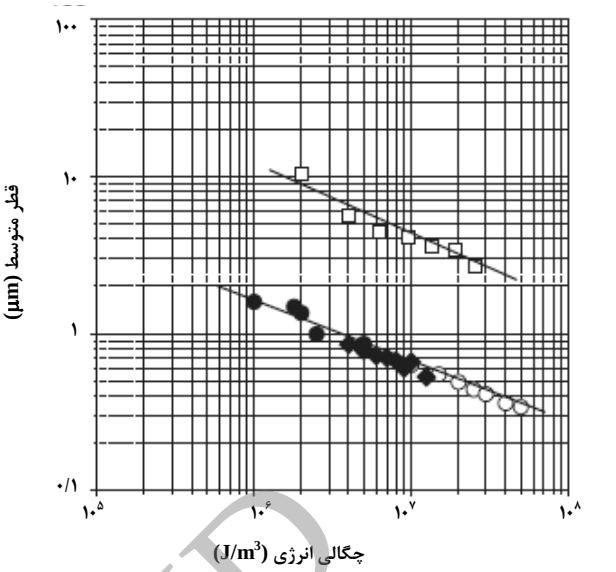
Archive of SID
www.SID.ir

۵- نتیجه‌گیری و مقایسه نتایج حاصل از امولسیون‌سازهای مختلف

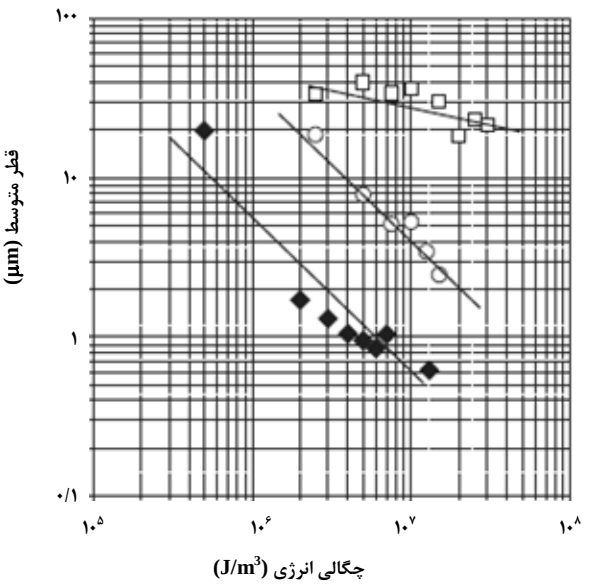
در بخش مقدمه مطرح شد که اساسا چهار سامانهٔ همگن‌سازی شامل سامانه‌های همزن، همگن سازهای فشار قوی، دستگاه‌های فراصوت و سامانه‌های غشایی وجود دارد. در بخش ۴، با بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌های جعفری و همکاران[۱۴]، (پرییر-کرنت) و همکاران[۴] و استانگ و همکاران [۱] به جز سامانه‌های غشایی که کاربرد محدودی در 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 اندازهٔ متوسط قطرات را به چند میکرومتر برساند [۱۴و۴]. به عبارت دیگر سامانه‌های همزن قابلیت تولید نانوامولسیون 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 به‌کار گرفته می‌شوند. نتایج همگن‌سازی با دستگاه فراصوت نشان داد که توزیع اندازهٔ 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 نانوامولسیون‌ها بهره برد. همچنین مشاهده شد که تابع توزیع اندازهٔ 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 نانوامولسیون 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 گرانروی 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 گرانروی بالا[۱]

Archive of SID

www.SID.ir

مراجع

[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 concenteration". 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 Stablization 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] Floury, 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).

Archive of SID

www.SID.ir