Archive of SID

بررسی تأثیر اکسیژن محلول در تولید نانوامولسیون اسانس آویشن- شبیه‌سازی شرایط و ارزیابی خواص آن

امید احمدی[1]، هدا جعفری زاده‌مالمیری[2*]

۱- دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: h_jafarizadeh@sut.ac.ir

چکیده

باتوجه‌به حساسیت اسانس‌های گیاهی به گاز اکسیژن- به‌دلیل اکسیدکردن و از بین‌بردن خواص مختلف آن- اکسیژن باید از فاز آبی که یکی از مواد اصلی تشکیل‌دهندهٔ نانوامولسیون‌ها است حذف‌شود. اکسیژن محلول در فاز آبی با روش عبور گاز خنثی (نیتروژن) حذف و نانوامولسیون اسانس آویشن تحت شرایط آب مادون بحرانی (دمای ۱۲۰ درجهٔ سلسیوس به‌مدت زمان ۲ ساعت) با امولسیفایر توین ۸۰ در دو حالت فاز آبی (اکسیژن حذف‌شده و اکسیژن محلول) تولیدشد. ویژگی‌ها و خواص گوناگون نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده در دوحالت ارزیابی‌شد، که با حذف اکسیژن محلول از فاز آبی، خواص اندازه‌گیری‌شده بهبود پیدا کرد؛ به‌طوری‌که میانگین اندازهٔ ذرات از ۱۷۰ به ۸۳ نانومتر، شاخص پراکندگی از ۰/۵۶۲ به ۰/۲۰۱ به‌طور چشمگیری کم شد و پتانسیل زتا از ۱/۲۷- به ۳/۲۵- میلی‌ولت تغییریافت. با بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی بر روی باکتری عامل پوسیدگی دندان (استرپتوکوک موتانس) نتایج نشان‌داد که خاصیت آنتی‌اکسیدانی از ۳۱/۳٪ به ۴۵٪ افزایش و قطر هالهٔ ایجاد شده در مهار رشد باکتریایی از ۱۱ به ۱۸ میلیمتر افزایش‌یافت. درپایان با نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی شرایط عملیاتی، فشار ۱/۷ بار و انرژی مصرفی برای تولید محصول در دوحالت، مقدار ۱۰/۰۱ و ۸/۸۸ کیلوژول در ساعت به‌ترتیب برای حالت وجود و حذف اکسیژن محلول به‌دست‌آمد که نشان‌دهندهٔ کاهش نسبی مصرف انرژی در حالتی است که اکسیژن محلول حذف‌شود.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۱۴

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۰۱

شماره صفحات: ۴۲ تا ۵۳

کلیدواژه‌ها: آب مادون بحرانی، آنتی‌اکسیدان، اسانس آویشن، اکسیژن محلول، شبیه‌سازی، ضدباکتریایی، نانوامولسیون

۱. مقدمه

امروزه باتوجه‌به علاقهٔ بسیاری که به ترکیبات طبیعی فعال‌زیستی مشاهده می‌شود، این مواد در بسیاری از محصولات غذایی و دارویی نقش کلیدی و اساسی دارند. به‌ویژه، بسیاری از مصرف‌کنندگان خواستار محصولاتی هستند که عاری از هرگونه مواد شیمیایی، مصنوعی و مضر برای بدن باشد؛ به‌طور معمول، اسانس‌ها و عرقیات گیاهی یکی از این‌دسته مواد پرکاربردند که بشر از روزگاران دور به‌عنوان موادی که در زمینهٔ افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی مفیدند، استفاده کرده‌است[۱]. اسانس‌ها ترکیباتی طبیعی‌اند که

* تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکدهٔ مهندسی شیمی

www.SID.ir

e of SID

به‌عنوان مادهٔ مؤثر در کاربردهای غذایی، آرایشی و دارویی کاربرد دارند. اسانس‌ها دارای ترکیبات مختلفی با طیف‌های گستردهٔ فرار و غیرفرار هستند. اسانس‌ها مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات متنوع‌اند که خصوصیات مختلف آن‌ها شامل مولکولی و فیزیکی‌شیمیایی آنها، از جمله فعالیت زیست‌شناختی، فراریت، وزن مولکولی، حلالیت در آب، قطبیت با یکدیگر متفاوت است. عمدهٔ ترکیبات مولکولی موجود در اسانس‌ها را می‌توان به سه‌دستهٔ کلی فنل‌ها، ترپن‌ها و آلدهیدها دسته‌بندی‌کرد[۲].

در بسیاری از پژوهش‌ها نشان داده‌شده‌است که بسیاری از اسانس‌ها فعالیت‌های ضدباکتریایی، ضدویروسی، ضدقارچی و آنتی‌اکسیدانی قوی دارند و منجربه استفادهٔ آنها به‌عنوان مواد افزودنی ضدباکتریایی طبیعی برای افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی و نوشیدنی‌ها می‌شوند. به‌عنوان مثال؛نشان داده‌شده‌است که اسانس روغنی آویشن دارای فعالیت‌های مهاری در برابر باکتری‌ها و مخمرهای مختلف است. اسانس روغنی آویشن، با نام علمی تیموس وولگاریس ال.[1] از خانودهٔ نعناعیان و به‌طور عمده از ترکیبات فنولیک مانند تیمول و کارواکرول تشکیل شده و حاوی ترکیبات متنوعی است که خاصیت ضدمیکروبی، آنتی‌اکسیدانی و ضددرد به آن بخشیده‌است[۳]. با این‌حال، باوجود این ویژگی‌های قابل توجه، استفاده از اسانس روغنی آویشن و سایر اسانس‌ها محدودیت‌های بسیاری در بر دارد؛ زیرا این اسانس‌ها بسیار فرارند و ترکیبات حساسی هستند که با عمل گرما، اکسیژن و نور به‌آسانی تخریب‌می‌شوند و کارایی خود را از دست می‌دهند. به‌علاوه اسانس روغنی آویشن جزء ترکیبات آبگریز است و معمولاً حلالیت آن در آب بسیار کم است، از این‌رو استفاده از آن در مواد غذایی و نوشیدنی‌های حاوی آب محدود می‌شود[۴]. یک‌راهکار ممکن برای رفع مشکلات فراریت، عدم حلالیت در آب و حساسیت اسانس روغنی آویشن، محصورکردن این‌ماده به‌وسیلهٔ امولسیفایرهای مختلف است، که درپایان منجربه تولید نانوامولسیون می‌شود؛ نانوامولسیون‌ها به دو دستهٔ مختلف روغن در آب (O/W) و آب در روغن (W/O) تقسیم‌بندی می‌شوند[۵]. پس از کپسوله‌شدن و تولید نانوامولسیون، اجزای ضدمیکروبی به‌دلیل پخش‌شدن و حلالیت بهتر در آب می‌توانند به‌راحتی در غذاها و نوشیدنی‌ها گنجانیده‌شوند. براساس اندازهٔ قطره‌های آنها، امولسیون‌ها را می‌توان به امولسیون معمولی (قطر > ۲۰۰نانومتر) یا نانوامولسیون (قطر<۲۰۰ نانومتر) تقسیم‌کرد. نانوامولسیون‌ها اغلب شفاف و یا فقط کمی کدر هستند؛ زیرا نور را به‌شدت پراکنده نمی‌کنند[۶]. برای تولید نانوامولسیون‌ها روش‌های متنوعی وجود دارد که به دودستهٔ کلی (انرژی پایین) و (انرژی بالا) تقسیم‌بندی می‌شود که هرکدام دارای برتری‌ها و کاستی‌های مخصوص به خودند. در روش‌های انرژی بالا که شامل: اعمال فشارهای بالا، همگن‌سازی با سرعت بالا و چندروش دیگر است، به پیش‌نیازها و دستگاه‌های پیچیده‌ای نیازمنداست[۷]. در روش انرژی پایین که شامل روش‌های: خودبه‌خودی، جایگزینی حلال، معکوس‌شدن دما و فاز و چندین روش دیگر است، نیازی به پیش‌نیازهای پیچیده نیست اما از کاستی‌های آن می‌توان به استفاده از حلال‌های شیمیایی و همچنین نداشتن کنترل مناسب بر روی اندازهٔ ذرات نانوامولسیون اشاره کرد[۸و۹]. اما استفاده از روش نوین آب مادون بحرانی برای تولید نانوامولسیون که جزء دسته‌بندی روش‌های انرژی پایین است، این محدودیت‌های گفته‌شده وجودندارد و نانوامولسیون با اندازهٔ ذرات پایینی تولید می‌شود. در این‌روش به این‌دلیل‌که خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آب تغییر می‌کند می‌تواند به‌عنوان حلال استفاده‌شود و فاز روغنی (اسانس آویشن) بهتر توانایی حل‌شدن در آن را دارد[۱۰و۱۱].

در تهیهٔ نانوامولسیون‌های روغنی در آب، سه‌مادهٔ آب، اسانس و امولسیفایر نقش اصلی را ایفا می‌کنند[۱۲]. باتوجه‌به اینکه گازهای مختلفی در حالت طبیعی در آب حل شده وجود دارد و اکسیژن یکی از آنهاست و همچنین باتوجه‌به حساسیت اسانس‌های گیاهی به گاز اکسیژن، به‌دلیل اکسیدکردن و از بین‌بردن خواص ضدمیکروبی و آنتی‌اکسیدانی آن، باید اکسیژن محلول در آب حذف‌شود[۱۳]. دفع و حذف اکسیژن محلول از آب، فرایندی مهم است که در تعدادی از صنایع به‌منظور کاهش مواردی از جمله خوردگی، انتقال حرارت ضعیف، اکسایش مواد غذایی استفاده‌می‌شوند. در فرایند تولید نانوامولسیون نیز، باتوجه‌به کاربرد محصول نهایی به‌عنوان مواد دارویی و غذایی حذف اکسیژن محلول در آب و همچنین با وجود اکسیژن در آب، میزان انتقال حرارت پایین می‌آید و از لحاظ اقتصادی نیز، مقرون به‌صرفه نیست؛ از این‌رو حذف اکسیژن از آب امری ضروری به‌نظر می‌رسد. تعدادی روش فیزیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و زیست‌شناختی برای دفع اکسیژن از آب

1. Thymus Vulgaris L

www.SID.ir

Archive of SID

وجود دارد که در این بین، روش‌های فیزیکی هیچ‌گونهٔ خطر آلودگی در محصول نهایی ندارند و می‌شود از آنها بدون نگرانی، برای حذف اکسیژن محلول در آب استفاده‌کرد[۱۴].

همان‌طورکه بیان‌شد، وجود اکسیژن محلول در آب، در فرایند تولید نانوامولسیون آویشن باعث صرف انرژی و هزینهٔ بیشتر خواهد شد؛ از این‌رو شبیه‌سازی شرایط عملیاتی و همچنین تولید نانوامولسیون در حالت‌های مختلف (آب اکسیژن‌زدایی‌شده و دارای اکسیژن محلول) از اهمیت بالایی برخورداراست. با الگوسازی و شبیه‌سازی این فرایند می‌توان درهزینه و وقت صرفه‌جویی کرد[۱۵].

در تحقیق پیش رو، فرایند و شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون آویشن با استفاده از روش نوین و کارامد آب مادون بحرانی که نوآوری این پژوهش است، در دوحالت آب مقطر معمولی و آب اکسیژن‌زدایی‌شده شبیه‌سازی و مدلسازی شده‌است. به‌دلیل اهمیت فشار و هزینه‌های انرژی مصرفی برای تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن، ارائهٔ روش مناسب تولید این‌ماده و شبیه‌سازی کلی فرایند انجام شد. برای حصول اطمینان از درستی تولید نانوامولسیون، بررسی خواص و مقایسهٔ دوحالت مختلف (بودن و نبودن اکسیژن محلول در آب) خواص کلی از جمله میانگین اندازهٔ ذرات، پراکندگی اندازهٔ ذرات و میزان بار سطحی و همچنین خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی نانوامولسیون تولیدشده، بررسی‌شد.

۲. مواد و روش‌ها (بخش تجربی و آزمایشگاهی)

۲-۱ مواد

در پژوهش حاضر گیاه آویشن از بازارهای محلی تبریز خریداری و از امولسیفایر توین ۸۰ (یکی از سه مادهٔ اصلی برای تولید نانوامولسیون) از شرکت مرک خریداری‌شد. همچنین برای استخراج اسانس و تولید نانوامولسیون اسانس آویشن از آب مقطر در دوحالت مختلف (حاوی اکسیژن محلول و اکسیژن‌زدایی‌شده) استفاده‌شد. درپایان خواص آنتی‌اکسیدانی نانوامولسیون اسانس آویشن با ۲،۲- دی فنیل-۲- پیکریل هیدرازیل (DPPH) تهیه‌شده از شرکت سیگما (سنت‌لوئیس، موشیای آمریکا)، اندازه گیری‌شد و باکتری عامل پوسیدگی دندان، *استرپتوکوک موتانس* از بانک میکروبی ایران، تهران (PTCC1683) خریداری‌شد.

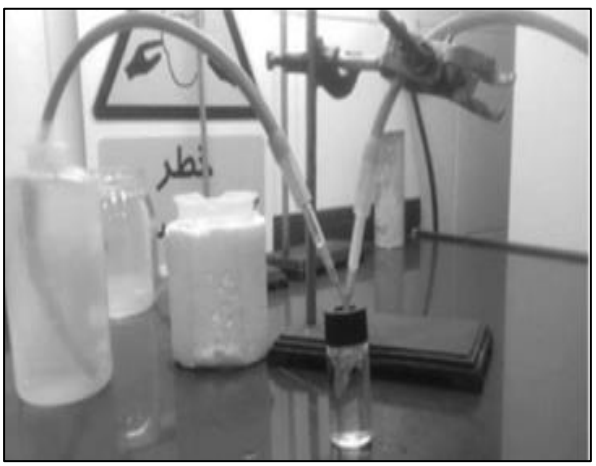
۲-۲ روش‌ها

۲-۲-۱ آماده‌سازی فاز آلی (استخراج اسانس روغنی آویشن)

برای تهیهٔ فاز آلی (اسانس روغنی آویشن)، گیاه آویشن خریداری‌شده بااستفاده از خردکن برقی به‌منظور افزایش سطح مقطع بیشتر و همچنین استخراج بهتر اسانس، خرد و در آخر پودر شد و میزان ۱۰۰ گرم از پودر خشک آویشن به‌همراه ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با استفاده از دستگاه اسانس‌گیر کلونجر به‌مدت ۲ ساعت با روش تقطیر با بخار و آب اسانس‌گیری شد. اسانس به‌دست‌آمده برای جلوگیری از اکسیدشدن و تجزیهٔ حرارتی در ظرف دربسته و کدر، در یخچال و دمای ^{o}C ۴ نگهداری شد.

۲-۲-۲ آماده‌سازی فاز آبی (حذف اکسیژن محلول در آب با روش عبور گاز خنثی)

یکی از روش‌های حذف اکسیژن محلول در آب، عبور یکی از گازهای خنثی مانند نیتروژن و هلیم است، برای آماده‌سازی فاز آبی و مقایسهٔ دوحالت (آب مقطر حاوی اکسیژن و آب مقطر اکسیژن‌زدایی) با روش عبور گاز خنثی نیتروژن آماده‌سازی‌شد؛ به‌طوری‌که در این‌روش، مقدار مشخصی از آب مقطر در یک‌ظرف دارای یک ورودی برای ورود گاز حامل خنثی (نیتروژن) و یک خروجی برای خروج گاز نیتروژن و اکسیژن حذف‌شده (مطابق شکل (۱))، به‌مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و درپایان آب اکسیژن‌زدایی‌شده به‌دست‌آمده در یک‌ظرف دربسته نگهداری شد.



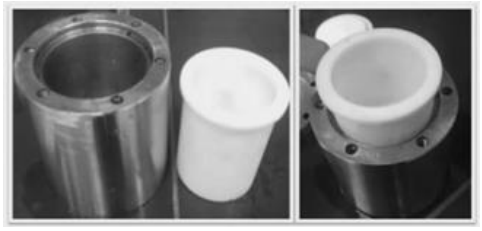
شکل ۱. سامانهٔ حذف اکسیژن محلول با روش عبور گاز خنثی.

www.SID.ir

e of SID

۳-۲-۲ تولید نانوامولسیون اسانس آویشن

در قسمت‌های اولیه، طریقهٔ تهیهٔ فاز آلی (استخراج اسانس) و همچنین آماده‌سازی فاز آبی (آب اکسیژن‌زدایی‌شده) شرح داده‌شد. برای تولید نانوامولسیون و بررسی تفاوت بین آب مقطر معمولی (حاوی اکسیژن محلول) و همچنین آب مقطر اکسیژن‌زدایی‌شده، ۰/۲۵ میلی‌لیتر از اسانس روغنی آویشن، ۲ میلی‌لیتر از امولسیفایر توین ۸۰ و همچنین ۲۲/۷۵ میلی‌لیتر از آب مقطر (در دوحالت جداگانه) با یکدیگر مخلوط‌شد و پس از آماده‌سازی مخلوط حاصل و حل‌شدن کامل امولسیفایر در آب، درمجموع به‌داخل محفظهٔ تفلونی انتقال داده و سپس هر محفظه به‌داخل اتوکلاو هیدروترمال فولادی (شکل (۲)) برده‌شد. در پایان هر دومحفظه در داخل کوره تحت شرایط یکسان عملیاتی (دما ۱۲۰°C، زمان ۲ ساعت) قرار گرفت و عملیات حرارت‌دهی برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن با استفاده از روش آب مادون بحرانی، مطابق پژوهش اخیر انجام‌گرفته به‌وسیلهٔ احمدی و جعفری‌زاده‌مالمیری[۱۶]، انجام شد. برای به‌دست آوردن فشار داخل محفظه و میزان انرژی مصرفی برای تولید هرکدام از نمونه‌ها، شبیه‌سازی انجام‌شد. در اتوکلاو استفاده‌شده باتوجه‌به اینکه در دماهای بالا انتظار ایجاد فشار بالایی در محفظه وجود دارد، برای جلوگیری از هرگونه نشتی، تمهیدات آب‌بندی اتوکلاو هیدروترمال لحاظ شد.



شکل ۲. اتوکلاو هیدروترمال.

۳. آنالیز و بررسی خواص

میزان اکسیژن محلول موجود در فاز آبی در دونمونهٔ (آب مقطر معمولی و آب مقطری که اکسیژن محلول آن حذف‌شد)، با دستگاه اندازه‌گیری اکسیژن محلول با مدل HI98193 ساخت شرکت Hanna با واحد ppm[1] محاسبه و برای به‌دست‌آوردن ترکیب درصد آن، محاسبات ریاضی انجام‌شد و به‌عنوان ورودی خوراک اولیه وارد نرم‌افزار شبیه‌سازی‌شد. برای تعیین میانگین اندازهٔ ذرات، شاخص پراکندگی ذرات (PDI[2]) و همچنین مقدار پتانسیل زتای نانوامولسیون‌های اسانس آویشن تولیدشده، تجزیهٔ پراکندگی نور پویایی‌شناسی[3] (DLS) که روشی فیزیکی و غیرمخرب است؛ با استفاده از دستگاه (Malvern instruments, Zetasizer Nano ZS, UK) انجام‌شد. فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوامولسیون‌های اسانس آویشن تولیدشده، براساس فعالیت رادیکال‌های آزاد، با استفاده از روش شرح داده‌شدهٔ سیار و جعفری‌زاده‌مالمیری[۱۷] و بررسی خاصیت ضدباکتریایی با استفاده از روش نفوذ چاهک احمدی و جعفری‌زاده‌مالمیری[۱۸] انجام‌شد.

۴. شبیه‌سازی

با دنبال‌کردن دوهدف (۱) به‌منظور به‌دست‌آوردن فشار عملیاتی فرایند، که یکی از مهمترین شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون اسانس آویشن با روش آب مادون بحرانی است و (۲) محاسبهٔ انرژی مصرف‌شده، باتوجه‌به اینکه هزینه‌های مصرفی تولید نانوامولسیون اسانس آویشن و تأثیر حذف اکسیژن (در دوحالت آب مقطر معمولی و آب اکسیژن‌زدایی) دارای اهمیت بالایی است، شبیه‌سازی کلی فرایند انجام‌شد.

برای شبیه‌سازی فرایند، چندمرحله- به‌ترتیب زیر (شکل (۳))- باید انجام‌شود:

شکل ۳. گام‌های اصلی در شبیه‌سازی فرایند.

1. Part Per Million

2. Polydispersity Index
3. Dynamic Light Scattering

www.SID.ir

Archive of SID

- درصورت نبودن ماده‌ای خاص (به‌عنوان مثال: اسانس روغنی آویشن و همچنین امولسیفایر تویین ۸۰ که در نرم‌افزار مذکور موجودنیست)، می‌توان آنها را باتوجه‌به خصوصیات ترموفیزیکی‌شان، به لیست مواد اضافه‌کرد.
- ماده‌های خالص آب و اکسیژن و خواص آن در نرم‌افزار وجود داشت، اما ماده‌ها و خواص اسانس آویشن و امولسیفایر از مراجع استخراج و مطابق جدول (۱) وارد نرم‌افزار شدند.

جدول ۱. خصوصیات ترموفیزیکی مواد به‌کاررفته در تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن.

	چگالی (kg/m^3)	جرم مولکولی (g/mole)	نقطهٔ جوش نرمال (°C)
آب	۱۰۰۰	۱۸	۱۰۰
اکسیژن	۱/۴۲۹	۳۲	-۱۸۳
اسانس آویشن	۹۴۱	۷۴۷	۱۹۰
امولسیفایر تویین ۸۰	۱۰۶۰	۱۳۱۰	۱۳۵

انتخاب الگوی گرماپویایی مناسب یکی از مهمترین بخش‌های شبیه‌سازی است، الگوهای گرماپویایی به دودستهٔ کلی معادلات حالت و معادلات اکتیویته دسته‌بندی می‌شوند؛ که معادلات حالت برای مواد غیرقطبی و معادلات اکتیویته برای مواد قطبی کاربرد دارند. باتوجه‌به اینکه درصد بیشتری از حجم نانوامولسیون را آب تشکیل می‌دهد و همچنین به‌دلیل اینکه آب جزء مواد قطبی به‌شمارمی‌رود، از معادلات اکتیویتهٔ موجود در نرم‌افزار مانند معادلات NRTL یا UNIQUAC برای شبیه‌سازی برخورد بین مولکولی و پیش‌بینی دقیق سازوکارهای مولکولی استفاده‌شد.

در مرحلهٔ بعد، شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون از جمله دمای اولیهٔ فرایند (دمای ورودی مخلوط مواد) ۲۰ °C، درصد فاز (میزان بخار یا مایع بودن خوراک ورودی) که حالت فیزیکی خوراک اولیه کاملاً مایع بود، فشار ورودی، فشار محیط بود و همچنین دمای خروجی فرایند مطابق با شبیه‌سازی شرایط دمایی آب مادون بحرانی که مربوط‌به پژوهش اخیر احمدی و جعفری‌زاده‌مالمیری[۱۹] است، بازه دمایی (°C ۱۱۱-۱۰۸) به‌دست آمد و در این شبیه‌سازی میانگین آن یعنی °C ۱۰۹/۵ در نظر گرفته‌شد.

۵. حل مسأله و تفسیر نتایج

۵-۱ تئوری مسئله

چنان‌که بیان‌شد، نخست مقدار اکسیژن محلول در دوحالت اندازه‌گیری شد و مقادیر آن باتوجه‌به اینکه عدد خروجی به‌دست‌آمده برحسب ppm بود و در جدول (۲) نیز این مقدار برحسب این واحد بیان شده‌است، باید مانند سایر مقادیر مواد مورد استفاده، ابتدا به mL تبدیل شود.

جدول ۲. خصوصیات ترموفیزیکی مواد به‌کاررفته در تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن

مواد	آب مقطر معمولی	آب اکسیژن‌زدایی‌شده
آب	۲۲/۷۵ mL	۲۲/۷۵ mL
اسانس آویشن	۰/۲۵ mL	۰/۲۵ mL
تویین ۸۰	۲ mL	۲ mL
اکسیژن محلول	۹/۲۵ ppm	۰/۶۱ ppm

مخلوط مواد برای تهیهٔ نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن شامل: آب مقطر، اکسیژن محلول، تویین ۸۰ و اسانس آویشن است که چون این‌مواد به‌صورت حجمی با یکدیگر مخلوط شده‌اند، درپایان به‌صورت ترکیب درصد حجمی، برای شبیه‌سازی وارد نرم‌افزار شدند؛ حال باتوجه‌به مقدار اکسیژن محلول بیان‌شده در جدول (۲) برای هرنمونه، مقدار ترکیب درصد حجمی برای همهٔ مواد در هر روش به‌صورت مجزا محاسبه و مقادیر آنها در جدول (۳) درج شد.

www.SID.ir

e of SID

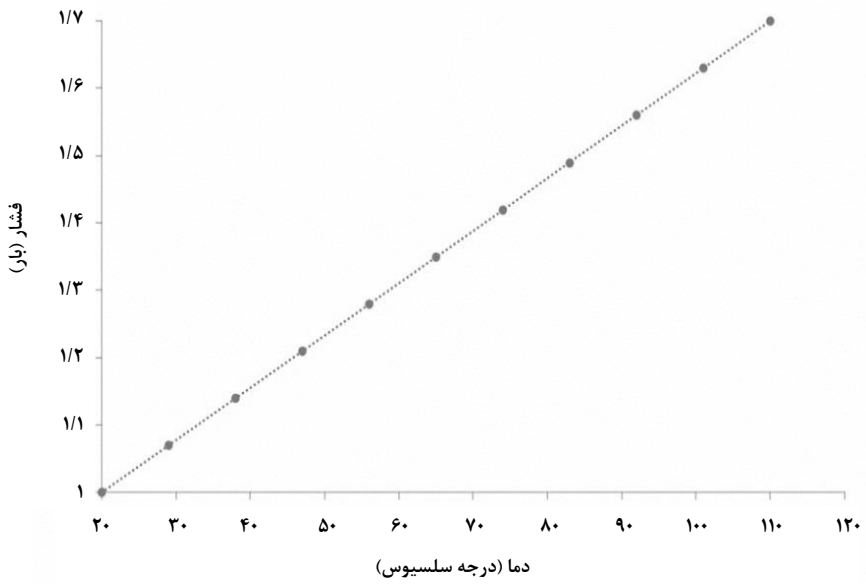
جدول ۳. ترکیب درصد حجمی مواد استفاده‌شده برای تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن.

مواد	آب مقطر معمولی	آب اکسیژن‌زدایی‌شده (گاز خنثی)
آب	۰/۹۰۴۶۷	۰/۹۰۹۶۴
اسانس آویشن	۰/۰۰۹۹۴	۰/۰۰۹۹۹
توین ۸۰	۰/۰۷۹۵۳	۰/۰۷۹۹۶
اکسیژن محلول	۰/۰۰۵۸۵	۰/۰۰۰۳۸
جمع	۱/۰۰۰۰	

حال با مشخص‌بودن شرایط عملیاتی ازجمله زمان، دما، درصد فاز و همچنین ترکیب درصدهای به‌دست‌آمده برای فرمول‌بندی تولید نانوامولسیون اسانس آویشن به شبیه‌سازی فرایند پرداخته و فشار عملیاتی که یکی از متغیرهای مهم در شبیه‌سازی است مقدار ۱/۶۹۶ بار به‌دست‌آمد.

پس از شبیه‌سازی انجام‌گرفته و به‌دست‌آوردن فشار عملیاتی، نمودار تغییرات فشار با دما در شکل (۴) رسم‌شد و نتایج حاکی از تغییرات خطی افزایش فشار با دما بود و فشار به‌دست‌آمده در محدودهٔ شرایط عملیاتی آب مادون بحرانی است که با شبیه‌سازی این فرایند، نتایج تأیید شد و بازه مربوطه به‌دست‌آمد.

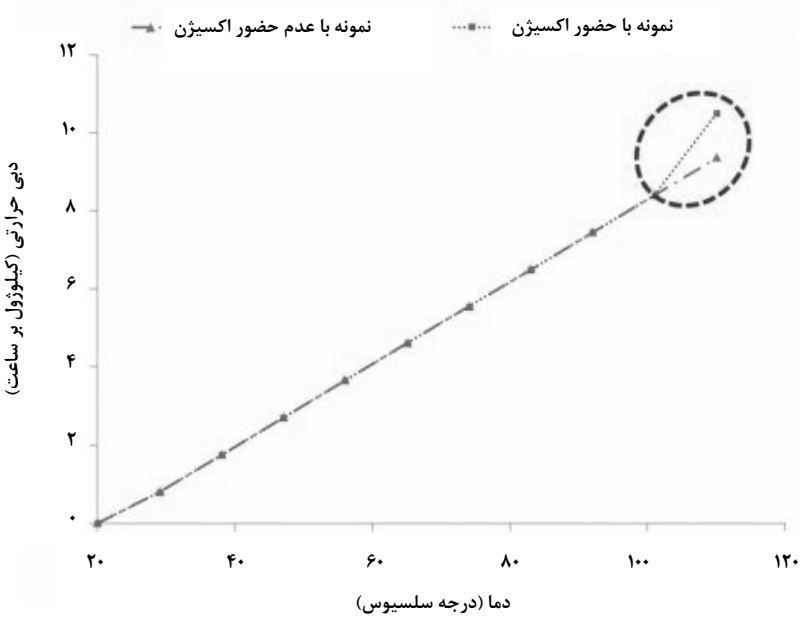
پس از شبیه‌سازی و به‌دست‌آوردن فشار عملیاتی و همچنین با معلوم‌بودن دمای فرایند، برای مقایسهٔ انرژی مصرف‌شده و میزان دبی حرارتی در دوحالت متفاوت (در حالت فاز آبی حاوی اکسیژن حل‌شده و همچنین حالت اکسیژن حذف‌شدهٔ فاز آبی با روش عبور گاز خنثی) برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن شبیه‌سازی فرایند انجام‌شد و نتایج به‌دست آمده از این‌بخش، نشانگر کاهش مصرف ۱۱/۳۰٪ انرژی و دبی حرارتی حالت حذف‌شدهٔ اکسیژن محلول در مقایسه با حالتی که اکسیژن محلول در سامانه وجود داشته‌باشد بود، به‌طوری‌که در حالت حذف اکسیژن، مقدار دبی حرارتی ۸/۸۸ کیلوژول بر ساعت و در حالت وجود اکسیژن مقدار ۱۰/۰۱ کیلوژول بر ساعت به‌دست آمد. همچنین درحالتی که در سامانهٔ کلی نانوامولسیون، اکسیژن محلول وجود دارد، در انتهای فرایند به مقدار جزئی، بخار تولید می‌شود که این‌پدیده باعث حذف مقدار کمی از مواد آروما و ترکیبات معطر موجود در نانوامولسیون تولیدشده خواهدشد. در شکل (۵) نمودار مقایسه‌ای بین دوحالت شبیه‌سازی‌شده گزارش شده‌است.



شکل ۴. شبیه‌سازی شرایط عملیاتی برای به‌دست‌آوردن فشار و تغییرات آن با دما در محفظهٔ اتوکلاو هیدروترمال.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵. نمودار مقایسهٔ انرژی مصرف‌شده برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن (در دوحالت مختلف).

همان‌طورکه در شکل (۵) مشاهده‌شد، در حالتی‌که اکسیژن در فاز آبی و طبیعتاً در نانوامولسیون وجود نداشته‌باشد، نمودار دبی حرارتی به‌صورت خطی افزایش یافته‌است؛ اما درحالتی‌که اکسیژن در محیط وجود داشته‌باشد، در دمای بالاتر از ^{o}C ۱۰۰ (همان‌طورکه در شکل (۵) مشخص شده‌است) شیب مضاعفی از افزایش دبی حرارتی و انرژی مصرفی مشاهده می‌شود.

به‌این‌ترتیب حذف اکسیژن محلول باعث کاهش در مصرف انرژی و همچنین کاهش در هزینهٔ تولید شد، در ادامه به بررسی تأثیر حذف اکسیژن محلول بر خصوصیات نهایی نانوامولسیون تولیدشده از جمله، میانگین اندازهٔ ذرات، شاخص پراکندگی، پتانسیل زتا و همچنین خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی آن پرداخته‌شده‌است.

۶. بحث و نتایج (تجربی و آزمایشگاهی)

چنان‌که مشاهده‌شد، با حذف اکسیژن محلول در فاز آبی، میزان مصرف انرژی حرارتی در روش آب مادون بحرانی برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن کاهش‌یافت و درنتیجه هزینهٔ عملیاتی تولید این محصول نیز کم شد. به‌منظور بررسی تأثیر حذف اکسیژن از فاز آبی و تحلیل خواص نهایی نانوامولسیون تولیدشده با آب مقطر معمولی و حالتی‌که اکسیژن محلول از آن حذف‌شده‌است، نتایج به‌دست‌آمده از آنالیزهای متنوعی ازجمله میانگین اندازهٔ ذرات، شاخص پراکندگی ذرات، پتانسیل زتا و همچنین خاصیت آنتی اکسیدانی و ضدباکتریایی آن تحلیل و ارزیابی‌شد که در ادامه به آنها پرداخته شده‌است.

۶-۱ میانگین اندازهٔ ذرات و شاخص پراکندگی نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده

باتوجه‌به اینکه میانگین اندازهٔ ذرات نانوامولسیون‌ها، ازجمله مهمترین خواص این‌مواد است و بسیاری از خاصیت‌های مختلف آن متأثر از میانگین اندازهٔ ذرات نانوامولسیون تولیدشده است، از این‌رو اندازه‌گیری آن اهمیت بسیاری داردکه هرچقدر میانگین اندازهٔ ذرات پایین‌تر باشد، خواص بهتری از خود نشان خواهدداد.

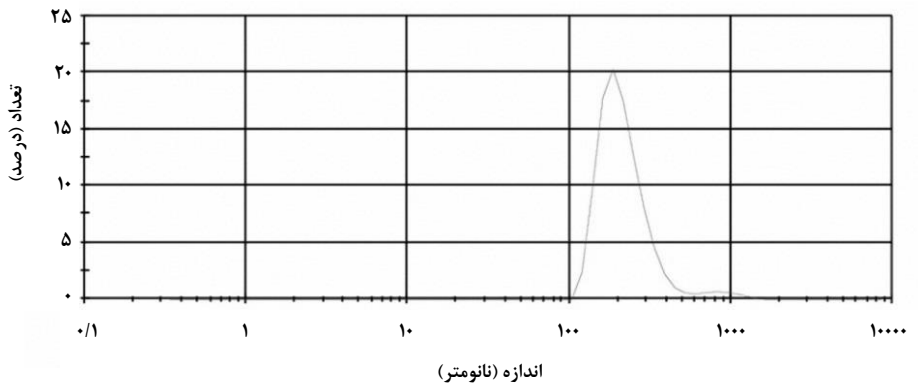
یکی دیگر از خاصیت‌های مهم نانوامولسیون‌ها، شاخص پراکندگی یا همگن و هم‌اندازه‌بودن نانوقطره‌های تولیدشده است که به اختصار (PDI) نامیده شده، عددی بدون بعد در بازه ۰ الی ۱ است، هر چقدر نانوقطرات تولیدشده از لحاظ ابعاد دارای اندازه‌های یکسانی باشند، این شاخص دارای مقدار کمتری است و به صفر نزدیکتر است و برعکس هرچقدر دارای پراکندگی در اندازهٔ ذرات باشد، این شاخص بزرگتر و به عدد یک نزدیکتر خواهدبود. کوچک‌بودن میانگین اندازهٔ ذرات و شاخص پراکندگی به پایداری هرچه بهتر نانوامولسیون

www.SID.ir

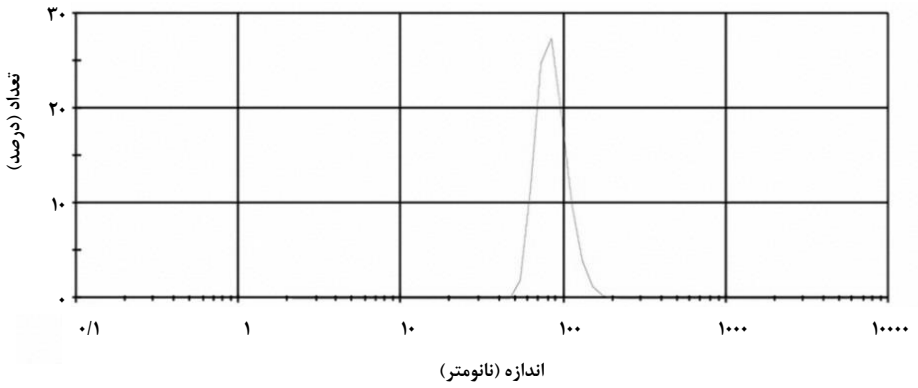
e of SID

تولیدشده کمک و از وقوع پدیده‌های نامطلوبی مانند به‌هم چسبیدن نانوقطره‌ها[1]، جداسازی گرانشی[2] (خامه‌ای‌شدن[3] یا رسوب[4])، پدیدهٔ انتشار مولکولی[5] جلوگیری می‌کند[۲۰].

با بررسی نتایج به‌دست‌آمده از تجزیهٔ متوسط اندازهٔ ذرات نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده با استفاده از دستگاه DLS مقادیر ۱۷۰ نانومتر برای حالتی که از آب مقطر معمولی به‌عنوان فاز آبی استفاده شد و مقدار ۸۳ نانومتر برای حالتی‌که اکسیژن محلول از فاز آبی حذف‌شد، به‌دست آمد. توزیع اندازهٔ ذرات نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده با دو روش مختلف در شکل ((۶)- الف و ب) نشان داده‌شده‌است. به‌نظر می‌رسد، با حذف اکسیژن محلول در فاز آبی، باتوجه‌به اینکه امولسیفایر توویین ۸۰ فرصت و فضای کافی برای احاطه‌کردن قطره‌های اسانس آویشن را دارد، درنتیجه در مقایسه با حالتی‌که اکسیژن محلول در سامانه وجود دارد، منجربه تشکیل نانوقطره‌هایی با میانگین اندازهٔ کمتر شده‌است. با تجزیهٔ شاخص پراکندگی اندازهٔ ذرات (PDI) برای دوحالت مختلف تولید نانوامولسیون اسانس آویشن نیز، مقادیر به‌دست‌آمده به‌ترتیب برای حالت اول (آب مقطر معمولی) و حالت دوم (آب اکسیژن زدایی‌شده)، ۰/۵۶۲ و ۰/۲۰۱ بود. که حذف اکسیژن بر روی این‌خاصیت نیز تأثیر چشمگیری گذاشته، به‌طوری‌که با تولید نانوقطره‌هایی با اندازه‌های تقریباً یکسان، باعث کاهش پتانسیل ناپایداری نانوقطره‌ها و منجربه پایداری هرچه‌بیشتر محصول شده‌است. به‌نظر می‌رسد در حالتی‌که اکسیژن محلول در مخلوط مواد وجود نداشته‌باشد، نانوقطرات فرصت تجمع پیدا نمی‌کنند و در پایان در حالت اولیهٔ تولیدشده باقی خواهندماند که منجربه یکسان بودن ذرات تشکیل شده خواهدشد.



(الف)



(ب)

شکل ۶. توزیع اندازهٔ ذرات نانوامولسیون اسانس آویشن (الف) آب مقطر معمولی (ب) آب اکسیژن زدایی شده.

1. Flocculation
2. Gravitational Separation
3. Creaming
4. Sedimentation
5. Ostwald Ripening

www.SID.ir

Archive of SID

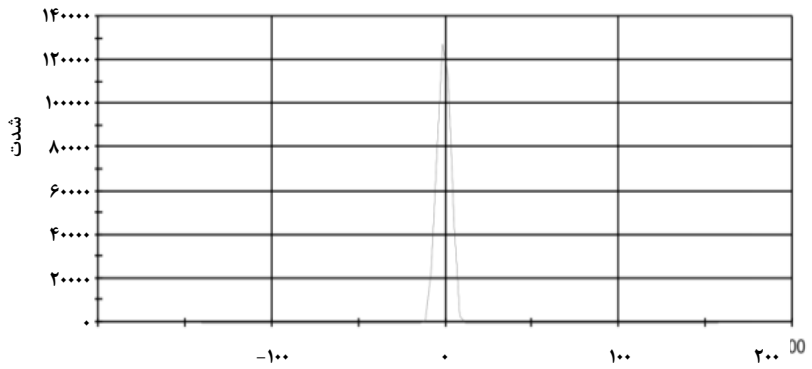
۲-۶ پتانسیل زتا نانوامولسیون اسانس آویشن تولیده‌شده

از دیگر مؤلفه‌های مهم در نانوامولسیون‌ها، پتانسیل زتا است که یکی از معیارهای تشخیص پایداری نانوقطره‌های تشکیل شده است. این‌متغیر هرچقدر مقدار بیشتری داشته‌باشد (بدون توجه به علامت آن) نشان‌دهندهٔ پتانسیل و قدرت دافعهٔ نانوقطره‌ها و اجزای فاز پراکنده است و در جلوگیری از پدیدهٔ نامطلوب یکی‌شدن قطره‌ها[1] (به هم‌چسبیدن ذرات که منجربه تغییر ساختار نانوقطره‌ها شده) مؤثر خواهدبود. به‌طوری‌که در حالت‌هایی که پتانسیل زتا مقداری بالا داشته باشد، با ایجاد لایه‌ای اطراف نانوقطره‌ها به‌وسیلهٔ امولسیفایر و بار سطحی ایجادشده، توانایی حرکت نانوقطره‌های تشکیل‌شده به‌سمت یکدیگر به‌شدت کاهش‌یافته، پدیده‌های نامطلوب بیان‌شده رخ نخواهدداد[۲۱].

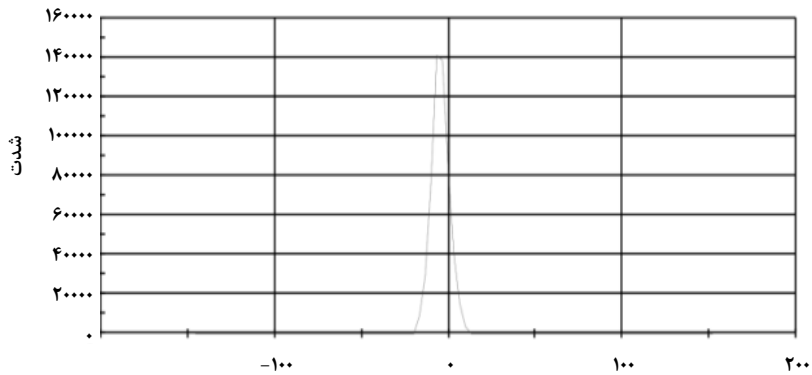
چنان‌که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، پتانسیل زتای نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده در حالت وجود اکسیژن محلول، مقدار متوسط ۱/۲۷- میلی‌ولت است و در حالتی‌که اکسیژن محلول از فاز آبی حذف شد، مقدار ۳/۲۵- میلی‌ولت به‌دست‌آمد. با حذف اکسیژن محلول از فاز آبی به‌نظر می‌رسد برتری نسبتی در مقایسه با حالتی‌که از آب مقطر معمولی برای تولید نانوامولسیون استفاده می‌شود داشته و همین امر برای بهبود خواص پایداری محصول تولیدشده مفید واقع می‌شود.

۳-۶ بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی

پس از بررسی خواص فیزیکی و شبیه‌سازی شرایط عملیاتی و محاسبهٔ انرژی مورد نیاز تولید نانوامولسیون اسانس آویشن و مقایسهٔ آنها با دو روش مختلف، به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی پرداخته‌شد.



(الف)



(ب)

شکل ۷. پتانسیل زتا نانوامولسیون اسانس آویشن (الف) آب مقطر معمولی (ب) آب اکسیژن زدایی‌شده.

1. Coalescence

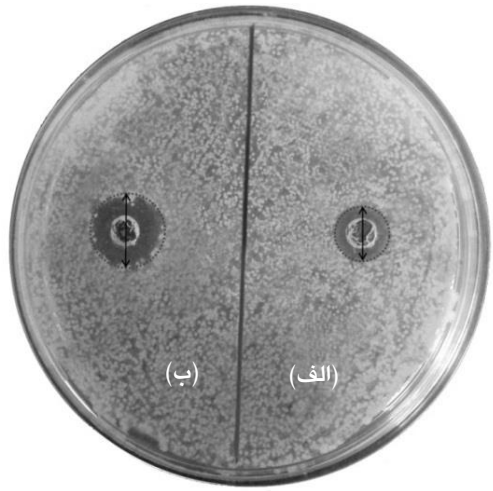
www.SID.ir

e of SID

با بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوامولسیون اسانس آویشن با روش DPPH نتایج حاکی از آن است که نانوامولسیون اسانس آویشن در حالتی‌که اکسیژن محلول در سامانه وجودداشت دارای ۳۱/۳٪ خاصیت آنتی‌اکسیدانی و پس از حذف اکسیژن محلول از فاز آبی، میزان بازدارندگی و مهار رادیکال‌های آزاد با افزایش میزان تقریبی ۳۰ درصدی، به خاصیت ۴۵٪ رسید، که نشان از تأثیر بالای اکسیژن محلول در کاهش این خاصیت دارد و با حذف آن‌که در بهبود دیگر خواص نیز مؤثر بود، خاصیت آنتی‌اکسیدانی نیز افزایش پیداکرد. یکی از دلایل اصلی افزایش خاصیت آنتی‌اکسیدانی در حالتی‌که اکسیژن حذف شده، به‌نظر می‌رسد مربوط‌به کاهش میانگین اندازهٔ ذرات و همچنین یکنواختی بهتر آن بود و یکی دیگر از دلایل مهم افزایش این‌خاصیت، مربوط‌به اثرات منفی وجود اکسیژن محلول در محیط بود که باعث آسیب رساندن به مواد مؤثرهٔ موجود در اسانس آویشن (تیمول و کارواکرول) شد و خواص این مواد را در مهار رادیکال‌های آزاد کاهش داد؛ با حذف اکسیژن محلول از فاز آبی، فرایند اکسیدشدن اسانس آویشن تقریباً رخ نداد و درپایان باعث کارایی بهتر مواد مؤثرهٔ موجود در اسانس آویشن (تیمول و کارواکرول) در مهارکردن رادیکال‌های آزاد شد. درحالتی‌که اکسیژن محلول در سامانه وجود نداشته‌باشد، برخورد و ارتباط بیشتر بین اسانس آویشن احاطه‌شده با امولسیفایر توین ۸۰ و DPPH رخ می‌دهد و درپایان منجربه بالارفتن خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌شود. آسپری و همکاران[۲۲] در سال ۲۰۱۷ نیز عامل اصلی خاصیت اسانس آویشن را متأثر از وجود این دو ماده گزارش کردند.

۶-۴ بررسی خاصیت ضد باکتریایی

درپایان به بررسی خاصیت ضدباکتریایی دو نمونهٔ همنهشت‌شده بر روی مهار رشد باکتری عامل پوسیدگی دندان (*استرپتوکوکوس موتانس*) پرداخته‌شد که با بررسی قطر هالهٔ ایجادشده در اطراف نمونهٔ تولیدشده به ارزیابی این خاصیت پرداخته‌شد و هرچه این هالهٔ ایجادشده بزرگتر باشد، خاصیت ضد باکتریایی بهتر و بالاتری خواهدشد. نتایج به‌دست‌آمده که در (شکل (۸)- الف و ب) گزارش شده‌است، نشان‌داد که نمونهٔ تولیدشدهٔ نانوامولسیون اسانس آویشن با آب مقطری که اکسیژن محلول از آن حذف‌شده با قطر هالهٔ ایجادشده ۱۸ میلی‌متر و نمونهٔ تولیدشده با آب مقطر معمولی با قطر هالهٔ ۱۱ میلی‌متر، نشان از افزایش نسبی خاصیت ضدباکتریایی دارد و همانند خاصیت آنتی‌اکسیدانی متأثر از دودلیل عمدهٔ (۱) کاهش میانگین اندازهٔ ذرات (۲) پایداری هرچه بهتر مواد مؤثرهٔ موجود در اسانس آویشن (تیمول و کارواکرول) است، به‌طوری‌که با کاهش میانگین اندازهٔ ذرات نانوامولسیون تولیدشده، توانایی بهتر عبور از دیوارهٔ سلولی و غشای سیتوپلاسمی را دارد و توانایی بهتری در تخریب آن و مهار رشد باکتری خواهدداشت.



شکل ۸. خاصیت ضدباکتریایی نانوامولسیون آویشن (الف) آب مقطر معمولی (ب) آب اکسیژن زدایی‌شده.

۷. نتیجه‌گیری کلی

در پژوهش پیش رو شبیه‌سازی یکی از شرایط مهم عملیاتی برای به‌دست‌آوردن فشار اعمال‌شده در فرایند آب مادون بحرانی برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن و همچنین مقایسهٔ اثر وجود و حذف اکسیژن محلول در فاز آبی بر روی خواص نهایی نانوامولسیون و میزان مصرف انرژی تولید انجام‌شد. باتوجه‌به نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی شرایط عملیاتی، فشار به‌دست‌آمده در محدودهٔ مناسب و قابل قبول شرایط آب مادون بحرانی بود. مهمترین نتیجهٔ این تحقیق تأثیر قابل ملاحظه‌ای از وجود اکسیژن محلول در فاز آبی بود که با حذف آن از فاز آبی، علاوه بر بهبود قابل‌توجهی از خواص مختلف نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده شامل میانگین اندازهٔ ذرات، شاخص پراکندگی و پتانسیل زتا، بهبود قابل توجهی در خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی نیز حاصل‌شد. همچنین با

www.SID.ir

Archive of SID

شبیه‌سازی میزان انرژی مورد نیاز برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن نیز، نتایج نشان‌داد که حذف اکسیژن از فاز آبی منجر به کاهش انرژی مصرفی و درنتیجه کاهش هزینهٔ تولید این محصول خواهدشد.

تقدیر و تشکر

از دانشگاه صنعتی سهند با شمارهٔ اعتبار (۳۰،۵۵۹۲) و به‌ویژه از مرکز تحقیقات صنایع غذایی به‌علت پشتیبانی مالی و در اختیارگذاشتن امکانات آزمایشگاهی در اجرای این‌پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] Agatonovic-Kustrin, S., Kustrin, E., Morton, D. W., "Essential oils and functional herbs for healthy aging", Neural Regeneration Research, 14: pp. 441-445, (2019).

[2] Ribeiro-Santos, R., Andrade, M., Sanches-Silva, A., de Melo, N. R., "Essential Oils for Food Application: Natural Substances with Established Biological Activities", Food and Bioprocess Technology, 11: pp. 43-71, (2018).

[3] Cutillas, A. -B., Carrasco, A., Martinez-Gutierrez, R., Tomas, V., Tudela, J., "Thyme essential oils from Spain: Aromatic profile ascertained by GC–MS, and their antioxidant, anti-lipoxygenase and antimicrobial activities", Journal of food and drug analysis, 26: pp. 529-544, (2018).

[4] Ozogul, Y., Yuvka, İ., Ucar, Y., Durmus, M., Kösker, A. R., Öz, M., Ozogul, F., "Evaluation of effects of nanoemulsion based on herb essential oils (rosemary, laurel, thyme and sage) on sensory, chemical and microbiological quality of rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) fillets during ice storage", LWT - Food Science and Technology, 75: pp. 677-684, (2017).

[5] Ryu, V., McClements, D. J., Corradini, M. G., McLandsborough, L., "Effect of ripening inhibitor type on formation, stability, and antimicrobial activity of thyme oil nanoemulsion", Food Chemistry, 245: pp. 104-111, (2018).

[6] McClements, D. J. Rao, J., "Food-grade nanoemulsions: formulation, fabrication, properties, performance, biological fate, and potential toxicity", Critical reviews in food science and nutrition, 51: pp. 285-330, (2011).

[7] Sayyar, Z., Anarjan, N., Jafarizadeh Malmiri, H., Berenjian, A., Nanoemulsions: Preparation, characterization, applications, and their kinetic and thermodynamic stability, in Advances in Energy Research., pp. 1-56, (2017).

[8] Anarjan, N., Jaberi, N., Yeganeh-Zare, S., Banafshehchin, E., Rahimirad, A., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Optimization of mixing parameters for α-tocopherol nanodispersions prepared using solvent displacement method", JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society, 91: pp. 1397-1405, (2014).

[9] Farshbaf-Sadigh, A., Jafarizadeh-Malmiri, H., Anarjan, N., Najian, Y., "Preparation of ginger oil in water nanoemulsion using phase inversion composition technique: Effects of stirring and water addition rates on their physico-chemical properties and stability", Zeitschrift für Physikalische Chemie, (2019).(Ahead of Print) https://doi.org/10.1515/zpch-2019-1427.

[10] Lachos-Perez, D., Brown, A. B., Mudhoo, A., Martinez, J., Timko, M. T., Rostagno, M. A., Forster-Carneiro, T., "Applications of subcritical and supercritical water conditions for extraction, hydrolysis, gasification, and carbonization of biomass: A critical review", Biofuel Research Journal, 4: pp. 611-626, (2017).

[11] Sayyar, Z., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Preparation of curcumin nanodispersions using subcritical water–Screening of different emulsifiers", Chemical Engineering & Technology, 43: pp. 263-272, (2019).

[12] Jafari, A., Anarjan, N., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Effects of rotation speed and time, as solvent removal parameters, on the physico-chemical properties of prepared α-tocopherol nanoemulsions using solvent-displacement technique", Food Science and Biotechnology, 29: pp. 371–378, (2019).

[13] Butler, I. B., Schoonen, M. A., Rickard, D. T., "Removal of dissolved oxygen from water: a comparison of four common techniques", Talanta, 41: pp. 211-215, (1994).

[14] Zekos, I., Stack, M., "A note on a design protocol for deoxygenation of water", Electrochemistry Communications, 103: pp. 12-16, (2019).

[15] M Willis, R., Pollman, A. G., Gannon, A. J., Hernandez, A., "Modeling of a Building Scale Liquid Air Energy Storage and Expansion System with ASPEN HYSYS", (2019).

[16] Ahmadi, O., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Green approach in food nanotechnology based on subcritical water: effects of thyme oil and saponin on characteristics of the prepared oil in water nanoemulsions", Food Science and Biotechnology, 29: pp. 783–792, (2020).

www.SID.ir

e of SID

[17] Sayyar, Z., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Preparation, characterization and evaluation of curcumin nanodispersions using three different methods–Novel subcritical water conditions, spontaneous emulsification and solvent displacement", Zeitschrift für Physikalische Chemie, 233: pp. 1485-1502, (2019).

[18] Ahmadi, O., Jafarizadeh-Malmiri, H., "Intensification and optimization of the process for thyme oil in water nanoemulsions preparation using subcritical water and xanthan gum", Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1, (2020). (Ahead of Print) https://doi.org/10.1515/zpch-2020-0001.

[۱۹] احمدی، ا.، جعفری‌زاده‌مالمیری، ه.، "شبیه‌سازی فرایند تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن با آب مادون بحرانی و ارزیابی خواص آن"، مجلهٔ مهندسی بیوسیستم، در حال انتشار، (۱۳۹۹).

[20] Yuliani, S., Muchtadi, T. R., Syakir, M., "Changes in characteristics of nanoemulsion of cinnamon oil and their relationships with instability mechanisms during storage", Journal of Food Processing and Preservation, 42: pp. 137-145 (2018).

[21] Karthik, P. and Anandharamakrishnan, C., "Droplet coalescence as a potential marker for physicochemical fate of nanoemulsions during in-vitro small intestine digestion", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 553: pp. 278-287, (2018).

[22] Asprea, M., Leto, I., Bergonzi, M. C., Bilia, A. R., "Thyme essential oil loaded in nanocochleates: Encapsulation efficiency, in vitro release study and antioxidant activity", LWT - Food Science and Technology, 77: pp. 497-502, (2017).

www.SID.ir