



امولسیون ها (Emulsions)



مقدمه

• امولسیون شامل دو مایع غیر قابل امتزاج می باشد، که یکی از مایع ها به صورت قطرات ریز کروی در داخل دیگری پراکنده می شود. در صنایع غذایی، دو مایع غیر قابل امتزاج معمولاً روغن و آب می باشد، اما همیشه این نکته الزامی نیست و به عنوان مثال یک محصول می تواند امولسیون آب در آب باشد. در صنایع غذایی امولسیون مفهوم گسترده تری را شامل می شوند و می توانند سیستم هایی که ممکن است گاز، جامد و یا کریستال های مایع باشد مثل خمیر کیک، بستنی، مایونز و غیره را در برگیرد. خصوصیات حسی و فیزیکی شیمیایی محصولات غذایی بر پایه ی امولسیون به شدت تحت تاثیر مشخصات قطرات تشکیل دهنده ی آن مانند: غلظت، سایز، بار و واکنش های آنها قرار دارد. قطر قطرات تشکیل دهنده ی محصولات غذایی امولسیونی می تواند در محدوده ۰/۱-۱۰۰ میکرومتر باشد.



• این قبیل سیستم ها دارای حداقل پایداری هستند که دلیل آن وجود نیروی کشش سطحی میان اجزای تشکیل دهنده این دو مایع است. امولسیون ها از دو فاز که شامل فاز پراکنده و فاز پیوسته تشکیل می شوند. مرز بین دو فاز، مرز میانی نامیده می شود. فرآیند امولسیون سازی، پراکندگی دو مایع غیر قابل امتزاج در حضور امولسیفایر می باشد که مولکول های آمفیفیلیک از طریق جذب شدن در سطح مشترک آب و روغن کشش سطحی را کاهش می دهند.

• امولسیون ها تمایل به ظاهری ابری و کدر دارند. زیرا نوری که از میان امولسیون می گذرد مقدار زیادی از آن توسط فاز میانی پخش می گردد. خصوصیات ظاهری و رنگ یک امولسیون بستگی به **اندازه و تعداد قطرات فاز پراکنده و اختلاف ضریب شکست نور دو فاز** دارد. مثلاً هنگامی که اندازه قطرات بیشتر از یک میکرون باشد محیط شیری رنگ است ولی وقتی اندازه به کمتر از پنج صدم میکرون کاهش یابد محیط شفاف می گردد. بدیهی است تفاوت میان ضریب شکست نور دو فاز همراه با کاهش شفافیت می باشد.



- زمانی که ذرات فاز پراکنده به اندازه کافی کوچک باشد و در واقع وقتی اندازه قطرات فاز پراکنده نزدیک به طول موج نور تابیده شده باشند امولسیون ها کاملاً شفاف و براق به نظر می رسند. تشکیل امولسیون که فقط شامل آب و روغن باشد امکان پذیر است. اما به دلیل این که امولسیون ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند، فاز روغنی معمولاً سریع از فاز آبی جدا می شود. قطرات در اثر برخورد با قطرات مجاورشان با هم ادغام شده و سرانجام باعث جداسازی کامل فاز می شود.
- همه امولسیون ها غذایی از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند و سرانجام تفکیک می شوند. بنابراین امولسیون ها به خودی خود تشکیل نمی شوند و پس از تشکیل نیز تمایل به ناپایداری دارند. در بیشتر مواقع امولسیون ها تمایل دارند به حالت پایدار فازهایی که آن ها را تشکیل می دهند برگردند، به گونه ای که در یک امولسیون ناپایدار با تکان شدید و مداوم دو فاز سریع از هم جدا می شوند. جهت تشکیل امولسیون ها انرژی از طریق حرارت دادن، همزدن و هموژنایزر تأمین می شود. همچنین جهت پایداری یک امولسیون استفاده از امولسیفایر مانند سورفکتانت یا ماده فعال در سطح لازم می باشد.



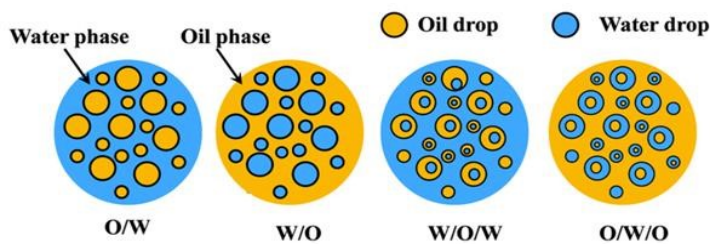
طبقه بندی امولسیون ها

۱- امولسیون های متداول

به طور کلی امولسیون های متداول که شامل آب و روغن هستند با توجه به فاز پیوسته و فاز پراکنده به دو دسته کلی تقسیم می شوند، روغن در آب (O/W) و آب در روغن (W/O) و در برخی موارد امولسیون های چندگانه که شامل آب در روغن در آب (W/O/W) یا روغن در آب در روغن (O/W/O) می باشند.



• سیستمی که شامل قطرات آب پراکنده شده در فاز روغنی باشد امولسیون آب در روغن نامیده می شود، (برای مثال مارگارین و کره) و سیستمی که شامل قطرات روغن پراکنده شده در فاز آبی باشد امولسیون روغن در آب نامیده می شود (برای مثال شیر، سس ها، سوپ ها، شربت ها و مایونز).

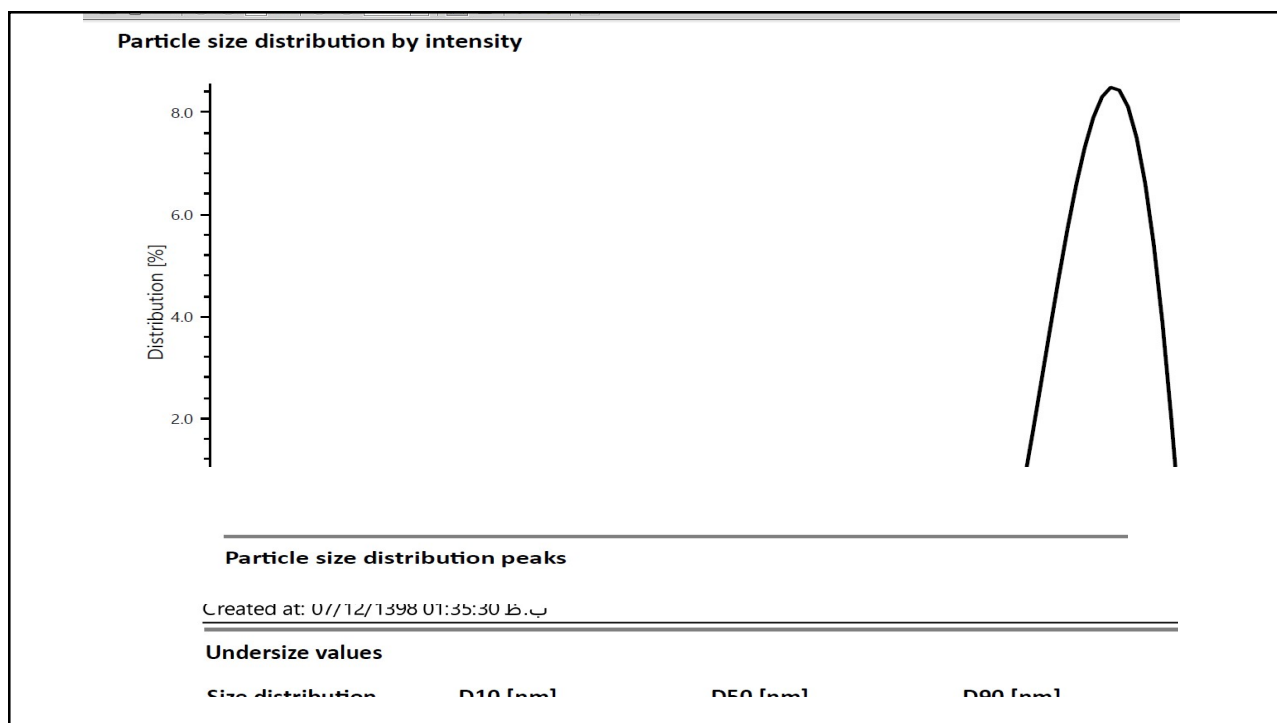


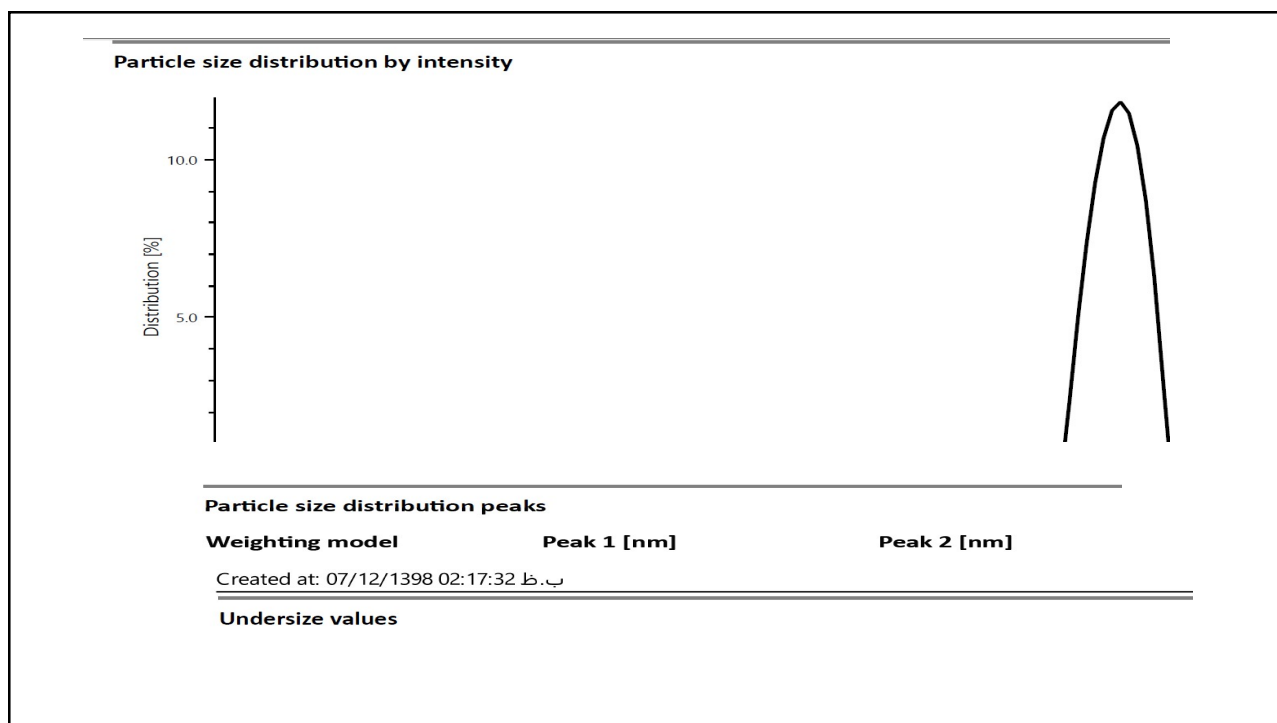
شکل ۱: تفاوت انواع امولسیون ها بر طبق فاز پراکنده و فاز پیوسته



۲- طبقه بندی امولسیون ها بر اساس اندازه قطرات

- اغلب ویژگی های امولسیون ها مانند پایداری، رئولوژی، ظاهر، رنگ و بافت آن ها به اندازه قطرات امولسیون و توزیع اندازه قطرات بستگی دارد. به همین دلیل کنترل، پیش بینی، اندازه گیری و گزارش اندازه قطرات در امولسیون های بهینه شده برای کاربردهای مختلف بسیار مهم و ضروری است. همان طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، امولسیون ها بر اساس اندازه قطرات و ساختار ترمودینامیکی به ماکروامولسیون، میکرو امولسیون و نانوامولسیون تقسیم می شوند.







جدول (۱): ویژگی های فیزیکوشیمیایی و ترمودینامیکی انواع مختلف امولسیون ها

<i>Emulsion Type</i>	<i>Droplet Size</i>	<i>Thermodynamic Stability</i>	<i>Optical Properties</i>
Macroemulsion	1-100 μm	Instable	Opaque/Turbid
Nanoemulsion	20-500 nm	Instable	Lucent/Turbid
Microemulsion	10-100 nm	Stable	Lucent



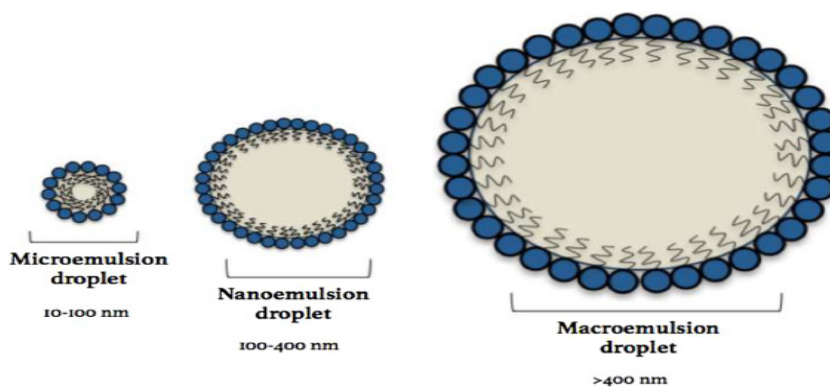
الف-ماکرومولسیون

- اندازه قطرات در ماکرومولسیون ها بین یک تا صد میکرومتر است و کدر می باشند، زیرا اندازه ذرات بزرگتر از طول موج نور مرئی است. ماکرومولسیون ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند. در صنایع غذایی پرکاربردترین نوع امولسیون، ماکرومولسیون می باشد که در بسیاری از محصولات مانند شیر، نوشیدنی های الکلی، مایونز، دسرها، پوشش دهنده ها و غیره به کار برده می شوند.



ب- میکروامولسیون ها

- میکروامولسیون ها، به عنوان میسل های بادکرده شناخته شده اند و دارای قطرات با شعاع بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر می باشند. معمولاً برای ساخت نانوامولسیون ها و میکروامولسیون ها نیاز به مواد اولیه مشابه است: یک فاز روغن، یک فاز آبی، یک عامل فعال سطحی و احتمالاً یک سورفکتانت کمکی. میکروامولسیون ها طبیعت پیچیده ای داشته و نیاز به روغن های خاص، سورفکتانت های سنتتیک، غلظت بالای سورفکتانت و فرآیند تولید گران قیمت دارند. به علاوه، با تغییر شرایط محیطی (مثل ترکیب و دما) تمایل به تجزیه شدن دارند.



شکل (۲): تفاوت انواع دیسپرسیون های کلوئیدی



ج-نانوامولسیون

- نانوامولسیون، امولسیون با قطرات کوچک با اندازه حدود کوچکتر از ۲۰۰ نانومتر است. نانوامولسیون ها، همانند میکروامولسیون ها نسبت به نور شفاف یا کدورت کمتری دارند، زیرا آن ها نور کمتری را پخش می کنند. در مقایسه با ماکروامولسیون ها، نانوامولسیون ها پایداری بهتری در برابر فلوکولیشن، کوالسنس و رسیدگی استوالد دارند. اگرچه در نگرش کلی برخلاف میکروامولسیون ها، نانوامولسیون ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند، اما دارای پایداری سینتیکی بلند مدت هستند، زیرا میکروامولسیون ها توسط خود تجمعی شکل می گیرند، در حالی که ماکروامولسیون ها و نانوامولسیون ها توسط نیروی مکانیکی شکل می گیرند. این مورد امتیاز اصلی میان یک نانوامولسیون بر یک میکروامولسیون است. نانوامولسیون ها غیر سمی بوده و قابلیت تولید به میزان بالا را دارد.



• ریز بودن اندازه قطرات و ویژگی های منحصر به فرد نانوامولسیون ها در مقایسه با امولسیون های معمولی مزیت هایی برای استفاده از آن ها در بسیاری از فناوری های کاربردی را ایجاد کرده است. در ضمن، طولانی بودن دوره پایداری فیزیکی، نانوامولسیون ها را از انواع معمولی متمایز می کند و آن ها گاهی اوقات به پایداری ترمودینامیکی رسیده تلقی می شوند. خیلی ریز بودن اندازه قطرات نانوامولسیون ها نیز موجب می شود در طی نگهداری پدیده خامه ای شدن و تشکیل رسوب اتفاق نیفتد، زیرا ریز بودن قطرات مانع به هم پیوستگی و فلوک شدن سطحی می گردد. همچنین به واسطه خیلی ریز بودن قطرات، نانوامولسیون ها سطح ویژه زیادی دارند و به همین دلیل قابلیت نفوذ خیلی بالایی دارند که این ویژگی آن ها را به یک سامانه انتقالی مؤثر تبدیل کرده است. ضمناً، برخلاف میکروامولسیون ها که به غلظت بالایی سورفکتانت نیاز دارند. نانوامولسیون ها در حضور غلظت پایین تری از این مواد تشکیل می شوند

تأثیر اندازه ذرات بر ظاهر و پایداری :

پایداری امولسیون	ظاهر امولسیون	اندازه ذرات امولسیون
تمایل به جدایش سریع و کامل دو فاز	دو فاز قابل تشخیص	بزرگتر از ۱۰ میکرون
تمایل به رویه بستن	نسبتاً شفاف تا شیری رنگ	بین ۱ تا ۱۰ میکرون
پایداری مناسب	نسبتاً شفاف تا آبی رنگ	بین ۰/۱ تا ۱ میکرون
پایداری خوب	شفاف	بین ۰/۰۵ تا ۰/۱ میکرون
بسیار پایدار و با ثبات	کاملاً شفاف	کوچکتر از ۰/۰۵ میکرون

اندازه گیری اندازه
ذرات امولسیون

✓ شکست لیزر (SLS)

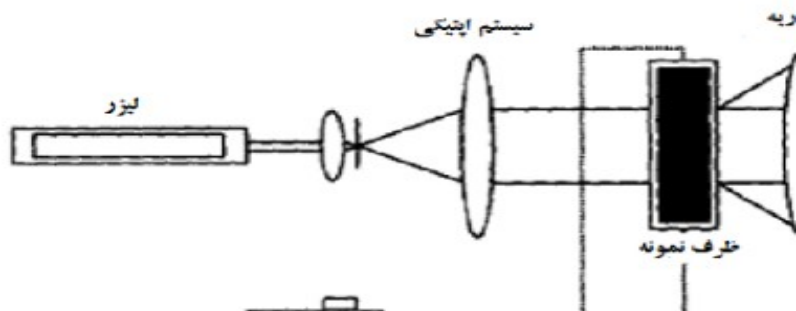
✓ پراکنش نوری دینامیک: (DLS)

✓ میکروسکوپ نوری: با استفاده از نرم افزار و آنالیز تصاویر
(همانند Imagej)

پراکندگی استاتیک نور لیزر:

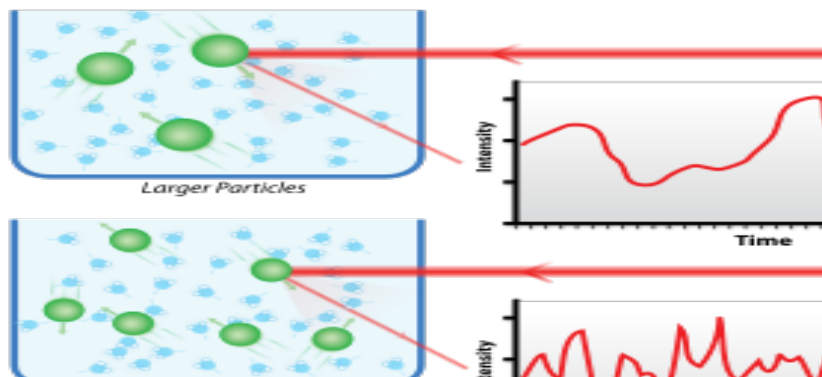
روشی بر اساس الگوی نور پراکنده شده بر روی آشکار ساز است. الگوی پراکندگی توسط هر یک از ذرات ایجاد می شود که بوسیله ی این الگوی پراکندگی می توان اطلاعاتی از اندازه ذرات به دست آورد. این روش آنالیزی روشی سریع، نسبتاً ارزان و غیر مخرب برای اندازه گیری توزیع اندازه ذرات است. از این روش برای اندازه گیری ذراتی که اندازه آنها بیش از ۱۰ میکرومتر است کاربرد دارد.

۴۰ امتیاز از ۵ (۲ رای)



پراکنندگی نور دینامیکی: (dynamic light scattering)

روش فیزیکی است که برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول ها و سوسپانسیون ها استفاده می شود. این روش غیر مخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده ی چند نانومتر تا میکرون به کار می رود. در فناوری های اخیر، ذراتی با قطر کمتر از نانومتر نیز با این روش قابل اندازه گیری هستند. این روش به برهم کنش نور با ذره بستگی دارد. شدت نور پراکنده شده بوسیله ی ذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می کند که می تواند به قطر ذره ارتباط داده شود.





۳- طبقه بندی امولسیون بر اساس عامل امولسیون کننده

- بر اساس عامل امولسیون کننده، امولسیون ها به دو دسته **امولسیون های کلاسیک** و **پیکرینگ** تقسیم می شوند.



الف-امولسیون کلاسیک

- امولسیون های کلاسیک با عوامل فعال سطحی مانند سورفکتانت ها (مولکول های آمفیفیلیک کوچک که دارای هر دو گروه آبدوست و آبگریز می باشند)، پلیمرهای آمفیفیلیک (برای مثال، پروتئین ها و پلی ساکاریدها از منابع طبیعی، پلیمرهای فعال سطحی سنتزی) پایدار می شوند.



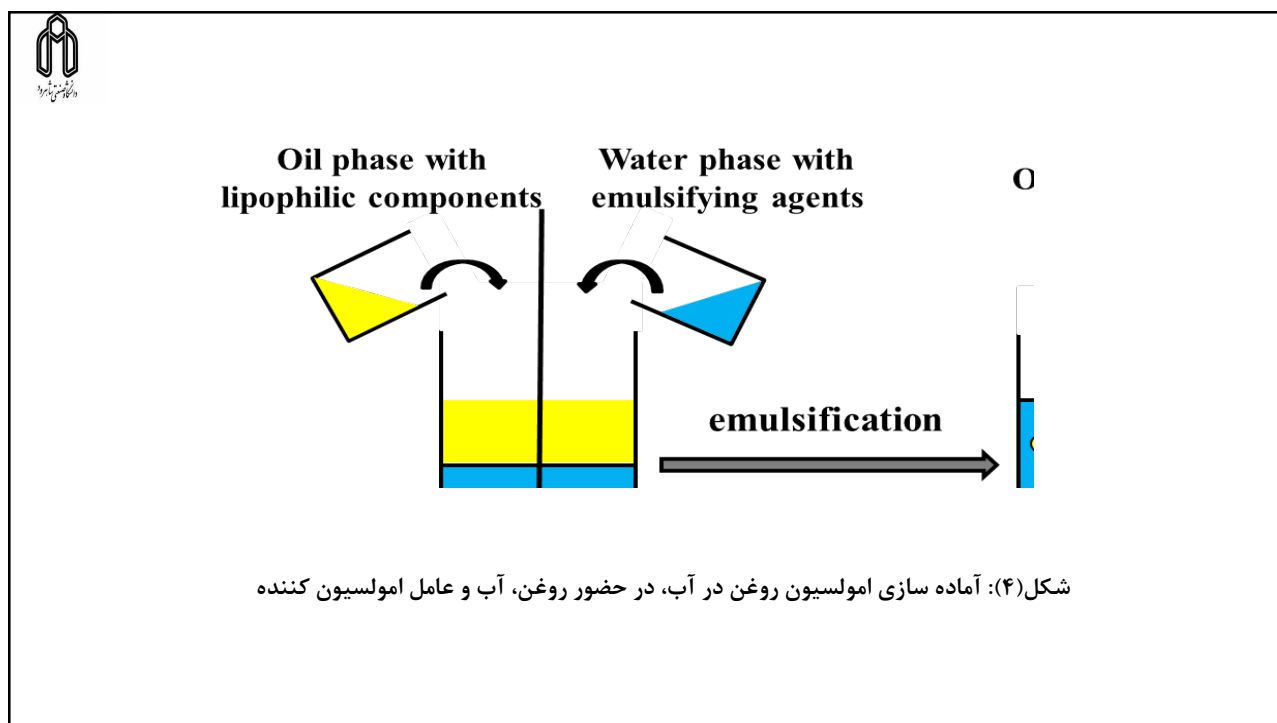
ب-امولسیون پیکرینگ

- در امولسیون های پیکرینگ ذرات جامد در سطح مشترک آب و روغن جذب شده و قطرات امولسیون را پایدار می کند.



آماده سازی امولسیون

- به طور کلی آماده سازی سیستم های امولسیون مستلزم فاز پیوسته، فاز پراکنده و عامل امولسیون کننده و انرژی ورودی (هموژنیزاسیون) می باشد. در موارد خاص درون پوشانی ترکیبات چربی دوست، آن ها ابتدا باید در فاز روغنی قبل از عمل هموژنیزاسیون، پراکنده شوند که در شکل (۴) نشان داده شده است. انتخاب عامل امولسیون کننده و تکنیک هموژنیزاسیون یک موضوع اساسی در فرآیند آماده سازی امولسیون می باشد، که نه تنها بر نوع امولسیون و پایداری آن تأثیر می گذارد، بلکه در کاربرد نهایی آن نیز اثر گذار است.



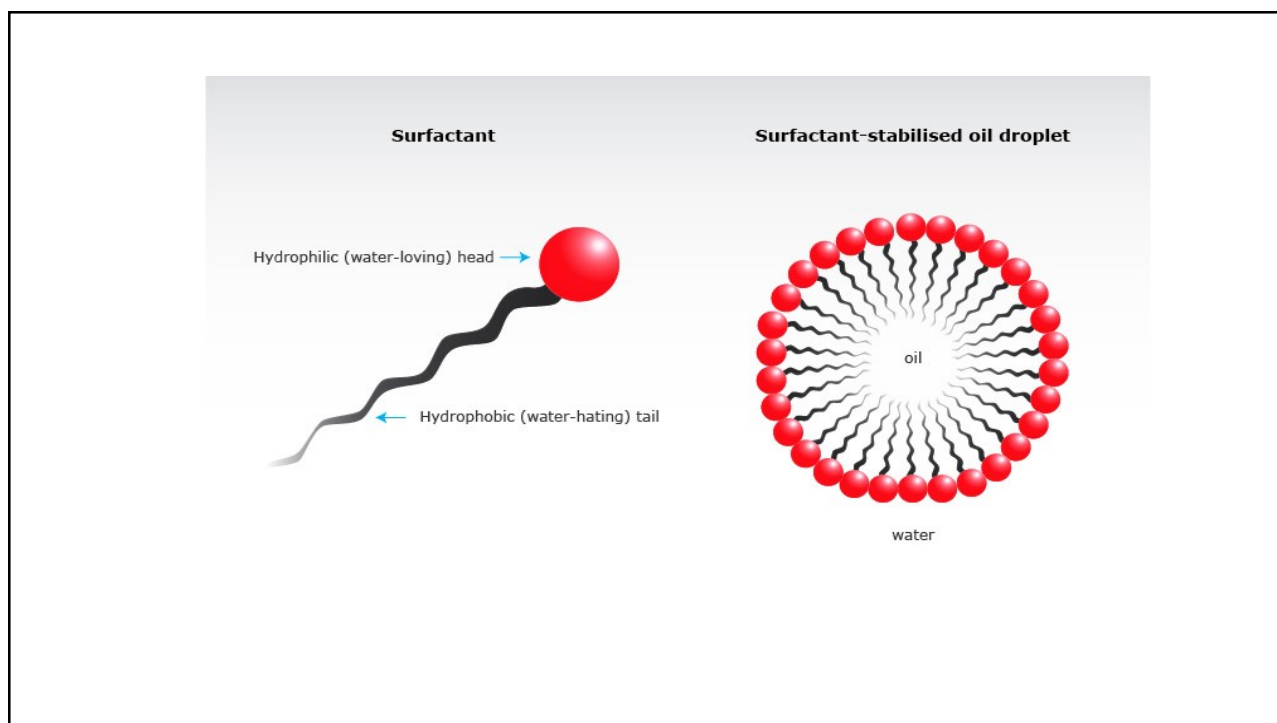


عوامل امولسیون کننده

- عوامل امولسیون کننده که برای آماده سازی امولسیون به کار می روند شامل سورفکتانت ها، پلیمرهای آمفیفیلیک و نیز ذرات جامد همان طور که قبلا ذکر شد، می باشد. باید در نظر گرفته شود که عوامل غلیظ کننده که برای پایداری امولسیون ها استفاده می شود متفاوت از عوامل امولسیون کننده می باشد. غلیظ کننده ها از طریق افزایش ویسکوزیته در فاز پیوسته امولسیون ها و محدود کردن تحرک قطرات، پایداری امولسیون را گسترش می دهند. اما به تنهایی قادر به تشکیل امولسیون نمی باشند و نیاز به همکاری عوامل امولسیون کننده دارند.



• امولسیفایرها به عنوان کاهش دهنده کشش سطحی بین روغن و آب یا هوا و آب شناخته می شوند که باعث افزایش پایداری امولسیون می گردند. این ویژگی و توانایی ناشی از ساختمان خاص امولسیون کننده بوده که از دو قسمت متفاوت و مشخص تشکیل شده است. یکی از این قسمت ها دارای خصوصیت قطبی و آبدوست و قسمت دیگر دارای خاصیت غیر قطبی یا آبگریز می باشد. به این ترتیب یک امولسیون کننده با جذب شدن توسط دو مایع غیر قابل امتزاج سبب نزدیکی و پیوستن آن ها به یکدیگر می شود. امولسیفایرها با ایجاد یک غشای محافظتی از به هم پیوستگی قطرات جلوگیری می کنند. موارد مختلفی باید در رابطه با امولسیفایرها مورد ارزیابی قرار گیرد. از جمله غلظت آن ها که باید به اندازه ای کافی باشد، که همه قطرات را پوشش دهد و همچنین پایداری سینتکی به گونه ای باشد که از کوالسنس قطرات جلوگیری کند و فشار سطحی به اندازه کافی کم باشد که شکستن قطرات را تسهیل کند.





وظایف اصلی عوامل امولسیون کننده

- کاهش کشش سطحی بین روغن / آب و کاهش انرژی مورد نیاز برای از هم پاشیدن ذرات درشت و تسهیل شکل قطرات کوچک
- ممانعت از کوالسنس و تفکیک قطرات در دو فاز غیر قابل امتزاج با ایجاد یک لایه ی محافظتی بر سطح قطرات، بر اساس برهمکنش های استریک یا الکترواستاتیک
- عملکردهای دیگر مانند برهمکنش با ترکیب زیست فعال، تشکیل فیلم و کنترل انتقال رطوبت و اکسیژن
- جذب سریع در سطح قطرات در زمان هموژنیزاسیون



• اکثر امولسیون کننده ها زمانی که در غلظتی کمتر از ۰/۲ درصد مورد استفاده قرار می گیرند، کشش سطحی را از ۵۰ دین/ سانتیمتر به ۱۰ دین/ سانتیمتر کاهش می دهند. اندازه نسبی دو قسمت ذکر شده در امولسیون کننده ها، به میزان زیادی تعیین کننده نحوه عمل این مواد می باشد. برای پی بردن به نحوه عمل و انتخاب یک امولسیون کننده، باید به شاخص و یا ویژگی موسوم به HLB (Hydrophile- Lipophile- Balance) آن توجه نمود. HLB موازنه بین قسمت آب دوستی و قسمت چربی دوستی مولکول یک امولسیفایر است. البته اگرچه HLB یک امولسیون کننده، نوع امولسیون تشکیل شده را مشخص می کند اما نمایانگر کارایی امولسیون کننده مربوطه نمی باشد. مقادیر HLB بین ۰ تا ۲۰ متغیر می باشد. در دو انتهای این مقیاس خاصیت امولسیون کنندگی کم است. در مقادیر نسبتاً بالای HLB، امولسیون تشکیل شده از نوع امولسیون روغن در آب و در مقادیر نسبتاً پایین آن، امولسیون از نوع آب در روغن می باشد.



• امولسیون کننده ها به دو صورت یونی و غیر یونی هستند که خود گروه یونی شامل سه نوع کاتیونی، آنیونی و آمفوتری می باشد. انواع کاتیونی و آنیونی به ترتیب در محیط های اسیدی و بازی فعال هستند. نوع آمفوتری در pH بالاتر یا پایین تر از نقطه ایزوالکتریک خود، خواص خود را ظاهر می سازد. عیب اصلی امولسیون کننده های یونی این است که این ها می توانند با یون های مختلف (یون های هیدروژن، یون های دو یا سه ظرفیتی غیر آلی) وارد واکنش شده و تشکیل کمپلکس داده که قدرت امولسیون کنندگی یا حلالیت (در هردو فاز) را کاهش می دهد. بر عکس، انواع غیر یونی معمولاً محلول در یکی از فازها هستند و با یون های فوق الذکر وارد واکنش نمی شوند. از این نظر این دسته از امولسیون کننده ها به میزان وسیعی در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می گیرند.



تفاوت امولسیفایر و سورفاکتانت

- تفاوت بین امولسیفایر و سورفاکتانت در این است که امولسیفایر ماده ای است که به شکل گیری امولسیون کمک می کند، یا از جدا شدن امولسیون کمک می کند در حالی که سورفاکتانت (شیمی) ماده فعال سطحی یا عامل خیس کننده است که قادر به کاهش کشش سطحی یک مایع است؛ به طور معمول ترکیبات آلی که دارای یک "سر" آبدوست و "دم" آبگریز هستند.
- در اصل، امولسیفایرها یک کلاس از سورفاکتانت ها هستند اما این دو اصطلاح (یا حتی سه اصطلاح: امولسیون کننده ها، مواد شوینده و سورفاکتانت ها) اغلب با یکدیگر قابل استفاده هستند. اما به طور کلی، سورفاکتانت ها در پاک کننده محصولات مورد استفاده قرار می گیرند، در حالی که امولسیفایرها در کرم ها و امولسیون ها هستند.
- سورفاکتانت ها دامنه وسیعی دارند و حاوی امولسیفایر هستند. مقدار HLB سورفاکتانت بین ۰-۴۰ است، در حالی که امولسیفایر معمولا بین ۲-۱۵ است، ۲-۸ امولسیفایر آب در روغن و ۹-۱۵ روغن در آب است.



پلیمرهای زیستی فعال سطحی

- در مقایسه بین سورفکتانت های سنتزی و پلیمرها، عوامل امولسیون کننده از نوع پلیمرهای طبیعی، زیست سازگار، زیست تخریب پذیر و همچنین سمیت کمی دارند، بنابراین مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. پلی ساکاریدهایی مانند کاراگینان و زانتان پایدار کننده هستند، زیرا به طور مستقل برای تشکیل یک امولسیون به کار برده نمی شوند، از طرف دیگر پروتئین ها به طور عمده از طریق خصوصیات فیلم های بین سطحی شان عمل می کنند و در بسیاری موارد هم نقش پایدار کننده هم نقش امولسیون کننده دارند. وقتی پروتئین ها در سطح مشترک روغن و آب جذب می شوند، نواحی آبریز ساختار آن ها به هم می چسبند یا به صورت جزئی در فاز روغن حل می شوند. پروتئین ها تا اندازه ای در سطوح پایین تر استفاده می شوند، اما توانایی آن ها در برابر انبوهش قطرات تحت تأثیر pH، قدرت یونی و دما قرار می گیرد.

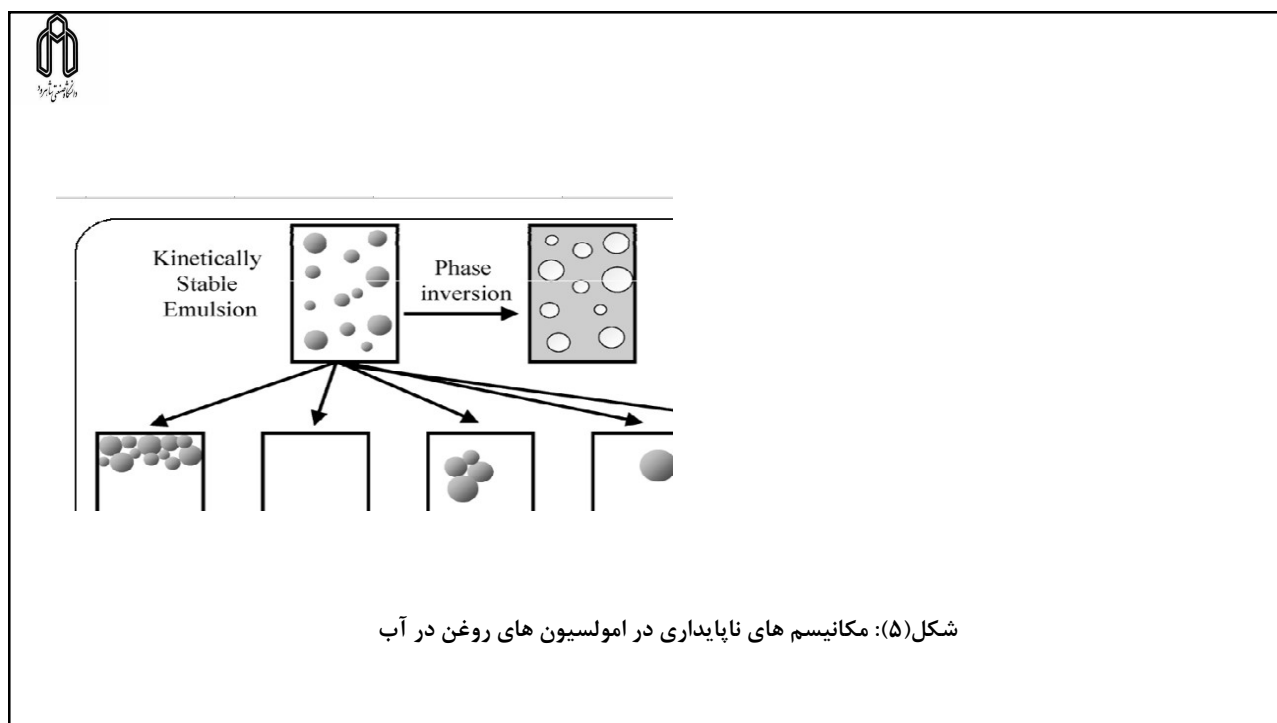


• امولسیون های پایدار شده با پلی ساکاریدها در شرایط محیطی نسبت به امولسیون هایی که با پروتئین ها پایدار می شوند، پایداری بهتری دارند. به علت این که مکانیسم پایداری استریک نسبت به پایداری الکترواستاتیک برتر است و معمولاً باید در سطوح بالاتری استفاده شوند. مخلوط امولسیفایرها اغلب باعث پایداری بهتر امولسیون، نسبت به زمانی که از یک امولسیفایر در غلظت مشابه استفاده شود، می شود.



مکانیسم‌های ناپایداری امولسیون

• بیشترین قسمت چالش انگیز استفاده از امولسیون‌ها، پایداری ترمودینامیکی آن‌هاست. امولسیون‌ها زمانی که دستخوش تنش‌های محیطی مانند گرم کردن، منجمد کردن، تغییرات pH و قدرت یونی قرار می‌گیرند منجر به عدم پایداری فیزیکی آن‌ها می‌شود. پس از عمل هموژنیزاسیون، لایه بین سطحی، بین فاز پیوسته و پراکنده به طور معنی‌داری افزایش می‌یابد و انرژی آزاد بین سطحی نیز به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. با توجه به مفهوم ترمودینامیکی، امولسیون‌ها گرایش به جدا شدن در دو فاز و به حداقل رساندن ناحیه بین سطحی و نزدیک شدن به حالت انرژی کم دارند. امولسیون‌ها به روش‌های مختلف از جمله فلوکولیشن، کوالسنس، خامه‌ای شدن و جداسازی فازها که در شکل (۵) نشان داده شد ناپایدار می‌شوند. فلوکولیشن و کوالسنس، اصلی‌ترین مکانیسم‌های ناپایداری می‌باشند.

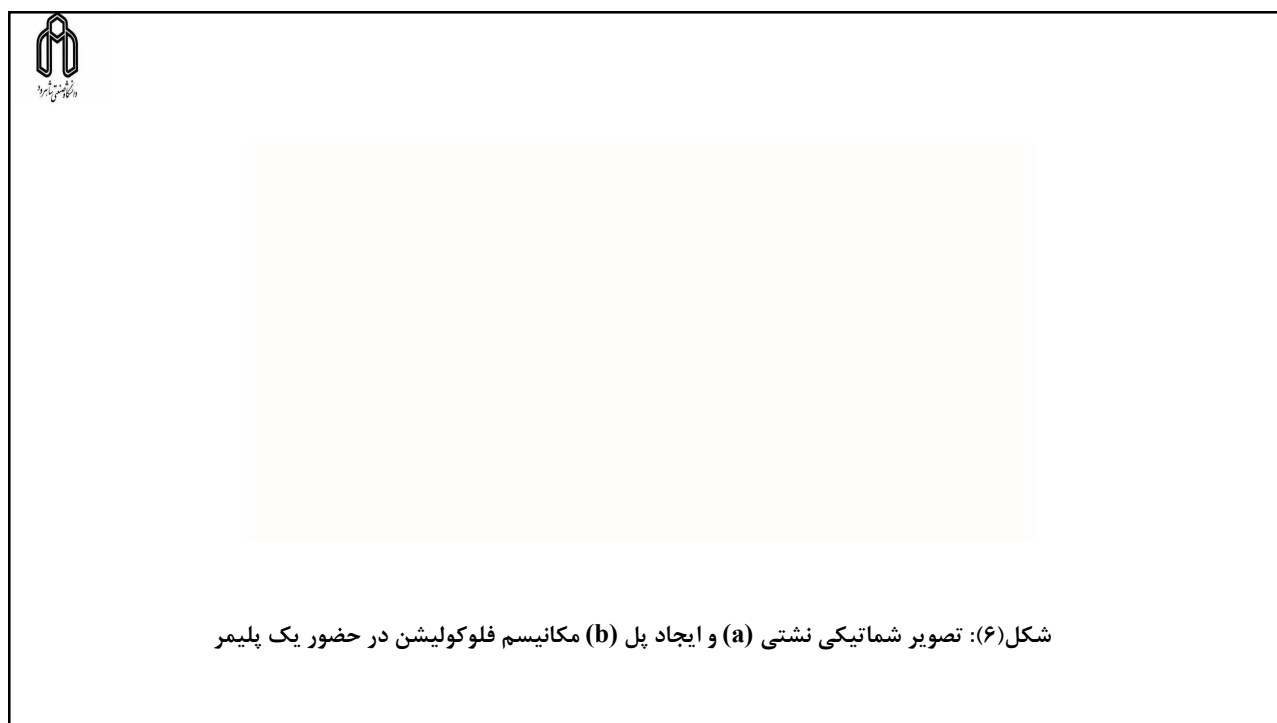


شکل (۵): مکانیسم های ناپایداری در امولسیون های روغن در آب



۱-فلوکولیشن

- فلوکولیشن زمانی رخ می دهد که دافعه ای کافی برای نگه داشتن قطرات دور از همدیگر وجود نداشته بنابراین جاذبه واندروالسی بر سیستم غلبه می کند. این ممکن است حتی با مکانیسم نشستی یا ایجاد پل رخ دهد همان طور که در شکل (۶) در حضور یک پلیمر نشان داده شد. توده های شکل گرفته اولین مرحله کوالسنس و خامه ای شدن می باشد. در فلوکولیشن ذرات به هم چسبیده و تفاوتی در ماهیت ذرات ایجاد نمی شود. در برخی موارد فلوکولیشن برگشت پذیر بوده و با تکان دادن ساده یا استفاده از بهمزن های مغناطیسی شکسته می شود. در حالی که در موارد دیگر غیر قابل برگشت بوده و قطرات تمایل به بهم آمیختن پیدا می کنند و سپس توزیع اندازه قطرات به سمت مقادیر بزرگتر تغییر می کند. فلوکولیشن توسط توده ذرات کوچک مانند خوشه انگور به وجود می آید، اما در یک ذره جدید ادغام نمی شوند. در تجمع کاهش سطح وجود ندارد.



شکل (۶): تصویر شماتیکی نشتی (a) و ایجاد پل (b) مکانیسم فلوکولیشن در حضور یک پلیمر



۲- کوالسنس

- کوالسنس زمانی که دو یا چند قطره امولسیون به هم نزدیک می شوند و یک قطره بزرگتر را تشکیل می دهند، رخ می دهد و این فرآیند برگشت ناپذیر می باشد. به عبارت دیگر کوالسنس معمولاً زمانی که قطرات در یک بازه زمانی گسترده تر در یک لایه خامه ای یا در حالت فولوکولیت شده دیگر به هم نزدیک شوند رخ می دهد. کوالسنس یا به صورت جزئی یا کامل اتفاق می افتد، در حالت جزئی بخشی از چربی ها در سطح به کریستال تبدیل شده و این کریستال ها در هم ادغام می شوند اما قطره بزرگتر را تشکیل نمی دهند. در حالت کامل ممکن است معکوس شدن فاز رخ دهد. مهمترین ویژگی کوالسنس کاهش سطح می باشد. کوالسنس گسترده است و باعث تشکیل یک فاز ماکرو می شود.



• وقتی به پایداری ترمودینامیکی می‌رسیم که همه قطرات در یک امولسیون درون یک ناحیه همگن روغن یا محلول آبی به هم آمیخته شوند. لایه دفاعی امولسیفایر اطراف قطرات در یک امولسیون غذایی به طور معمول مانع کوالسنس می‌شود. کلوئیدی که در برابر کوالسنس پایدار باشد، به پایدار سینتیکی رسیده نامیده می‌شود. حالت فیزیکی فاز روغنی به خصوص درجه انجماد بر طبیعت فرآیند کوالسنس در امولسیون روغن در آب تأثیر می‌گذارد. زمانی که فاز پراکنده کاملاً مایع است، قطرات کوالسنس نشده با هم درون گلبول‌های کروی شکل بزرگتر ادغام می‌شوند و در نهایت روغن آزاد در سطح دیده می‌شود.



۳- خامه ای شدن

- بارزترین ویژگی ناپایداری کلوئیدی ته نشینی ذرات، قطرات یا تجمع تحت نیروی ثقل را رسوب یا خامه ای شدن می نامند و بستگی به حرکت فاز پراکنده به سمت بالا یا پایین دارد. خامه ای شدن حرکت قطرات روغنی تحت نیروی جاذبه یا نیروی گریز از مرکز برای تشکیل یک لایه غلیظ در بالای نمونه امولسیون روغن در آب با عدم تغییر در توزیع اندازه قطرات می باشد. خامه ای شدن برگشت پذیر است، با توجه به این موضوع که با مخلوط کردن خوب شکل اصلی قطرات دوباره ایجاد خواهد شد. قانون استوکس یک راهنمای کاربردی برای بررسی رفتار خامه ای شدن با عدم حضور فلوکولیشن می باشد. این قانون سه روش برای جلوگیری از خامه ای شدن را بیان می کند که عبارتند از: کاهش میانگین اندازه قطرات، کاهش دانسیته فازهای مختلف یا افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته.



• فلوکولیشن باعث افزایش اندازه مؤثر قطرات درون امولسیون و در نتیجه باعث افزایش خامه ای شدن می شود. در حالی که کاهش دانسیته بین ذرات و سیال احاطه کننده آن ها، خامه ای شدن را به تأخیر می اندازد. تأثیر کلی فلوکولیشن بر روی سرعت خامه ای شدن با ضریب ناپایداری خامه ای شدن توصیف می شود. روغن های خوراکی مایع، معمولاً دانسیته کمتری نسبت به آب مایع دارند و بنابراین خامه ای شدن در امولسیون های روغن در آب رایج تر است. ته نشینی در امولسیون های آب در روغن رایج تر است. بنابراین قطرات در یک امولسیون روغن در آب تمایل به خامه ای شدن در حالی که در یک امولسیون آب در روغن تمایل به ته نشینی دارند. اما این موضوع در امولسیون های حاوی لیپدهای کریستالی صدق نمی کند، زیرا دانسیته روغن ها وقتی کریستالیزاسیون رخ می دهد افزایش می یابد. در رابطه با عمر ماندگاری امولسیون، کوالسنس ناپایداری بیشتری نسبت به خامه ای شدن دارد.



۴- رسیدن استوالد

فرایند استوالد بیشتر در امولسیون هایی با توزیع اندازه قطرات بسیار متنوع روی می دهد. برخورد بین قطره به ایجاد یک قطره بزرگتر و یک قطره کوچکتر منجر می شود. در نتیجه، قطرات ریز، کوچکتر و به تدریج در فاز پیوسته حل می شوند یا اینکه روی سطح فاز آبی قرار می گیرند.

۵- برگشت فاز

برگشت فاز، فرایندی است که در امولسیون روغن در آب به آب در روغن تبدیل می شود. برگشت فاز می تواند به دلایل مختلفی ایجاد شود:

- تغییر در شکل هندسی مولکول فعال کننده سطحی

- متبلور شدن چربی در امولسیون



روش های پایداری امولسیون

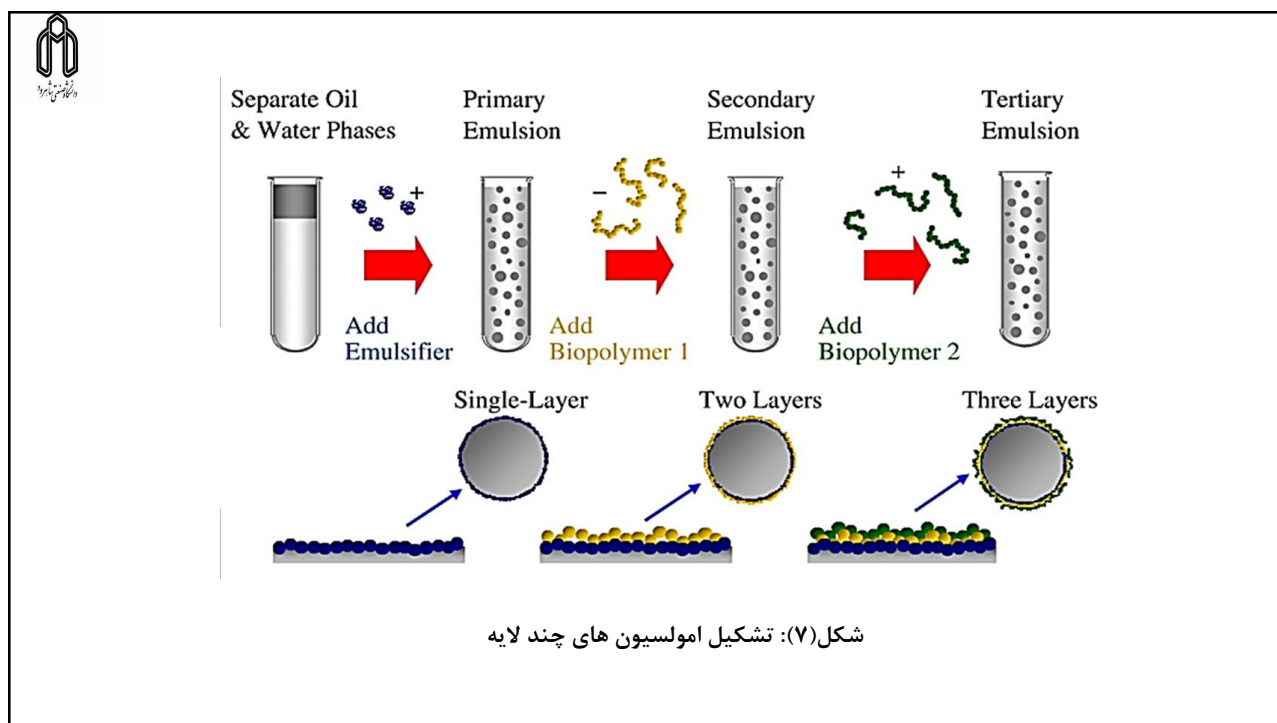
- امولسیون کننده ها مهمترین عاملی هستند که می توانند ثبات و عدم گسیختگی را در امولسیون ها تأمین نمایند. در مورد امولسیون های آب و روغن، اغلب به کارگیری دو امولسیون کننده که یکی محلول در آب و دیگری محلول در روغن می باشد مؤثرتر از استفاده از تنها یک امولسیون کننده است. در چنین حالتی مخلوط امولسیون کننده های به کار گرفته شده می تواند کشش بین سطحی روغن و آب را تا ۲۰۰ مرتبه کاهش دهد. هیدروکلوئیدها موادی هستند که می توانند در حفظ پایداری سیستم های امولسیونی نقش بسیار مؤثری ایفا نموده و برای این منظور در حد زیادی در سیستم های غذایی مربوطه مورد استفاده قرار می گیرند. اما به طور کلی هیدروکلوئیدهایی که برای پایداری امولسیون ها به کار گرفته می شوند، عمدتاً مواد پلی ساکاریدی هستند که در آب حل شده و تشکیل محلول های ویسکوز یا ژل را می دهند.



• افزایش در ویسکوزیته و اثرات متقابل پیچیده با گلبول های امولسیون روغن در آب، تشکیل شبکه سه بعدی را می دهد که سیستم امولسیون را پایدار و از فرو ریختن آن جلوگیری می کند. تنها کریستال های ریز سلولز و پودرهای سلولزی مربوطه قادرند که امولسیون های آب در روغن را پایدار کنند. برخی پروتئین ها و مشخصاً ژلاتین نیز می توانند سبب پایداری امولسیون های غذایی شوند. عواملی که بر پایداری امولسیون ها اثر می گذارند از طریق قانون استوکس به هم مرتبط هستند. در پایداری سینتیکی امولسیون ها، روش های مناسبی باید صورت گیرد، مانند پایداری استریک، پایداری الکترواستاتیک، افزودن ذرات کوچک، سورفکتانت ها یا عوامل غلیظ کننده. استفاده از سورفکتانت های مونومری مانند سدیم دودسیل سولفات ((Sodium SDS(dodecyl sulphate) با کاهش تنش بین سطحی روغن و آب، باعث افزایش پایداری امولسیون می شود. اگرچه این مواد به طور بلقوه برای محیط زیست مضر هستند. برخی پلیمرهای زیستی (مانند پروتئین ها و پلی ساکاریدها) با ایجاد پایداری الکترواستاتیک و استریک مانع از فلوکولیشن و کوالسنس می شوند.



- در برخی موارد پلی ساکاریدهای تغلیظ کننده و ژل های پلیمر زیستی، تحرک قطرات امولسیون و برخورد قطرات را به وسیله افزایش ویسکوزیته فاز پیوسته کاهش می دهد. ذرات کوچک مانند امولسیفایرهای پیکرینگ با جذب محکم در سطح قطرات و ایجاد دیواره فیزیکی محافظتی از پدیده کوالسنس همان طور که گفته شد جلوگیری کنند. این مسئله باید مورد توجه قرار بگیرد که راندمان پایداری امولسیون توسط یک پلیمر زیستی توسط فاکتورهای مختلفی از جمله نوع پلیمر و غلظت آن، pH محلول، قدرت یونی و غیره تعیین می شود و این موضوع کلیدی است که وقتی از پلیمر زیستی برای پایداری امولسیون استفاده می شود، این پارامترها کنترل شوند.
- پایداری امولسیون همچنین با طراحی یک ساختار بین سطحی چند لایه ای می تواند بهبود یابد. امولسیون چند لایه یک نمونه از پایداری پلیمری و الکترواستاتیکی است. در شکل (۷) آماده سازی یک امولسیون چند لایه نشان داده شده است. در مقایسه با امولسیون های متداول، جذب لایه به لایه به هم پیوسته پلی ساکاریدهایی با بار مخالف در سطح قطرات امولسیون اولیه باعث بهبود پایداری فیزیکی امولسیون ها می شود.





روش های تولید نانو امولسیون

- روش های مختلفی برای تولید نانو امولسیون ها استفاده می شود که به طور کلی می توان به انواع روش های **کم انرژی** و **پر انرژی** تقسیم بندی نمود.



۱- روش های پر انرژی

• در این روش ها از تجهیزات مکانیکی که قادر به تولید نیرو های شدیدی هستند، استفاده می شود که موجب انحلال مخلوط روغن، آب و امولسیفایر و تشکیل قطرات کوچک فاز پراکنده در داخل فاز پیوسته می شوند. تولید نانوامولسیون با روش های پر انرژی بوسیله ترکیب انتخاب شده (مانند سورفکتانت و ترکیبات عملکردی) و مقدار انرژی به کاربرد شده کنترل می شود.

• الف: هموژنیزاسیون فشار بالا

• ب: میکروفلودایزر

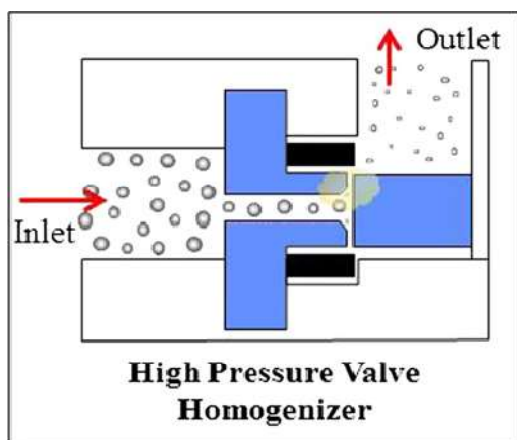
• پ: امواج اولتراسوند

• ت: امولسیفیکاسیون غشایی

• ث: تجهیزات سرعت بالا - تجهیزات استاتور/ روتور (مانند الترا-توراکس)



الف: هموژنیزاسیون فشار بالا

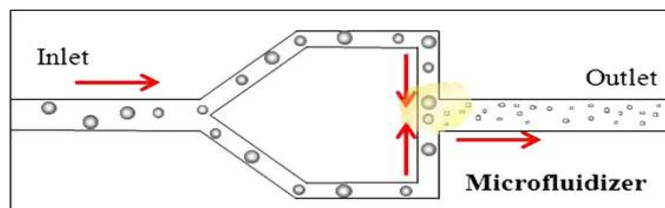


- مخلوط تحت فشار خیلی بالا از طریق یک دریچه محدود کننده پمپ می شود (شکل روبرو) فشار برشی بسیار بالا، کائیتاسیون و جریان متلاطم موجب قطرات خیلی ریز می شود. انتخاب نوع هموژنایزر و شرایط مورد استفاده به خصوصیات ماده ای که هموژنیزه می شود (مانند ویسکوزیته، کشش بین سطحی و حساسیت به تنش برشی) و نیز ویژگی های امولسیون نهایی (مانند غلظت، اندازه قطرات، ویسکوزیته) بستگی دارد.



ب : میکروفلودایزر

- ماکرو امولسیون توسط پمپ فشار قوی وارد یک محفظه می شود شکل (پایین) در این محفظه دو جریان از ماکرو امولسیون از دو کانال مخالف با سرعت بالا به هم برخورد می کنند و با ایجاد یک نیروی برشی بسیار قوی، قطرات ریز امولسیون را تولید می کنند. طراحی آن مشابه هموژنایزر فشار بالا می باشد.





پ : امواج اولتراسوند

- زمانی که دو مایع غیر قابل امتزاج (آب و روغن) در حضور یک سورفکتانت، در معرض امواج فراصوت با فرکانس بالا قرار می گیرند، در نتیجه آشفتگی بین سطحی قطراتی از روغن وارد فاز آبی می شود. سپس در اثر پدیده کاویتاسیون، قطرات روغن درون فاز آبی می شکنند و قطراتی با اندازه نانو را تولید می کنند (شکل زیر). اگرچه اولتراسوند یک نیروی برشی عالی را برای شکستن قطرات ایجاد می کند، اما سرعت انعقاد قطرات بوسیله فعالیت سطحی و غلظت سورفکتانت و ویسکوزیته فاز های روغن و آب تعیین می شود. کاربرد این روش در مقیاس صنعتی بطور کارآمد ثابت نشده است.



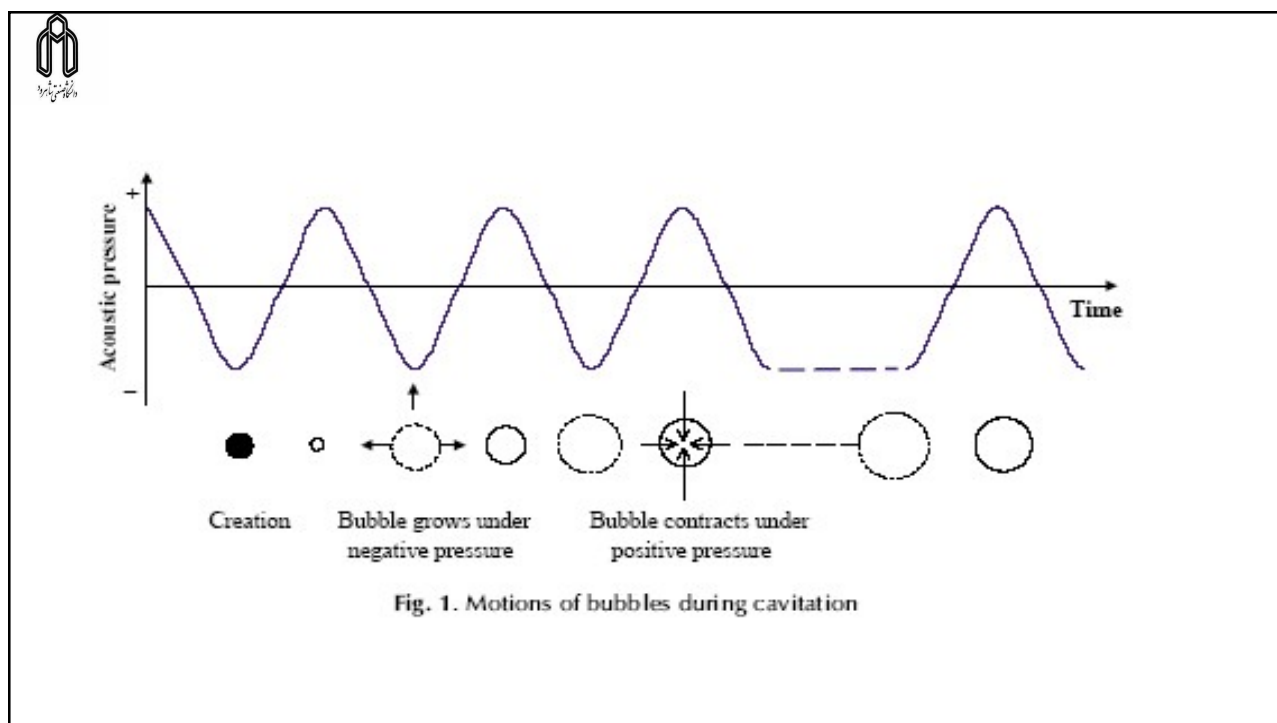
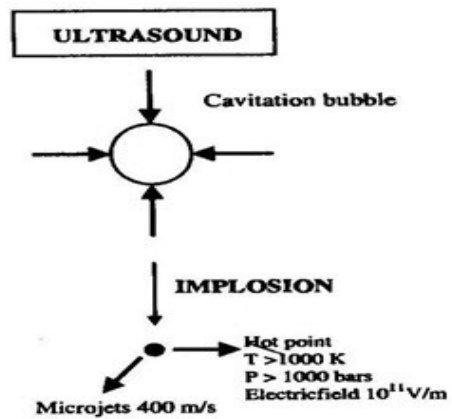


Fig. 1. Motions of bubbles during cavitation

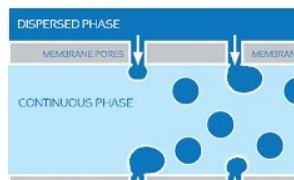


شمای تشکیل پدیده حفرگی



ت : امولسیفیکاسیون غشایی

- در این روش ابتدا فاز روغن در یک محفظه تحت فشار که از یک طرف به سیلندر نیتروژن و از طرف دیگر به اتاقک غشا متصل است، ریخته می شود. دریچه سیلندر نیتروژن با فشار ثابت باز شده سپس فاز آبی حاوی سورفکتانت به وسیله ی پمپ جابه جایی مثبت به اتاقک غشا پمپ می شود. روغن از طریق منافذ غشا به فاز آبی در اتاقک غشا نفوذ کرده و بعد از تماس فاز روغن با فاز آب نانو امولسیون تولید می شود.





ث : تجهیزات سرعت بالا – تجهیزات استاتور/ روتور (مانند الترا- توراکس)

- در مقایسه با سایر روش های پرانرژی، یک دیسپرسیون خوب را از لحاظ اندازه ذرات فراهم نمی کند و انرژی تولیدی اکثرا به شکل گرما هدر می رود.

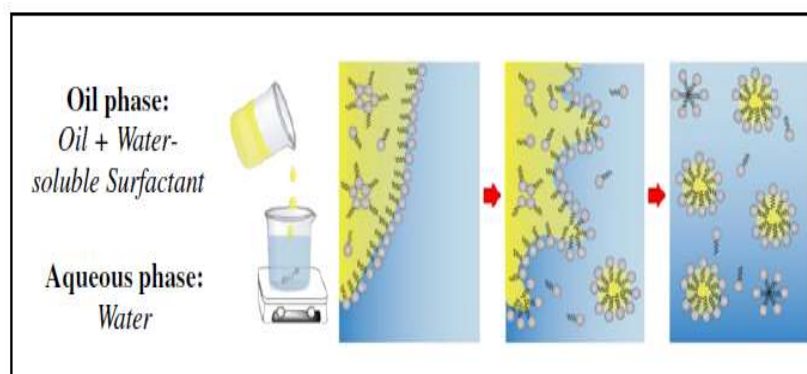


۲- روش کم انرژی

- روش های کم انرژی به طور عمده به کنترل پدیده بین سطحی در مرز بین فاز های آب - روغن تکیه دارند و به شدت به ماهیت مولکول فعال سطحی حاضر مثل حلالیت و ساختار مولکولی آنها وابسته است. در این روش ها از خصوصیات فیزیکوشیمیایی سیستم برای تولید امولسیون استفاده می شود. مطالعات نشان داده اند که روش های کم انرژی اغلب در تولید ذرات ریز از روش های پر انرژی کارآمدتر هستند و محدودیت این روش ها شامل استفاده از مقادیر بالای سورفاکتانت و انتخاب دقیق نوع سورفاکتانت و نوع فاز روغن است. به طوری که باید از غلظت های نسبتا بالا از امولسیفایرهای سنتزی استفاده شود و هم چنین نمی توان از پروتئین ها و پلی ساکاریدها به عنوان امولسیفایر برای تولید آنها استفاده نمود. این امر استفاده از این روش ها را در بسیاری از مصارف غذایی محدود می کند.



• امولسیفایرهای مورد استفاده در این تکنیک، سورفاکتانت های ریز مولکول بوده که قادر به پایدار کردن هر دو نوع امولسیون آب در روغن (حداقل در کوتاه مدت) و امولسیون روغن در آب (در بلند مدت) هستند. یکی از انواع روش های کم انرژی تولید خود به خودی امولسیون یا روش جوانه زنی سورفاکتانت در فاز آبی است که در نتیجه تیتراسیون یک فاز آلی حاوی محلول هموژنیزه روغن، سورفاکتانت هیدروفیل و حلال قابل امتزاج با آب در فاز آبی صورت می گیرد. امولسیفیکاسیون خودبه خودی توسط مکانیزم های مختلف مثل انتشار مواد موجود در محلول بین دو فاز، آشفتهگی بین سطحی، گرادیان کشش سطحی و مکانیزم پراکندگی انجام می گیرد که احتمالاً تحت تاثیر ترکیبات سیستم و ویژگی های فیزیکوشیمیایی آنها مثل ویژگی های فیزیکی فاز روغنی و سورفاکتانت است. هر کدام از فاز ها حاوی اجزایی هستند که با فاز دیگر غیر قابل امتزاجند؛ یکی از فازها حاوی روغن و دیگری حاوی آب است؛ زمانی که دو فاز در مجاورت هم قرار می گیرند، سورفاکتانت که در هر دو فاز قابل امتزاج است، به تدریج از فاز آبی که در آن حضور داشت به فاز دیگر مهاجرت می کند. با مهاجرت این ترکیب، مساحت بین سطحی افزایش می یابد، آشفتهگی بین سطحی ایجاد می شود و در نهایت امولسیون تشکیل می شود (شکل ۸). می توان با تغییر دادن شرایط هم زدن و نوع فازهایی که برای تولید امولسیون از آن ها استفاده شده بود، اندازه قطرات را کنترل نمود.



شکل ۸: طرح شماتیک مکانیسم تولید خود به خودی امولسیون.

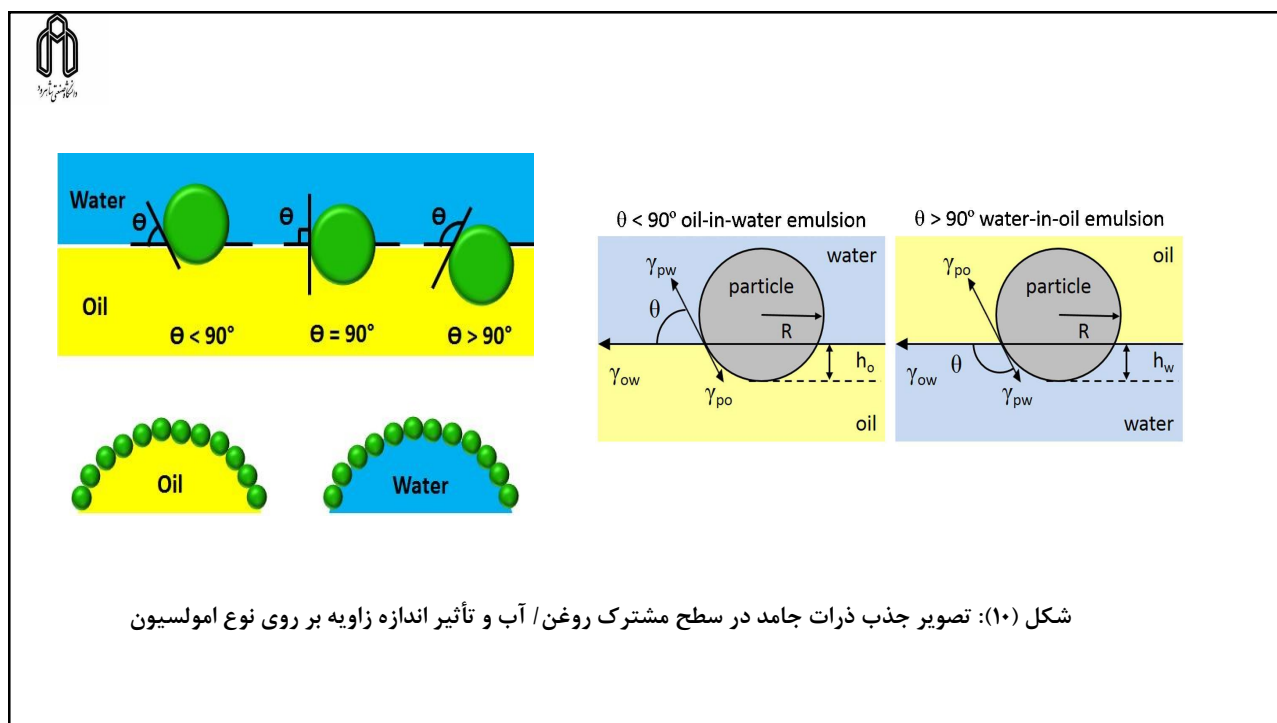


امولسیون پیکرینگ

- در امولسیون های پیکرینگ ذرات جامد در سطح مشترک آب و روغن جذب شده و قطرات امولسیون را پایدار می کند، که در شکل (۹) نشان داده شده است. در مقایسه با امولسیون های کلاسیک، ویژگی شاخص امولسیون های پیکرینگ، پایداری بالای آن ها در برابر کوالسنس می باشد. در ضمن امولسیون های پیکرینگ ساختار اولیه امولسیون های کلاسیک را حفظ می کنند و به هر نوع امولسیون های روغن در آب و آب در روغن و یا امولسیون های چندگانه تقسیم می شوند. بنابراین امولسیون پیکرینگ در بسیاری از موارد می تواند جایگزین امولسیون های کلاسیک باشد.
- برخلاف سورفکتانت ها، آمفیفیلیک بودن شرط لازم برای جذب ذرات جامد در سطح مشترک آب و روغن نیست، بنابراین مکانیسم جذب ذرات جامد با سورفکتانت ها تفاوت زیادی دارد. معمولاً، جذب ذرات جامد در سطح مشترک روغن/ آب مستلزم تری جزئی سطح ذرات جامد با آب و روغن می باشد.



• نتیجتاً مقدار زاویه تتا سطح مشترک روغن / آب با ذرات جامد فاکتور بسیار مهمی در تعیین نوع امولسیون و پایداری آن می باشد که در شکل (۱۰) نشان داده شد. یک پایداری بهینه امولسیون ها در تتا ۹۰ درجه واقع می شود، درحالی که امولسیون های روغن در آب در تتا اندکی کمتر از ۹۰ درجه و امولسیون های آب در روغن در تتا اندکی بالاتر از ۹۰ درجه شکل می گیرند. با این حال اگر ذرات به طور کامل با آب یا روغن تر شوند امولسیون پایداری به دست خواهد آمد. برای پایدار کردن قطرات روغن، قطر ذرات جامد باید کوچک تر از قطرات امولسیون باشند، به طور مثال ذرات جامد با اندازه نانو قادر هستند قطرات امولسیون به کوچکی میکرومتر را پایدار کنند. با توجه به این که اندازه ذرات جامد به اندازه کافی کوچک است، بنابراین تأثیر گرانش را می توان نادیده گرفت.

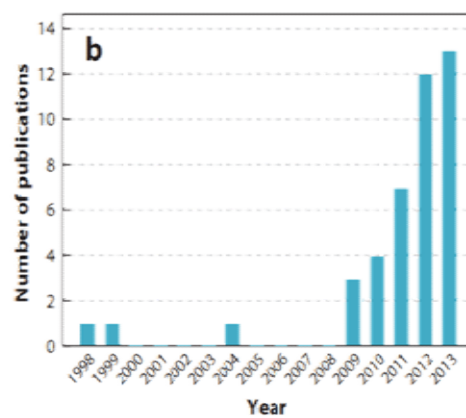
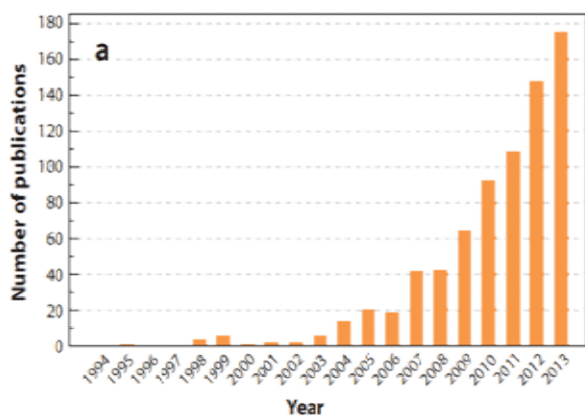




• امولسیون تثبیت شده با ذرات نسبت به امولسیون‌هایی که توسط سورفکتانت تثبیت شده، در برابر ادغام، خامه‌ای شدن، انبوهش، رسیدن استوالد مقامتر است و همچنین پایداری بالاتری در مقابل اکسیداسیون به دلیل جلوگیری از برهمکنش فازها در سطح بین دو فاز دارند. به اینصورت که ذره در سطح بین آب و روغن قرار گرفته (جذب شده) و با ایجاد مانع فیزیکی از برهمکنش بین قطرات جلوگیری می‌کند.

-دلایل استفاده از امولسیون پیکرینگ

- ۱- پایداری بالا در برابر ناپایداری‌های امولسیون
- ۲- غیرسمی بودن و عدم ایجاد مشکل برای سلامت انسان
- ۳- داشتن اندازه کوچک ذرات در حد نانومتر
- ۴- اقتصادی بودن ذرات



تعداد مقالات منتشر شده در ارتباط با پیکرینگ امولسیون (a) و پیکرینگ امولسیون در ارتباط با کاربردهای غذایی (b) در سال های مختلف



- عدم استفاده از سورفاکتانت ها در امولسیون های پیکرینگ باعث جذاب شدن آنها در زمینه های کاربردی شده است که بدین طریق از اثرات نامطلوب سورفاکتانتها مثل تحریک پذیری و سمیت سلولی جلوگیری می شود.

- تولید امولسیون های پایدار و با ثبات از جمله خواص امولسیونهای پیکرینگ است.

- پوشش سطحی قطرات امولسیون توسط نانو ذرات جامد یک پوسته سفت و سخت را ایجاد می کند که به عنوان یک مانع در برابر تغییر شکل و انتقال مواد از طریق سطح عمل می کند.

- به حداقل رساندن نیروهای جاذب و ایجاد تراکم بالا از دیگر عوامل موفقیت پیکرینگ است.



انواع ذرات امولسیون پیکرینگ

- ذرات معدنی
- ذرات بر پایه کربوهیدرات
- ذرات بر پایه پروتئین
- ذرات بر پایه چربی



۱- ذرات معدنی

- بسیاری از تحقیقات انجام شده در مورد، امولسیون پیکرینگ بر پایه سیلیس بوده است. از دیگر ذرات در اندازه نانومتر می توان به سیلیکات های صفحه ای (به ویژه مونت موریلونیت و لاپونیت)، روی اکسید، تیتانیم دی اکسید، کلسیم کربنات و.. اشاره کرد. این ذرات در ابتدا به طور گسترده به عنوان پایدار کننده در امولسیون های غیر غذایی استفاده می شد. در سال ۲۰۰۷ توسط اسکندر، سیلیکا به عنوان پایدارکننده در امولسیون غذایی معرفی شد. همچنین FDA گزارش کرد که از سیلیکات به عنوان ماده افزودنی در غذا می توان بهره جست.



۲- ذرات بر پایه کربوهیدرات

- ذرات نشاسته اصلاح شده دسته بزرگی از ذرات، بر پایه غذایی با پتانسیل بالا می باشد که در پایداری امولسیون پیکرینگ روغن در آب مورد استفاده قرار گرفته است. ذرات نشاسته به طور کلی آب دوست می باشند در نتیجه تغییرات شیمیایی، نشاسته آبدوست به نشاسته آبگریز تبدیل شده و از این رو باعث افزایش تمایل جذب در سطح بین روغن و آب می شود. اکتیل سوکسینیک اسید (OSA) در نتیجه اصلاح شیمیایی بر روی نشاسته ایجاد شده که باعث افزایش پایداری امولسیون پیکرینگ می گردد. نتایج نشان داده که ۲-۳ درصد OSA از گرانولهای نشاسته کوینا منجر به افزایش فعالیت امولسیون کنندگی و پایداری امولسیون پیکرینگ شد. روشهای دیگر برای افزایش آبگریزی نشاسته، استفاده از مواد شیمیایی مختلف (مثل، استریفیکاسیون انهیدرید استیک و انهیدرید فتالیک) یا خشک کردن حرارتی ذرات می باشد. از دیگر ذرات بر پایه کربوهیدرات استفاده شده در پایداری امولسیون پیکرینگ روغن در آب، میتوان به میکروکریستال سلولز، نانو کریستال کیتین، پودر کاکائو و کیتوزان پوشش داده شده با آلژینات و همچنین نانوذلهای کیتوزان اشاره کرد.



۳- ذرات بر پایه پروتئین

• انواع مختلف ذرات بر پایه پروتئین به طور موفق آمیز در پایداری امولسیون پیکرینگ روغن در آب به کار برده شده است. ذرات پروتئین ممکن است از منابع مختلف (گیاهی و لبنی) بدست آید. پروتئینهای نسبتاً هیدروفوب مانند زئین و پروتئین سویا را می توان با عملیات ترمودینامیکی (امواج فراصوت، تکان دادن و حرارت دادن در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد) در فاز امولسیون پراکنده کرد. گرما دادن محلول پروتئین یک راه کارآمد برای آماده سازی توده از پروتئین محلول در آب است که می تواند به عنوان یک پایدارکننده برای امولسیون پیکرینگ روغن در آب استفاده کرد. به عنوان مثال ذرات لاکتوفرین خاصیت پایدار کننده گی قوی را در امولسیون پیکرینگ از خود نشان داد. پروتئینهای لبنی مثل کازئین و آب پنیر یکی از منابع عمده برای پایداری امولسیون پیکرینگ در صنعت غذا می باشند. تعدادی از مطالعات نشان داده که عملیات حرارتی بر روی پروتئین های آب پنیر باعث افزایش اثر امولسیفایری به دلیل افزایش در آگریزی سطح می شود.



۴- ذرات بر پایه چربی

- ذرات بر پایه چربی به شکل بلورهای چربی به عنوان پایدارکننده امولسیون پیکرینگ استفاده شده اند. آبریزی نسبتا بالای چنین ذرات باعث می شود در موقعیت سطح آب و روغن با زاویه بالاتر از ۹۰ درجه قرار گیرند. مکانیسم عمده پایداری امولسیون پیکرینگ توسط کریستال چربی بسته به درجه کریستالیزاسیون سطح تری گلیسرید و همچنین جذب در سطح قطرات آب در طول امولسیون کردن می باشد.

