

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

امید احمدی<sup>۱</sup>، هدا جعفری زاده‌مالمیری<sup>۲\*</sup>

۱- دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: h\_jafarizadeh@sut.ac.ir

## چکیده

باتوجه به حساسیت اسانس‌های گیاهی به گاز اکسیژن - به دلیل اکسیدکردن و از بین بردن خواص مختلف آن - اکسیژن باید از فاز آبی که یکی از مواد اصلی تشکیل دهنده نانوامولسیون‌ها است حذف شود. اکسیژن محلول در فاز آبی با روش عبور گاز خنثی (نیترژن) حذف و نانوامولسیون اسانس آویشن تحت شرایط آب مادون بحرانی (دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت زمان ۲ ساعت) با امولسیفایر توپین ۸۰ در دو حالت فاز آبی (اکسیژن حذف شده و اکسیژن محلول) تولید شد. ویژگی‌ها و خواص گوناگون نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده در دو حالت ارزیابی شد، که با حذف اکسیژن محلول از فاز آبی، خواص اندازه‌گیری شده بهبود پیدا کرد؛ به طوری که میانگین اندازه ذرات از ۱۷۰ به ۸۳ نانومتر، شاخص پراکندگی از ۰/۵۶۲ به ۰/۲۰۱ به طور چشمگیری کم شد و پتانسیل زتا از ۱/۲۷- به ۳/۲۵- میلی‌ولت تغییر یافت. با بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی بر روی باکتری عامل پوسیدگی دندان (استرپتوکوک موتانس) نتایج نشان داد که خاصیت آنتی‌اکسیدانی از ۳۱/۳٪ به ۴۵٪ افزایش و قطر هاله ایجاد شده در مهار رشد باکتریایی از ۱۱ به ۱۸ میلی‌متر افزایش یافت. در پایان با نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی شرایط عملیاتی، فشار ۱/۷ بار و انرژی مصرفی برای تولید محصول در دو حالت، مقدار ۱۰/۰۱ و ۸/۸۸ کیلوژول در ساعت به ترتیب برای حالت وجود و حذف اکسیژن محلول به دست آمد که نشان دهنده کاهش نسبی مصرف انرژی در حالتی است که اکسیژن محلول حذف شود.

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 باتوجه به علاقه بسیاری که به ترکیبات طبیعی فعال زیستی 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 این دسته مواد پرکاربردند که بشر از روزگاران دور به‌عنوان موادی که در زمینه افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی مفیدند، استفاده کرده‌است [۱]. اسانس‌ها ترکیباتی طبیعی‌اند که

\* تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

(قطر < 200 نانومتر) یا نانوامولسیون (قطر > 200 نانومتر) تقسیم کرد. نانوامولسیون‌ها اغلب شفاف و یا فقط کمی کدر هستند؛ زیرا نور را به شدت پراکنده نمی‌کنند [6]. برای تولید نانوامولسیون‌ها روش‌های متنوعی وجود دارد که به دودسته کلی (انرژی پایین) و (انرژی بالا) تقسیم‌بندی می‌شود که هر کدام 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 نیازمندا است [7]. در

روش انرژی پایین که شامل روش‌های: خودبه‌خودی، جایگزینی حلال، معکوس شدن 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 اندازه ذرات نانوامولسیون اشاره کرد [8 و 9]. اما استفاده از روش نوین آب مادون بحرانی برای تولید نانوامولسیون که جزء دسته‌بندی روش‌های انرژی پایین است، این محدودیت‌های گفته شده وجود ندارد و نانوامولسیون با اندازه ذرات پایینی تولید می‌شود. در این روش به این دلیل که خصوصیات فیزیکی- شیمیایی آب تغییر می‌کند می‌تواند به عنوان حلال استفاده شود و فاز روغنی (اسانس آویشن) بهتر توانایی حل شدن در آن را دارد [10 و 11].

در تهیه نانوامولسیون‌های روغنی در آب، سه ماده آب، اسانس و امولسیفایر نقش اصلی را ایفا می‌کنند [12]. باتوجه به اینکه گازهای مختلفی در حالت طبیعی در آب حل شده وجود دارد و اکسیژن یکی از آنهاست و همچنین باتوجه به حساسیت اسانس‌های گیاهی به گاز اکسیژن، به دلیل اکسیدکردن و از بین بردن خواص ضد میکروبی و آنتی‌اکسیدانی آن، باید اکسیژن محلول در آب حذف شود [13]. دفع و حذف اکسیژن محلول از آب، فرایندی مهم است که در تعدادی از صنایع به منظور کاهش مواردی از جمله خوردگی، انتقال حرارت ضعیف، اکسایش مواد غذایی استفاده می‌شوند. در فرایند تولید نانوامولسیون نیز، باتوجه به کاربرد محصول نهایی به عنوان 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 به صرفه نیست؛ از این رو حذف اکسیژن از آب امری ضروری به نظر می‌رسد. تعدادی روش فیزیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و زیست‌شناختی برای دفع اکسیژن از آب

به عنوان ماده مؤثر در کاربردهای غذایی، آرایشی و دارویی کاربرد دارند. اسانس‌ها دارای ترکیبات مختلفی با طیف‌های گسترده فرار و غیرفرار هستند. اسانس‌ها مخلوط پیچیده‌ای از ترکیبات متنوع‌اند که خصوصیات مختلف آن‌ها شامل مولکولی و فیزیکی شیمیایی آنها، از جمله فعالیت زیست‌شناختی، فراریت، وزن مولکولی، حلالیت در آب، قطبیت با یکدیگر متفاوت است. عمده ترکیبات مولکولی موجود در اسانس‌ها را می‌توان به سه دسته کلی فنل‌ها، ترپن‌ها و آلدئیدها دسته‌بندی کرد [2].

در بسیاری از پژوهش‌ها نشان داده شده است که بسیاری از اسانس‌ها فعالیت‌های ضدباکتریایی، ضدویروسی، ضدقارچی و آنتی‌اکسیدانی قوی دارند و منجر به استفاده آنها به عنوان مواد افزودنی ضدباکتریایی طبیعی برای افزایش زمان ماندگاری مواد غذایی و نوشیدنی‌ها می‌شوند. به عنوان مثال؛ نشان داده شده است که اسانس روغنی آویشن دارای فعالیت‌های مهاری در برابر باکتری‌ها و مخمرهای مختلف است. اسانس روغنی آویشن، با نام علمی تیموس وولگاریس ال<sup>1</sup> از خانواده نعناعیان و به طور عمده از ترکیبات فنولیک مانند تیمول و کارواکرول تشکیل شده و حاوی ترکیبات متنوعی است که خاصیت ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدانی و ضد درد به آن بخشیده است [3].

با این حال، با وجود 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 به آسانی تخریب می‌شوند و کارایی خود را از دست می‌دهند. به علاوه اسانس روغنی آویشن جزء ترکیبات آبگریز است و معمولاً حلالیت آن در آب بسیار کم است، از این رو استفاده از آن در مواد غذایی و نوشیدنی‌های حاوی آب محدود می‌شود [4]. یک راهکار ممکن برای رفع مشکلات فراریت، عدم حلالیت در آب و حساسیت اسانس روغنی آویشن، محصور کردن این ماده به وسیله امولسیفایرهای مختلف است، که در پایان منجر به تولید نانوامولسیون می‌شود؛ نانوامولسیون‌ها به دو دسته مختلف روغن در آب (O/W) و آب در روغن (W/O) تقسیم‌بندی می‌شوند [5]. پس از کپسوله شدن و تولید نانوامولسیون، اجزای ضد میکروبی به دلیل پخش شدن و حلالیت بهتر در آب می‌توانند به راحتی در غذاها و نوشیدنی‌ها گنجانیده شوند. براساس اندازه قطره‌های آنها، امولسیون‌ها را می‌توان به امولسیون معمولی

1. Thymus Vulgaris L

## ۲-۲ روش‌ها

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

برای تهیه فاز آلی (اسانس روغنی آویشن)، گیاه آویشن خریداری شده با استفاده 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 به مدت ۲ ساعت با روش تقطیر با بخار و آب اسانس‌گیری شد. اسانس به‌دست‌آمده برای جلوگیری از اکسیدشدن و تجزیه حرارتی در ظرف دربسته و کدر، در یخچال و دمای  $4^{\circ}\text{C}$  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 هلیوم است، برای آماده‌سازی فاز آبی و مقایسه دو حالت (آب مقطر حاوی اکسیژن و آب مقطر اکسیژن‌زدایی) با روش عبور گاز خنثی نیتروژن آماده‌سازی شد؛ به طوری که در این روش، مقدار مشخصی از آب مقطر در یک ظرف دارای یک ورودی برای ورود گاز حامل خنثی (نیتروژن) و یک خروجی برای خروج گاز نیتروژن و اکسیژن حذف‌شده (مطابق شکل (۱))، به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و در پایان آب اکسیژن‌زدایی شده به‌دست‌آمده در یک ظرف دربسته نگهداری شد.

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

همان‌طور که بیان شد، وجود اکسیژن محلول در آب، در فرایند تولید نانوامولسیون آویشن باعث صرف انرژی و هزینه بیشتر خواهد شد؛ از این رو شبیه‌سازی شرایط عملیاتی و همچنین تولید نانوامولسیون در حالت‌های مختلف (آب اکسیژن‌زدایی‌شده و دارای اکسیژن محلول) از اهمیت بالایی برخوردار است. با الگوسازی و شبیه‌سازی این فرایند می‌توان در هزینه و وقت صرفه‌جویی کرد [۱۵].

در تحقیق پیش رو، فرایند و شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون آویشن با استفاده از روش نوین و کارآمد آب مادون بحرانی که نوآوری این پژوهش است، در دو حالت آب مقطر معمولی و آب اکسیژن‌زدایی‌شده شبیه‌سازی و مدل‌سازی شده است. به دلیل اهمیت فشار و هزینه‌های انرژی مصرفی برای تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن، ارائه روش مناسب تولید این ماده و شبیه‌سازی کلی فرایند انجام شد. برای حصول اطمینان از درستی تولید نانوامولسیون، بررسی خواص و مقایسه دو حالت مختلف (بودن و نبودن اکسیژن محلول در آب) خواص کلی از جمله میانگین اندازه ذرات، پراکندگی اندازه ذرات و میزان بار سطحی و همچنین خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی نانوامولسیون تولیدشده، بررسی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها (بخش تجربی و آزمایشگاهی)

### ۲-۱ مواد

در پژوهش حاضر گیاه آویشن از بازارهای محلی تبریز خریداری و از امولسیفایر توپین ۸۰ (یکی از سه ماده اصلی برای تولید نانوامولسیون) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین برای استخراج اسانس و تولید نانوامولسیون اسانس آویشن از آب مقطر در دو حالت مختلف (حاوی اکسیژن محلول و اکسیژن‌زدایی‌شده) استفاده شد. در پایان خواص آنتی‌اکسیدانی نانوامولسیون اسانس آویشن با ۲،۲-دی فنیل-۱-پیکریل هیدرازیل (DPPH) تهیه‌شده از شرکت سیگما (سنت لوئیس، موشیای آمریکا)، اندازه‌گیری شد و باکتری عامل پوسیدگی دندان، استرپتوکوک موتانس از بانک میکروبی ایران، تهران (PTCC1683) خریداری شد.



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

## ۲-۳- تولید نانوامولسیون اسانس آویشن

در قسمت‌های اولیه، طریقه تهیه فاز آلی (استخراج اسانس) و همچنین آماده‌سازی فاز آبی (آب اکسیژن‌زدایی شده) شرح داده شد. برای تولید نانوامولسیون و بررسی تفاوت بین آب مقطر معمولی (حاوی اکسیژن محلول) و همچنین آب مقطر اکسیژن‌زدایی شده، ۰/۲۵ میلی‌لیتر از اسانس روغنی آویشن، ۲ میلی‌لیتر از امولسیفایر تویین ۸۰ و همچنین ۲۲/۷۵ میلی‌لیتر از آب مقطر (در دو حالت جداگانه) با یکدیگر مخلوط شد و پس از آماده‌سازی مخلوط حاصل و حل شدن کامل امولسیفایر در آب، در مجموع به داخل محفظه تفلونی انتقال داده و سپس هر محفظه به داخل اتوکلاو هیدروترمال فولادی (شکل (۲)) برده شد. در پایان هر دو محفظه 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 انجام گرفته به وسیله احمدی و جعفری‌زاده‌مالمیری [۱۶]، انجام شد. برای به دست آوردن فشار داخل محفظه و میزان انرژی مصرفی برای تولید هر کدام از نمونه‌ها، شبیه‌سازی انجام شد. در اتوکلاو استفاده شده با توجه به اینکه در دماهای بالا انتظار ایجاد فشار بالایی در محفظه وجود دارد، برای جلوگیری از هرگونه نشتی، تمهیدات آب‌بندی اتوکلاو هیدروترمال لحاظ شد.

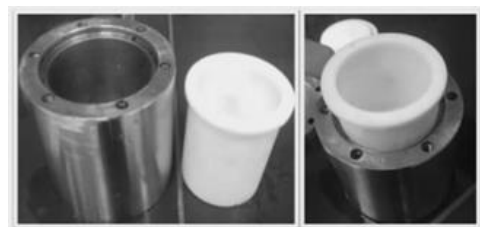
## ۴. شبیه‌سازی

با دنبال کردن دودهدف (۱) به منظور به دست آوردن فشار عملیاتی فرایند، که یکی از مهمترین شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون اسانس آویشن با روش آب مادون بحرانی است و (۲) محاسبه انرژی مصرف شده، با توجه به اینکه هزینه‌های مصرفی تولید نانوامولسیون اسانس آویشن و تأثیر حذف اکسیژن (در دو حالت آب مقطر معمولی و آب اکسیژن‌زدایی) دارای اهمیت بالایی است، شبیه‌سازی کلی فرایند انجام شد.

برای شبیه‌سازی فرایند، چندمرحله - به ترتیب زیر (شکل (۳)) - باید انجام شود:



شکل ۳. گام‌های اصلی در شبیه‌سازی فرایند.



شکل ۲. اتوکلاو هیدروترمال.

## ۳. آنالیز و بررسی خواص

میزان اکسیژن محلول موجود در فاز آبی در دونه نمونه (آب مقطر معمولی و آب مقطری که اکسیژن محلول آن حذف شد)، با دستگاه اندازه‌گیری اکسیژن محلول با مدل HI98193 ساخت شرکت Hanna با واحد  $\text{ppm}^1$  محاسبه و برای به دست آوردن ترکیب درصد آن، محاسبات ریاضی انجام شد و به عنوان

2. Polydispersity Index  
3. Dynamic Light Scattering

1. Part Per Million

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 مربوط به پژوهش اخیر احمدی و جعفری‌زاده‌مالمیری [۱۹] است، بازه دمایی (۱۰۸-۱۱۱ °C) به‌دست آمد و در این شبیه‌سازی میانگین آن یعنی ۱۰۹/۵ °C در نظر گرفته شد.

## ۵. حل مسأله و تفسیر نتایج

### ۵-۱ تئوری مسئله

چنان‌که بیان شد، نخست مقدار اکسیژن محلول در دو حالت 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 اکسیژن‌زدایی شده
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 تهیه نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن شامل: آب مقطر، اکسیژن محلول، تویین ۸۰ و اسانس آویشن است که چون این مواد به‌صورت حجمی با یکدیگر مخلوط شده‌اند، در پایان به‌صورت ترکیب درصد حجمی، برای شبیه‌سازی وارد نرم‌افزار شدند؛ حال باتوجه‌به مقدار اکسیژن محلول بیان‌شده در جدول (۲) برای هر نمونه، مقدار ترکیب درصد حجمی برای همه مواد در هر روش به‌صورت مجزا محاسبه و مقادیر آنها در جدول (۳) درج شد.

- در صورت نبودن ماده‌ای خاص (به‌عنوان مثال: اسانس روغنی آویشن و همچنین امولسیفایر تویین ۸۰ که در نرم‌افزار مذکور موجود نیست)، می‌توان آنها را باتوجه‌به خصوصیات ترموفیزیکی‌شان، به لیست مواد اضافه کرد.
- 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.

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

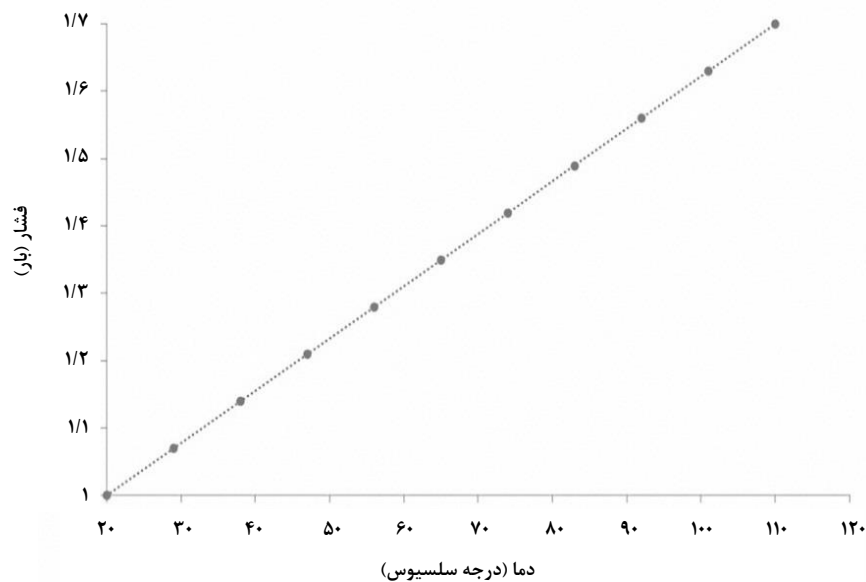
انتخاب الگوی گرم‌پویایی مناسب یکی از مهمترین بخش‌های شبیه‌سازی است، الگوهای گرم‌پویایی به دودسته کلی معادلات حالت و معادلات اکتیویته دسته‌بندی می‌شوند؛ که معادلات حالت برای مواد غیرقطبی و معادلات اکتیویته برای مواد قطبی کاربرد دارند. باتوجه‌به اینکه درصد بیشتری از حجم نانوامولسیون را آب تشکیل می‌دهد و همچنین به‌دلیل اینکه آب جزء مواد قطبی به‌شمار می‌رود، از معادلات اکتیویته موجود در نرم‌افزار مانند معادلات NRTL یا UNIQUAC برای شبیه‌سازی برخورد بین مولکولی و پیش‌بینی دقیق سازوکارهای مولکولی استفاده شد. در مرحله بعد، شرایط عملیاتی تولید نانوامولسیون از جمله دمای اولیه فرایند (دمای ورودی مخلوط مواد) ۲۰ °C، درصد فاز (میزان

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

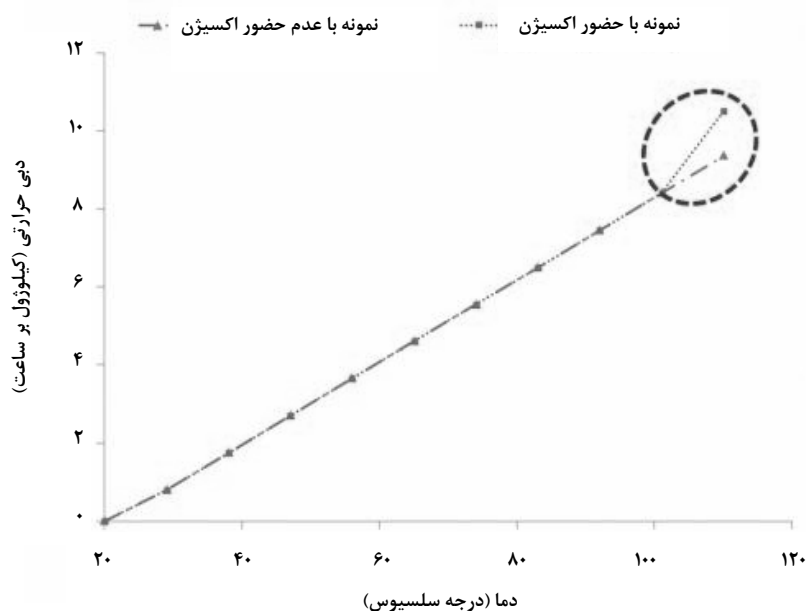
مواد	آب مقطر معمولی	آب اکسیژن زدایی شده (گاز خنثی)
آب	۰/۹۰۴۶۷	۰/۹۰۹۶۴
اسانس آویشن	۰/۰۰۹۹۴	۰/۰۰۹۹۹
تویین ۸۰	۰/۰۷۹۵۳	۰/۰۷۹۹۶
اکسیژن محلول	۰/۰۰۵۸۵	۰/۰۰۰۳۸
جمع	۱/۰۰۰۰	

حال با مشخص بودن شرایط عملیاتی از جمله زمان، دما، درصد فاز و همچنین ترکیب درصدهای به دست آمده برای فرمول بندی تولید نانوامولسیون اسانس آویشن به شبیه سازی فرایند پرداخته و فشار عملیاتی که یکی از متغیرهای مهم در شبیه سازی است مقدار ۱/۶۹۶ بار به دست آمد. پس از شبیه سازی انجام گرفته و به دست آوردن فشار عملیاتی، نمودار

تغییرات فشار با دما در شکل (۴) رسم شد و نتایج حاکی از تغییرات خطی افزایش فشار با دما بود و فشار به دست آمده در محدوده شرایط عملیاتی آب مادون بحرانی است که با شبیه سازی این فرایند، نتایج تأیید شد و بازه مربوطه به دست آمد. پس از شبیه سازی و به دست آوردن فشار عملیاتی و همچنین با معلوم بودن دمای فرایند، برای مقایسه انرژی مصرف شده و میزان دبی حرارتی در دو حالت متفاوت (در حالت فاز آبی حاوی اکسیژن حل شده و همچنین حالت اکسیژن حذف شده فاز آبی با روش عبور گاز خنثی) برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن شبیه سازی فرایند انجام شد و نتایج به دست آمده از این بخش، نشانگر کاهش مصرف ۱۱/۳۰٪ انرژی و دبی حرارتی حالت حذف شده اکسیژن محلول در مقایسه با حالتی که اکسیژن محلول در سامانه وجود داشته باشد بود، به طوری که در حالت حذف اکسیژن، مقدار دبی حرارتی ۸/۸۸ کیلوژول بر ساعت و در حالت وجود اکسیژن مقدار ۱۰/۰۱ کیلوژول بر ساعت به دست آمد. همچنین در حالتی که در سامانه کلی نانوامولسیون، اکسیژن محلول وجود دارد، در انتهای فرایند به مقدار جزئی، بخار تولید می شود که این پدیده باعث حذف مقدار کمی از مواد آروما و ترکیبات معطر موجود در نانوامولسیون تولید شده خواهد شد. در شکل (۵) نمودار مقایسه ای بین دو حالت شبیه سازی شده گزارش شده است.



شکل ۴. شبیه سازی شرایط عملیاتی برای به دست آوردن فشار و تغییرات آن با دما در محفظه اتوکلاو هیدروترمال.



شکل ۵. نمودار مقایسه انرژی مصرف شده برای تولید نانومولسیون اسانس آویشن (در دو حالت مختلف).

به دست آمده از آنالیزهای متنوعی از جمله میانگین اندازه ذرات، شاخص پراکندگی ذرات، پتانسیل زتا و همچنین خاصیت آنتی اکسیدانی و ضدباکتریایی آن تحلیل و ارزیابی شد که در ادامه به آنها پرداخته شده است.

#### ۶-۱ میانگین اندازه ذرات و شاخص پراکندگی نانومولسیون

##### اسانس آویشن تولید شده

باتوجه به اینکه میانگین اندازه ذرات نانومولسیونها، از جمله مهمترین خواص این مواد است و بسیاری از خاصیت‌های مختلف آن متأثر از میانگین اندازه ذرات نانومولسیون تولید شده است، از این رو اندازه گیری آن اهمیت بسیاری دارد که هرچقدر میانگین اندازه ذرات پایین تر باشد، خواص بهتری از خود نشان خواهد داد.

یکی دیگر از خاصیت‌های مهم نانومولسیونها، شاخص پراکندگی یا همگن و هم اندازه بودن نانوقطره‌های تولید شده است که به اختصار (PDI) نامیده شده، عددی بدون بعد در بازه ۰ الی ۱ است، هر چقدر نانوقطرات تولید شده از لحاظ ابعاد دارای اندازه‌های یکسانی باشند، این شاخص دارای مقدار کمتری است و به صفر نزدیکتر است و برعکس هرچقدر دارای پراکندگی در اندازه ذرات باشد، این شاخص بزرگتر و به عدد یک نزدیکتر خواهد بود. کوچک بودن میانگین اندازه ذرات و شاخص پراکندگی به پایداری هر چه بهتر نانومولسیون

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده شد، در حالتی که اکسیژن در فاز آبی و طبیعتاً در نانومولسیون وجود نداشته باشد، نمودار دبی حرارتی به صورت خطی افزایش یافته است؛ اما در حالتی که اکسیژن در محیط وجود داشته باشد، در دمای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  (همان‌طور که در شکل (۵) مشخص شده است) شیب مضاعفی از افزایش دبی حرارتی و انرژی مصرفی مشاهده می‌شود.

به این ترتیب حذف اکسیژن محلول باعث کاهش در مصرف انرژی و همچنین کاهش در هزینه تولید شد، در ادامه به بررسی تأثیر حذف اکسیژن محلول بر خصوصیات نهایی نانومولسیون تولید شده از جمله، میانگین اندازه ذرات، شاخص پراکندگی، پتانسیل زتا و همچنین خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی آن پرداخته شده است.

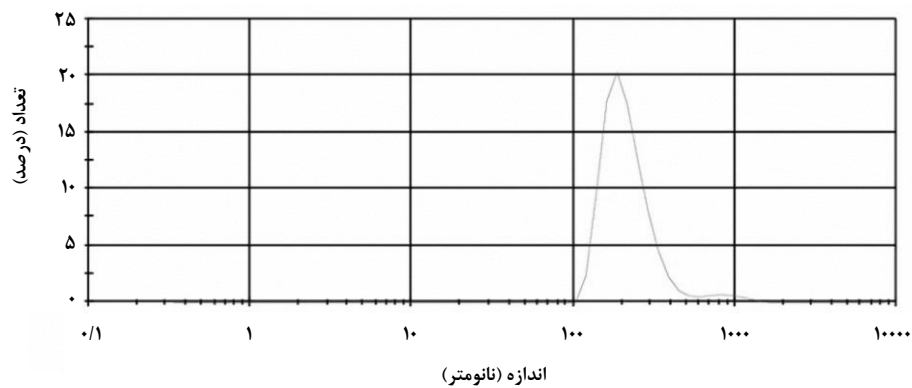
#### ۶. بحث و نتایج (تجربی و آزمایشگاهی)

چنان‌که مشاهده شد، با حذف اکسیژن محلول در فاز آبی، میزان مصرف انرژی حرارتی در روش آب مادون بحرانی برای تولید نانومولسیون اسانس آویشن کاهش یافت و در نتیجه هزینه عملیاتی تولید این محصول نیز کم شد. به منظور بررسی تأثیر حذف اکسیژن از فاز آبی و تحلیل خواص نهایی نانومولسیون تولید شده با آب مقطر معمولی و حالتی که اکسیژن محلول از آن حذف شده است، نتایج

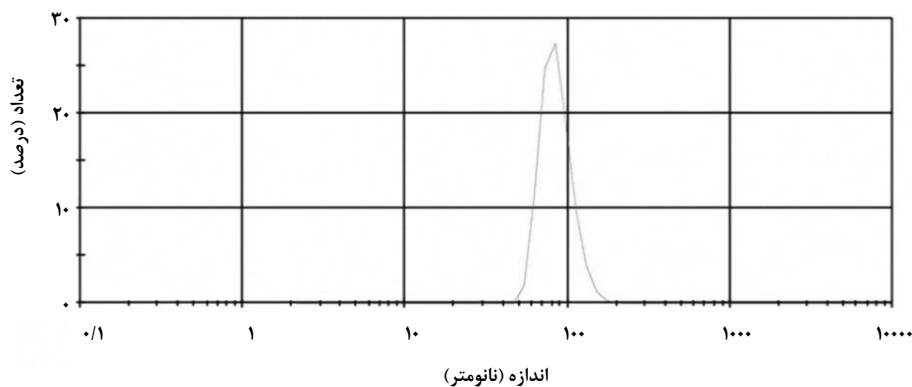
وجود دارد، منجر به تشکیل نانوقطره‌هایی با میانگین اندازه کمتر شده است. با تجزیه شاخص پراکندگی اندازه ذرات (PDI) برای دو حالت مختلف تولید نانوامولسیون اسانس آویشن نیز، مقادیر به دست آمده به ترتیب برای حالت اول (آب مقطر معمولی) و حالت دوم (آب اکسیژن زدایی شده)، ۰/۵۶۲ و ۰/۲۰۱ بود. که حذف اکسیژن بر روی این خاصیت نیز تأثیر چشمگیری گذاشته، به طوری که با تولید نانوقطره‌هایی با اندازه‌های تقریباً یکسان، باعث کاهش پتانسیل ناپایداری نانوقطره‌ها و منجر به پایداری هرچه بیشتر محصول شده است. به نظر می‌رسد در حالتی که اکسیژن محلول در مخلوط مواد وجود نداشته باشد، نانوقطرات فرصت تجمع پیدا نمی‌کنند و در پایان در حالت اولیه تولید شده باقی خواهند ماند که منجر به یکسان بودن ذرات تشکیل شده خواهد شد.

تولید شده کمک و از وقوع پدیده‌های نامطلوبی مانند بهم چسبیدن نانوقطره‌ها، جداسازی گرانشی<sup>۲</sup> (خامه‌ای شدن<sup>۳</sup> یا رسوب<sup>۴</sup>)، پدیده انتشار مولکولی<sup>۵</sup> جلوگیری می‌کند [۲۰].

با بررسی نتایج به دست آمده از تجزیه متوسط اندازه ذرات نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده با استفاده از دستگاه DLS مقادیر ۱۷۰ نانومتر برای حالتی که از آب مقطر معمولی به عنوان فاز آبی استفاده شد و مقدار ۸۳ نانومتر برای حالتی که اکسیژن محلول از فاز آبی حذف شد، به دست آمد. توزیع اندازه ذرات نانوامولسیون اسانس آویشن تولید شده با دو روش مختلف در شکل (۶) - الف و ب نشان داده شده است. به نظر می‌رسد، با حذف اکسیژن محلول در فاز آبی، با توجه به اینکه امولسیفایر توپین ۸۰ فرصت و فضای کافی برای احاطه کردن قطره‌های اسانس آویشن را دارد، در نتیجه در مقایسه با حالتی که اکسیژن محلول در سامانه



(الف)



(ب)

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

1. Flocculation  
4. Sedimentation

2. Gravitational Separation  
5. Ostwald Ripening

3. Creaming



### ۶-۲ پتانسیل زتا نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده

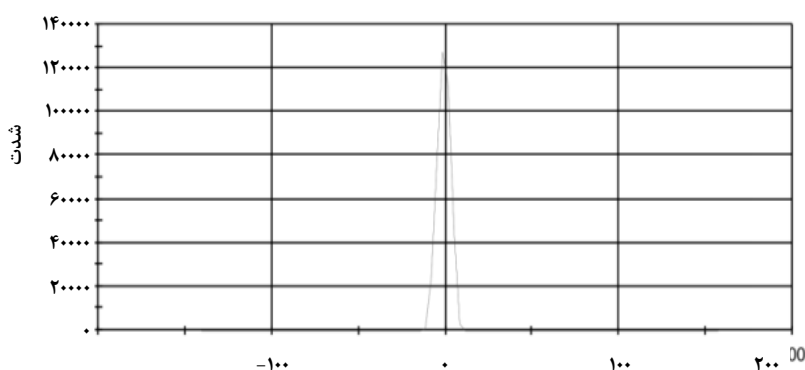
از دیگر مؤلفه‌های مهم در نانوامولسیون‌ها، پتانسیل زتا است که یکی از معیارهای تشخیص پایداری نانوقطره‌های تشکیل شده است. این متغیر هرچقدر مقدار بیشتری داشته‌باشد (بدون توجه به علامت آن) نشان‌دهنده پتانسیل و قدرت دافعه نانوقطره‌ها و اجزای فاز پراکنده است و در جلوگیری از پدیده نامطلوب یکی شدن قطره‌ها<sup>۱</sup> (به هم چسبیدن ذرات که منجر به تغییر ساختار نانوقطره‌ها شده) مؤثر خواهد بود. به طوری که در حالت‌هایی که پتانسیل زتا مقداری بالا داشته باشد، با ایجاد لایه‌ای اطراف نانوقطره‌ها به وسیله امولسیفایر و بار سطحی ایجادشده، توانایی حرکت نانوقطره‌های تشکیل شده به سمت یکدیگر به شدت کاهش یافته، پدیده‌های نامطلوب بیان شده رخ نخواهد داد [۲۱].

چنان که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، پتانسیل زتای نانوامولسیون

اسانس آویشن تولیدشده در حالت وجود اکسیژن محلول، مقدار متوسط ۱/۲۷- میلی‌ولت است و در حالتی که اکسیژن محلول از فاز آبی حذف شد، مقدار ۳/۲۵- میلی‌ولت به دست آمد. با حذف اکسیژن محلول از فاز آبی به نظر می‌رسد برتری نسبتی در مقایسه با حالتی که از آب مقطر معمولی برای تولید نانوامولسیون استفاده می‌شود داشته و همین امر برای بهبود خواص پایداری محصول تولیدشده مفید واقع می‌شود.

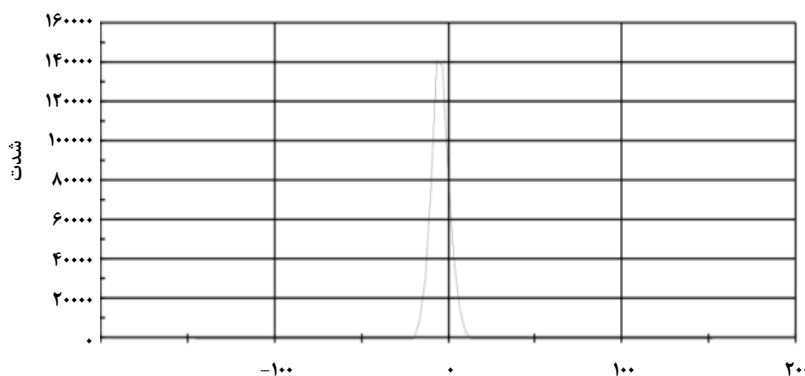
### ۶-۳ بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی

پس از بررسی خواص فیزیکی و شبیه‌سازی شرایط عملیاتی و محاسبه انرژی مورد نیاز تولید نانوامولسیون اسانس آویشن و مقایسه آنها با دو روش مختلف، به بررسی خاصیت آنتی‌اکسیدانی پرداخته شد.



میانگین پتانسیل زتا (میلی‌ولت)

(الف)

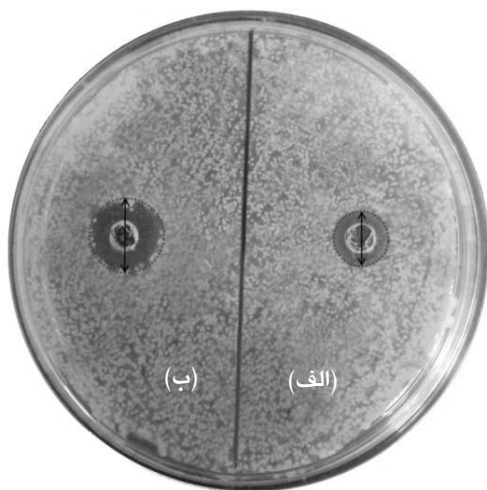


میانگین پتانسیل زتا (میلی‌ولت)

(ب)

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

قطر هاله ۱۱ میلی‌متر، نشان از افزایش نسبی خاصیت ضدباکتریایی دارد و همانند خاصیت آنتی‌اکسیدانی متأثر از دودلیل عمده (۱) کاهش میانگین اندازه ذرات (۲) پایداری هرچه بهتر مواد مؤثره موجود در اسانس آویشن (تیمول و کارواکرول) است، به طوری که با کاهش میانگین اندازه ذرات نانوامولسیون تولیدشده، توانایی بهتر عبور از دیواره سلولی و غشای سیتوپلاسمی را دارد و توانایی بهتری در تخریب آن و مهار رشد باکتری خواهد داشت.



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

#### ۷. نتیجه‌گیری کلی

در پژوهش پیش رو شبیه‌سازی یکی از شرایط مهم عملیاتی برای به‌دست آوردن فشار اعمال شده در فرایند آب مادون بحرانی برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن و همچنین مقایسه اثر وجود و حذف اکسیژن محلول در فاز آبی بر روی خواص نهایی نانوامولسیون و میزان مصرف انرژی تولید انجام شد. باتوجه به نتایج به‌دست آمده از شبیه‌سازی شرایط عملیاتی، فشار به‌دست آمده در محدوده مناسب و قابل قبول شرایط آب مادون بحرانی بود. مهمترین نتیجه این تحقیق تأثیر قابل ملاحظه‌ای از وجود اکسیژن محلول در فاز آبی بود که با حذف آن از فاز آبی، علاوه بر بهبود قابل توجهی از خواص مختلف نانوامولسیون اسانس آویشن تولیدشده شامل میانگین اندازه ذرات، شاخص پراکندگی و پتانسیل زتا، بهبود قابل توجهی در خاصیت آنتی‌اکسیدانی و ضدباکتریایی نیز حاصل شد. همچنین با

با بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوامولسیون اسانس آویشن با روش DPPH نتایج حاکی از آن است که نانوامولسیون اسانس آویشن در حالتی که اکسیژن محلول در سامانه وجود داشت دارای ۳/۳۱٪ 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 آن که در بهبود دیگر خواص نیز مؤثر بود، خاصیت آنتی‌اکسیدانی نیز افزایش پیدا کرد. یکی از دلایل اصلی افزایش خاصیت آنتی‌اکسیدانی در حالتی که اکسیژن حذف شده، به‌نظر می‌رسد مربوط به کاهش میانگین اندازه ذرات و همچنین یکنواختی بهتر آن بود و یکی دیگر از دلایل مهم افزایش این خاصیت، مربوط به اثرات منفی وجود اکسیژن محلول در محیط بود که باعث آسیب رساندن به مواد مؤثره 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 اکسید شدن اسانس آویشن تقریباً رخ نداد و در پایان باعث کارایی بهتر مواد مؤثره موجود در اسانس آویشن (تیمول و کارواکرول) در مهار کردن رادیکال‌های آزاد شد. درحالتی که اکسیژن محلول در سامانه وجود نداشته‌باشد، برخورد و ارتباط بیشتر بین اسانس آویشن احاطه‌شده با امولسیفایر توپین ۸۰ و DPPH رخ می‌دهد و در پایان منجر به بالا رفتن خاصیت آنتی‌اکسیدانی می‌شود. اسپری 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

در پایان به بررسی خاصیت ضدباکتریایی دو نمونه همنهشت شده بر روی مهار رشد باکتری عامل پوسیدگی دندان (استرپتوکوکوس موتانس) پرداخته شد که با بررسی قطر هاله ایجاد شده در اطراف نمونه تولیدشده به ارزیابی این خاصیت پرداخته شد و هرچه این هاله ایجاد شده بزرگتر باشد، خاصیت ضد باکتریایی بهتر و بالاتری خواهد شد. نتایج به‌دست آمده که در (شکل ۸) - الف و ب) گزارش شده است، نشان داد که نمونه تولیدشده نانوامولسیون اسانس آویشن با آب مقطر که اکسیژن محلول از آن حذف شده با قطر هاله ایجاد شده ۱۸ میلی‌متر و نمونه تولیدشده با آب مقطر معمولی با

- 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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).
- شبه‌سازی میزان انرژی مورد نیاز برای تولید نانوامولسیون اسانس آویشن نیز، نتایج نشان‌داد که حذف اکسیژن از فاز آبی منجر به کاهش انرژی مصرفی و در نتیجه کاهش هزینه تولید این محصول خواهد شد.
- تقدیر و تشکر**
- از دانشگاه صنعتی سهند با شماره اعتبار (۳۰,۵۵۹۲) و به‌ویژه از مرکز تحقیقات صنایع غذایی به‌علت پشتیبانی مالی و در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی در اجرای این پروژه 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, I., 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.,

- [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.، جعفری زاده مالمیری، ه.، "شبیه سازی فرایند تولید نانوامولسیون اسانس روغنی آویشن با آب مادون بحرانی و ارزیابی خواص آن"، *مجله 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).