

Emülsiyon bazlı sistemler

Oluşumu

Dr. Öğr. Üyesi Cansu Ekin GÜMÜŞ

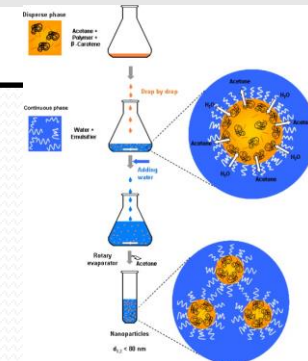
- *Ankara Üniversitesi*
- *Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı*



Gıda Nanoemülsiyonları :

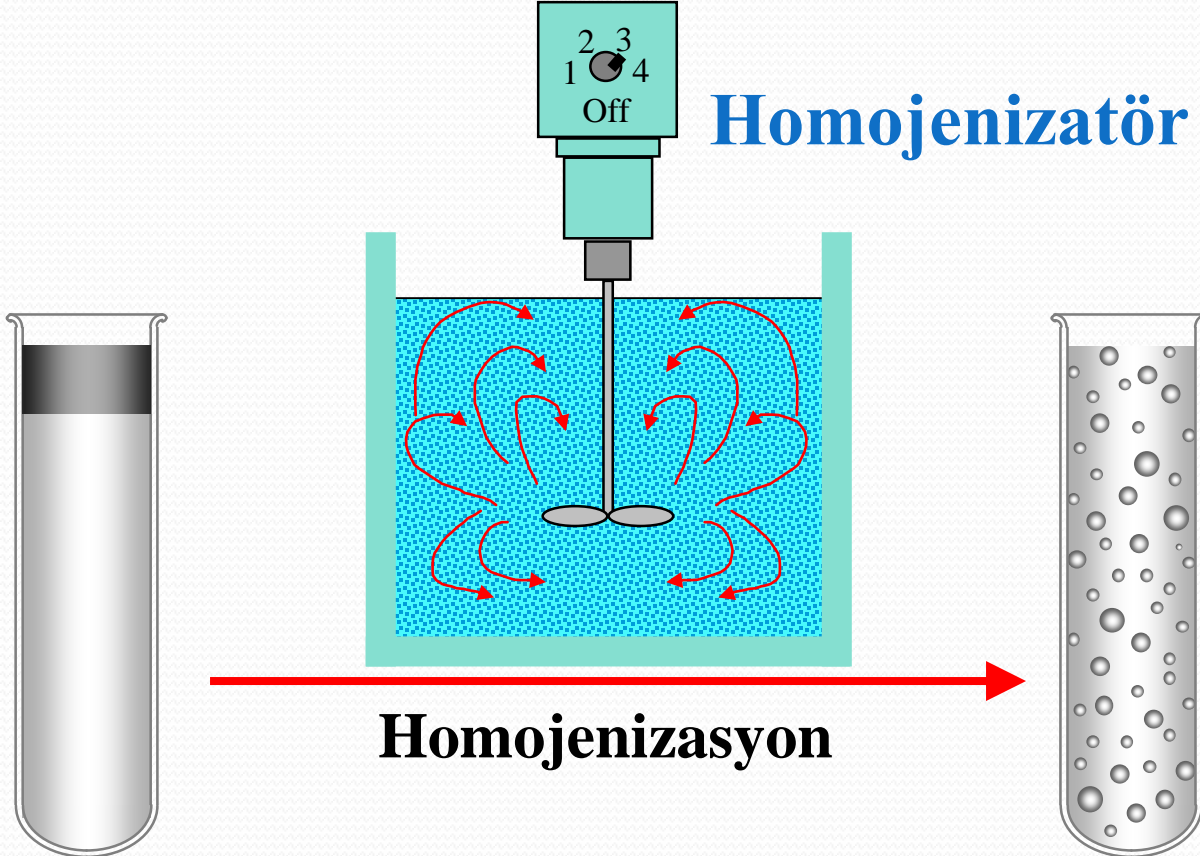
Hazırlama Yöntemleri

	Yüksek Yoğunluklu Yöntemler	Düşük Yoğunluklu Yöntemler
Prensip	Yüksek yoğunluklu mekanik enerji kullanarak sıvıları daha küçük parçalara ayırma	Fazların fiziko kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler nedeniyle kendiliğinden damlacıklar oluşturur
Örnekler	Ultrasonik, HPVH, Mikroakışkanlaştırıcı	Solvent karıştırma, faz inversiyon yöntemleri (PIT, PIC & EIP)



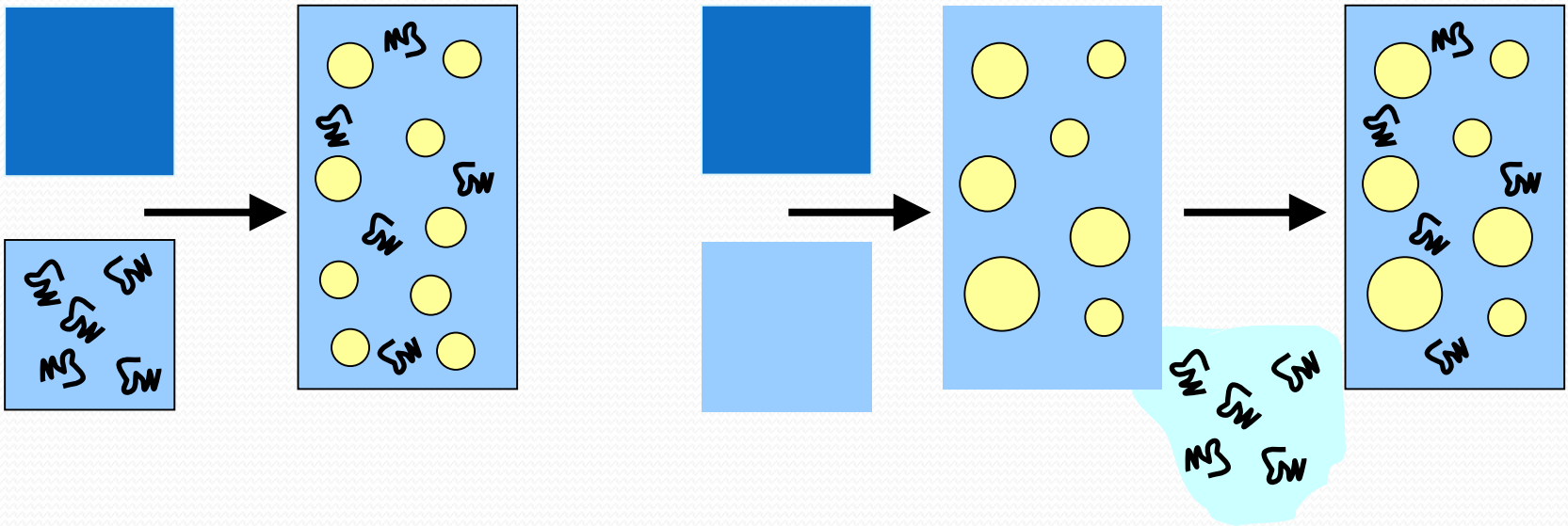
Homojenizasyon

Homojenizasyon: Yağ ve su fazlarının bir emülsiyona dönüştürülmesi veya mevcut bir emülsiyondaki damlacıkların boyutunun azaltılması işlemi.

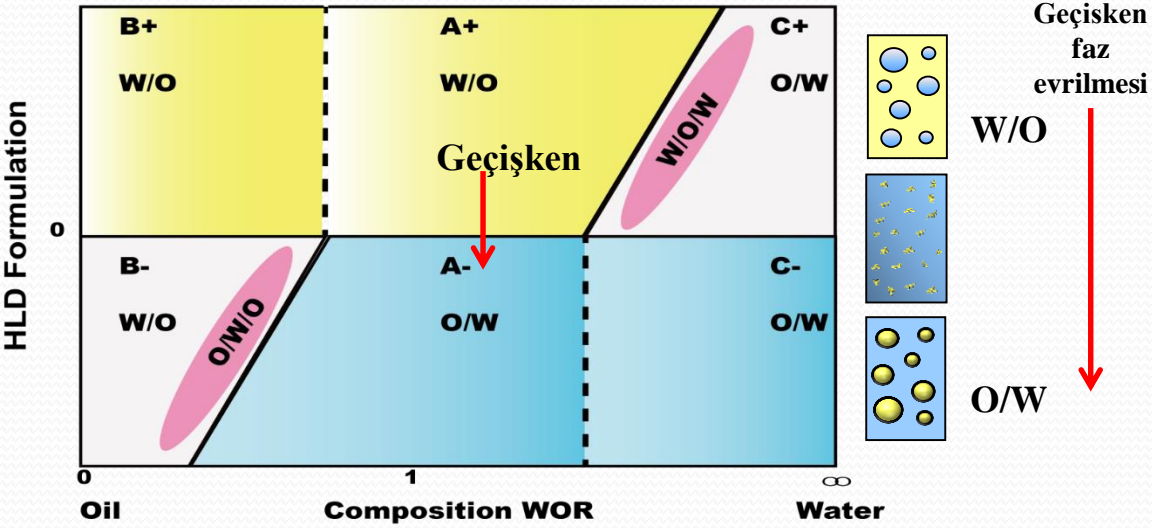


Ne zaman homojenize edilmeli?

İçerik ekleme ve homojenizasyon sırası ürün özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir

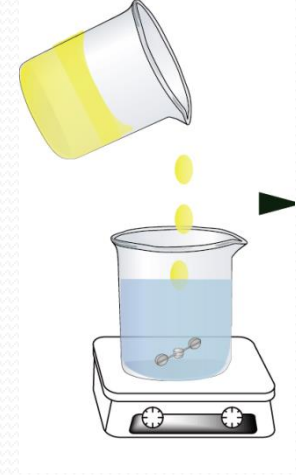


PIT



SE

Sümfaktan & Yağ



Sulu Çözelti

EIP

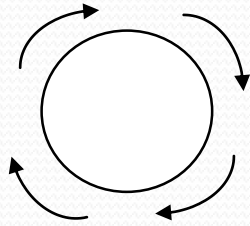
Sulu Çözelti

Sümfaktan & Yağ

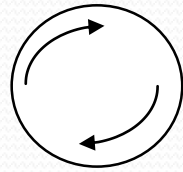


Optimum Emülgatör Karakteristikleri: Emülsiyon oluşumu:

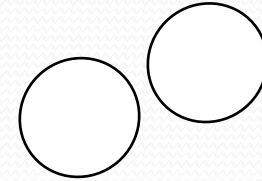
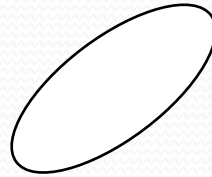
- **Amaç: Küçük Kararlı Damlacıklar Oluşturmak**
 - Hızlı Adsorpsiyon
 - Düşük Arayüz Gerilim
 - Koruyucu Membran oluşumu



Bütün damlacığın
dönmesi



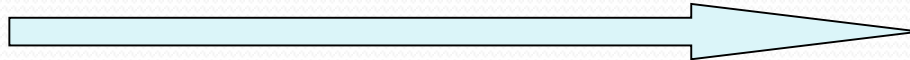
Damlacık uzaması



Damlacık
bozulması

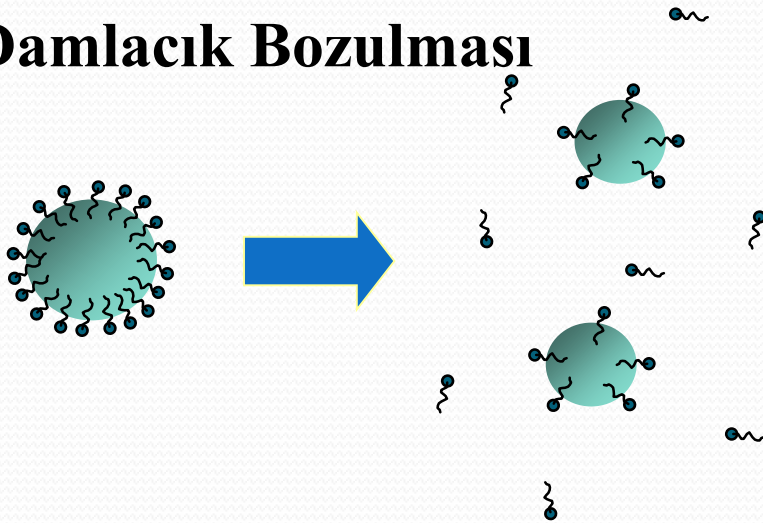
Damlacık içindeki
sıvının dolaşımı

“Boyun”
Oluşumu

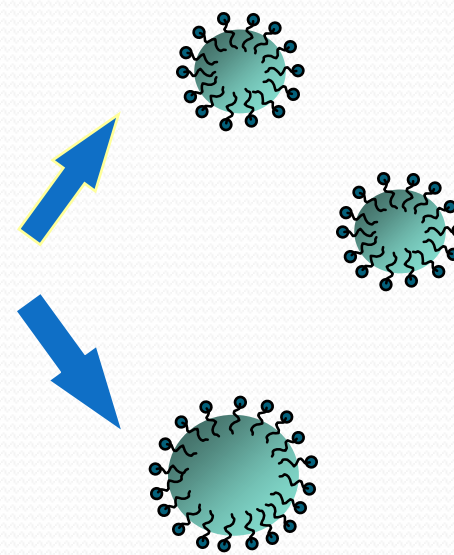


Homojenizasyon Sırasında Meydana Gelen Fizyokimyasal İşlemler

Damlacık Bozulması



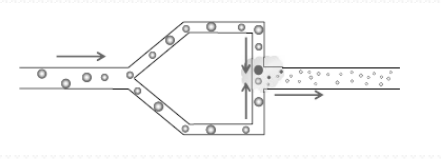
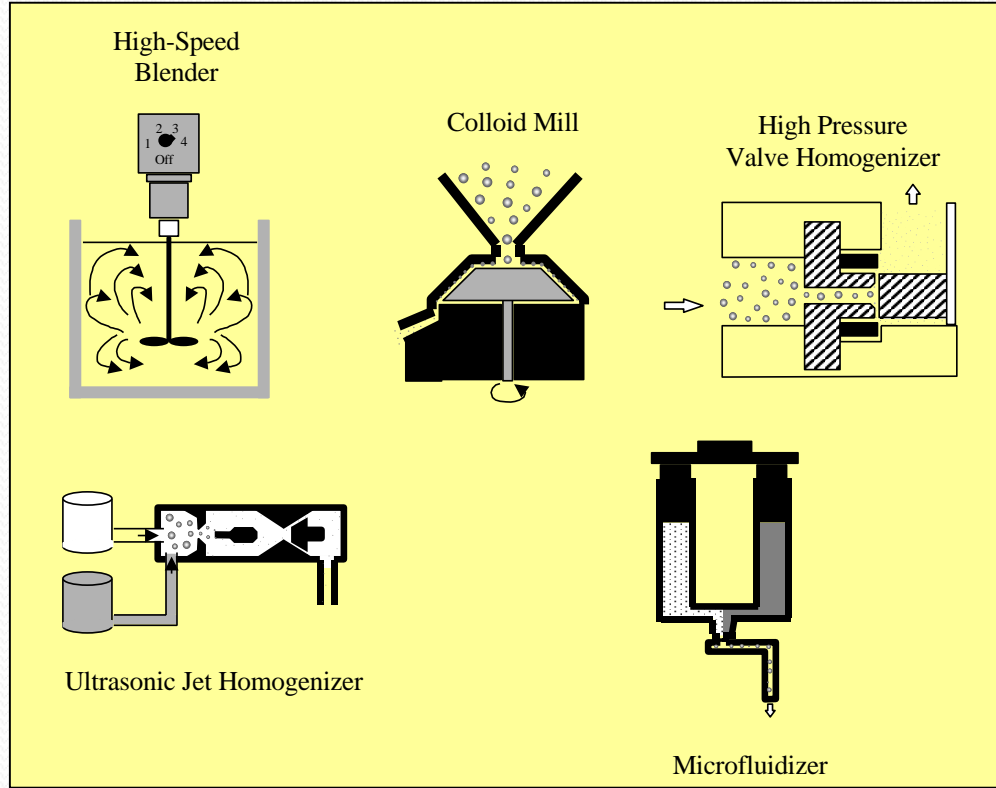
**Hızlı adsorpsiyon :
Stabilizasyon**



**Yavaş adsorpsiyon :
Birleşme**

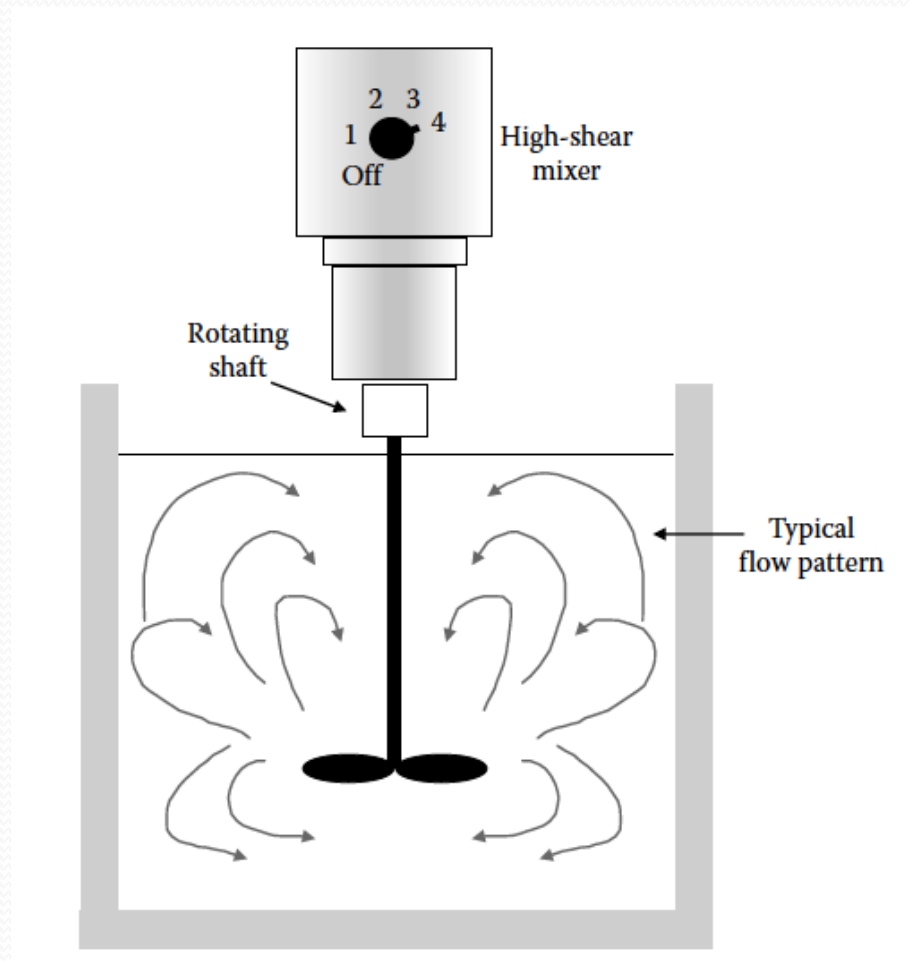
Homojenizasyon Cihazları

Mekanik parçacık imalat yöntemleri



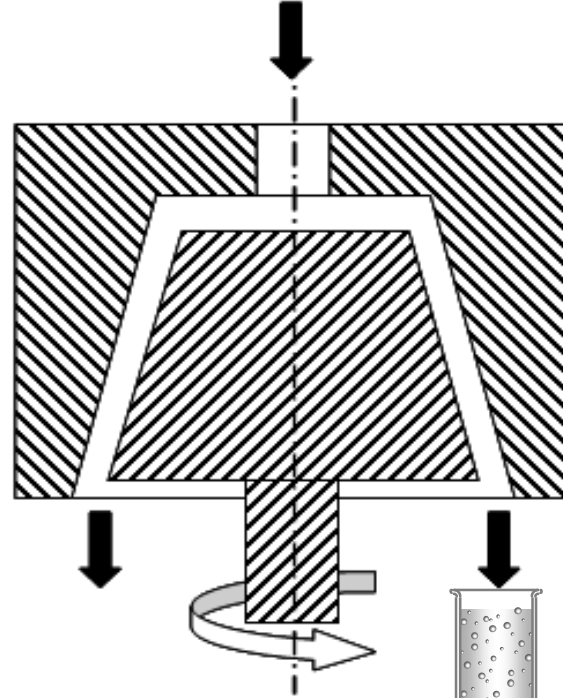
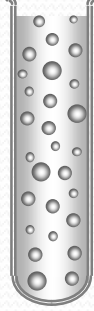
Gıda endüstrisinde kullanılmak üzere çeşitli homojenizatörler mevcuttur

High shear mixer



Homojenizasyon Cihazları: Koloit değirmen

Kaba emülsiyon



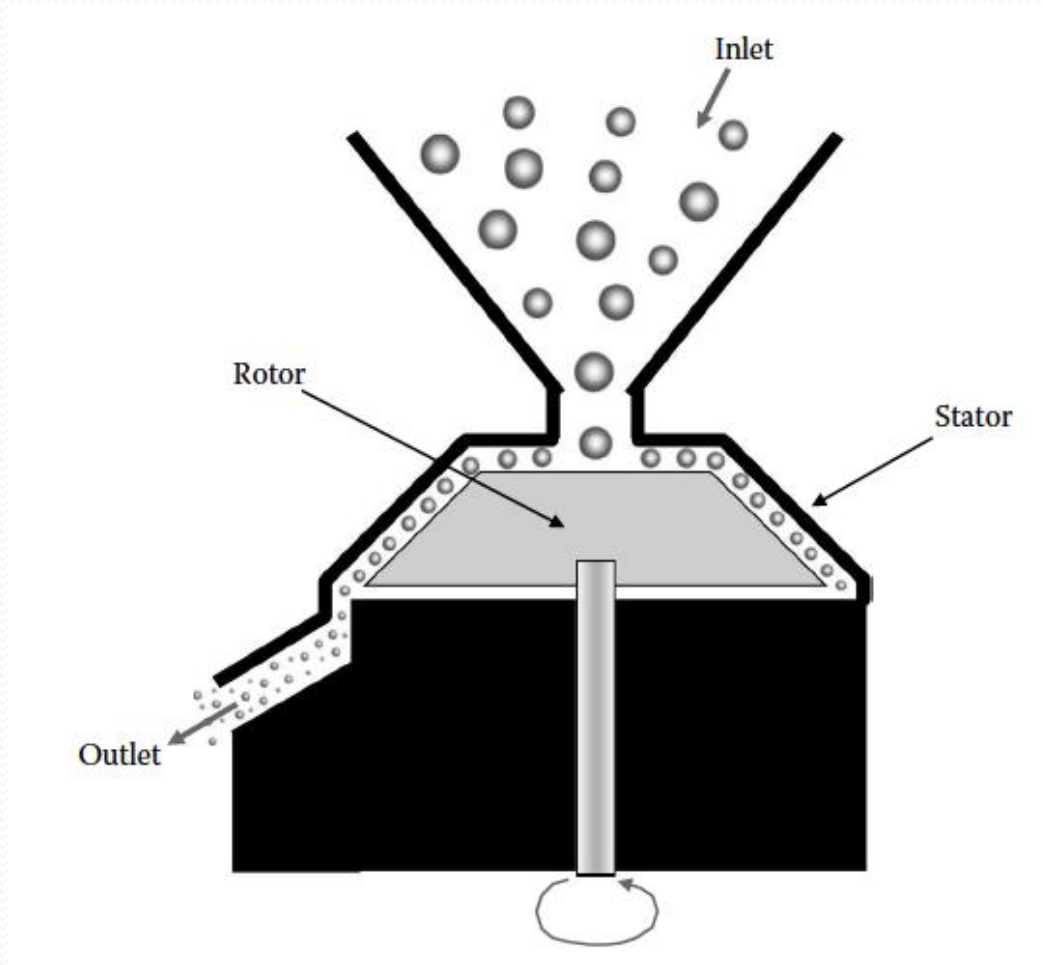
Colloid Mill

İnce emülsiyon

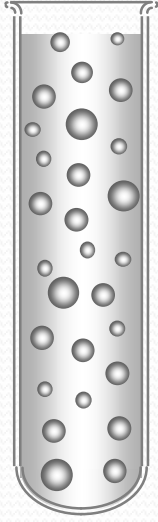


Kolloid değirmenleri çoğunlukla mayonez gibi viskoz emülsiyonlar için kullanılır. (fıstık ezmesi, balık veya et ezmesi)

Koloit değirmen

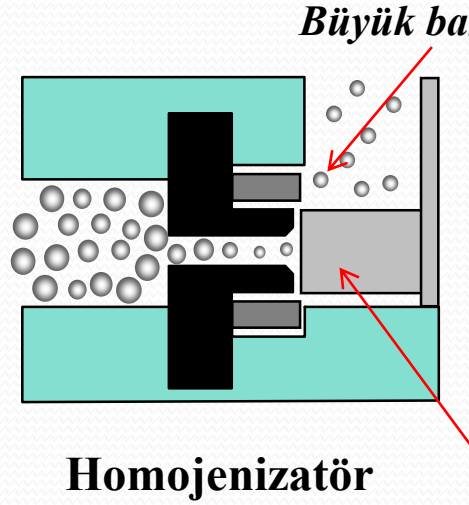


Homojenizasyon Cihazları: Yüksek Basıncılı Valf Homojenizatör (HPVH)



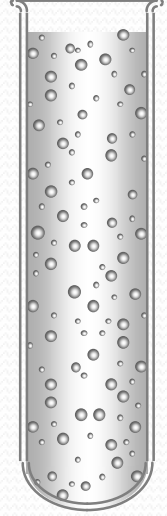
Kaba emülsiyon

Pompa



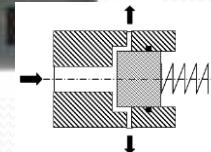
Homojenizatör

Valf



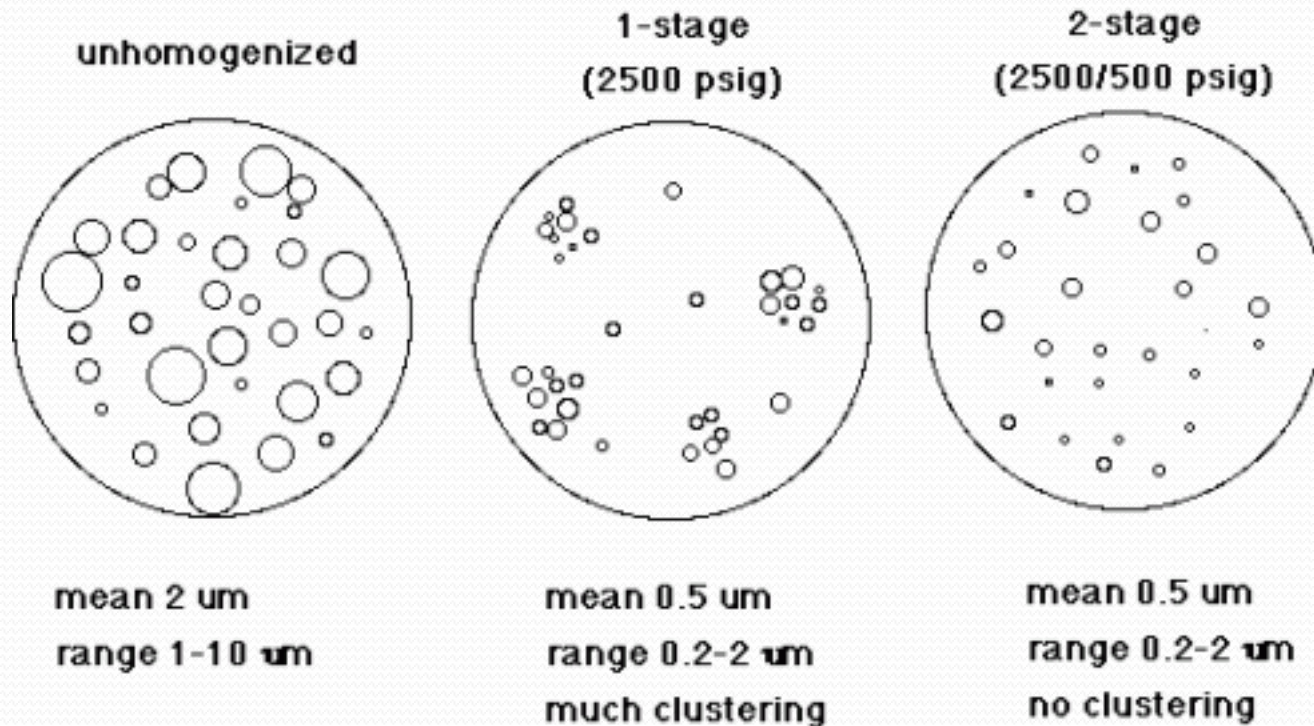
İnce emülsiyon

Kaba bir emülsiyon, yüksek basınçlı bir homojenleştirici içindeki dar aralıktan (valf) geçtiğinde meydana gelen büyük basınç büyük damlacıkları daha küçük damlacıklara kıran yoğun yıkıcı kuvvetler üretir.

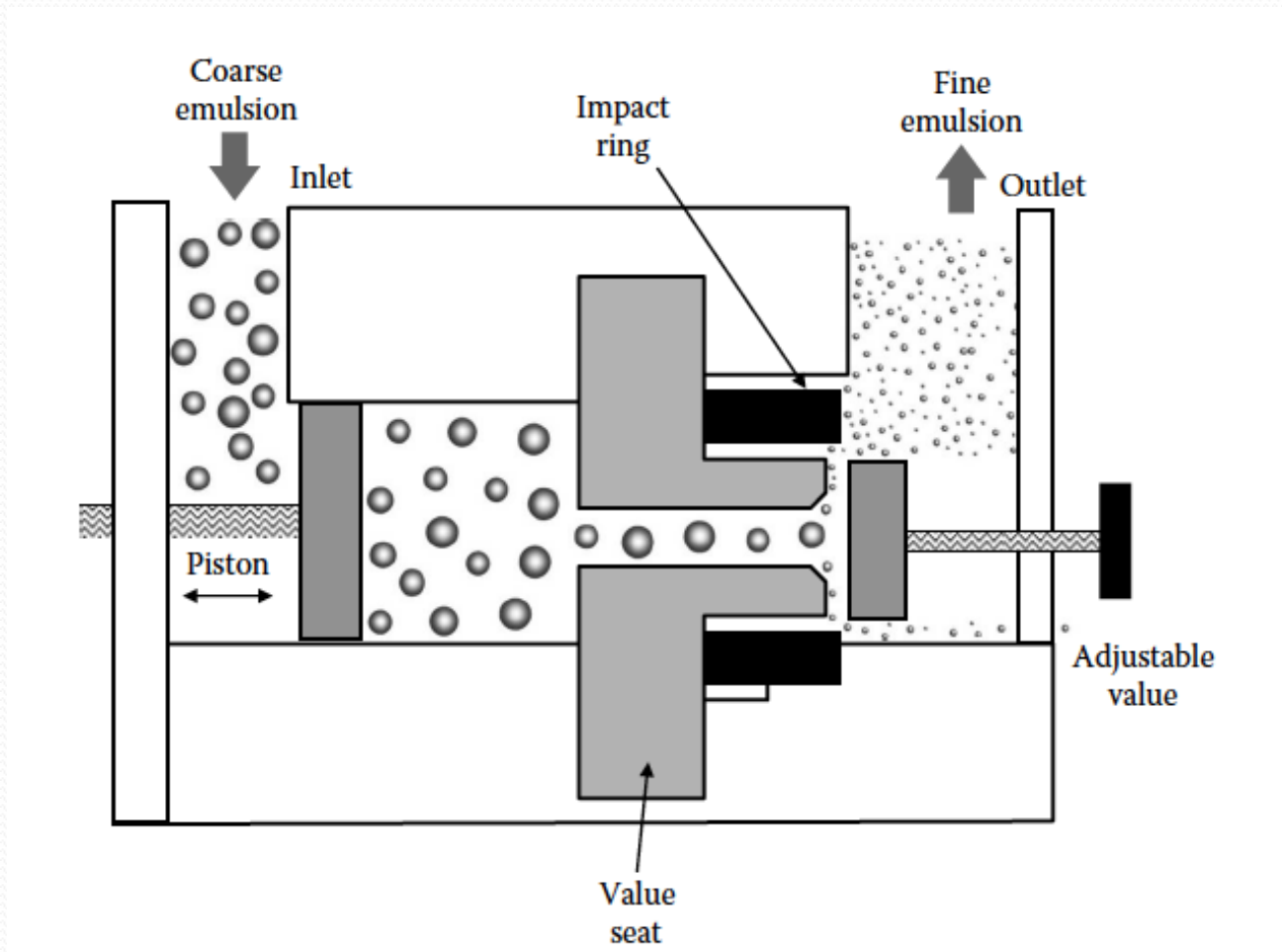


Süt homojenizasyonu

The Effects of 2-stage Homogenization on Fat Globule Size Distribution as Seen Under the Light Microscope



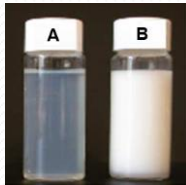
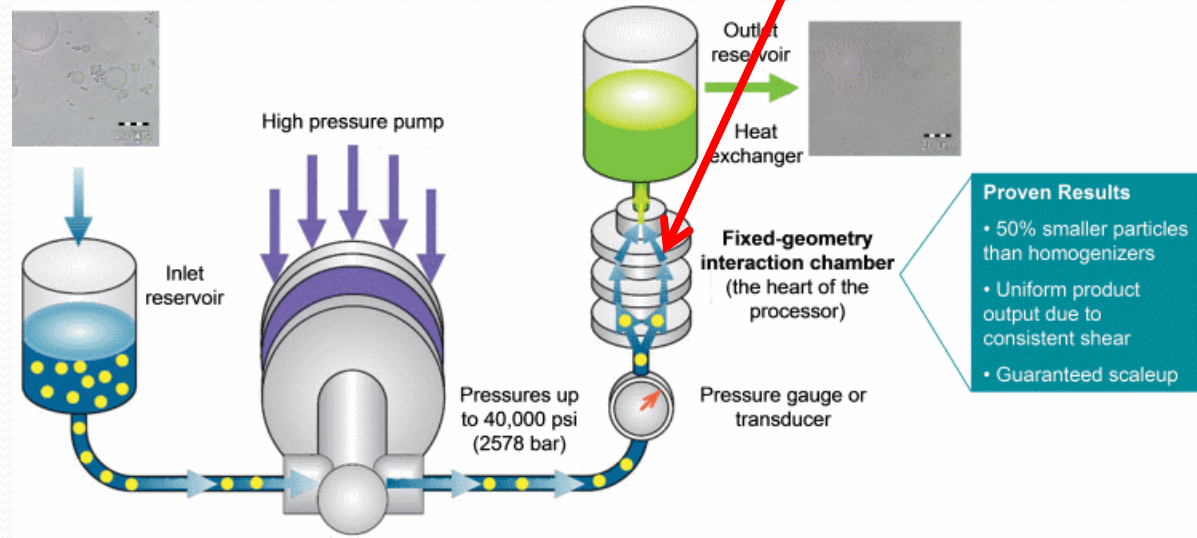
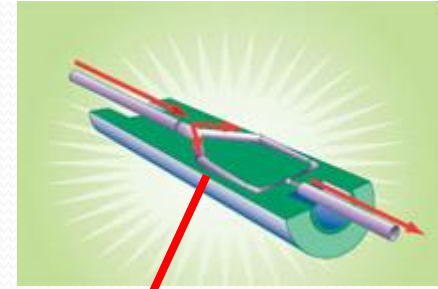
HPVH



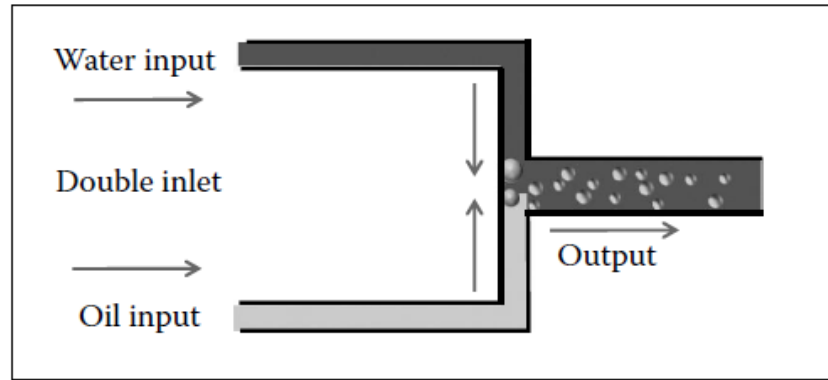
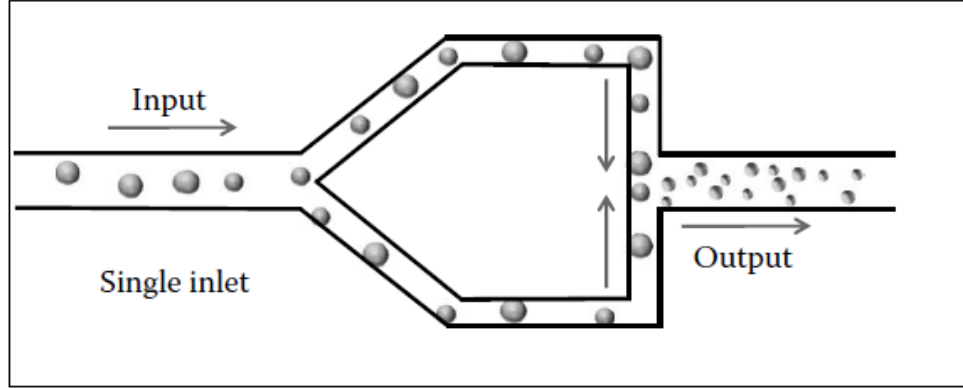
Homojenizasyon Cihazları: Mikroakışkanlaştırıcı

- Küçük Boyutlar olası
- Tezgah Üstü ve Endüstriyel

Kaba bir emülsiyon, bir borudan basınçla zorlanır, iki akışa ayrılır, bunlar daha büyük damlacıkları daha küçük damlacıklara kıran yoğun yıkıcı kuvvetler üretmek için yüksek hızda birbirlerine çarptırılır.

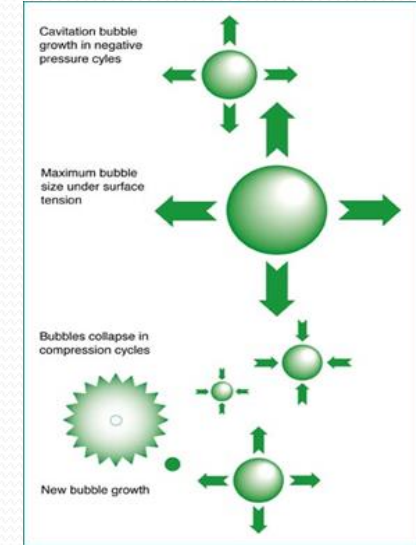
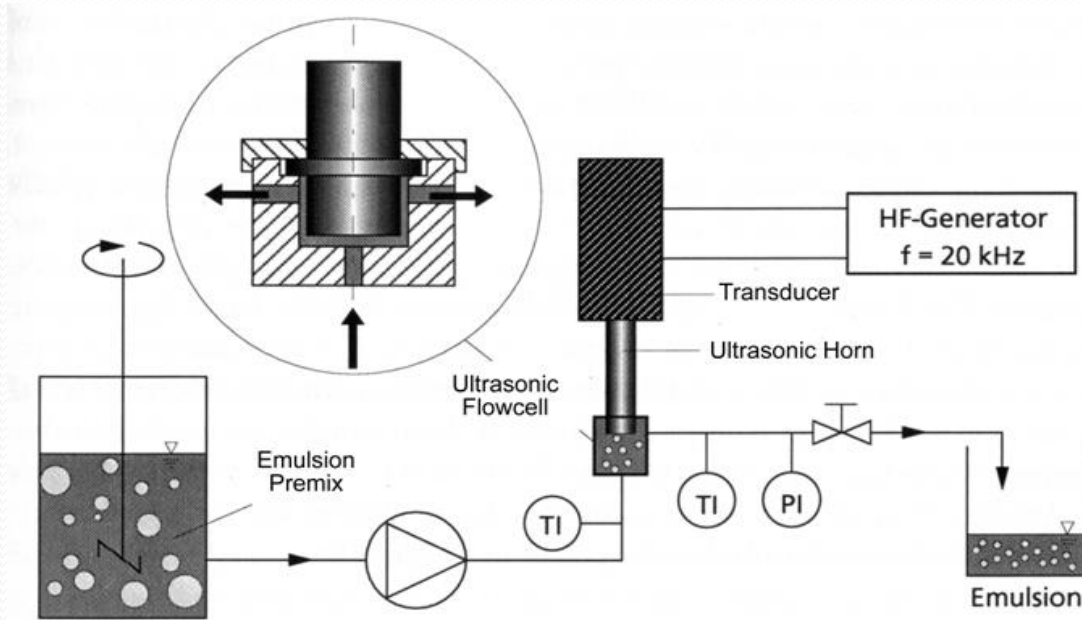


Mikroakışkanlaştırıcı



Bir mikro-akışkanlaştırıcıda, akışkanlar birbirine karışarak damlacıkların bozulmasına neden olan yüksek bir hızda bir araya getirilir. Tekli giriş mikro-akışkanlaştırıcılar, mevcut bir emülsiyondaki damlacık boyutunu azaltmak için kullanılabilirken, çift girişli versiyonlar, ayrı yağ ve su fazlarından bir emülsiyon üretebilir.

Homojenizasyon Cihazları: sonikatörler

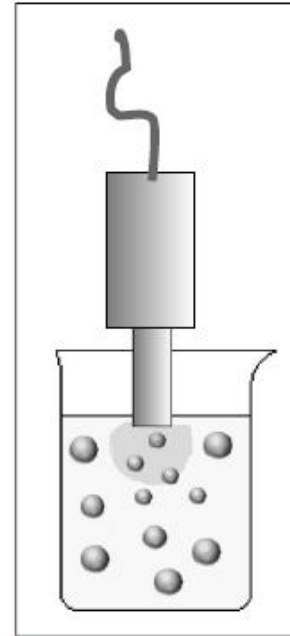


Ultrasonik Homojenizatörler :

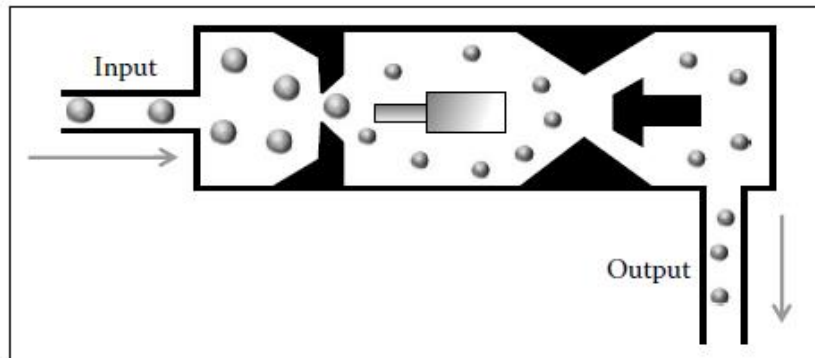
- Piezo-elektrik dönüştürücüler, > 20 kHz (ultrasonik) frekanslarında yoğun basınç dalgaları oluşturur
- Basınç gradyanları damlacık deformasyonuna ve bozulmaya neden olur
- lokal basıncın Solventin buhar basıncının altına düşmesinden kaynaklanan kavitasyon, türbülanslı akış ve yüksek kayma oluşturur
- Bir akış hücresi kullanılarak sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilir

Ultrasonik Homojenizatörler :

- (a) Ultrasonik prob
- (b) ultrasonik jet homojenizatörleri



(a)

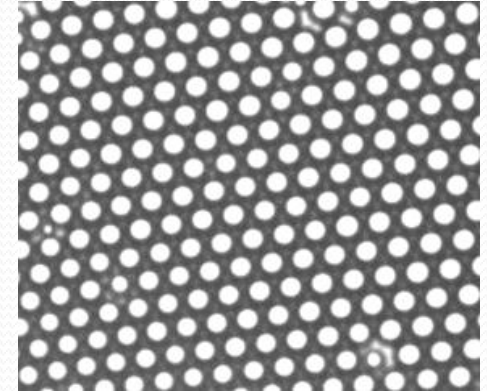
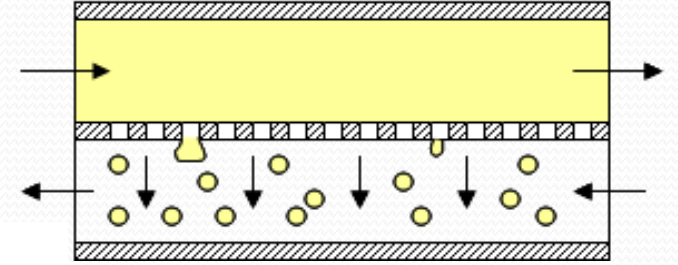


(b)

Homojenizasyon Cihazları:

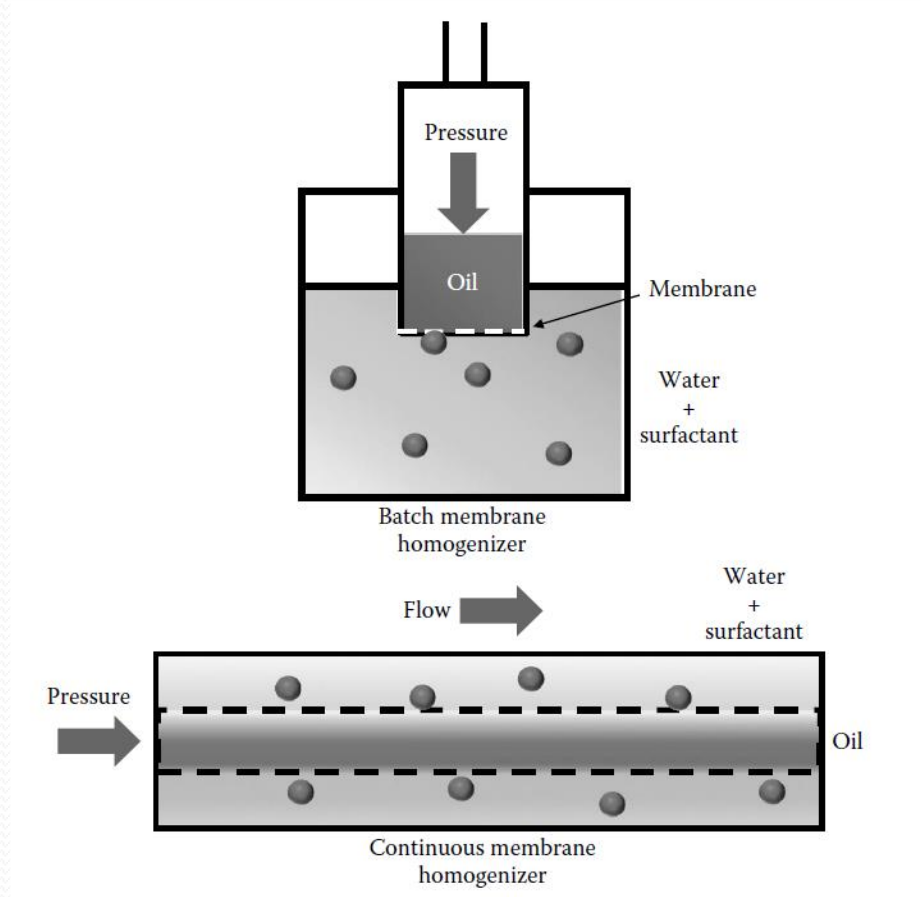
Membran homojenizatör

- Dağınık faz veya emülsiyon, mikro gözenekli membrandan sürekli faza itilir
- Dar parçacık büyüklüğü dağılımı
- Damlacık boyutu tipik olarak $2-3 \times$ gözenek boyutu
- Proses parametreleri şunları içerir:
 - Membran gözenek boyutu ve malzeme
 - Uygulanan membran basıncı
 - Diğerleri: sıcaklık, viskozite, vb.



O/W Produced by Membrane

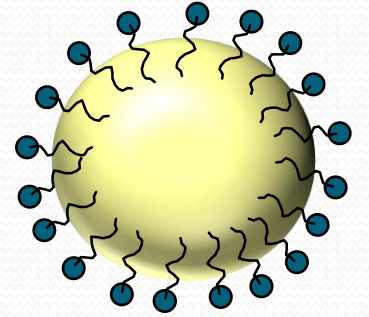
Membran Cihazları



Su içinde yağ emülsiyonları üretmek için sürekli ve kesikli homojenleştirici membran versiyonlarının şematik gösterimi. Dispers faz, katı bir membrandaki küçük gözenekler vasıtasıyla sürekli faza zorlanır.

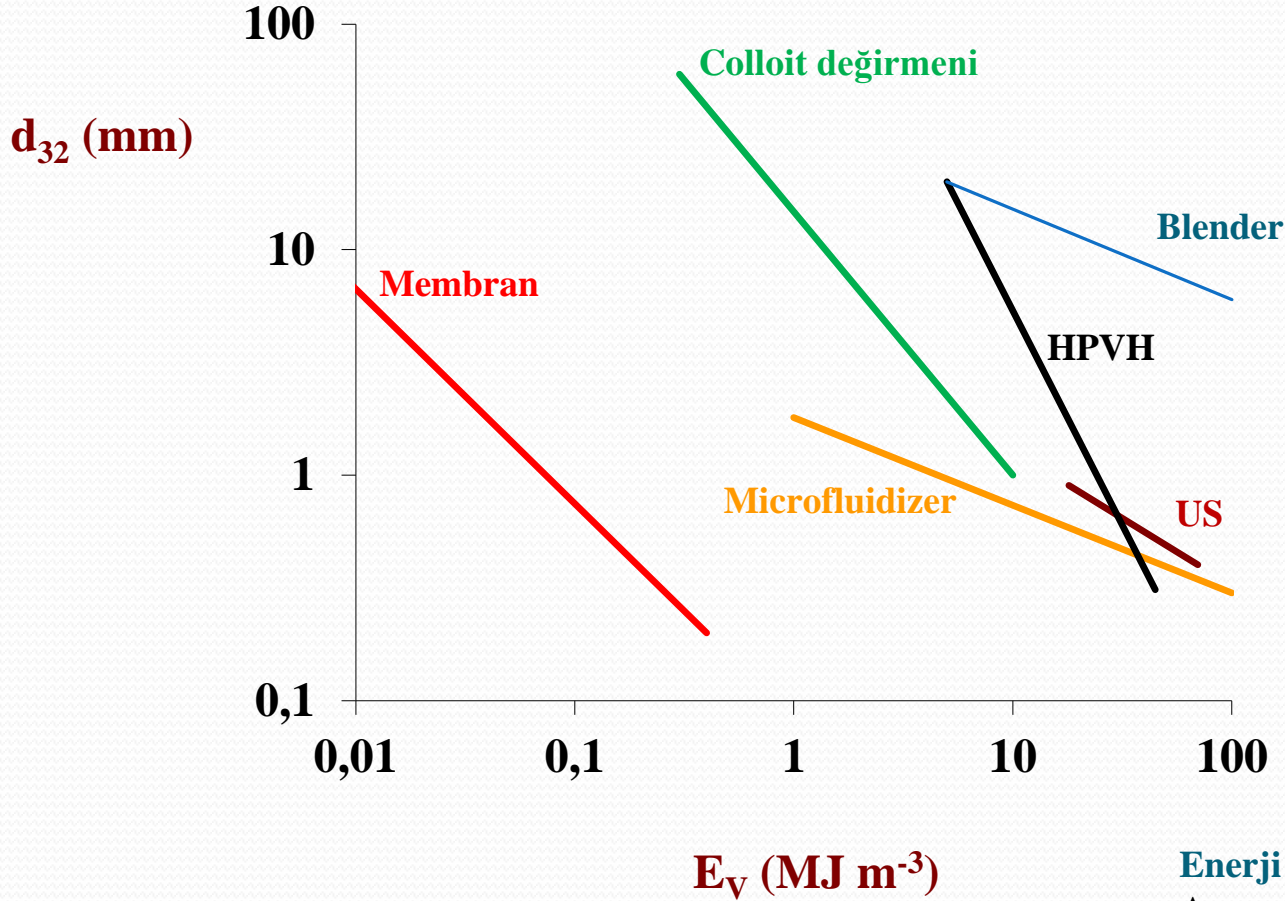
Önemli Homojenizatör Özellikleri

- **Enerji yoğunluğu**
 - Elde edilebilecek minimum damlacık boyutu
- **Enerji verimliliği**
 - Üretim maliyetleri
- **Çıktı oranı**
 - Üretim süresi
- **Ürün reolojisi**
 - Homojenize edilebilen malzemeler



Damlacık Boyutunu Etkileyen Faktörler

Homojenizatör tipi- Enerji yoğunluğu ve verimi

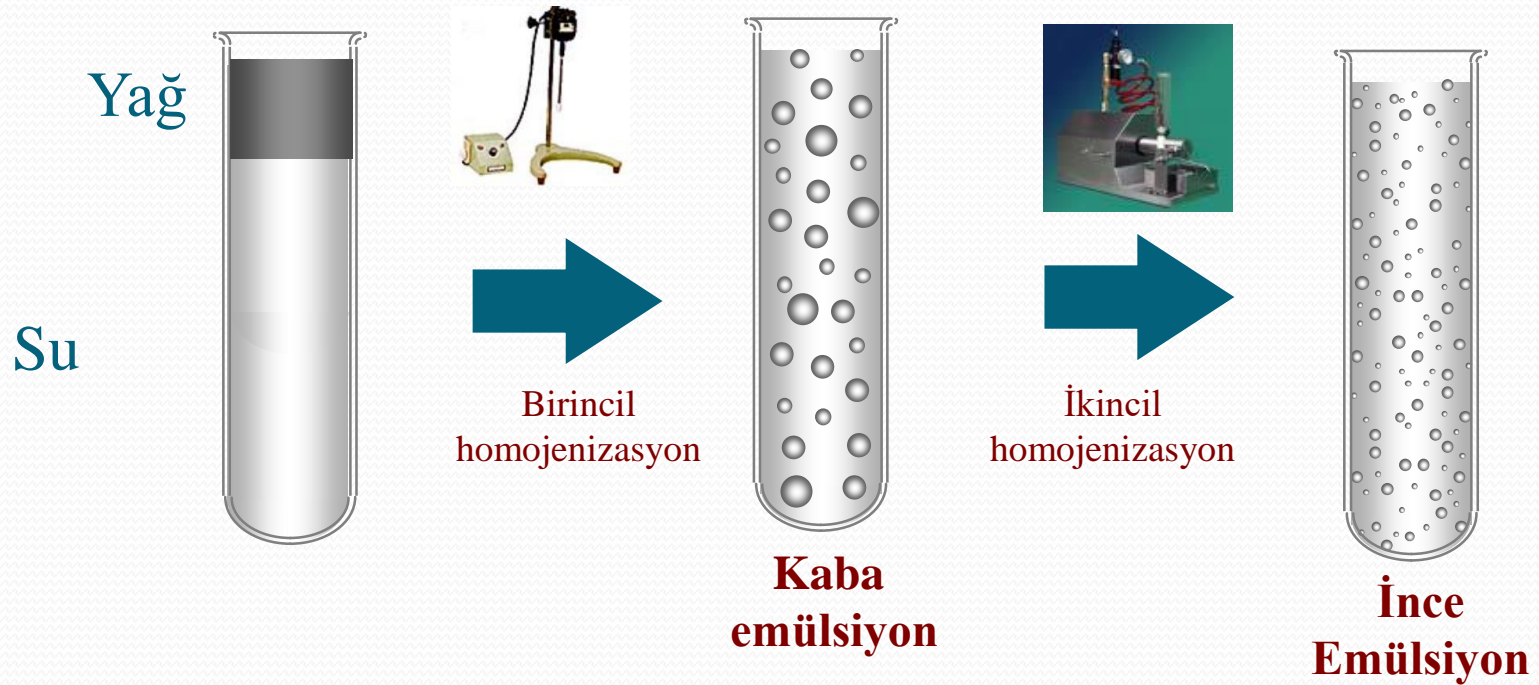


Enerji girişi

Enerji verimliliği:

Aynı enerji girişinde, bazı homojenleştiriciler damlacıkları kırmada diğerlerinden daha verimlidir

Emülsiyon Oluşumu : Yüksek Yoğunluklu Yöntemler



Yüksek yoğunluklu mekanik enerji kullanarak sıvıları daha küçük parçalara ayırma

Homojenizatörlerin Karşılaştırılması

Homojenizatör	Çıktı	Örnek hacmi	Minimum Çap
Mikro-akınlaştırıcı	Sürekli	S,M,L	<0.1 μm
HPVH	Kesikli Sürekli	M,L	<0.1 μm
Blender (karıştırıcı)	Kesikli Sürekli	S,M,L	<0.1 μm
Membran	Kesikli Sürekli	M,L	0.5 μm
Koloit değirmeni	Sürekli	M,L	1 μm
	Kesikli	S,M,L	2 μm

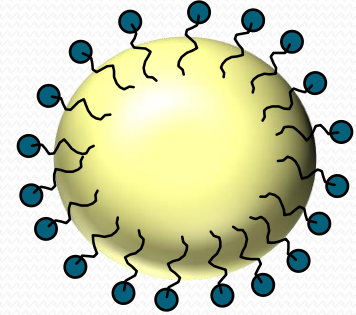
Homojenizatör seçimi

- **İstenilen Ürün Özelliklerinin Tanımlanması**
 - *Parçacık büyüklüğü dağılımı, Viskozite*
- **İstenilen Üretim Koşullarının Tanımlanması**
 - *Kesikli / Sürekli, Verim, Hijyen, Sıcaklık*
- **Homojenizatörlerin Tanımlanması, Testi ve Karşılaştırılması**
 - *Yüksek Hızlı Blender, Yüksek basınç valfi, Kolloid değirmeni, Ultrasonik, Membran vb.*
- **Homojenizasyon Koşullarının Optimizasyonu**
 - *Basınç, Akış Hızı, Dönme Hızı, Zaman, Sıcaklık, Emülgatör Tipi, Emülgatör Konsantrasyonu*



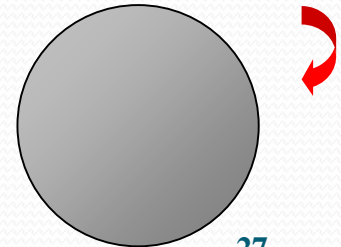
Damlacık Boyutunu Etkileyen Faktörler

- **Sıcaklık**
- **Homojenizatör**
 - Enerji Girişİ (Basınç, Dönme Hızı, Zaman)
 - Maksimum enerji girişı
- **Bileşen Fazları**
 - Arayüz Gerilim
 - viskozite
- **Emülgatör**
 - Adsorpsiyon Kinetiği
 - Arayüzey Gerilim Azaltma
 - Damlacıkların Toplanmaya Karşı Stabilizasyonu



Emülgatör Verimliliğini Karakterize Etme

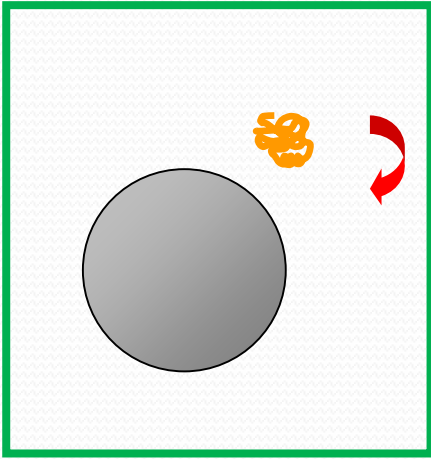
- Standart koşullar kullanarak (homojenizasyon, pH, I , T) sabit miktarda emülgatörle homojenleştirilebilen maksimum yağ miktarı
 - EAI (g yağ / g emülgatör) [Emülsiyonlaşma aktivite endeksi]
- Standart koşullar kullanarak belirli bir damlacık ebadını elde etmek için gereken minimum emülgatör miktarı (homojenizasyon, pH, I , T)
 - c_{MIN} (g emülgatör / g yağ)
- Standart koşullarda homojenizasyon ile elde edilebilecek minimum damla büyüklüğü
 - r_{MIN} (μm)



Emülsiyonda Emülsiyonlaştırıcıların Rolü

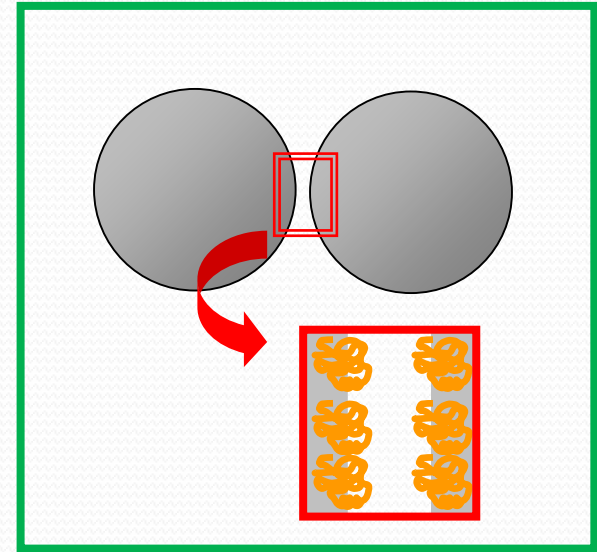
Oluşumu ve Stabilizasyon

Oluşum



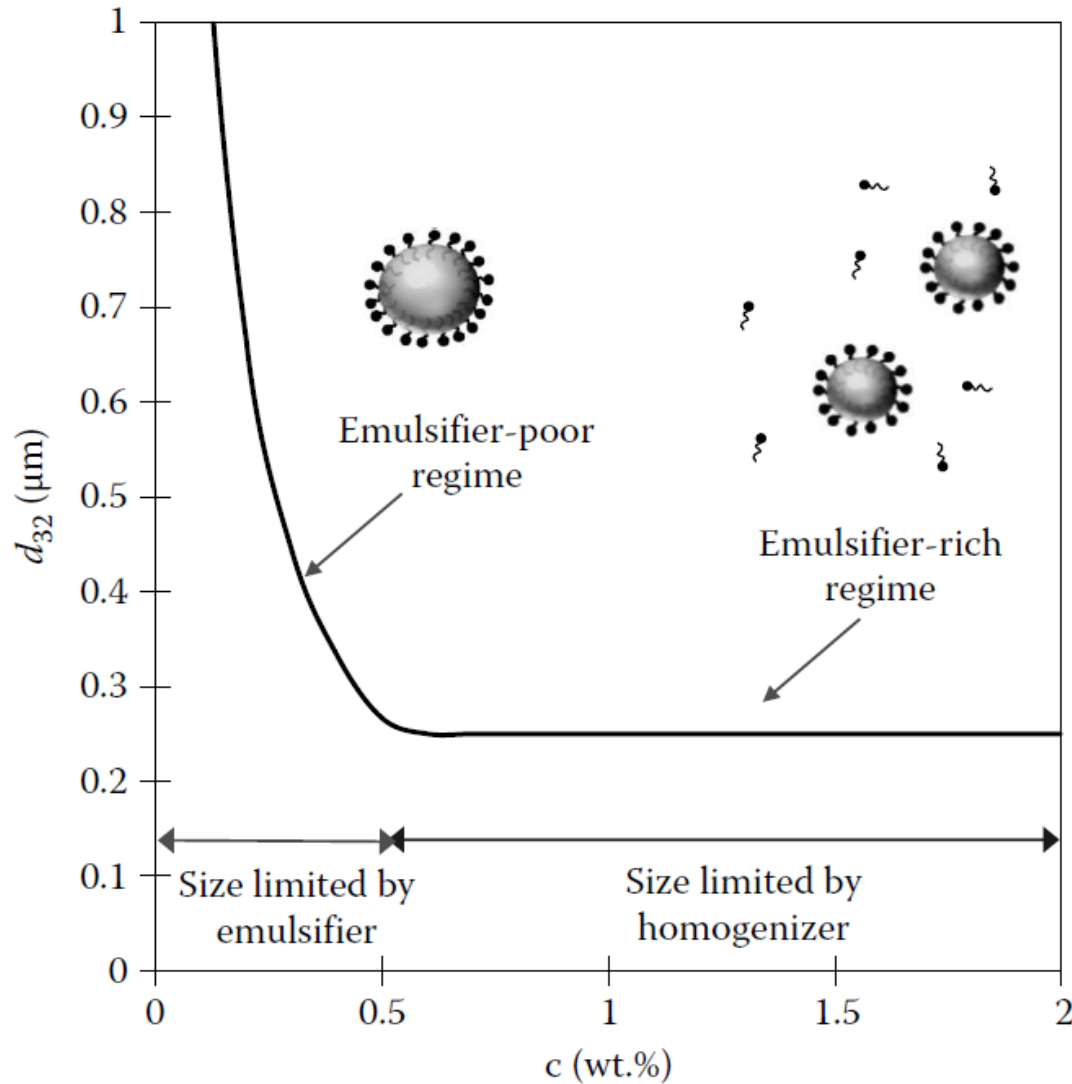
- Hızla adsorbe olur
- arayüzey gerginliğini düşürür
- Ayrılmayı kolaylaştırır

Stabilizasyon



- İtici kuvvetler üretir
- dayanıklı membran üretir
- Birleşmeyi Önler

Emülgatör Konsantrasyonu

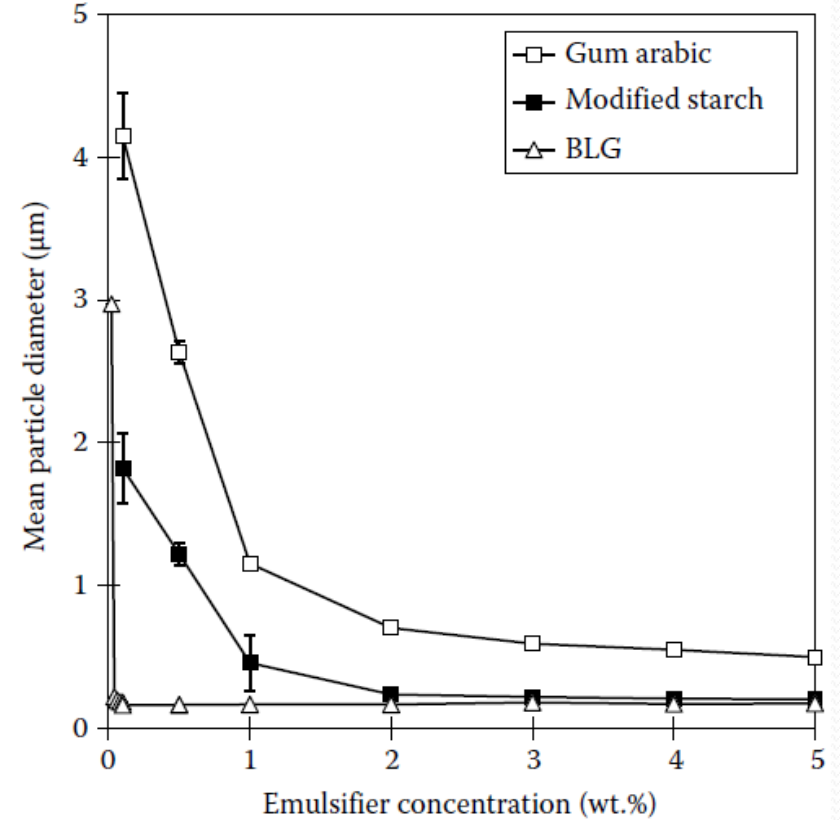
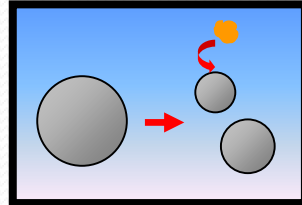
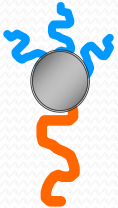


Emülsiyon Oluşumu :

Sürfaktan Özelliklerinin Etkisi

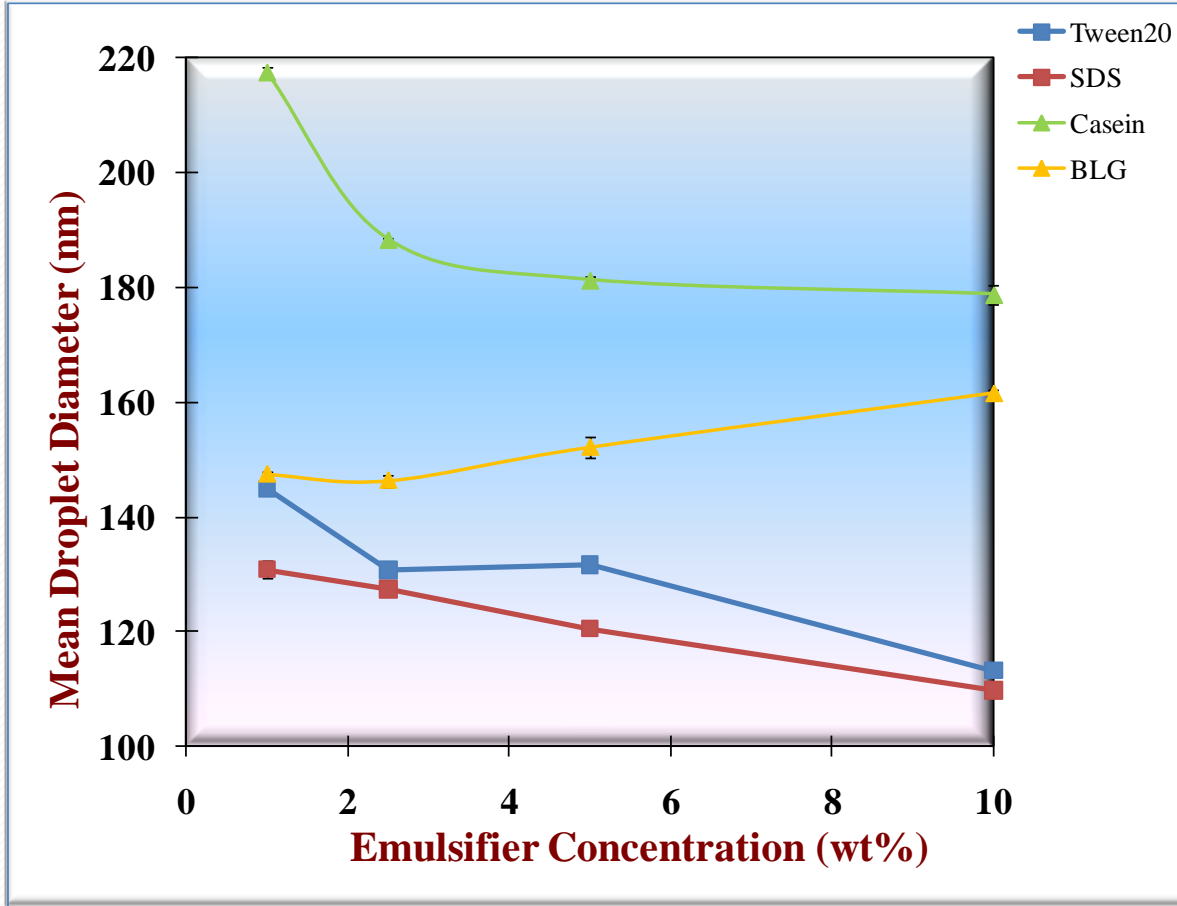
Sürfaktan Özellikleri

- **konsantrasyon** – *oluşan tüm damlacık arayüzeylerini kaplayacak kadar*
- **Koruma** – *damlacıkların birleşmesine karşı koruma için yeterli (Hidrodinamik, Kolloidal)*
- **Yüzey basıncı**– *ayrılmayı kolaylaştırmak için yeterince düşük*



Emülgatörlerin nanoemülsiyon oluşturma yetenekleri arasında büyük farklılıklar vardır.

Emülgatör Konsantrasyonu



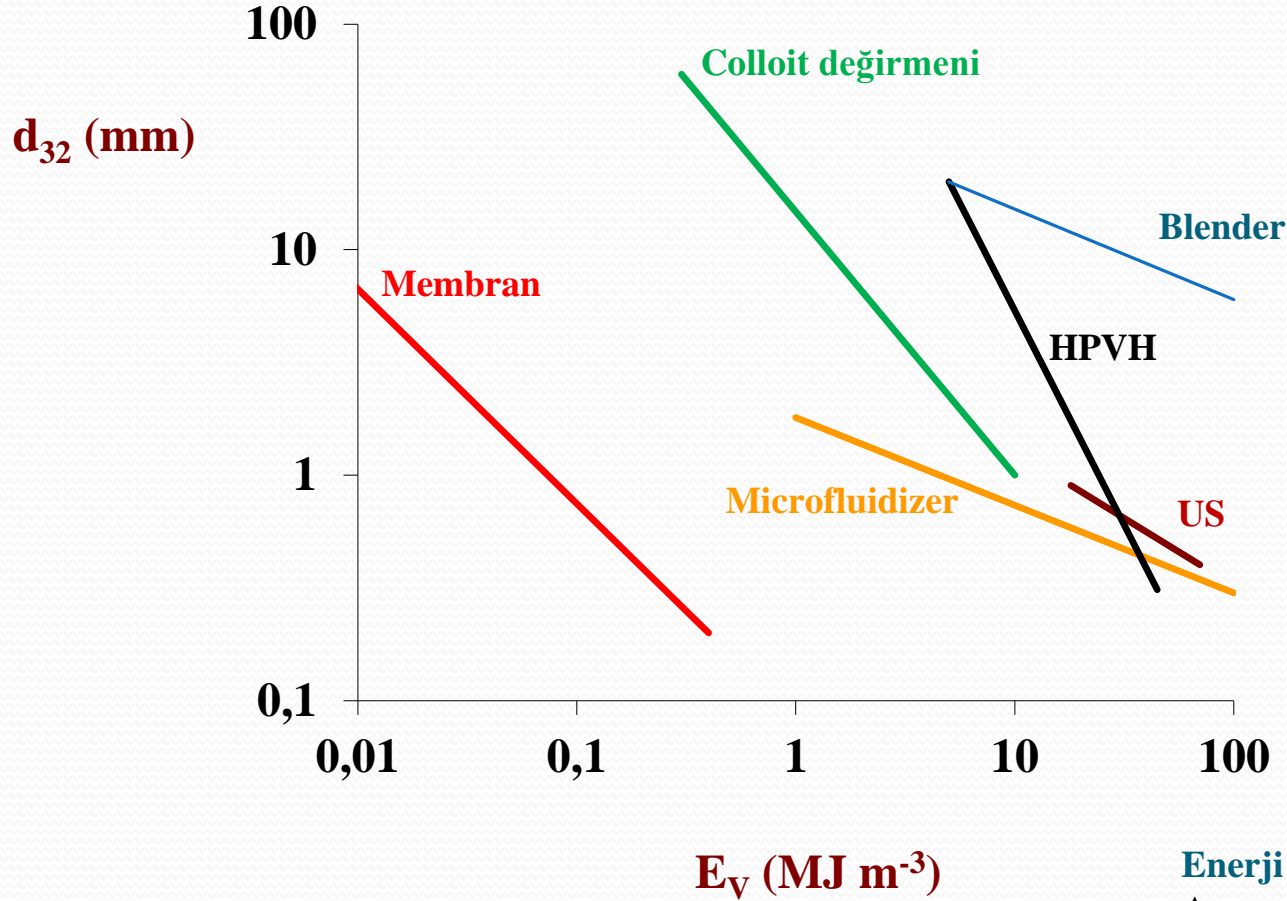
Bağı olduğu faktörler:

- Emülgatör Tipi
- Emülgatör Konsantrasyonu
- Çözelti Koşulları
- Mekanik aygıt

**% 5 Mısır yağı su içindeki yağ emülsiyonu
(14.000 psi 6 geçiş)**

Damlacık Boyutunu Etkileyen Faktörler

Homojenizatör tipi- Enerji yoğunluğu ve verimi



Enerji girişi

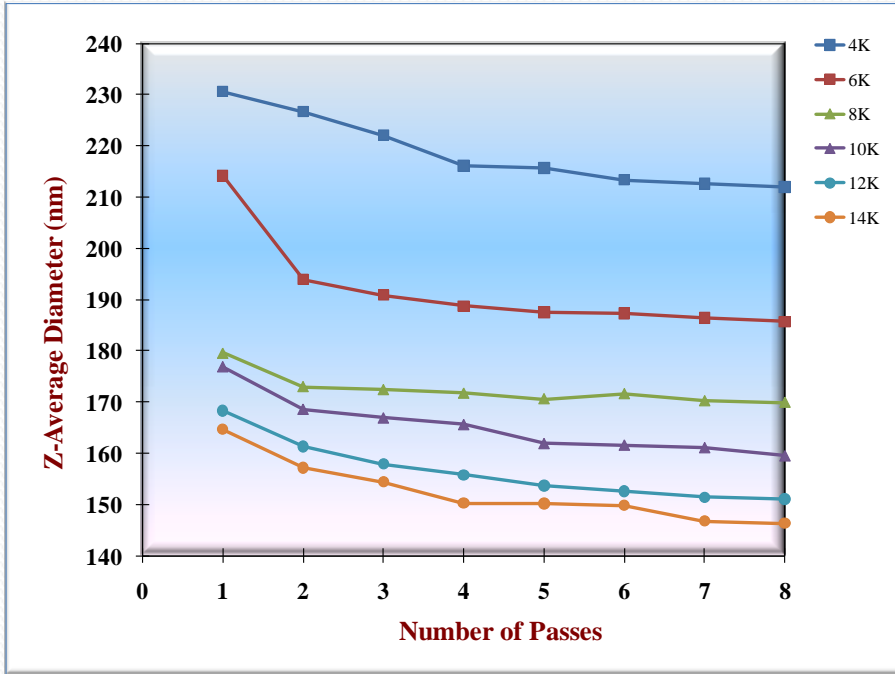
Enerji verimliliği:

Aynı enerji girişinde, bazı homojenleştiriciler damlacıkları kırmada diğerlerinden daha verimlidir

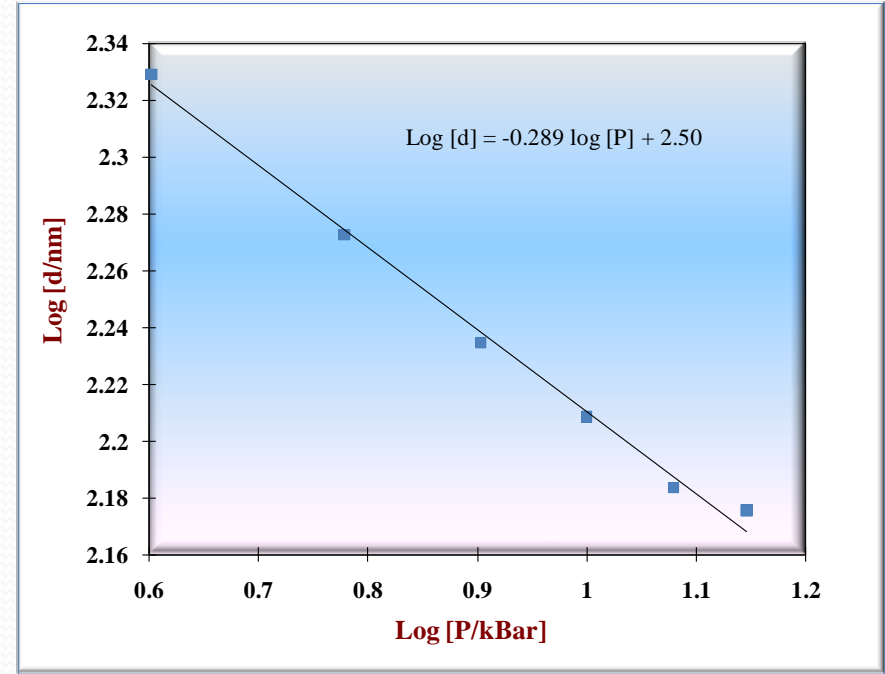
Emülsiyon Oluşumu :

Geçiş Sayısı ve Basıncın Etkisi

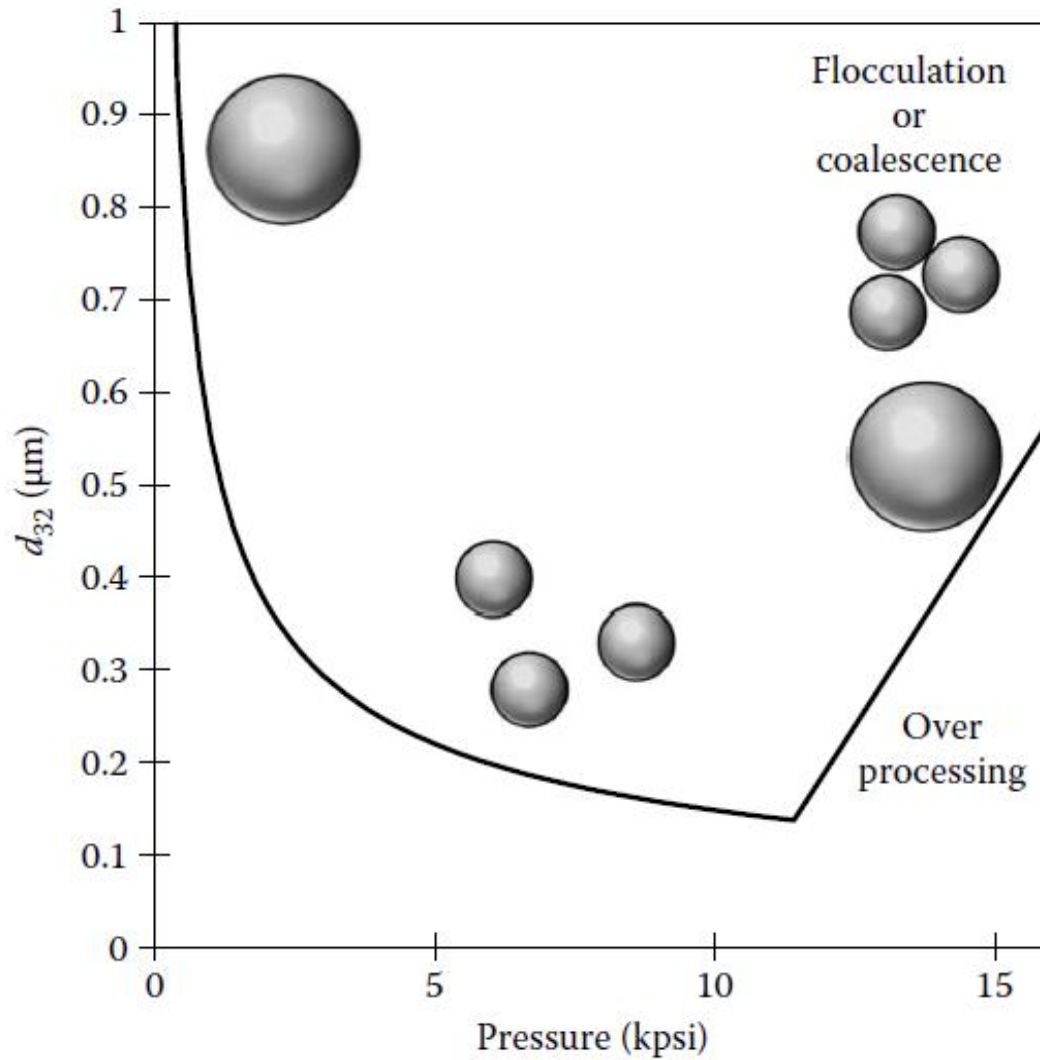
Geçiş Sayısı



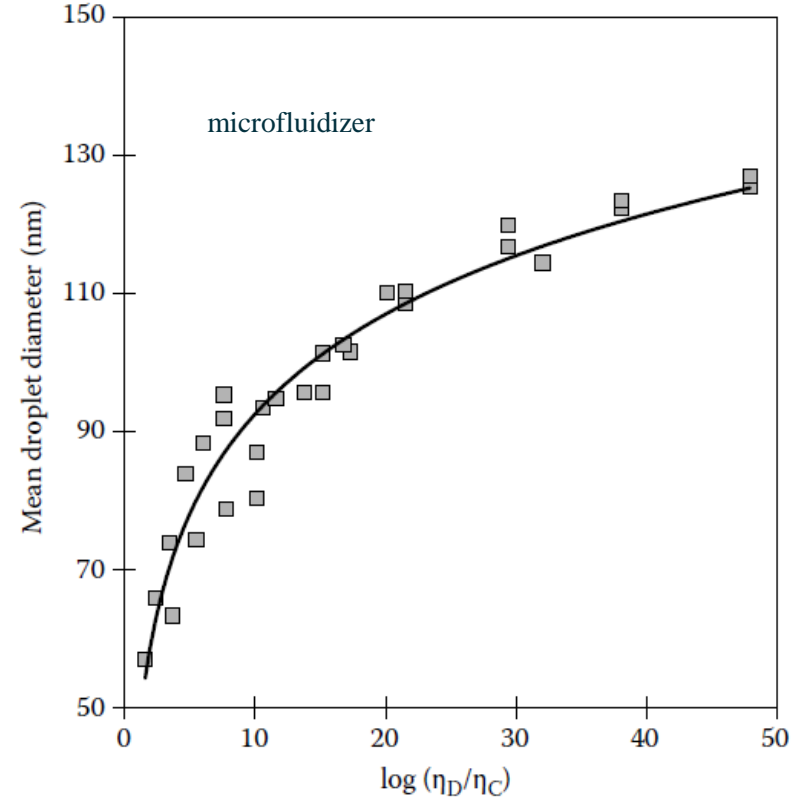
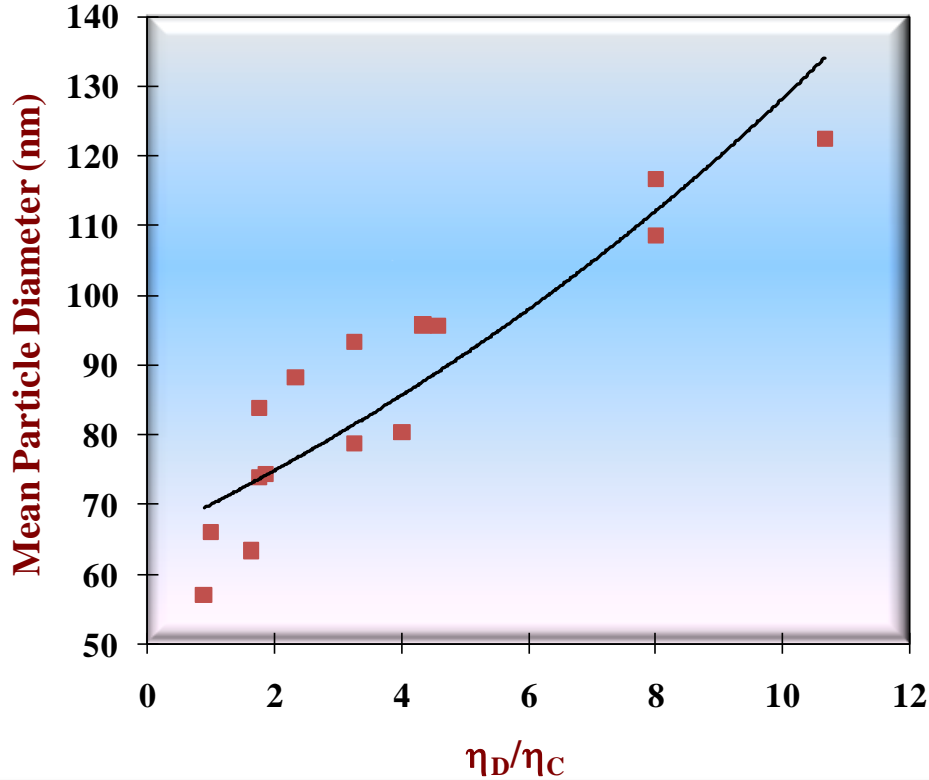
Homojenizasyon Basıncı



Fazla işleme



Emülsiyon Oluşumu : Viskozite oranı



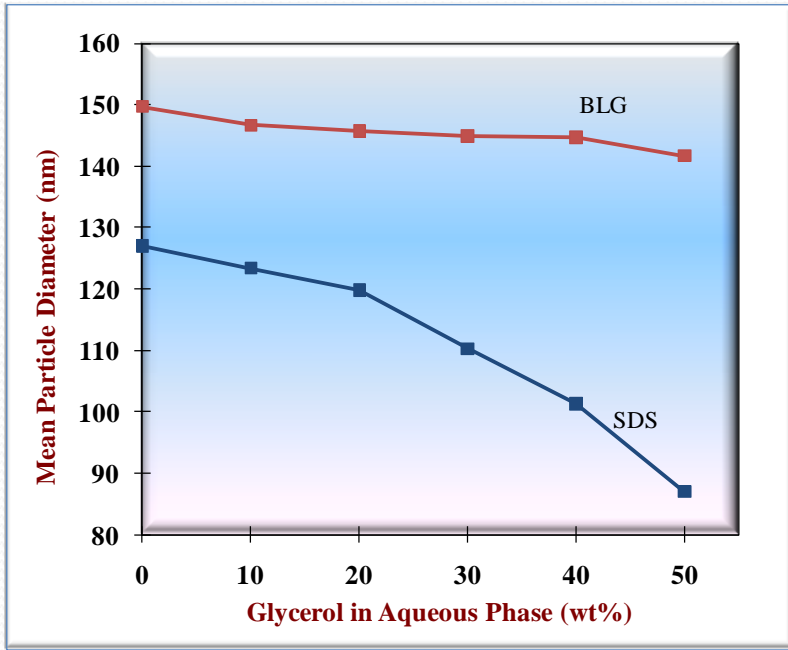
Viskozite oranı, üretilen damlacıkların boyutunun belirlenmesinde büyük rol oynar

14,000 psi 6 passes

Emülsiyon Oluşumu :

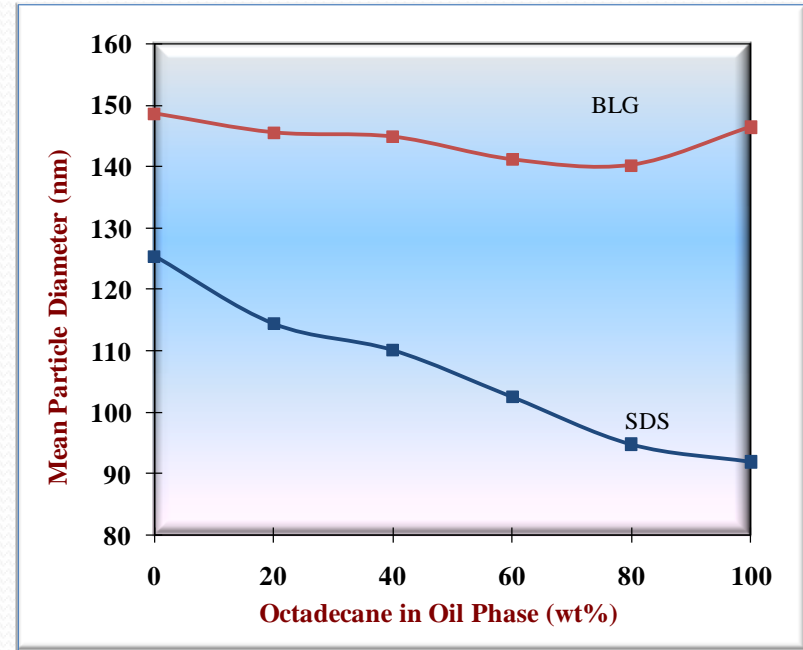
Sürekli ve Dağınan Faz Viskoziteleri

Sürekli Faz Viskozitesi



Sulu faz viskozitesinin artırılması

Dağınan Faz Viskozitesi



Yağ fazı viskozitesinin azaltılması

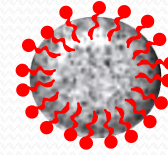
14,000 psi 6 passes

Emülsiyon Oluşumu :

Son İşlem Teknikleri

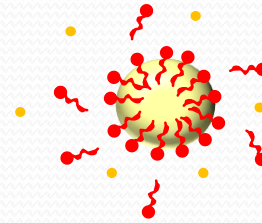
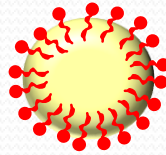
Damlacık özellikleri
homojenizasyondan sonra çeşitli
“son işlem” yöntemleri kullanılarak
değiştirilebilir:

- **Damlacık Kristalleşmesi**



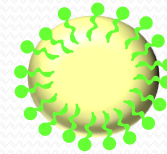
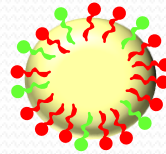
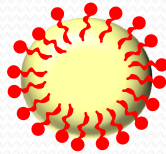
Katı lipid
nanopartikülleri

- **Çözücü Yer Değiştirme ve /
veya
Çözücü Buharlaşması**



Daha fazla
damlacık boyutu
küçültme

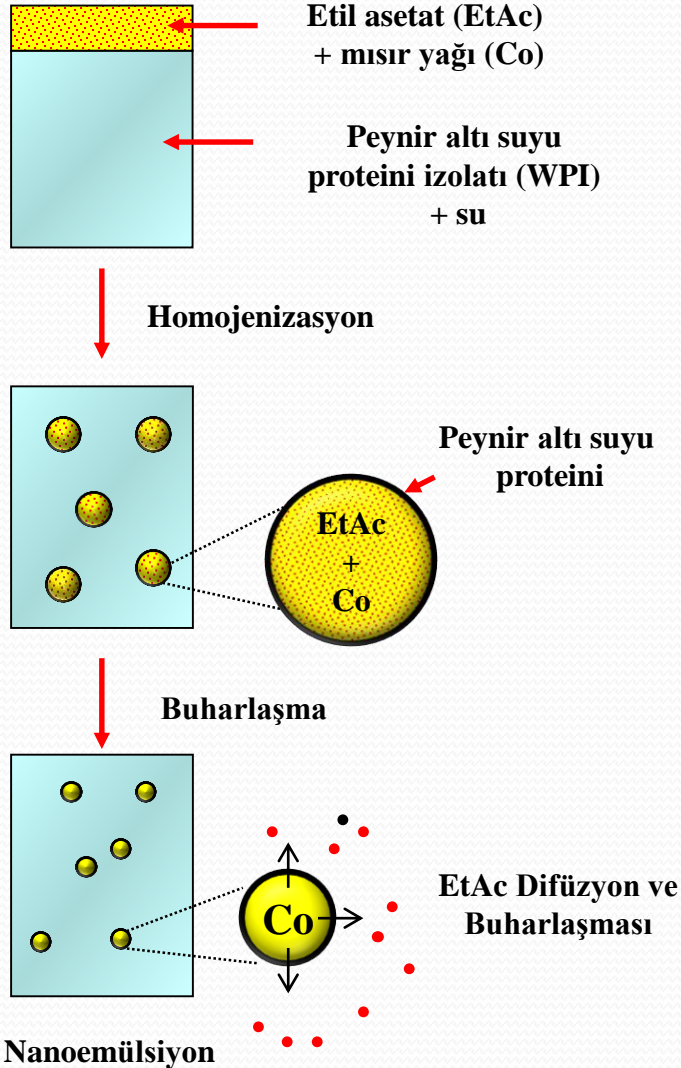
- **Emülgatör Değişimi veya
Çok Katmanlı Oluşum**



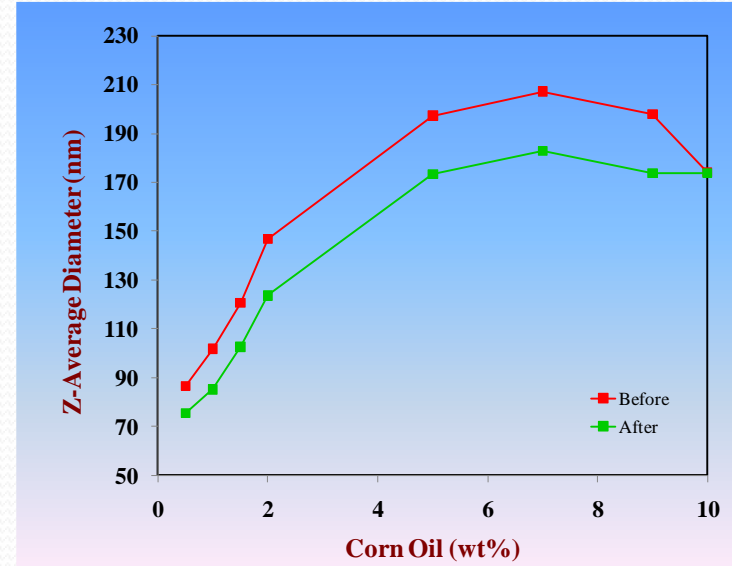
Değişmiş arayüzey
özellikleri

Emülsiyon Oluşumu :

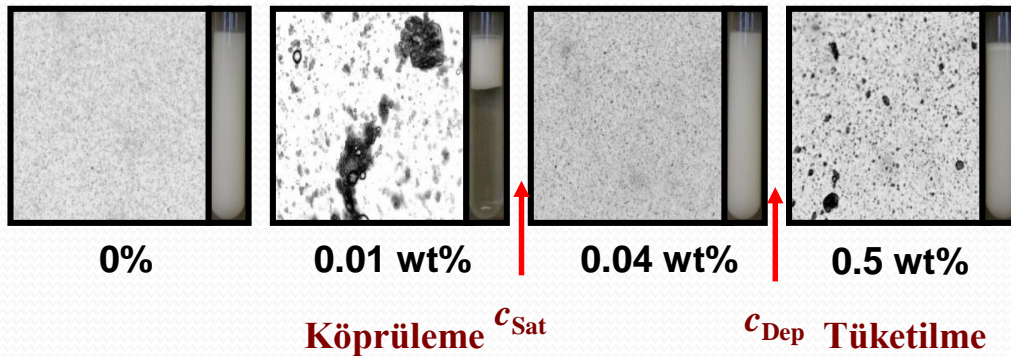
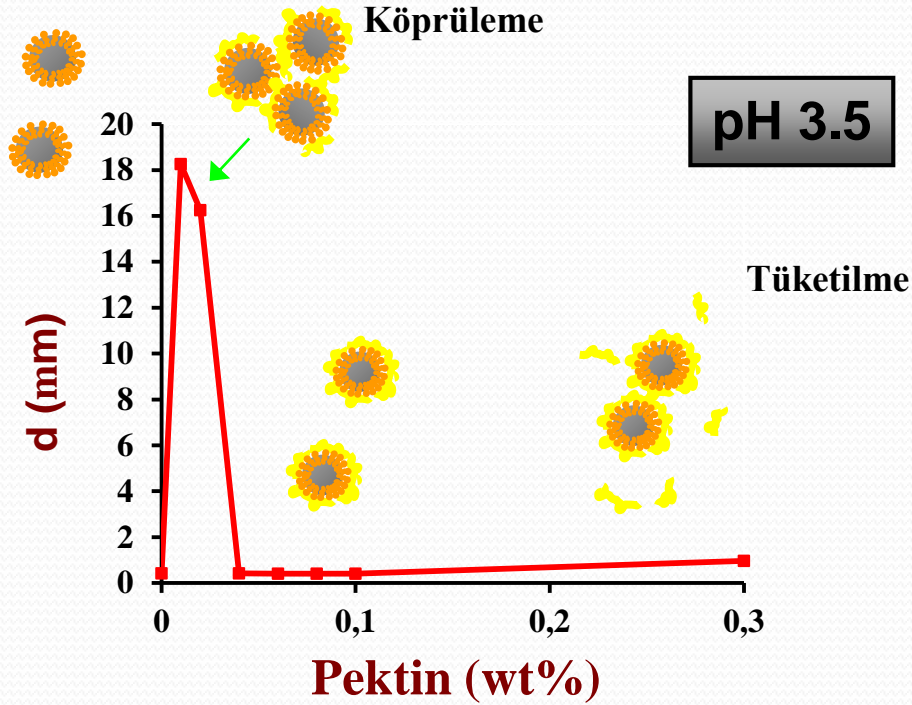
Son İşlem Teknikleri



% 10 O/W emülsiyonlarda Çözücü Yer Değiştirme / Buharlaşma:



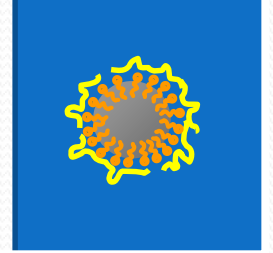
Çok Katmanlı Emülsiyonların Karakterizasyonu : Optimum Hazırlık Koşullarını Oluşturma



Çok Katmanlı Emülsiyonların Oluşumunu Anlamak :

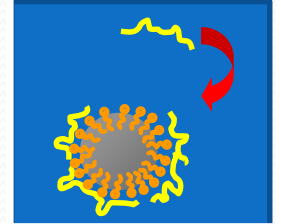
C_{SAT} = **Karakteristik Doygunluk Konsantrasyonu**

- Tüm damlacık yüzeylerini tamamen kaplamak için gereken minimum polimer miktarı.



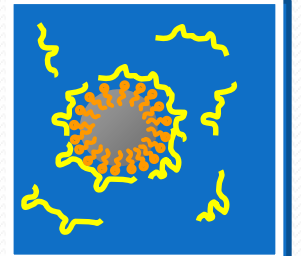
C_{ADS} = **Karakteristik Adsorpsiyon Konsantrasyonu**

- Adsorpsiyonun çarpışmalardan daha hızlı gerçekleşmesini sağlamak için gereken minimum polimer konsantrasyonu.



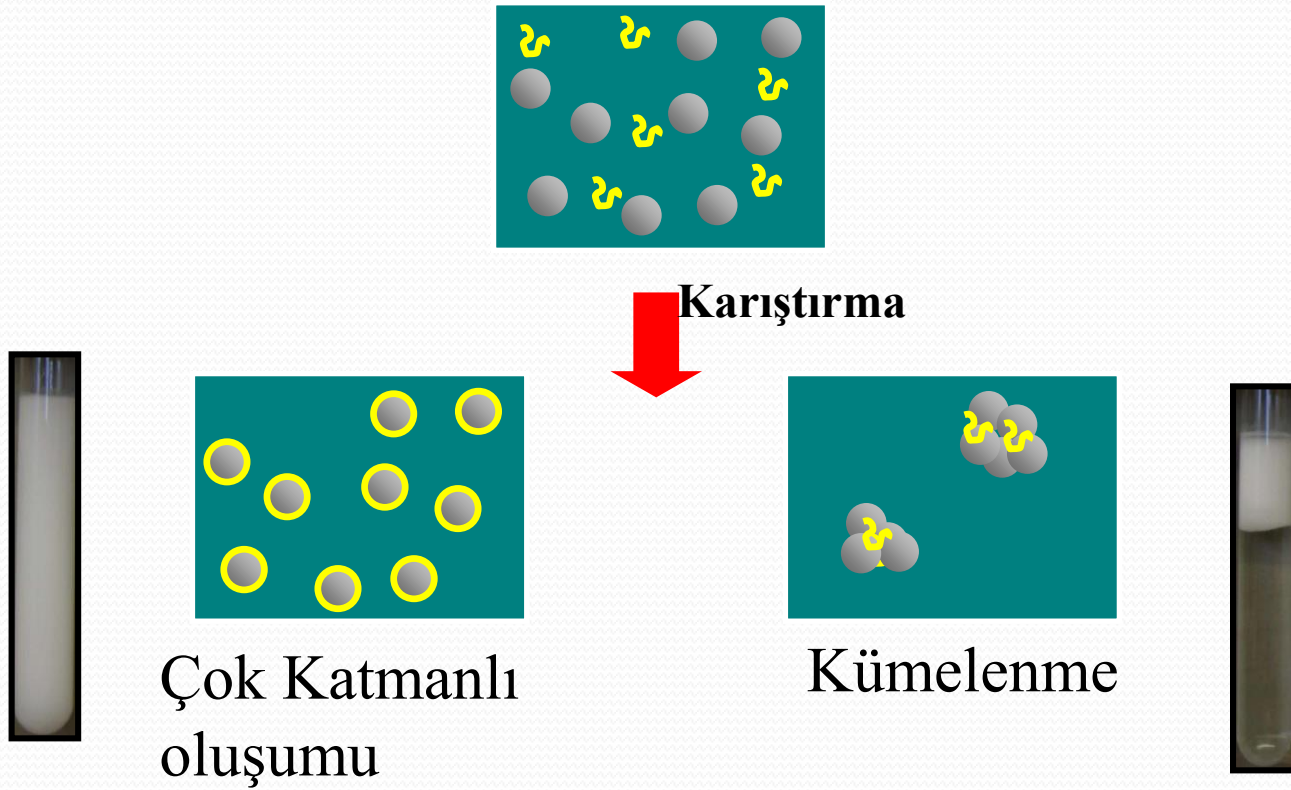
C_{DEP} = **Karakteristik Tükenme Konsantrasyonu**

- Tükenme topaklaşmasının ilk gözleendiği polimer konsantrasyonu.



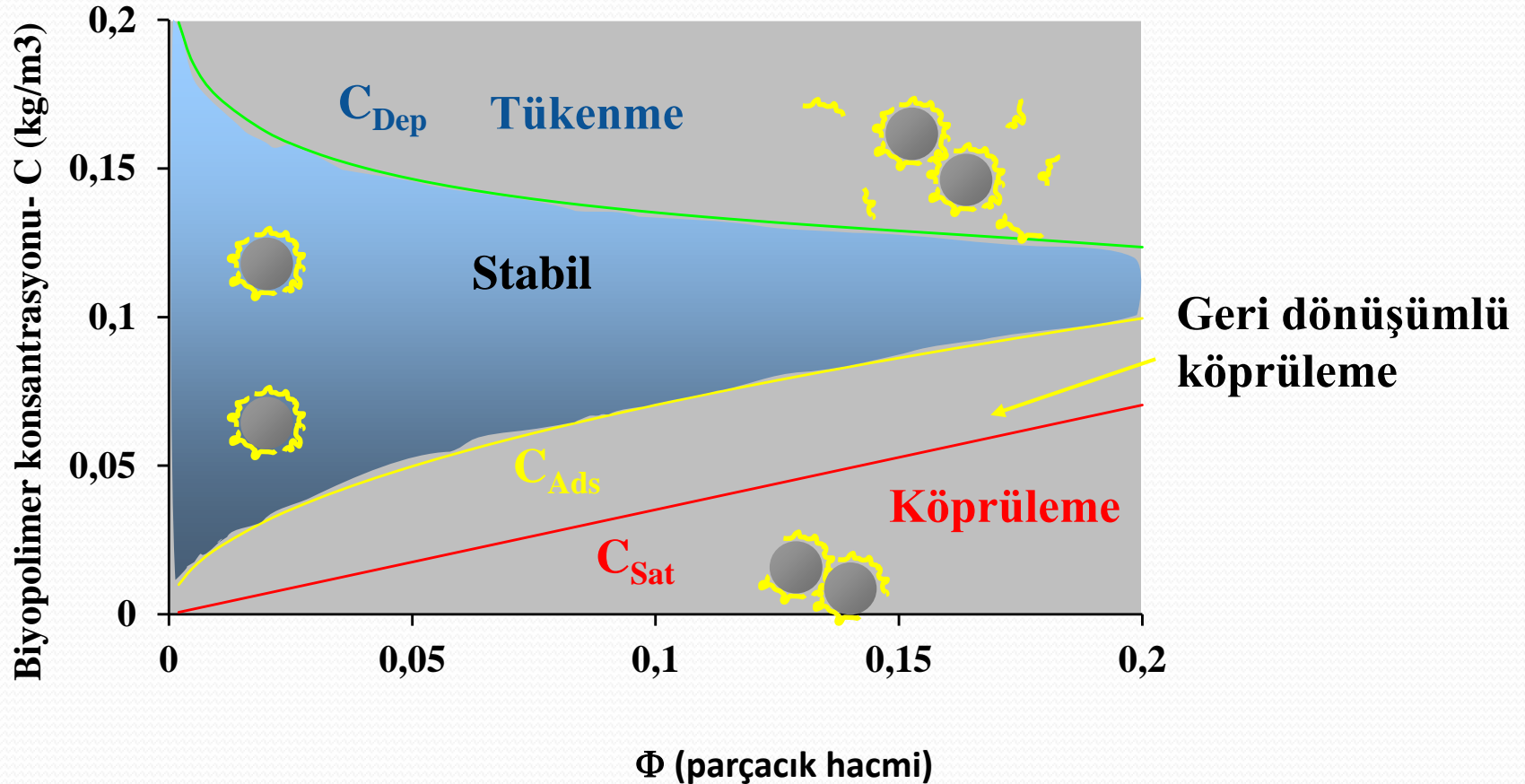
Çok Katmanlı Emülsiyonların Oluşumunu

Anlamak : Teorik analiz



Teorik Stabilite Haritası

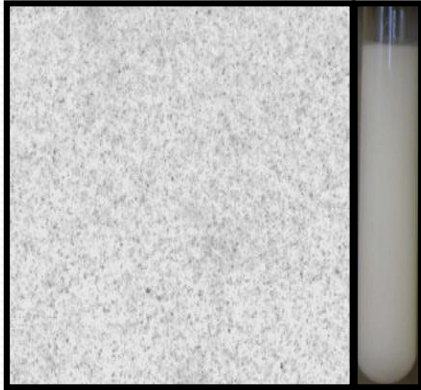
Damlacık ve Polimer Konsantrasyonunun Etkisi



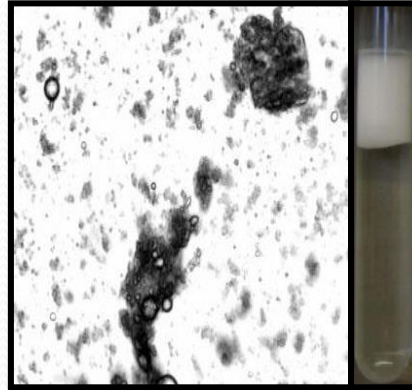
Stabil bir sistem için: $C_{Sat} < C < C_{Dep}$

Çok Katmanlı Emülsiyon Oluşumu : Köprüleme & Tükenme (pH 3.5)

Pektin konsantrasyonu

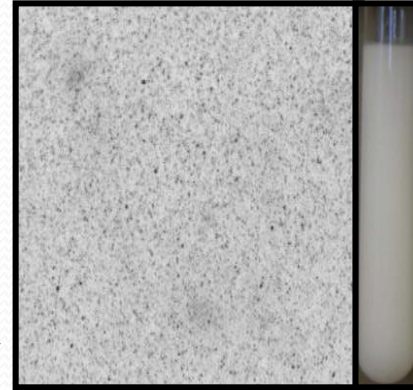


0%



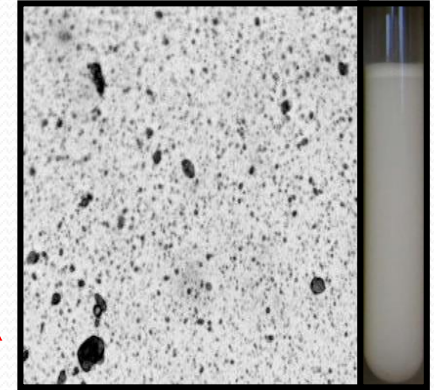
0.01 wt%

**Köprü
Topaklanması**



0.04 wt%

c_{Sat} **Lamine
Damlacıklar**

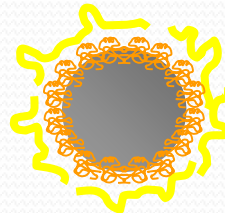


0.5 wt%

c_{Dep} **Tükenme
Topaklanması**

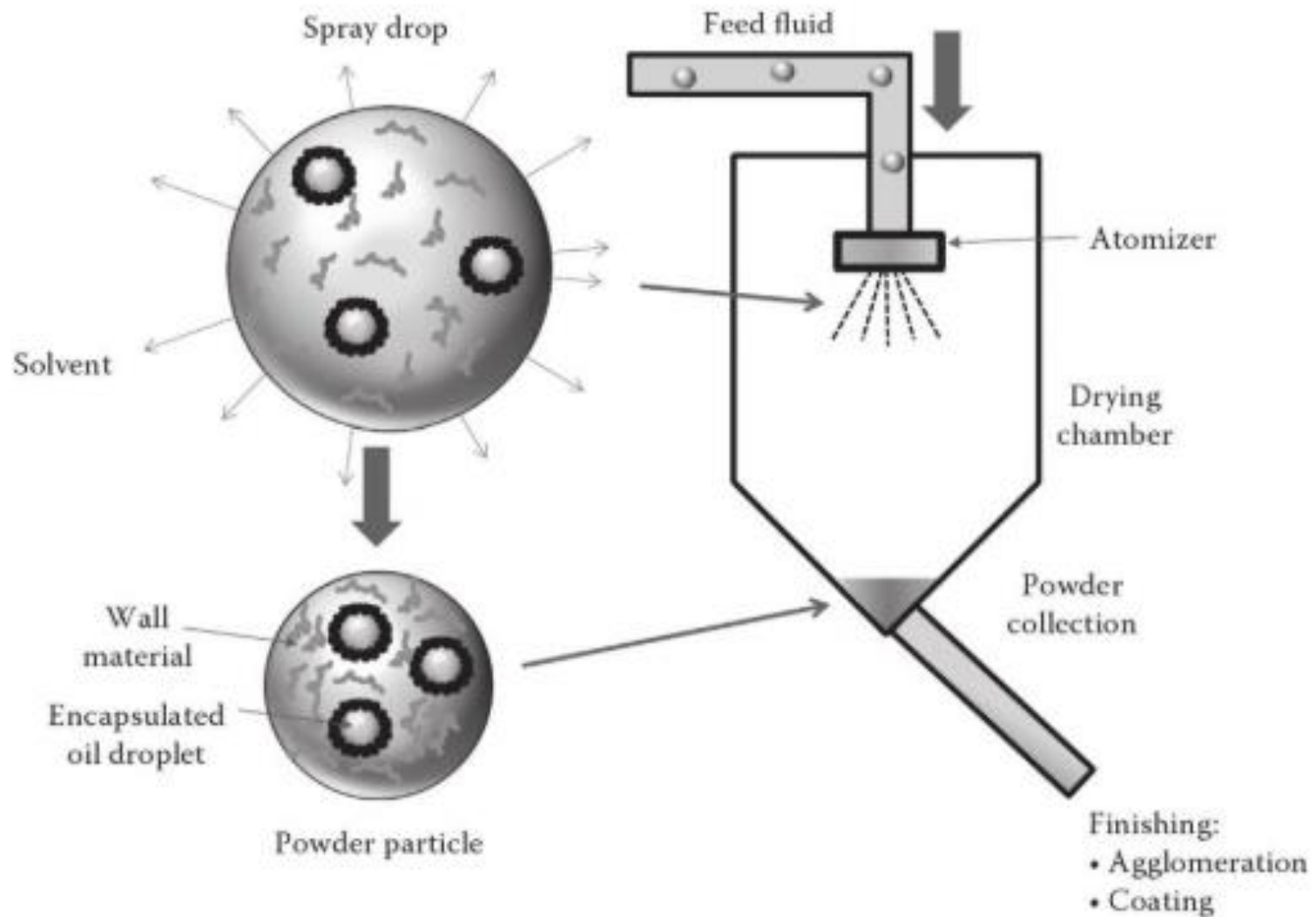
Kaplama özellikleri :

- Yüzey yükü (Γ)
- Kalınlık (δ)
- Geçirgenlik



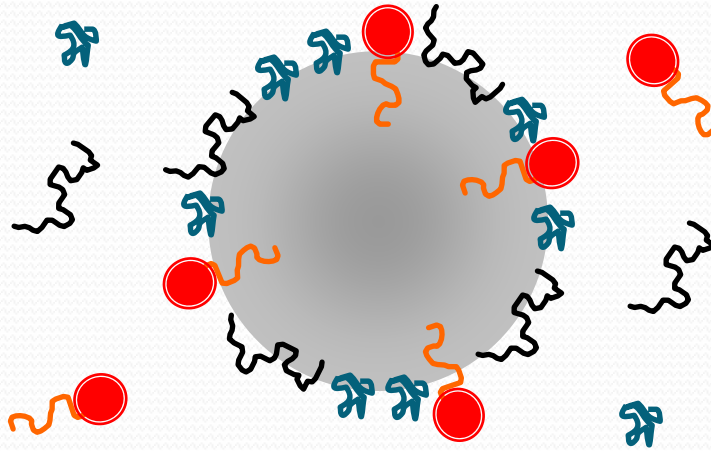
Damlacık Konsantrasyonu : 1 ağı%⁴³

Sprey kurutucu



Homojenizasyon Sonrası Olgular

Arayüzel Kompozisyonun Zamana Bağlılığı



- *Kalınlık*
- *Elektriksel yük*

- Arayüzey bileşimi damlacık toplanmasını ve böylece emülsiyon stabilitesini ve reolojii belirler
- Homojenizasyon sırasında ve sonrasında rekabetçi absorpsiyona bağlıdır

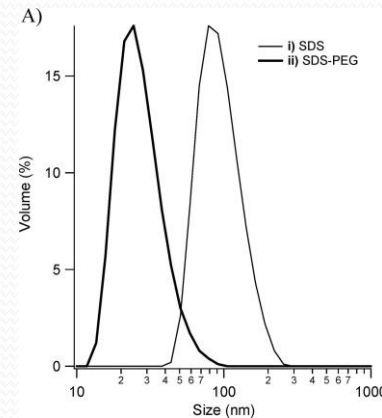
Emülsiyonlar ve Nanoemülsiyonlar : Oluşumlarının Karşılaştırılması

• Nanoemülsiyonlar

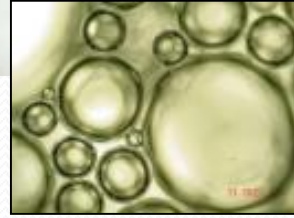
- Düşük veya yüksek yoğunluklu yöntemler ile oluşturulabilir
- Genellikle yüksek emülgatör-yağ oranlarına ihtiyaç duyar
- Genellikle küçük molekülü sürfaktanlara ihtiyaç duyar

• Emülsiyonlar

- Düşük veya yüksek yoğunluklu yöntemler ile oluşturulabilir
- Sürfaktanlar, proteinler ve polisakaritler gibi çok çeşitli emülgatörler kullanabilir



Sonuç



- Koloidal taşıyıcı sistemin fonksiyonel performansını belirleyen en önemli faktörlerden biri uygun parçacık oluşturma yönteminin seçimidir.
- Öncelikle taşıyıcı sistemin stabilite, reolojik özellikler, optik özellikleri, koruyuculuğu ve salınım profili gibi fonksiyonel özellikleri belirlenmelidir. Bu özellikler taşıyıcı parçacıkların şekil, bileşim, boyut vb. Özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır. Son olarak da istenen özelliklere uygun üretim yöntemi seçilir.