

Sylwia RÓŻAŃSKA, Lubomira BRONIARZ-PRESS, Jacek RÓŻAŃSKI,
Piotr MITKOWSKI, Marek OCHOWIAK, Szymon WOZIWOZKI

e-mail: sylwia.rozanska@put.poznan.pl

Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Wpływ struktury fazy rozproszonej na właściwości reologiczne emulsji o/w w przepływie wzdłużnym

Wstęp

Właściwości reologiczne emulsji zależą od wiele czynników, spośród których najważniejsze to lepkość fazy ciągłej oraz stężenie i struktura fazy rozproszonej. Szczegółowy opis wpływu poszczególnych czynników na lepkość emulsji można znaleźć między innymi w pracach [Pal, 1998; Krynke i Sęk, 2004].

Zasadniczo emulsje stabilizowane surfaktantami są przy udziale objętościowym fazy rozproszonej poniżej $\phi < 0,50$ płynami newtonowskimi.

Bardziej złożony przypadek stanowią emulsje, które są stabilizowane dodatkiem polimerów. Układy takie są powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym. Do najczęściej stosowanych dodatków należą polisacharydy oraz białka. Ogólnie dodatki polimerowe można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich obejmuje polimery, które się nie adsorbują na powierzchni kropli, a ich rola sprowadza się do zwiększania lepkości fazy ciągłej. Do grupy tej zalicza się na przykład gumę ksantanową lub guarową. Drugą grupę stanowią polimery, które ulegają adsorpcji na powierzchni kropli emulsji, przykładowo guma arabska.

Zbyt niskie stężenie polisacharydu w fazie ciągłej może prowadzić do flokulacji kropli i przyspieszyć proces śmietankowania emulsji. Flokulacja kropli zachodzi w przypadku dodatku polimerów adsorbujących i nieadsorbujących się na powierzchni kropli, aczkolwiek mechanizm łączenia się kropli jest inny. W pierwszym przypadku następuje sieciowanie kropli przez łańcuchy polimerów (*binding process*), w drugim tzw. proces wyczerpania (*depletion process*) [Dickinson, 2009; Krstonošić i in., 2009; Zhang i Liu, 2011].

Niezależnie od mechanizmu flokulacji powstanie dużych agregatów zbudowanych z małych kropli fazy rozproszonej prowadzi do zmiany właściwości reologicznych emulsji.

Celem prezentowanej pracy jest przedstawienie wpływu flokulacji na właściwości reologiczne emulsji w przepływie rozciągającym (wzdłużnym).

Część doświadczalna

Stanowisko doświadczalne

Badania doświadczalne zostały przeprowadzone przy użyciu reometru wzdłużnego, w którym wykorzystano przepływ stagnacyjny między dwoma przeciwstawnymi dyszami. Reometr ten został zaprojektowany w Zakładzie Inżynierii i Aparatury Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Reometr został wyposażony w momentomierz specjalnej konstrukcji zbudowany w Pracowni Elektroniki Romana Pomianowskiego. Zapewnia on pomiar siły z dokładnością do 1 μN . Lepkość wzdłużną i szybkość wzdłużną obliczano bezpośrednio z następujących równań [Fuller i in., 1987]:

$$\eta_E = \frac{M}{\dot{\epsilon} \pi R^2 L} = \frac{Fh}{\dot{V}} \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{V}}{\pi R^2 h} \quad (2)$$

gdzie: M – moment obrotowy [N·m], L – długość ramienia dyszy [m], F – siła [N], h – połowa odległości pomiędzy dyszami [m], R – promień dyszy [m], \dot{V} – objętościowe natężenie przepływu [m^3/s].

W analizie wyników badań posłużono się także pojęciem stosunku *Troutona Tr*; rozumianym jako stosunek lepkości wzdłużnej do lepkości

dynamicznej przy tej samej wartości szybkości odkształcenia (dla płynów newtonowskich $Tr = 3$).

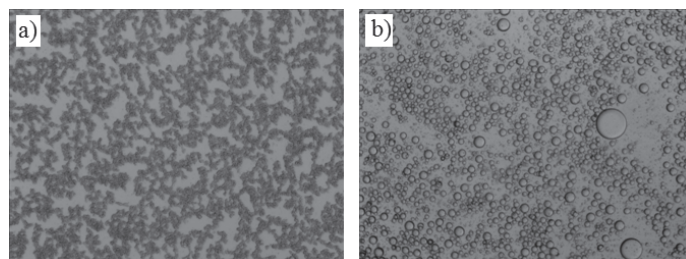
W celach porównawczych przeprowadzono także pomiary w przepływie ścinającym z wykorzystaniem reometru rotacyjnego *Physica MCR501* produkcji firmy *Anton Paar*. Pomiary w przepływie ustalonym przeprowadzono z wykorzystaniem układu stożek – płytka, natomiast oscylacyjne w układzie płytka – płytka. Pomiary dynamiczne zostały przeprowadzone w zakresie lepkości liniowej. W tym celu wykonano test rejestrując zmianę wartości modułu zespolonego w funkcji amplitudy odkształcenia przy częstotliwości 1 Hz. Dla analizowanych emulsji dobrano wartość amplitudy odkształcenia dla lepkości liniowej $\gamma_0 = 0,1$. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20°C.

Płyny modelowe

W badaniach testowych zastosowano emulsje o/w, w których fazą rozproszoną był olej mineralny o lepkości dynamicznej 0,2182 Pa·s. Fazę ciągłą stanowiły wodne roztwory gumy ksantanowej (XG) i soli sodowej karboksymetylocelulozy (Na-CMC) o średniej masie cząsteczkowej $M_w = 2,5 \cdot 10^5$. Ponieważ emulsje z dodatkiem Na-CMC były niestabilne wprowadzono do nich *Tween 40* o stężeniu 5 % v/v w odniesieniu do fazy ciągłej. Do fazy ciągłej emulsji, odnoszą się także stężenia hydrokoloidów, które wynosiły dla XG 0,2 % w/w, a dla Na-CMC 2,17 % w/w. Stężenie fazy olejowej wynosiło 20 % v/v. Emulsje były przygotowywane w homogenizatorze mechanicznym. Ponieważ dodatki polimerowe mogą ulegać degradacji mechanicznej pod wpływem naprężeń ścinających, użyte w badaniach wodne roztwory polimerów także zostały poddane ścinaniu w homogenizatorze. Zdjęcia emulsji wykonywano za pomocą mikroskopu optycznego. Do cyfrowej analizy obrazów wykorzystano program *Image Pro Plus*.

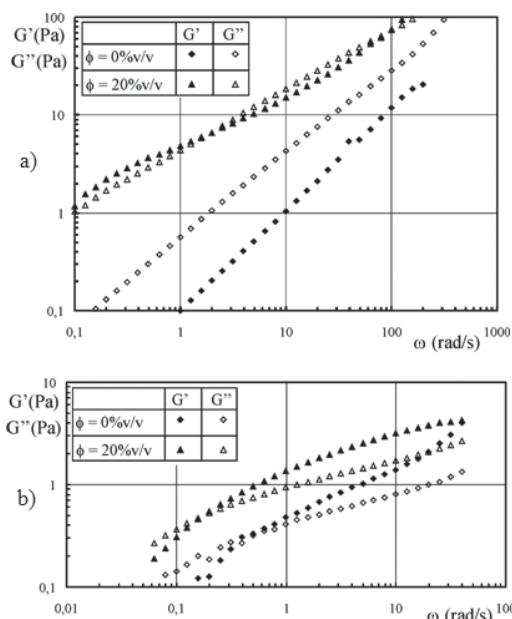
Wyniki badań

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe zdjęcia kropli emulsji z dodatkiem Na-CMC oraz XG. Obrazują one wyraźne różnice w strukturze fazy rozproszonej. W pierwszym przypadku emulsja jest silnie sflokulowana, a faza rozproszona tworzy przestrzenną sieć zbudowaną z małych kropli. W drugim przypadku występują zarówno pojedyncze krople, jak i obszary w których można zaobserwować większe ich skupiska. Występują także wyraźne różnice w średnicach kropli. Obliczone średnice *Sautera* dla emulsji z dodatkiem Na-CMC i XG wynoszą odpowiednio 13,5 i 28 μm .



Rys. 1. Obraz fazy rozproszonej dla emulsji stabilizowanych dodatkiem: a) Na-CMC, b) XG

Z przedstawionych na rys. 2 wyników pomiarów oscylacyjnych wynika, że silnie sflokulowane emulsje z dodatkiem Na-CMC charakteryzują się typowymi dla takiego układu cechami (Rys. 2a). Wartość

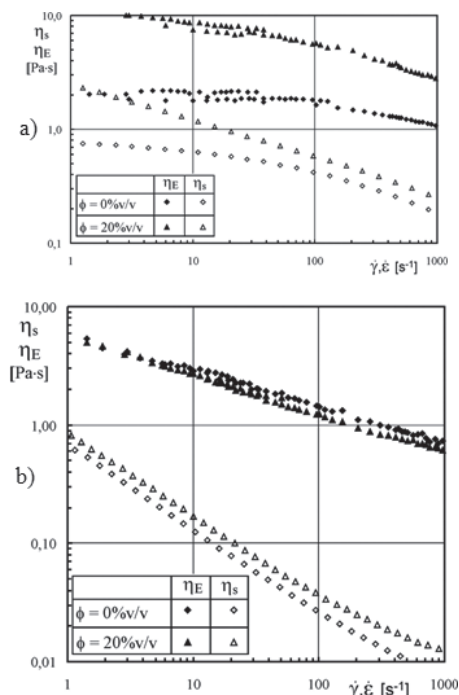


Rys. 2. Spektra mechaniczne dla wodnych roztworów i emulsji z dodatkiem polimerów: a) Na-CMC, b) XG

modułu zachowawczego G' jest w całym zakresie zmian prędkości kątowej porównywalna z modułem stratności G'' . W przypadku spektrum mechanicznego dla wodnego roztworu Na-CMC z dodatkiem *Tweenu 40* o analogicznym stężeniu jak użyty do stabilizacji emulsji $G' < G''$. Podobne wyniki badań zostały opisane w literaturze dla sflokulowanych emulsji w/o [Pal, 1996].

Znaczne podobieństwo jakościowe występuje natomiast między spektrami mechanicznymi uzyskanymi dla wodnego roztworu gumy ksantanowej oraz emulsji stabilizowanych dodatkiem tego polimeru (Rys. 2b). Przebieg zależności $G' = f(\omega)$ i $G'' = f(\omega)$ z charakterystycznym ich przecięciem jest typowe dla lepkosprężystych roztworów polimerów. W tym przypadku faza rozproszona powoduje jedynie wzrost wartości modułu zachowawczego i modułu stratności.

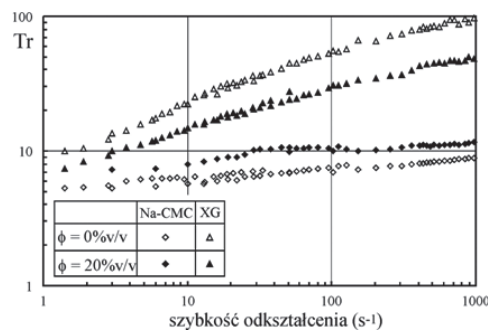
Wpływ struktury fazy rozproszonej na właściwości reologiczne emulsji stabilizowanych Na-CMC i XG ujawnia się także w przepływie wzdłużnym (Rys. 3).



Rys. 3. Porównanie krzywych lepkości wzdłużnej i lepkości dynamicznej dla emulsji i wodnych roztworów polimerów: a) Na-CMC, b) XG

Zarówno lepkość wzdłużna, jak i lepkość dynamiczna emulsji z dodatkiem Na-CMC mają wyraźnie wyższe wartości od lepkości wzdłużnej i dynamicznej wodnego roztworu tego polimeru (Rys. 3a). Także w przypadku XG lepkość dynamiczna emulsji ma wyższe wartości od lepkości jego wodnego roztworu, jednak w przypadku lepkości wzdłużnej można zaobserwować odmienne zachowanie. Przy niskich szybkościach rozciągania ($< 10 \text{ s}^{-1}$) wartości η_E dla emulsji pokrywają się z wartościami uzyskanymi dla wodnych roztworów gumy ksantanowej, natomiast przy wyższych wartościach $\dot{\epsilon}$ są one niższe o około 10%.

Na rys. 4 przedstawiono zależność stosunku *Troutona* Tr od szybkości odkształcenia dla emulsji i wodnych roztworów użytych polimerów. Wartości bezwzględne liczby Tr są znacznie wyższe dla emulsji z dodatkiem XG, co wiąże się bezpośrednio z właściwościami reologicznymi fazy ciągłej. Inna jest natomiast wzajemna relacja między wartościami stosunku *Troutona* Tr dla emulsji i wodnych roztworów użytych polimerów. Uzyskane wartości liczby Tr dla emulsji stabilizowanej dodatkiem XG są niższe niż dla wodnego roztworu tego polimeru. W przypadku układów z dodatkiem Na-CMC mamy do czynienia z odwrotną sytuacją. Świadczy to, że obecność silnie sflokulowanej fazy rozproszonej prowadzi do większego wzrostu lepkości wzdłużnej niż lepkości dynamicznej emulsji.



Rys. 4. Zależność liczby *Troutona* od szybkości odkształcenia

Wnioski

Wyniki pomiarów reologicznych przeprowadzonych dla jednoosowego przepływu rozciągającego emulsji o/w wykazały związek między strukturą fazy rozproszonej a lepkością wzdłużną.

Wzrost lepkości wzdłużnej emulsji stabilizowanej Na-CMC można powiązać z jej silnie sflokulowaną strukturą.

W przypadku emulsji słabo sflokulowanych o lepkości wzdłużnej decydują przede wszystkim właściwości reologiczne fazy ciągłej.

LITERATURA

- Dickinson E., 2009. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocoll.* **23**, 1473-1482. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2008.08.005
- Fuller G.G., Cathey C.A., Hubbard B., Zebrowski B.E., 1987. Extensional viscosity measurements for low-viscosity fluids. *J. Rheol.* **31**, nr 3, 235-249. DOI: 10.1122/1.549923
- Krstonošić V., Dokić L., Dokić P., Dapčević T. (2009). Effects of xanthan gum on physicochemical properties and stability of corn oil in-water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate. *Food Hydrocoll.*, **23**, nr 8, 2212-2218. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2009.05.003
- Krynke K.K., Sęk J., 2004. Predicting viscosity of emulsions in the broad range of inner phase concentrations. *Coll. Surf.* **245**, nr 1-3, 81-92. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.06.006
- Pal R., 1997. Dynamics of flocculated emulsions. *Chem. Eng. Sci.* **52**, nr 7, 1177-1187. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00451-4
- Pal R., 1998. A novel method to correlate emulsion viscosity data. *Coll. Surf.* **137**, nr 1-3, 275-286. DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00374-9
- Zhang X., Liu J., 2011. Effect of Arabic gum and xanthan gum on the stability of pesticide in water emulsion. *J. Agr. Food Chem.*, **59**, nr 4, 1308-1315. DOI: 10.1021/jf1034459

Praca powstała w ramach projektu na temat „Analiza lepkości wzdłużnej emulsji” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, N N209 084438 (PUT No. GR 32/844).