

Marta MAJOR-GODLEWSKA, Patrycja DRAUS

e-mail: mmajor@zut.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Wytwarzanie emulsji wielokrotnej z zastosowaniem emulgatora naturalnego

Wstęp

Emulsje wielokrotne ze względu na występowanie trzeciej fazy, którą częściowo lub całkowicie może być substancja lecznicza, mogą mieć zastosowanie zarówno w przemyśle farmaceutycznym jak i kosmetycznym. Wytwarzanie, badania stabilności oraz rozmiarów kropeł emulsji wielokrotnej były między innymi przedmiotem prac [Ursica i in., 2005; Su i in., 2006; Tal-Figiel, 2007].

Przy wytwarzaniu emulsji wielokrotnej jako emulgatory stosowano między innymi *Span 80* czy *Tween 20*, *Tween 80* [Ursica i in., 2005; Lin i Chen, 2008]. Emulgatorem może być także lecytyna, która ze względu na swoje właściwości wydaje się być dobrym składnikiem przy wytwarzaniu emulsji wielokrotnych, stosowanych w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Lecytyna należy do grupy emulgatorów naturalnych, amfoterycznych. Uzyskiwana jest z roślin oleistych takich jak soja, słonecznik czy rzepak lub z żółtek jaj ptasich. Lecytyna ma zastosowanie zarówno w emulsjach kosmetycznych jak i farmaceutycznych, ponieważ zmiękcza naskórek przez który może następnie wnikać właściwy składnik aktywny [Molski, 2009; Brud i Glinka, 2001].

Przedstawione w pracy badania miały na celu wytworzenie emulsji wielokrotnej z zastosowaniem lecytyny sojowej jako emulgatora.

Badania doświadczalne

Materiały. Do wytwarzania emulsji wielokrotnej użyto oleju słonecznikowego, który barwiono *Sudanem III*. Stężenie *Sudanu III* w oleju wynosiło 1%. Woda destylowana stanowiła fazę wodną w emulsji. Emulgatorem była lecytyna sojowa, którą dodawano do wody. Wytwarzając emulsję wielokrotną w pierwszej kolejności połączono dwie fazy: fazę olejową z *Sudanem III*, która stanowiła 70 % całości (9,8 cm³) oraz fazę wodną (30% to jest 4,2 cm³) z lecytiną sojową (0,286 g).

Aparatura. Do wymieszania roztworu użyto mieszadła magnetycznego. Częstość obrotów mieszadła wynosiła 500 rpm. Tak przygotowany roztwór mieszano przez 45 min, przy czym co 15 min pobierano próbkę w celu wykonania zdjęcia otrzymanej emulsji. Zdjęcia wykonywano za pomocą diagnostycznego mikroskopu odwróconego *OPTA-TECH MW-100*, z oprogramowaniem i kamerą cyfrową *OPTA-TECH 5MP*.

Metodyka. Uzyskane podczas mieszania obrazy kropeł dla czasu 15, 30 oraz 45 min przedstawiono na rys. 1. Zaobserwowano powstanie emulsji wielokrotnej typu olej w wodzie w oleju (O/W/O). W kolejnym etapie do powstałej emulsji wielokrotnej O/W/O dodano wcześniej przygotowany roztwór wody destylowanej z lecytiną sojową. Ilość lecytyny sojowej w wodzie (14 cm³) wynosiła 0,572 g. Roztwór mieszano mieszadłem magnetycznym przez 15 min, gdzie częstość obrotów była równa 25 obr/min. Obraz kropeł otrzymany po dodaniu kolejnej fazy (wody destylowanej z lecytiną) przedstawiono na rys. 2. Stwierdzono utrzymanie powstałej wcześniej emulsji wielokrotnej typu olej w wodzie w oleju (O/W/O).

Wyniki

Na podstawie otrzymanych zdjęć, korzystając z programu *Opta View*, wyznaczono powierzchnię poszczególnych kropeł wewnętrznej fazy olejowej emulsji typu O/W/O. Następnie korzystając z równania [Koch i Noworyta, 1995]

$$d_k = \sqrt{\frac{F_k}{\pi}} \quad (1)$$

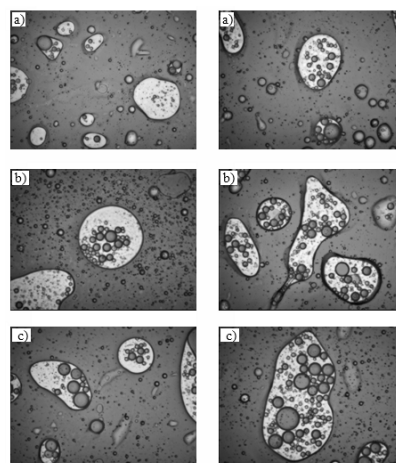
gdzie: d_k – średnica zastępcza kropli [μm];

F_k – powierzchnia kropli [μm²]

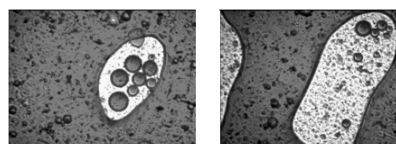
obliczano wartość średnicy zastępczej kropli traktowanej jako kula.

Rozkład kropeł wewnętrznej fazy olejowej wytworzonej emulsji typu olej w wodzie w oleju (O/W/O) dla czasu mieszania równego 15 min przedstawiono na rys. 3. Zaobserwowano, że po 15 min mieszania największą liczbę kropeł (ok. 27%) uzyskano dla przedziału średnic od 1 do 1,5 μm, gdzie średnia wartość średnicy zastępczej kropli wynosi $d_k = 1,212$ μm. Największa częstość występowania kropeł (ok. 73%) jest obserwowana przy małych średnicach zastępczych tj. dla $d_k < 2,5$ μm.

W przypadku, gdy powstała emulsja mieszana była przez 30 min nadal obserwowano występowanie największej liczby kropeł (ok. 26%) w zakresie średnicy zastępczej $d_k \in (1; 1,5)$ μm, przy czym średnia wartość wynosiła $d_k = 1,201$ μm. (Rys. 3) Po 30 min (Rys. 4) zmniejsza się o ok. 7% w porównaniu z danymi dla czasu mieszania 15 min liczba kropeł w zakresach średnic $d_k \in (0,5; 2,5)$ μm. W obu przypadkach (Rys. 3 i Rys. 4) częstość występowania kropli wewnętrznej fazy olejowej o średnicy zastępczej $d_k > 8$ μm jest niewielka i nie przekracza 3%.

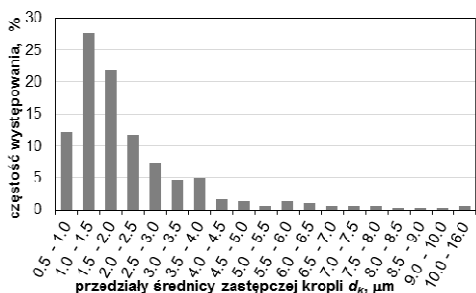


Rys. 1. Obraz kropeł wytworzonej emulsji wielokrotnej O/W/O dla czasu mieszania a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min (powiększenie 20x)

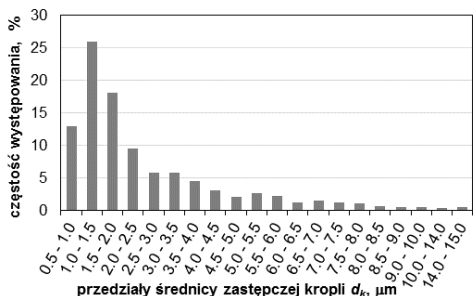


Rys. 2. Obraz kropeł wytworzonej emulsji wielokrotnej O/W/O po dodaniu roztworu wody z lecytiną, czas mieszania 15 min (powiększenie 20x)

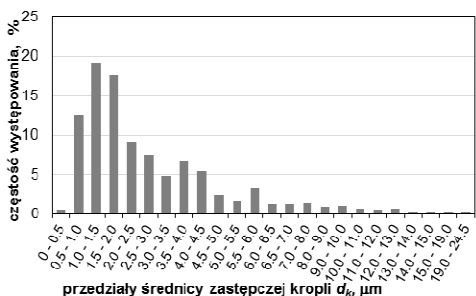
Na rys. 5 przedstawiono rozkład wielkości kropeł wewnętrznej fazy olejowej wytworzonej emulsji wielokrotnej typu olej w wodzie w oleju (O/W/O), gdzie czas mieszania powstałej emulsji wynosił 45 min. Analizując dane przedstawione na rys. 5 stwierdzono, że częstość występowania kropeł w zakresie średnic od 1 μm do 1,5 μm wynosi ok. 19%, tj. o 8% mniej niż w przypadku danych uzyskanych dla emulsji mieszanej przez 15 min (Rys. 3) i o 7% mniej dla czasu mieszania równego 30 min (Rys. 4). Średnia średnica zastępcza w przedziale $d_k \in (1; 1,5)$ μm wynosi $d_k = 1,212$ μm i jest taka sama jak otrzymana dla wytworzonej emulsji mieszanej przez 15 min. Wśród danych przedstawionych na rys. 5 największa rozpiętość średnicy zastępczej kropli $d_k \in (0,433; 24,32)$ μm jest obserwowana w przypadku, gdy wytworzona emulsja mieszana jest przez 45 min.



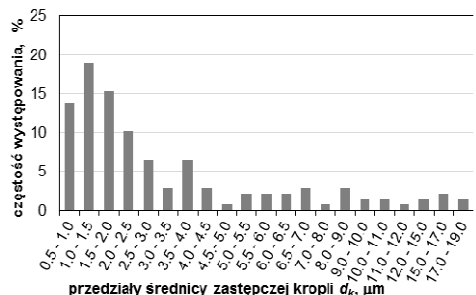
Rys. 3. Rozkład wielkości kropeł wytworzonej emulsji wielokrotnej O/W/O, czas mieszania 15 min



Rys. 4. Rozkład wielkości kropeł wytworzonej emulsji wielokrotnej /W/O, czas mieszania 30 min



Rys. 5. Rozkład wielkości kropeł wytworzonej emulsji wielokrotnej O/W/O, czas mieszania 45 min



Rys. 6. Rozkład wielkości kropeł wytworzonej emulsji wielokrotnej O/W/O, czas mieszania 15 min po dodaniu fazy wodnej do wytworzonej emulsji

Na rys. 5 widoczne są trzy lokalne maksima występujące w zakresie średnicy zastępczej kropli $d_k \in (1; 1,5) \mu\text{m}$, $d_k \in (3,5; 4,0) \mu\text{m}$ oraz $d_k \in (5,5; 6,0) \mu\text{m}$.

Na rys. 6 przedstawiono rozkład wielkości kropeł, wewnętrznej fazy olejowej, który powstał po dodaniu do wytworzonej emulsji wielokrotnej O/W/O wody destylowanej zmieszanej z lecytyną sojową. Czas mieszania emulsji O/W/O z roztworem lecytyny i wody destylowanej wynosił 15 min. Dodanie do emulsji O/W/O wody destylowanej zmieszanej z lecytyną nie wpłynęło na zmianę charakteru emulsji. Po 15 min mieszania nadal obserwowano (Rys. 2) powstałą wcześniej emulsję wielokrotną typu olej w wodzie (O/W/O). Zmieniła się w powstałej emulsji częstość występowania oraz wielkość kropeł wewnętrznej fazy olejowej. Nadal

najwięcej (ok. 19%) kropli występujących w emulsji O/W/O mieści się w zakresie średnicy zastępczej od $1 \mu\text{m}$ do $1,5 \mu\text{m}$. Obserwowane jest także drugie lokalne maksimum występujące w zakresie $d_k \in (3,5; 4,0) \mu\text{m}$. Wzrosła liczba kropeł dla średnicy zastępczej $d_k > 8 \mu\text{m}$. Częstość występowania kropli o średnicy zastępczej z zakresu $d_k \in (5,0; 19,0) \mu\text{m}$ wynosi ok. 12%, podczas gdy dla emulsji mieszanej przez 45 min częstość występowania kropli dla $d_k > 8 \mu\text{m}$ wynosi ok. 5%. Analizując dane dla $d_k < 2,5 \mu\text{m}$, stwierdzono porównywalną (ok. 59%) liczbę kropeł występującą w emulsji O/W/O mieszanej przez 45 min jak i emulsji powstałej po dodaniu fazy wodnej z lecytyną, gdy czas mieszania wynosił 15 min.

Mediane, średnią arytmetyczną, wartość minimalną i maksymalną oraz modę, czyli najczęściej występującą średnicę kropeł dla kolejnych czasów mieszania, w których wykonywano zdjęcia przedstawiono w tab. 1. Stwierdzono, że zarówno mediana, jak i średnia arytmetyczna średnica kropli wzrastają z czasem mieszania. W każdej analizowanej serii zdjęć dla czasu mieszania 15, 30, 45 min oraz 15 min po dodaniu fazy wodnej wyznaczano średnicę kropli najczęściej występującą w danej populacji. W trzech przypadkach, czyli gdy ciecz mieszana była przez 15 i 45 min, a także dla kolejnych 15 min po dodaniu fazy wodnej średnica ta wynosiła $d_k = 0,967 \mu\text{m}$. Jedynie dla czasu mieszania 30 min najczęściej występująca średnica zastępcza kropli wynosiła $d_k = 1,042 \mu\text{m}$.

Tab. 1. Zestawienie wartości średnic zastępczych kropeł wewnętrznej fazy olejowej

Czas mieszania, [min]	Średnica zastępcza kropli d_k , [μm]				
	Mediana	Średnia arytmetyczna	Wartość minimalna	Wartość maksym.	Moda
15	1,676	2,267	0,628	15,52	0,967
30	1,788	2,576	0,502	14,71	1,042
45	2,034	3,003	0,433	24,32	0,967
15 (po dodaniu fazy wodnej)	2,157	3,604	0,57	18,53	0,967

Wnioski

W zakresie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- lecytyna sojowa, jako emulgator, umożliwia wytworzenie emulsji wielokrotnej typu O/W/O, gdy do mieszania zastosuje się mieszadło magnetyczne,
- największa częstość występowania kropeł widoczna dla $d_k \in (1; 1,5) \mu\text{m}$ dla wszystkich badanych czasów mieszania,
- przy czasie mieszania 45 min występują lokalne maksima dla $d_k \in (1; 1,5) \mu\text{m}$, $d_k \in (3,5; 4,0) \mu\text{m}$ oraz $d_k \in (5,5; 6,0) \mu\text{m}$,
- dodanie kolejnej fazy, którą była woda destylowana zmieszana z lecytyną do powstałej wcześniej emulsji O/W/O przy mieszaniu mieszadłem magnetycznym nie zmienia typu emulsji, zmianie natomiast ulega częstość występowania oraz wielkość kropeł wewnętrznej fazy olejowej.

LITERATURA

- Tal-Figiel B., 2007. The formation of stable W/O, O/W, W/O/W cosmetic emulsions in an ultrasonic field. *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Design*, **85(A5)**, 730-734. DOI: 10.1205/cherd06199
- Su J., Flanagan J., Hemar Y., Singh H., 2006. Synergistic effects of polyglycerol ester of polyricinoleic acid and sodium caseinate on the stabilization of water-oil-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, **20**, 261-268. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2004.03.010
- Ursica L., Tita D., Palici I., Tita B., Vlaia V., 2005. Particle size analysis of some water/oil/water multiple emulsions. *J. Pharm. Biomed. Analysis*, **37**, 931-936. DOI: 10.1016/j.jpba.2004.10.055
- Lin C-Y., Chen L-W., 2008. Comparison of fuel properties and emission characteristics of two- and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods. *Fuel*, **87**, 2154-2161. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.12.017
- Molski M., 2009. *Chemia piękna*. WN PWN SA, Warszawa
- Brud W. S., Glinka R., 2001. *Technologia kosmetyków*. Wyd. MA, Łódź
- Koch R., Noworyta A., 1995. *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa