

Marek OCHOWIAK, Sylwia WŁODARCZAK, Magdalena MATUSZAK, Małgorzata MARKOWSKA, Andżelika KRUPIŃSKA

e-mail: marek.ochowiak@put.poznan.pl

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Charakterystyka emulsji olej-woda stabilizowanych Roksolem EMB-2

Wstęp

Związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) to grupa substancji, z którymi każdy z nas styka się w codziennym życiu praktycznie na każdym kroku. Powszechność ich występowania w produktach codziennego użytku wynika z ich charakterystycznej budowy chemicznej oraz wynikających z niej różnorodnych właściwości użytkowych. Ich właściwości zostały szeroko omówione w wielu pracach popularnych i naukowych [Zieliński, 2017]. Do najważniejszych należą właściwości fizyczne (np. liczba kwasowa), fizykochemiczne (np. napięcie powierzchniowe, lepkość), użytkowe (np. pianotwórczość, stabilność) oraz biologiczne (właściwości biobójcze i biostatyczne).

Wartość lepkości emulsji zależy od wielu czynników: właściwości fizycznych, chemicznych i stężenia poszczególnych frakcji i emulgatora, rozkładu średnic cząstek, zasolenia czy też czasu przechowywania. Procesy destabilizacji emulsji to zjawiska prowadzące do rozwarstwienia się otrzymanych układów emulsyjnych w sposób trwały bądź odwracalny. Wyróżnia się następujące procesy destabilizacji emulsji: śmietankowanie, sedimentacja, flokulacja, koalescencja, inwersja faz i ostwaldowskie dojrzewanie emulsji [Zwierzykowski, 1972].

W niniejszej pracy badano struktury wewnętrzne, właściwości reologiczne i stabilność wytworzonych emulsji typu O/W w zależności od stężenia emulgatora (Roksol EMB-2) i lepkości użytego oleju mineralnego. Emulsje przygotowano przy użyciu homogenizatora mechanicznego. Do pomiarów wykorzystano reometr rotacyjny, mikroskop optyczny oraz zestaw fotograficzny.

Badania doświadczalne

Materiały. Pierwszym etapem badań było przygotowanie roztworów emulgatora Roksolu EMB-2. Użyto produktu firmy PCC Exol S.A. z Brzegu Dolnego, który jest mieszaniną związków powierzchniowo czynnych o konsystencji lepkiego oleju, barwie brązowej i charakterystycznym zapachu. Emulsje przygotowano na bazie olejów pochodzących z Instytutu Technologii Nafty w Krakowie o oznaczeniach: 20-30, 20-50, 20-70, 20-250, 20-650, 20-1400, 20-2000. Dane fizyko-chemiczne olejów mineralnych zestawiono w tab. 1.

Aparatura. Do procesu emulgacji użyto homogenizatora z końcówką firmy IKA z końcówką S50N-G45F. Wytworzono emulsje typu O/W o 10%-owym stężeniu oleju.

Tab. 1. Właściwości zastosowanych olejów

Lp.	Olej	Gęstość, [kg/m ³]	Lepkość, [Pa·s]
1	20-30	866,2	0,0026
2	20-50	867,1	0,0443
3	20-70	864,9	0,0599
4	20-250	884,2	0,2182
5	20-650	893,2	0,5815
6	20-1400	986,4	1,3861
7	20-2000	902,8	1,8157

Właściwości reologiczne emulsji zbadano przy użyciu reometru MCR-501 firmy Anton Paar GmbH. Struktury układu badano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse 50i. Mikroskop wyposażony był w kamerę Opta-Tech podłączoną do komputera posiadającego programy Image-Pro Plus firmy Media Cybernetics Inc. oraz MultiScanBase firmy Computer Scanning Systems II.

Kolejnym etapem badań była obserwacja procesu destabilizacji emulsji. Do analizy użyto zdjęć wykonanych za pomocą aparatu fotograficznego Canon EOS 1D Mark III wykonanych w określonych odstępach czasu, wykorzystując oprogramowanie EOS Utility do sterowania aparatu.

Wyniki i ich analiza

Lepkość emulsji. Na podstawie wyników z przeprowadzonych badań reologicznych wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu rośnie lepkość emulsji. Przebieg krzywych wykazuje, że wzrost szybkości ścinania powoduje spadek lepkości otrzymanych układów o stężeniach emulgatora od 5% mas. Jest to cecha charakterystyczna dla płynów nienewtonowskich, wykazujących zdolność do rozrzedzania podczas ścinania. Pozostałe próbki wykazywały cechy charakterystyczne dla cieczy newtonowskich. Dla wszystkich układów wyznaczono współczynnik konsystencji k oraz wskaźnik płynięcia n zgodnie z modelem Ostwolda- de Waele:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie: τ – naprężenie ścinającym, $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, k – współczynnik konsystencji, a n – wskaźnik płynięcia.

Przykładowe dane dla emulsji zawierających 10% mas. oleju 20-70 zestawiono w tab. 2.

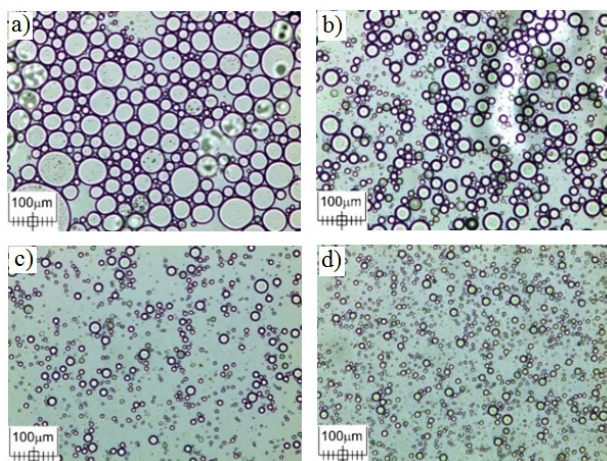
Emulsje powstałe z olejów o oznaczeniach 20-30, 20-50, 20-70 mają najwyższe lepkości, pomimo niewielkich lepkości zastosowanych olejów (Tab. 3). Ich wysoką wartość spowodowała wytworzona struktura agregatów cząstek fazy rozproszonej, co widać na rys. 1 i 2. Na rys. 1 przedstawiono wybrane zdjęcia mikroskopowe struktur otrzymanych emulsji dla 10% emulsji na bazie oleju typu 20-70. Analizując je można stwierdzić, że największe krople otrzymano w przypadku emulsji o stężeniach 1 (Rys. 1a) i 2% emulgatora. Dokładnie widać, że cząstki tych emulsji nie są otoczone grubą warstwą surfaktantu. Emulsje te charakteryzują się największymi kroplami oleju. Krople o najmniejszych średnicach uzyskano przy zastosowaniu 10%

Tab. 2. Wartości wskaźników płynięcia i współczynników konsystencji 10%-owej emulsji na bazie oleju 20-70

Stężenie emulgatora [% mas.]	k [Pa·s ⁿ]	n [-]
1	0,00103	1,00
2	0,00179	1,00
3	0,00237	1,00
4	0,00305	1,00
5	0,00570	0,94
7,5	0,01220	0,89
10	0,03030	0,53

Tab. 3. Wartości wskaźników płynięcia i współczynników konsystencji dla roztworów 10%-owej emulsji na bazie różnych olejów

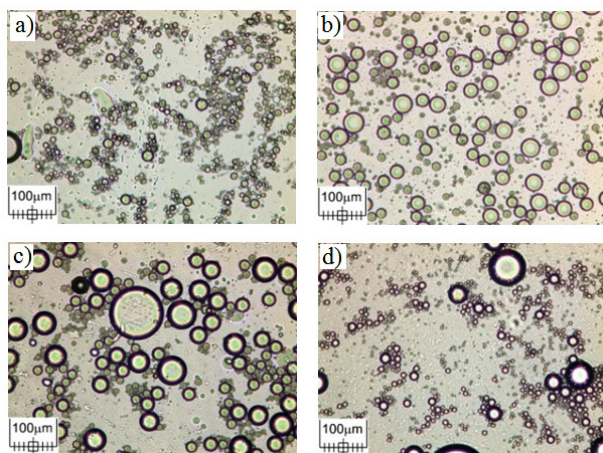
Lp.	Olej	k , [Pa·s ⁿ]	n , [-]
1	20-30	0,00640	0,92
2	20-50	0,00600	0,92
3	20-70	0,00570	0,94
4	20-250	0,00330	1,00
5	20-650	0,00310	1,00
6	20-1400	0,00360	1,00
7	20-2000	0,00350	1,00



Rys. 1. Przykładowe zdjęcia mikroskopowe 10% emulsji oleju mineralnego 20-70 przy różnych stężeniach emulgatora EMB-2: a) 1%, b) 3%, c) 7,5%, d) 10%

roztworu EMB-2. Przy takim stężeniu nie występuje koalescencja, a cząsteczki nie łączą się ze sobą. Dla stężeń 3% (Rys. 1b) i 4% otrzymano krople o średnich średnicach. Różnice rozmiarów otrzymanych kropli spowodowane były m.in. zawartością zastosowanego emulgatora.

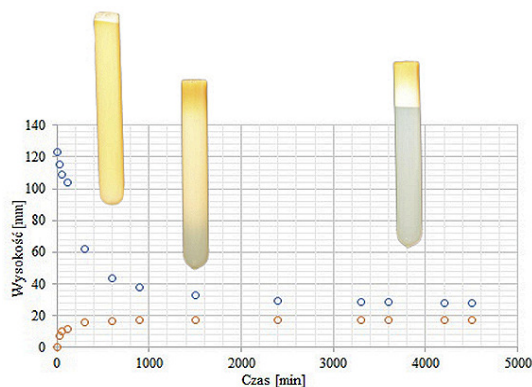
Dla olejów o stosunkowo niskiej lepkości zaobserwowano tworzenie się aglomeratów (Rys. 2a). Zwiększenie lepkości oleju przyczyniło się do wytworzenia kropli o stosunkowo dużych średnicach (Rys. 2b). Dalszy wzrost lepkości oleju skutkowało wytworzeniem kropli o małych średnicach oraz aglomeratów o niewielkich rozmiarach przy jednoczesnym udziale pojedynczych kropli o stosunkowo dużych średnicach (Rys. 2c i 2d).



Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowe emulsji składającej się z 5%-owego roztworu emulgatora EMB-2 i oleju typu: a) 20-30, b) 20-250, c) 20-650, d) 20-1400

Ocena stabilności emulsji była ostatnim etapem badań. Proces śmietankowania, czyli gromadzenia się w górnej warstwie naczynia kropli fazy zdyspergowanej zachodził, ponieważ ciężar właściwy kropli otoczonych warstwą surfaktantu był mniejszy niż ciężar fazy wodnej. Celem obserwacji tego procesu było zbadanie wpływu lepkości oleju użytego do wytworzenia danej emulsji na jej stabilność. Na podstawie serii zdjęć, pomiarów wysokości śmietanki i warstwy olejowej wykonano wykresy zależności wysokości poszczególnych warstw od czasu, przedstawione na rys. 3.

Analiza danych doświadczalnych wykazała, że proces destabilizacji zachodził najwolniej dla emulsji na bazie olejów typu 20-30, 20-50 i 20-70. Gwarancją stabilności tych układów była wysoka lepkość spowodowana istnieniem aglomeratów oraz niedużym rozmiarem kropli fazy rozproszonej. Warstwa śmietanki zmniejszała się w sposób mniej gwałtowny niż dla pozostałych próbek, a jej wysokość dla tych



Rys. 3. Zmiana wysokości poszczególnych warstw dla 10%-owej emulsji na bazie oleju typu 20-2000

emulsji miała największą wartość. Stabilizacja wysokości nastąpiła po około 1500 min. Prędkość wznoszenia się kropli fazy olejowej jest wprost proporcjonalna do kwadratu ich średnicy, tak więc proces śmietankowania zachodził z największą szybkością dla olejów 20-250 i 20-650. Stabilizacja wysokości warstwy śmietanki nastąpiła już po kilku godzinach. Emulsje wytworzone na bazie tych olejów posiadały najmniejszą lepkość, były również najmniej stabilne. Dla układów emulsyjnych przygotowanych na bazie olejów typu 20-1400 i 20-2000 czas rozwarstwiania się i stabilizacji wysokości warstwy śmietanki wynosił około 1000 min. Zmiany były mniej gwałtowne niż dla emulsji wytworzonych na bazie olejów 20-250 i 20-650, ale szybsze niż dla 20-30, 20-50, 20-70 [Błaszczyk i Paszkiewicz; 2018]. Obserwacje te można powiązać z zaobserwowanymi strukturami.

W trzech próbkach o największych lepkościach fazy olejowej w procesie rozwarstwiania pojawiła się również faza olejowa. Dla oleju 20-650 jej wysokość ustaliła się po mniej niż godzinie, dla 20-1400 po 300 min. W przypadku emulsji na bazie najbardziej lepkiego oleju 20-2000 proces trwał około 6000 min. Faza olejowa osiągnęła największą wysokość dla emulsji przygotowanej z oleju 20-1400 i była porównywalna do wysokości śmietanki.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych emulsji typu olej-woda stabilizowanych *Roksolem EMB-2*. Wykazano, że:

- stężenie emulgatora wpływa na właściwości reologiczne otrzymanych emulsji,
- stężenie surfaktantu determinuje stabilność układu emulsyjnego,
- średnice kropli fazy rozproszonej zmniejszają się wraz ze wzrostem stężenia emulgatora,
- struktura emulsji zależy od lepkości użytego oleju – przy dużych lepkościach oleju obserwowano najmniejsze krople, dla olejów o przejściowych wartościach lepkości krople były największe, a dla najmniej lepkich olejów mineralnych dominują aglomeraty,
- stabilność emulsji zależy od lepkości emulsji, jej struktury, wielkości kropli, w mniejszym stopniu od lepkości użytego oleju.

LITERATURA

- Błaszczyk D., Paszkiewicz O., (2018). *Badanie właściwości reologicznych emulsji stabilizowanych Roksolem EMB-2*. Praca inżynierska. Politechnika Poznańska, Poznań
- Michocka K., (2012). *Otrzymywanie i właściwości użytkowe nowych surfaktantów z ugrupowaniem cukrowym*. Rozprawa doktorska. Uniwersytet Ekonomiczny, Poznań
- Zieliński R., (2017). *Surfaktanty. Budowa - właściwości - zastosowanie*. Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań
- Zwierzykowski W., (1972). *Pollena. Tuszczce. Środki Piorące. Kosmetyki*, 16(5), 3-14

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej nr 03/32/DSMK/0822 finansowanej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.