

Piotr T. Mitkowski, Waldemar Szaferski, Julia Piotrowska, Agnieszka Mielhorska, Michalina Jezierska, Anna Perz, Sylwia Kuświk

e-mail: piotr.mitkowski@put.poznan.pl

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

Wytwarzanie bazy emulsji kosmetycznych w mieszalnikach mechanicznych typu SEM

Wstęp

Kosmetyki na bazie emulsji posiadają szereg zalet, które sprawiają, że są one bardzo rozpowszechnione w produkcji kosmetyków. Zastosowanie znajdują zarówno emulsje typu O/W jak i W/O, a szeroki wachlarz możliwości daje również wykorzystanie emulsji wielokrotnych (m.in. do produkcji kremów). Mają one działanie oczyszczające, nawilżające oraz ochronne jak np. filtry UV.

Główną zaletą emulsji kosmetycznych jest łatwość łączenia niemieszających się ze sobą składników hydrofobowych i hydrofilowych. Ważną cechą emulsji kosmetycznych jest ich działanie oczyszczające. Faza wodna rozpuszcza wydzielany pot, a także częściowo brud, natomiast faza olejowa usuwa wydzieliny skórne, które mają charakter tłuszczowy.

Substancje stosowane przy wytwarzaniu emulsji kosmetycznych nie mogą wpływać drażniąco na skórę. Coraz bardziej popularne stają się nanoemulsje, które zapewniają większą trwałość produktów [Dylewska-Grzelakowska, 1999]. Pozwalają one na wprowadzanie obok siebie dwóch substancji, które są ze sobą niekompatybilne. Ponadto dają możliwość kontrolowania szybkości uwalniania substancji aktywnych z kosmetyków, co wiąże się ze zmniejszonym ryzykiem podrażnienia skóry. Emulsje wielokrotne umożliwiają także wydłużenie nawilżającego działania kremu. Emulsje kosmetyczne muszą być bardzo stabilne, ponieważ często są one przechowywane przez długi okres czasu [Dylewska-Grzelakowska, 1999, Sakai, 2005; Tal-Figiel, 2007].

Najważniejszą cechą emulsji jest ich dobra wchłaniania, która uwarunkowana jest wielkością kropelek fazy wewnętrznej. Mieszanie mechaniczne jest powszechnie stosowaną metodą wytwarzania emulsji. Zazwyczaj procesy mechaniczne składają się z dwóch etapów. Pierwszy z nich to etap mieszania i dyspersji w wyniku, którego otrzymuje się gruboziarnistą emulsję. W etapie drugim – podczas homogenizacji – następuje zmniejszenie wielkości kropelek. Procesy mechaniczne mogą być prowadzone w sposób ciągły bądź okresowy. Ponieważ nie zapewnia to uzyskania wystarczająco małych kropelek fazy rozproszonej, poszukuje się nowych rozwiązań mających zoptymalizować ten proces.

Badania doświadczalne

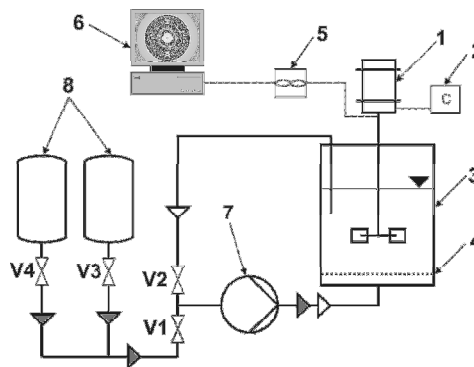
Celem badań doświadczalnych było przedstawienie nowej metody wytwarzania emulsji w mieszalniku SEM (*Sieve Emulsification Mixer*), w którym oprócz mieszania mechanicznego zastosowano dno sitowe. Ciecz za pomocą pompy perystaltycznej była przelatczana przez sito, dzięki czemu olej już podczas wprowadzenia ulegał rozbiciu na drobne krople. Metoda ta nie jest jeszcze rozpowszechniona, ale może stanowić alternatywę dla wytwarzania emulsji kosmetycznych.

Stanowisko pomiarowe

Stanowisko badawcze, na którym wytwarzano emulsję typu O/W, składało się ze zbiornika o średnicy wewnętrznej 110 mm z polimetyakrylanu metylu wyposażonego w dno sitowe, mieszadła mechanicznego oraz pompy perystaltycznej (Rys. 1) [Mitkowski i Szaferski, 2016].

Mieszadło turbinowe tarczowe *Rushtona*, które pracowało ze stałą częstością obrotów 5 1/s, zawieszono 40 mm nad powierzchnią sita. Obroty mieszadła dobrano tak, aby ruch mieszadła rozprawał mieszanie w aparacie, ale jednocześnie nie wpływał bezpośrednio

na wytwarzanie emulsji. Podobnie brak przegród miał wyeliminować wpływ tego elementu na proces, ułatwić proces czyszczenia i wykazać możliwości zastosowanego dna w postaci sit.



Rys. 1. Szczegółowy schemat stanowiska pomiarowego: 1 – silnik, 2 – regulator prędkości obrotów mieszadła, 3 – zbiornik, 4 – sito, 5 – momentomierz, 6 – komputer, 7 – pompa perystaltyczna, 8 – zbiorniki zasilające, V1-V4 – zawory kulowe

Wykorzystano dwa rodzaje sit producenta *METALEX* w Gliwicach, których zadaniem było początkowe rozproszenie cząstek oleju w fazie wodnej, podczas wtłaczania fazy wewnętrznej za pomocą pompy perystaltycznej *TH 15* firmy *Aqua-Trend*. Zastosowano sita wykonane ze stali 1.4301 o parametrach geometrycznych przedstawionych w tab. 1.

Tab. 1. Parametry geometryczne zastosowanych sit

Wielkość oczka	0,2 mm	0,4 mm
Średnica drutu	0,125 mm	0,2 mm
Prześwit użyteczny	39,9 %	44,4 %

Metodyka pomiarowa

Analiza próbek emulsji polegała na wykonaniu zdjęć mikroskopowych za pomocą programu *MultiScaneBase* z wykorzystaniem mikroskopu *Nikon Eclipse 50i* wyposażonego w kamerę *Opta-Tech* z 10-krotnym przybliżeniem.

Pierwszym etapem wytwarzania emulsji było wprowadzenie za pomocą pompy perystaltycznej odpowiedniej porcji oliwy z oliwek oraz roztworu emulgatora *Tweed 40* w wodzie destylowanej o stężeniu 3% (przygotowanego wcześniej przy użyciu homogenizatora) przez dno sitowe zbiornika. Faza olejowa i wodna były wtłaczane z różnymi masowymi natężeniami przepływu pompy: 250, 350 oraz 450 g/min. Po wprowadzeniu do układu całości mediów potrzebnych do wytworzenia emulsji włączano obieg zamknięty, dzięki czemu powstająca emulsja przepływała wielokrotnie przez dno sitowe. Po upływie 15 minut pobierana była pierwsza próbka. Co 15 minut pobierano kolejne próbki i poddawano je analizie przez okres 75 minut dla badanych sit.

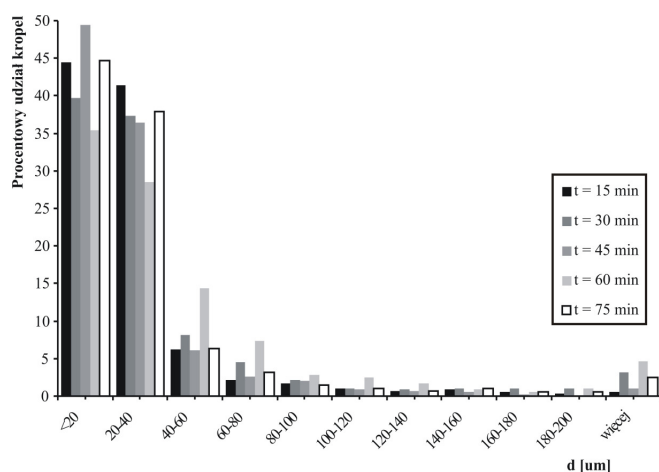
Wykonane zdjęcia mikroskopowe były poddane analizie w programie *MatLab 2017* z wykorzystaniem funkcji *imfindcircels*, opartej na transformacji *Hough'a*, która polega ona na wykrywaniu regularnych kształtów w widzeniu komputerowym. Pierwszy etap pracy w tym programie polegał na napisaniu formuły, określającej przebieg analizy oraz na zastosowaniu w niej funkcji poprawiających jakość.

W celu dobrania odpowiednich parametrów, takich jak: przedział wielkości średnic, czułość oraz próg gradientu krawędzi przed rozpoczęciem analizy wszystkich zdjęć przeprowadzono analizę zdjęcia wybranego z serii badań.

Wyniki i dyskusja

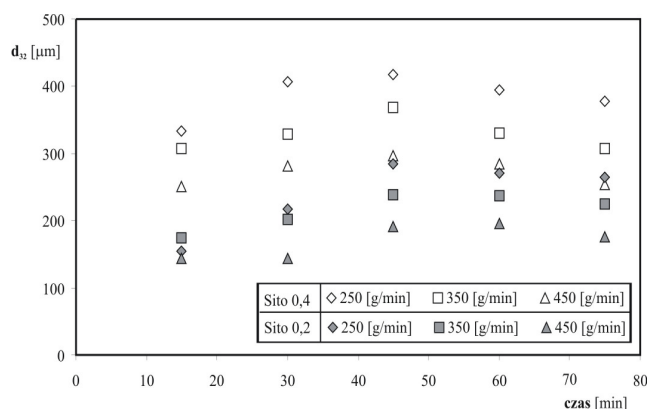
Zestawiono wyniki pomiarów średnic uzyskane ze zdjęć danej próbki oraz wyznaczono średnice zastępcze przy użyciu zależności *Sautera* [Kamieński, 2004; Różańska i in., 2014; 2013]. Dokonano analizy statystycznej otrzymanych wyników i dla każdej próbki sporządzono histogram przedstawiający częstotliwość występowania kropeł w danych przedziałach wielkości. Na zdjęciach znajdowało się od 3500 do 4500 kropeł.

Uzyskano emulsję monodispersyjną, w której ponad połowa kropeł mieści się w zakresie do 40 μm (Rys. 2). Nie występuje jednak żadna zależność pomiędzy procentowym udziałem kropeł, a czasem prowadzenia procesu dla wszystkich badanych przypadków.



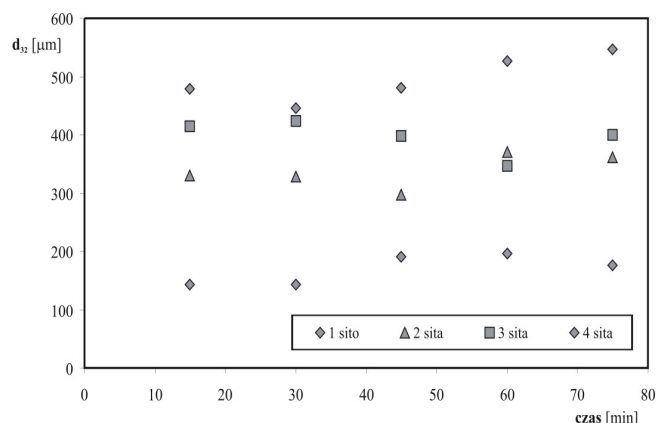
Rys. 2. Zestawienie wyników dla układu z sitem 0,2 dla masowego natężenia przepływu 350 g/min

W przypadku natężenia 450 g/min widać spadek wartości średniej średnicy kropeł *Sautera* d_{32} dla wszystkich badanych czasów pracy aparatu (Rys. 3) w stosunku do pomiarów przy masowych natężeniach przepływu 250 oraz 350 g/min. Na wartość średnicy zastępczej wpływają duże krople oraz czas trwania procesu.



Rys. 3. Wykres zależności średnicy zastępczej *Sautera* d_{32} od czasu dla sit o różnych oczkach oraz różnych masowych natężeniach przepływu

Przeprowadzono również badania dla stałego masowego natężenia przepływu 450 g/min, dla zakresu czasu pracy od 15 do 75 minut oraz sita o średnicy oczka 0,2 mm w układzie dwóch, trzech i czterech sit, przez które przetłaczano substraty w celu wytworzenia emulsji. Stwierdzono, że wśród emulsji wytwarzanych z użyciem oliwy z oliwek jako fazy wewnętrznej, najmniejszą średnicą zastępczą kropeł otrzymano dla układu z pojedynczym sitem, natomiast dla



Rys. 4. Porównanie wpływu liczby sit o stałej wielkości oczka 0,2 mm zastosowanych w aparacie na średnicę zastępczą kropli

układów kilku sit wartości średniej średnicy *Sautera* d_{32} były wyższe od średnic otrzymanych dla pojedynczego sita (Rys. 4).

Procentowy udział kropeł o średnicy poniżej 20 μm dla pojedynczego sita jest największy dla kropeł o średnicy poniżej 20 μm (około 60%). Natomiast w przedziale od 20 do 40 μm największy udział występuje w układzie z czterema sitami.

Wnioski

Przeprowadzone badania pokazują, że zastosowanie w układzie sit służących do rozproszenia fazy olejowej wpływa korzystnie na właściwości emulsji. Pozwoliło to na uzyskanie drobnych kropeł oraz monodispersyjnych emulsji, co jest zjawiskiem pożądanym w przypadku emulsji znajdujących zastosowanie w kosmetyce. Ponadto dzięki zastosowaniu sit wytworzone emulsje były emulsjami wielokrotnymi, co w kosmetyce jest szczególnie ważne, ponieważ pozwala na jednoczesne wprowadzenie substancji, które nie są ze sobą kompatybilne oraz daje możliwość kontroli szybkości uwalniania substancji aktywnych z kosmetyków, przez co zmniejsza się ryzyko występowania podrażnień skóry.

Stwierdzono również, że najmniejsze średnice kropeł uzyskano dla układu zawierającego pojedyncze sito. W przypadkach, gdy w dniu mieszalnika zamontowano dwa, trzy oraz cztery sita nastąpił wzrost średnic kropeł. Efektem tego może być nieoptymalne natężenie przepływu substratów przez pompę perystaltyczną oraz powstałej już emulsji przez układ sit. Kolejnym czynnikiem negatywnie wpływającym na średnice kropeł mogą być odległości między poszczególnymi sitami w układzie, które wynosiły 10 mm. W przestrzeni pomiędzy nimi mogło nastąpić zjawisko deemulgacji, przez co powstałe wcześniej krople musiały ulec ponownemu rozbiću na kolejnym sicie.

LITERATURA

- Dylewska-Grzelakowska J., (1999). *Kosmetyka stosowana*, WSiP, Warszawa
- Kamieński J., (2004). Mieszanie układów wielofazowych, WNT, Warszawa
- Mitkowski, P.T., Szaferski, W., (2016). Production of emulsion in tank mixer with sieve bottom. *Chem. Eng. Research and Design*, 109, 618-627. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.03.014
- Różańska, S., Broniarz-Press, L., Różański, J., Mitkowski, P.T., Ochowiak, M., Wozniowski, S., 2013. Extensional viscosity of o/w emulsion stabilized by polysaccharides measured on the opposed-nozzle device. *Food Hydrocoll.* 32, 130-142. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.12.018
- Różańska, S., Różański, J., Ochowiak, M., Mitkowski, P.T., 2014. Extensional viscosity measurements of concentrated emulsions with the use of the opposed nozzles device. *Braz. J. Chem. Eng.*, 31, 47-55
- Tal-Figiel B., (2007) The Formation of stable W/O, O/W, W/O/W cosmetic emulsions in an ultrasonic field. *Chem. Eng. Research and Design*, 85, 5, 730-734, DOI: 10.1205/cherd06199

Praca była finansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 03/32/DSPB/0802