

Lubomira BRONIARZ-PRESS, Zofia TARNICKA

e-mail: lubomira.broniarz-press@put.poznan.pl

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

Wpływ czasu mieszania na wielkość kropli w emulsjach na bazie oleju rzepakowego

Wstęp

Układy emulsyjne znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. spożywczym i kosmetycznym. Wytwarzanie emulsji powinno następować szybko i efektywnie. W tym celu stosuje się mieszalniki mechaniczne wyposażone w różnego typu mieszadła. Dyspergowanie cieczy wymaga znajomości warunków prowadzenia procesu mieszania gwarantujących uzyskanie odpowiedniego stopnia rozproszenia, zależnego od częstości obrotów oraz czasu mieszania i wielkości otrzymanych kropli.

Olej rzepakowy jest podstawowym olejem roślinnym, albowiem jest bogatym źródłem steroli roślinnych, zawiera znacznie większą ilość kwasu linolowego (omega 6) niż oliwa z oliwek, jak również zawiera najmniej z olejów kwasów tłuszczów nasyconych, co pozwala na jego wykorzystanie w różnych emulsjach spożywczych i kosmetycznych.

W celu poprawienia stabilności układu emulsyjnego stosuje się dodatki środków powierzchniowo czynnych, których jedną z głównych właściwości jest obniżanie napięcia międzyfazowego mieszanego układu [Stręk, 1981; Thakur i in., 2003].

W literaturze czas mieszania t_m analizowano jako zależność współczynnika rozpraszania energii [Różańska i Broniarz-Press, 2010]:

$$\varepsilon = \frac{P}{V\rho} \quad (1)$$

gdzie:

 P – moc mieszania [W] ρ – gęstość cieczy lub emulsji [kg/m^3] V – objętość cieczy lub emulsji [m^3]od liczby *Reynoldsa* lub jako zależność liczby przemieszania:

$$t_{mn} = f(Re_m) \quad (2)$$

od liczby *Reynoldsa* [Stręk, 1981]. Wykazano [Stręk, 1981], że dla określonych parametrów geometrycznych mieszalnika w zakresie burzliwym dla płynów newtonowskich wielkość ta jest stała. W przypadku mieszania emulsji o charakterze newtonowskim stosuje się liczbę *Reynoldsa* o postaci [Wozniowdzki, 2002]:

$$Re_{m,e} = \frac{nd^2 \rho_e}{\eta_e} \quad (3)$$

gdzie:

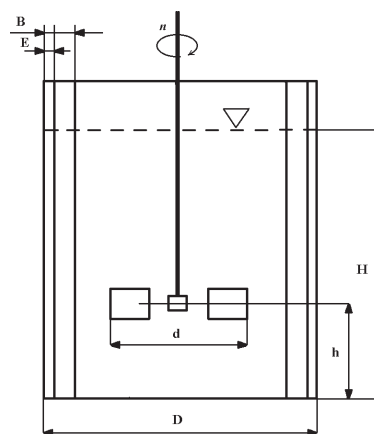
 η_e – lepkość emulsji [Pa·s] ρ_e – gęstość emulsji [kg/m^3]

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu czasu mieszania na wielkość kropli w układach emulsyjnych z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych z wykorzystaniem mieszalnika mechanicznego.

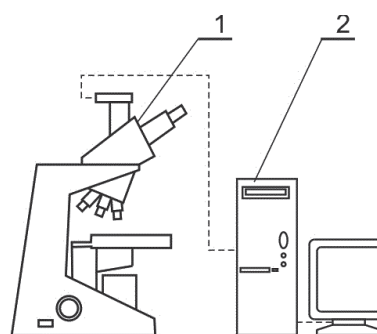
Część doświadczalna

Badania przeprowadzono w mieszalniku płaskodennym o średnicy wewnętrznej $D = 0,0865$ m (Rys. 1) z czterema standardowymi przegrodami płaskimi ($E = 0$, $B/D = 0,22$) i z napędem IKA EUROSTAR EURO-ST P CV, wyposażonym w mieszadło turbinowe tarczowe z sześcioma łopatkami płaskimi Rushtona o średnicy $d = 0,033$ m ($D/d = 2,62$), umieszczonym na wysokości $h/D = 1/3$ licząc od dna zbiornika. W skład stanowiska pomiarowego wchodziły ponadto reometr *Physica MCR 501* firmy *Anton Paar*, mikroskop NIKON ECLIPSE 50i wyposażony w kamerę OPTA-TECH (Rys. 2), tensjometr *Krüüss model K9-Mk1* i komputery.

W badaniach wykorzystano olej rzepakowy firmy ZT Kruszowica o gęstości $\rho = 915$ [kg/m^3] i lepkości $\eta = 17,97$ [mPa·s], w którym roz-



Rys. 1. Schemat mieszalnika



Rys. 2. Instalacja pomiarowa do oceny średnicy kropli: 1 – mikroskop optyczny, 2 – komputer PC

puszczano dwa środki powierzchniowo czynne SPAN 20 (monolaurylan sorbitanu) i SPAN 80 (monooleinian sorbitanu), należące do grupy środków niejonowych. Dla badanych układów woda-olej wyznaczono wartość napięcia międzyfazowego (Tab. 1).

Tab. 1. Zestawienie wartości napięcia międzyfazowego badanych układów

Badany układ	Napięcie	
	powierzchniowe [mN/m]	międzyfazowe [mN/m]
woda	72	-
olej rzepakowy	35,5	-
woda-olej rzepakowy	-	22,54
woda-olej rzepakowy z dodatkiem 3% obj., SPAN 20	-	1,14
woda-olej rzepakowy z dodatkiem 3% obj., SPAN 80	-	3,08

Każdą serię badań rozpoczynano od przygotowania mieszaniny oleju zawierającej 3 % obj. surfaktantu. W celu uzyskania prawidłowego zdypergowania układy mieszano przez 2 godziny. Następnie dodawano wodę w ilości zapewniającej uzyskanie odpowiedniego udziału objętościowego oleju ϕ (0,2; 0,3; 0,4, 0,5 i 0,6) i emulsje mieszano przez 1 godzinę z prędkością 16,7 obrotu na sekundę. W celu identyfikacji, która z cieczy tworzyła fazę ciągłą wykonano pomiar przewodnictwa elektrycznego za pomocą miernika MICROCOMPUTER pH/Conductivity METER CPC-551 firmy ELMERON wyposażonego w elektrody węglowe (Tab. 2).

Tab. 2. Zestawienie wartości przewodnictwa elektrycznego emulsji w zależności od udziału objętościowego oleju w wodzie ϕ i środka powierzchniowo czynnego

ϕ	Przewodnictwo elektryczne [μS]	
	SPAN 20	SPAN 80
0,2	63,5	48,3
0,3	55,8	39,1
0,4	40,1	31
0,5	33,5	27,8
0,6	32,9	22,3

Analiza uzyskanych wyników wykazała, że w badanych układach nie zachodzi inwersja faz, a fazę ciągłą tworzy woda.

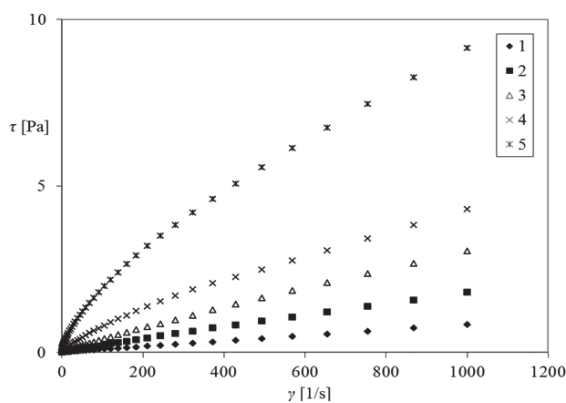
Właściwości reologiczne badanych emulsji wyznaczono za pomocą reometru *Anton Paar Physica MCR501* wyposażonego w układ płytkastożek o kącie nachylenia stożka 1° . Pomiar przeprowadzono w zakresie szybkości ścinania $1\div 1000\text{ [s}^{-1}\text{]}$. Na podstawie analizy uzyskanych krzywych płynięcia (Rys. 3 i 4) stwierdzono, że wszystkie przebadane układy emulsyjne wykazują właściwości liniowych płynów plastyczno-lepkich, w związku z czym krzywe płynięcia mogą być opisane modelem reologicznym *Binghama* [Ferguson i Kembłowski, 1995]:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad (4)$$

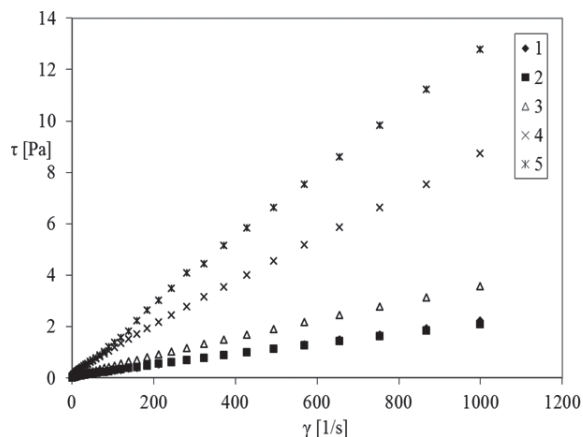
gdzie:

- τ – naprężenie ścinające [Pa]
- τ_0 – granica płynięcia [Pa]
- d_3 – szybkość ścinania [$1/\text{s}$]
- η_{pl} – lepkość plastyczna [Pa·s].

Wartości parametrów reologicznych przebadanych emulsji uzyskane metodą rachunku wyrównawczego zestawiono w tab. 3. Analizując dane zestawione w tab. 3 można stwierdzić, że lepkość plastyczna wszystkich badanych emulsji wzrasta wraz ze wzrostem udziału objętościowego oleju ϕ , przy czym wyższe wartości η_{pl} (Rys. 5) charakteryzują emulsje z dodatkiem monooleinianu sorbitanu (SPAN 80).



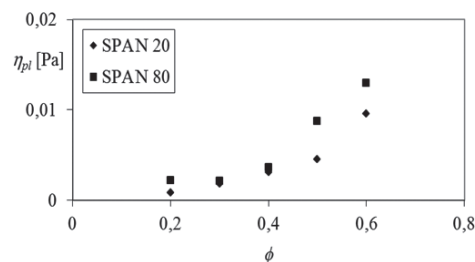
Rys. 3. Krzywe płynięcia dla emulsji o różnym udziale objętościowym oleju ϕ z dodatkiem 3% SPAN 20: 1 – $\phi = 0,2$; 2 – $\phi = 0,3$; 3 – $\phi = 0,4$; 5 – $\phi = 0,6$



Rys. 4. Krzywe płynięcia dla emulsji o różnym udziale objętościowym oleju ϕ z dodatkiem 3% SPAN 80: 1 – $\phi = 0,2$; 2 – $\phi = 0,3$; 3 – $\phi = 0,4$; 5 – $\phi = 0,6$

Tab. 3. Zestawienie wartości parametrów reologicznych emulsji w zależności od udziału objętościowego oleju w wodzie ϕ i środka powierzchniowo czynnego

ϕ	SPAN 20		SPAN 80	
	τ_0 [Pa]	η_{pl} [Pa·s]	τ_0 [Pa]	η_{pl} [Pa·s]
0,2	0,0052	0,000828	0,02688	0,00212
0,3	0,0189	0,001820	0,04162	0,00221
0,4	0,0379	0,00312	0,04456	0,00365
0,5	0,1530	0,00451	0,13272	0,00877
0,6	0,5340	0,00958	0,07175	0,01300

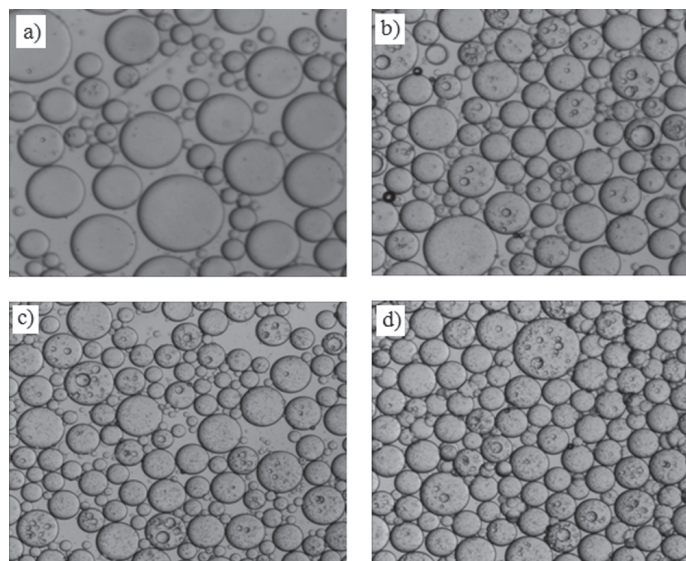


Rys. 5. Zależność lepkości plastycznej od udziału objętościowego oleju w emulsji

W przypadku dodania monooleinianu sorbitanu (SPAN 20) wartość granicy płynięcia wzrasta wraz ze wzrostem udziału objętościowego oleju ϕ . Zupełnie inny obraz uzyskano dla emulsji na bazie oleju z dodatkiem SPANu 80. W zakresie wartości $\phi = 0,2\div 0,5$ obserwuje się wzrost τ_0 , natomiast dla większych wartości udziału objętościowego oleju granica płynięcia maleje ze wzrostem ϕ .

W celu określenia wpływu czasu mieszania na wielkość kropeł pobierano próbki emulsji po 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 30, 45 i 60 minutach mieszania. Próbkę badano pod mikroskopem *NIKON ELIPCE 50i* zaopatrzonym w kamerę. Dla każdej próbki wykonywano 3 zdjęcia (Rys. 6) wykorzystując opcję *MultiScan Base*. Następnie przy użyciu programu *Image ProPlus 6.0* dla każdego pomiaru mierzono promień kropeł. Populacja mierzonych kropeł zależała od próbki po jakim czasie została pobrana oraz od powiększenia jakie zastosowano przy wykonywaniu zdjęć. Wahała się ona między 50 a 150 kropeł dla jednego zdjęcia. Na podstawie pomiarów promienia wyznaczono średnice kropeł, rozkład wielkości kropeł oraz dla każdej próbki wyznaczono zastępczą objętościowo-powierzchniową średnicę kropeł (średnica *Sautera*):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^m n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^m n_i d_i^2} \quad (5)$$



Rys. 6. Zdjęcia emulsji o udziale objętościowym $\phi = 0,6$ z dodatkiem 3% SPANu 20. Zdjęcia wykonano przy powiększeniu czterokrotnym po czasie: a) $t = 1\text{ min}$, b) $t = 15\text{ min}$, c) $t = 30\text{ min}$, d) $t = 60\text{ min}$

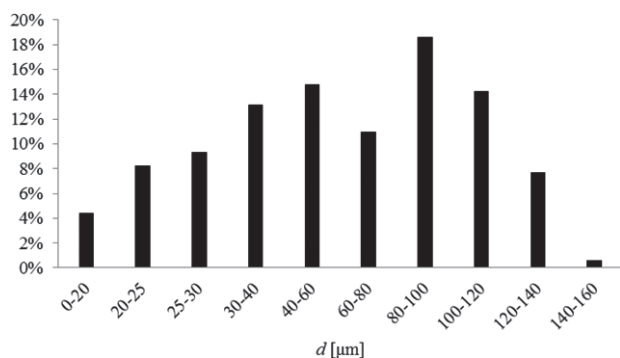
gdzie:

d_i – średnica kropli wyznaczona na podstawie pomiarów promienia w programie *Image ProPlus* [mm]

n_i – liczba kropli o średnicy d_i .

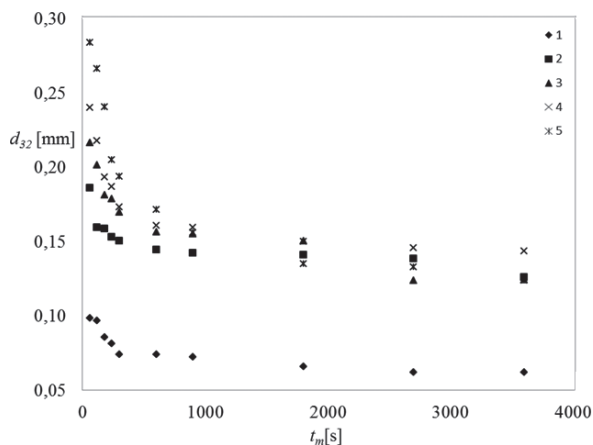
Analizując zdjęcia wykonanych emulsji (Rys. 6) można stwierdzić, że badane układy wykazują tendencje do tworzenia emulsji wielokrotnych.

Przykładowy rozkład średnic kropli przedstawiono na rys. 7. Analiza porównawcza rozkładów kropli i wartości średnicy *Sautera* wykazała, że największa liczba kropli zawierała się w tym samym przedziale, co średnia średnica uzyskana na podstawie wzoru (5).

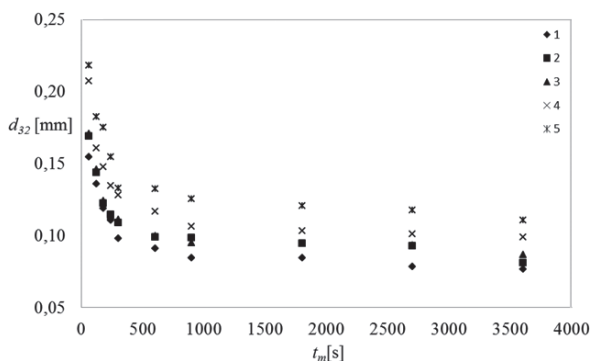


Rys. 7. Rozkład wielkości kropli dla emulsji $\phi = 0,2$ z dodatkiem 3% SPAN 80 w 5 minucie mieszania

Uzyskane wyniki pomiarów wielkości kropli w funkcji czasu mieszania przedstawiono na rys. 8 i 9.



Rys. 8. Zależność wielkości kropli od czasu mieszania dla układów z dodatkiem 3% SPAN 20: 1 – $\phi = 0,2$; 2 – $\phi = 0,3$; 3 – $\phi = 0,4$; 5 – $\phi = 0,6$; 6 – $\phi = 0,7$



Rys. 9. Zależność wielkości kropli od czasu mieszania dla układów z dodatkiem 3% SPANu 80: 1 – $\phi = 0,2$; 2 – $\phi = 0,3$; 3 – $\phi = 0,4$; 5 – $\phi = 0,6$; 6 – $\phi = 0,7$

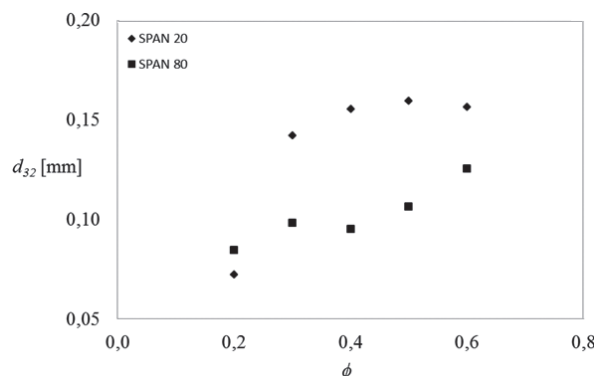
Z obrazów zależności $d_{32} = f(t_m, \phi)$ wynika, że średnica *Sautera* wzrasta w emulsjach wraz ze wzrostem udziału objętościowego oleju

i maleje w miarę upływu czasu mieszania dla $t_m < 1000$ s, przy czym zależność ta ma charakter potęgowej. Dla większych wartości czasu mieszania układów praktycznie zanika wpływ czasu mieszania i zastępcza objętościowo-powierzchniowa średnica kropli d_{32} osiąga wartości minimalne przedstawione w tab. 4.

Tab. 4. Zestawienie minimalnych wartości zastępczej średnicy kropli d_{32} dla udziału objętościowego oleju ϕ w wodzie i środka powierzchniowo czynnego dla czasu mieszania $t_m = 3600$ s

ϕ	d_{32min} [mm]	
	SPAN 20	SPAN 80
0,2	0,0620	0,0767
0,3	0,126	0,0811
0,4	0,124	0,0868
0,5	0,144	0,0987
0,6	0,124	0,110

Z analizy danych zestawionych w tab. 4 oraz przedstawionych na rys. 10 wynika, że dla badanych układów wraz ze wzrostem udziału objętościowego oleju w emulsji obserwuje się wzrost zastępczej średnicy *Sautera* d_{32} .



Rys. 10. Zależność wielkości kropli od udziału objętościowego oleju dla czasu mieszania $t_m = 900$ s

Wnioski

Emulsje na bazie oleju rzepakowego z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego wykazują charakter liniowych płynów plastycznych opisanych modelem *Bingham*a.

Wraz ze wzrostem udziału objętościowego fazy rozproszonej wzrasta średnica d_{32} . Przeciętna średnica kropli zmniejsza się ze wzrostem czasu mieszania i po 15 minutach pozostaje prawie niezmienna.

Emulsje wytworzone na bazie oleju z dodatkiem SPAN 20 charakteryzują się większą średnicą *Sautera* d_{32} niż układy z dodatkiem SPANu 80. Mniejszą wartość napięcia międzyfazowego uzyskują układy z dodatkiem SPAN 20, co sugerowałoby, że te układy powinny uzyskiwać mniejsze wielkości kropli. Efekt odwrotny może wynikać z łatwiejszej koalescencji kropli w trakcie procesu mieszania dla układów z dodatkiem SPAN 20.

LITERATURA

- Ferguson J., Kembłowski Z., 1995. *Reologia stosowana płynów*. Wyd. Marcus, Łódź
- Różańska S., Broniarz-Press L., 2010. Wpływ dodatku soli na czas mieszania polimerów *Inż. Ap. Chem.*, **49**, nr 1, 95-96
- Stręk F., 1981. *Mieszanie i mieszalniki*. WNT, Warszawa
- Thakur R.K., Vial Ch., Nigam K.D.P., Nauman E.B., Djelveh G., 2003. Static mixers in process industries. A review. *Trans IChemE*, 81, part A, 787-826. DOI: 10.1205/026387603322302968
- Woźniowiczki S., 2003. *Analiza procesu mieszania złożonych układów technologicznych w mieszalnikach smukłych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Poznańska, Poznań.