

Jerzy SEK, Daniel GŁĄBAŁA

e-mail: jerzysek@p.lodz.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

Wykorzystanie teorii ruchu falowego w badaniach nad procesami rozwarstwiania się emulsji spożywczych

Wstęp

Mleko jest emulsją typu olej w wodzie, w której fazę olejową stanowią kropelki tłuszczu, fazę wodną – roztwór białek, cukrów i soli mineralnych. Emulsja ta jest stosunkowo rozcieńczona, przy czym zawartość fazy wewnętrznej jest zależna od rodzaju zwierzęcia, od którego mleko pochodzi. Na przykład mleko krowie zawiera 1,17% tłuszczu, krowie 3,8%, podczas gdy mleko pewnych ssaków morskich może zawierać ponad 40% tłuszczu [1].

Mleko jest materiałem wyjściowym do otrzymywania szeregu innych produktów spożywczych [1], również będących emulsjami. Powstają one bardzo często w wyniku rozdzielania faz na drodze śmietankowania. Istnieje bardzo wiele prac poświęconych temu zagadnieniu. W większości z nich szybkość tego procesu przewidywane jest korzystając z równania *Stokesa* w postaci oryginalnej lub zmodyfikowanej. Wydaje się jednak możliwe przewidywanie szybkości procesów śmietankowania za pomocą zależności stosowanych w badaniu zjawisk występujących podczas ruchu drogowego w warunkach rosnącego stężenia pojazdów. Jedną ze stosowanych do tego celu teorii jest teoria falowa ruchu drogowego.

Ogólna charakterystyka emulsji

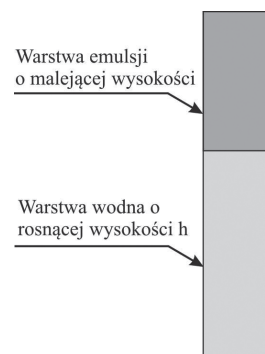
Głównym kryterium podziału emulsji jest charakter chemiczny faz. W taki sposób rozróżniamy dwa typy emulsji. W przypadku, gdy woda stanowi fazę ciągłą, a ciecz organiczna kropelki fazy rozproszonej, to wówczas mamy do czynienia z emulsją typu *olej w wodzie* (O/W). Emulsję typu odwrotnego określa się jako emulsję *woda w oleju* (W/O), w której fazą ciągłą jest ciecz organiczna („olej”), a fazą rozproszoną – woda [1].

Podstawowym warunkiem utworzenia emulsji z dwóch niemieszających się cieczy jest rozproszenie jednej z nich w drugiej. Procesowi rozproszenia przeciwdziałają siły napięcia powierzchniowego na granicy faz. Pokonanie tych sił w procesie emulgowania przebiega w dwóch stadiach. W pierwszym stadium emulgowania dodanie emulgatora powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego, a w drugim pozostałe napięcie powierzchniowe jest pokonywane działaniem mechanicznym – energicznym mieszaniem [1].

Ze względu na złożoną budowę, emulsje należą do układów bardzo skomplikowanych. Zachodzące w nich procesy termodynamiczne i elektrokinetyczne w bezpośredni sposób wpływają na równowagę układu i często powodują ich niestabilność. Miarą stabilności emulsji [2] jest jej odporność na flokulację – łączenie się kropelek fazy rozproszonej w agregaty, śmietankowanie – gromadzenie się kropelek fazy wewnętrznej przy powierzchni lub dnie cieczy w naczyniu oraz koalescencję – gdy następuje zlewanie się kropelek fazy olejowej. W praktyce, procesy te zachodzą niemal jednocześnie, co spowodowane jest ich wzajemnym powiązaniem. Klasyfikowane są ogólnie jako formy niestabilności emulsji, powodujące ich rozwarstwianie się.

Zależność prędkości rozwarstwiania się emulsji od zawartości fazy olejowej

Podczas wykonywania badań doświadczalnych przeprowadzono obserwacje procesu rozwarstwiania się emulsji. Obserwowano prędkości tworzenia się warstwy wodnej w dolnych częściach sporządzonych próbek emulsji przedstawionych schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Schemat przebiegu procesu rozdzielania się faz w badanych emulsjach

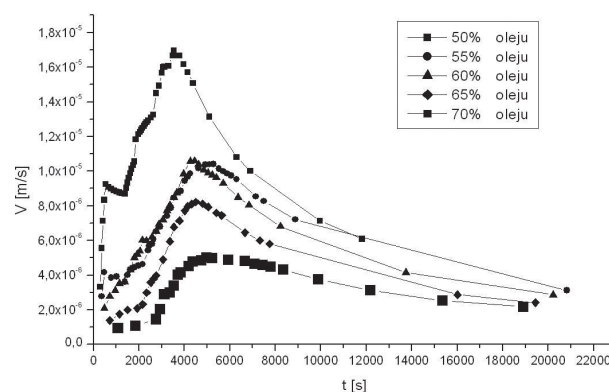
Wyniki pomiarów zmiany wysokości wydzielającej się warstwy wodnej w funkcji czasu dla badanych emulsji przedstawiono w dwóch kategoriach: w zależności od stałych stężeń żelatyny i różnych stężeń fazy olejowej oraz w zależności od stałych stężeń fazy olejowej i różnych stężeń żelatyny. Uzyskane wyniki zależności wysokości fazy wodnej h od czasu t wykorzystano do obliczania średniej szybkości V procesu rozdzielania się faz zgodnie ze wzorem

$$V = \frac{h}{t} \quad (1)$$

gdzie:

- h – wysokość wydzielone warstwy wodnej,
- t – czas trwania procesu.

Wyniki obliczonych wartości prędkości rozdzielania faz od czasu przedstawiono na przykładowym wykresie (Rys. 2) dla przypadków różnej zawartości fazy rozproszonej w próbkach i tym samym stężeniu emulgatora [3]. Z wykresu tego wynika, że szybkość procesu tworzenia się warstwy wodnej maleje wraz ze wzrostem zawartości fazy wewnętrznej. Dla każdej z badanych próbek można wyróżnić dwa etapy procesu rozdzielania się faz. Etap początkowy, w czasie którego obserwuje się stopniowy wzrost wartości prędkości separacji faz. Prędkość ta przy pewnej wartości czasu osiąga maksimum, po czym rozpoczyna się etap drugi – stopniowego zmniejszania się szybkości badanego procesu. Na podstawie przedstawionych wyników można przypuszczać, że w czasie etapu pierwszego odległości pomiędzy kroplami są tak duże, że nie oddziałują one w istotny sposób na siebie i w związku z tym mogą się poruszać ruchem przyspieszonym.



Rys. 2. Zależność prędkości w funkcji czasu rozwarstwiania się emulsji o 0,3% żelatyny przy różnych stężeniach fazy olejowej [3]

Od pewnego momentu stężenie kropeł fazy rozproszonej w górnej części próbki jest już tak duże, że wzajemne oddziaływania kropeł wpływają hamująco na ich ruch, czego przejawem jest malejąca prędkość ich ruchu.

Teoria falowa ruchu drogowego

Zagadnienia przemieszczania się samochodów w warunkach ruchu drogowego są opisywane za pomocą licznych teorii, w tym teorii ruchu falowego [4]. Fale takie powstają w sytuacjach, gdy na drodze pojawia się jakieś utrudnienie spowalniające ruch samochodów lub ich zatrzymanie – korek drogowy. Fale te przemieszczając się w kierunku przeciwnym do ogólnego kierunku jazdy spowalniają ruch pojazdów znajdujących się jeszcze w znacznych odległościach od miejsca wystąpienia zakłócenia.

Badając rozwarstwianie się emulsji można zauważyć podobieństwo pomiędzy tymi procesami, a zjawiskami występującymi w ruchu drogowym. Podczas rozwarstwiania się emulsji, kropelki fazy rozproszonej w naczyniu pomiarowym poruszają się analogicznie do pojazdów na drodze. W miarę wydzielania się fazy wodnej w dolnej części próbki, rośnie stężenie emulsji w warstwie górnej. Po pewnym czasie, ruch cząstek fazy rozproszonej zostaje uniemożliwiony przez unieruchomienie kropełek w sztywnej warstwie emulsji. W wyniku zatrzymania procesu powstaje korek podobnie jak na danym odcinku drogi, gdzie wzrastająca z czasem liczba pojazdów powoduje ograniczenie ruchu, aż do momentu zablokowania drogi. Takiemu zmniejszaniu się prędkości kropeł fazy rozproszonej w górnej części naczynia towarzyszy stopniowy spadek prędkości kropeł w partiach cieczy odległych od jej powierzchni.

Zależności wynikające z teorii ruchu falowego zostały przedstawione za pomocą następującego wzoru:

$$V_1 = \left(1 + \frac{i}{e^{-1}}\right) \frac{2\pi}{t} \left[\cos\left(4\pi \frac{T}{t}\right) + i \sin\left(4\pi \frac{T}{t}\right)\right] \quad (2)$$

gdzie:

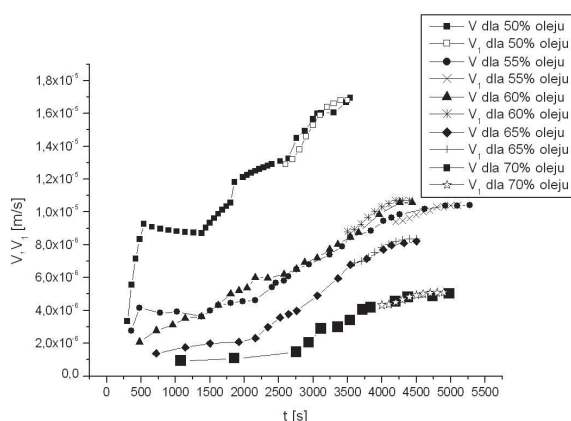
V_1 – prędkość ruchu [m/s]

t – czas [s]

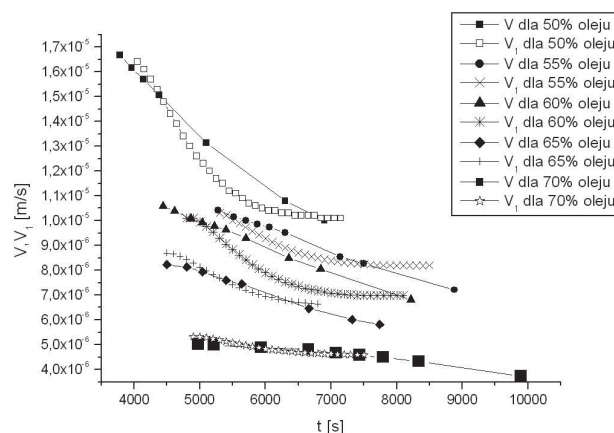
T – opóźnienie, parametr [s]

Przedstawione wzorem (2) zależności pozwalają na obliczanie prędkości V_1 będącej prędkością samochodu poruszającego się w warunkach zakłóconego ruchu drogowego. Przyjęto, że prędkość ta w przypadku emulsji odpowiada obserwowanej w czasie badań prędkości narastania wysokości dolnej warstwy fazy wodnej.

Na rys. 3 przedstawiono doświadczalne krzywe prędkości rozwarstwiania się emulsji w pierwszym etapie tego procesu (część rosnąca z rys. 2). Natomiast na rys. 4 zaprezentowano drugi etap procesu rozwarstwiania się emulsji (część malejąca z rys. 2). Wyniki pomiarowe dla pierwszego etapu pokazane na rys. 3 (prędkość V) można było przybliżyć z dużą dokładnością za pomocą wzoru (2) z teorii ruchu falowego. Jednak stwierdzono, że proponowany model (2) dla wartości czasów mniejszych niż 3000 sekund, opisuje oscylacje prędkości narastania



Rys. 3. Zmiany prędkości rozwarstwiania się emulsji w etapie początkowym



Rys. 4. Zmiany prędkości rozwarstwiania się emulsji w etapie drugim

fazy wodnej, co jest negatywne dla badań. Metody pomiarowe z rys. 2 nie wykazały występowania tego rodzaju zjawisk. W związku z tym nie przedstawiono na rys. 3 przebiegu funkcji modelowej dla czasów poniżej 3000 sekund ze względu na oscylacje uniemożliwiające pomiar.

Na rys. 4 przedstawiono wyniki pomiarów szybkości narastania grubości fazy wodnej w zakresie malejących wartości prędkości tego procesu. Podjęto również próbę opisu uzyskanych danych za pomocą proponowanego modelu. Stwierdzono, że zadowalające przybliżenie uzyskuje się dla przypadków wysokiego stężenia fazy rozproszonej, czyli dla próbek o najmniejszych prędkościach wydzielania się fazy wodnej. W przypadku stężeń wyższych zaproponowane równanie modelowe nie oddaje krzywoliniowego charakteru obserwowanych zmian prędkości.

Wnioski

Wykazano w pracy, że procesy zachodzące w ruchu drogowym również występują w emulsjach. Jak wykazano bardzo podobnie zachowują się kropelki fazy rozproszonej podczas rozwarstwiania się emulsji i pojazdy podczas ruchu na drodze. Przykładem może być tak zwany korek uliczny, w którym pojazdy poruszają się z pewną początkową prędkością, a później napotykać na przeszkodę zaczynają poruszać się ruchem opóźnionym, bowiem ich prędkość zaczyna maleć. To samo można zauważyć w emulsji, w której „poruszającymi się pojazdami” są kropelki fazy rozproszonej podczas rozwarstwiania się emulsji. One również mają początkową prędkość a później dopływając do górnej części naczynia pomiarowego napotykać na utrudnienie wywołane końcem naczynia i stopniowo spowalniają swój ruch tworząc warstwę stężonej emulsji.

Wykazano na drodze doświadczalnej, że proces rozwarstwiania się emulsji można podzielić na dwa etapy. Pierwszy, podczas którego obserwuje się rosnącą w czasie prędkość ruchu kropeł oraz etap drugi w czasie, którego prędkość procesu stopniowo maleje.

Przebieg tych obydwu etapów może być opisywany za pomocą teorii falowej ruchu drogowego. Porównanie doświadczalnych i teoretycznych wartości ruchu kropeł przedstawiono na wykresach (Rys. 3 i 4). Wynika z nich, że zależności teoretyczne opisują wyniki doświadczalne z bardzo dobrą dokładnością w czasie trwania pierwszego etapu procesu oraz w sposób zadowalający podczas trwania etapu drugiego, zwłaszcza dla emulsji o dużym stężeniu fazy rozproszonej.

LITERATURA

- [1] J. Gilewicz: Emulsje, PWN, Warszawa 1957.
- [2] J. Cygański, J. Witwicka: Emulgatory i emulsje w przemyśle spożywczym, WPLiS, Warszawa 1967.
- [3] D. Głabiała: Próby zastosowania teorii falowej ruchu drogowego do opisu procesu rozdzielania się faz w emulsjach, PŁ, Łódź 2008.
- [4] D. C. Gazis: Traffic Science, Wiley, New York 1974.