

Anna ZALEWSKA¹, Ireneusz GRUBECKI², Justyna MICHAŁKO³

e-mail: anna.zalewska@utp.edu.pl

¹Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych,

²Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprocusowej,

³Zakład Technologii i Inżynierii Przemysłu Spożywczego,

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Rozkład wymiarów cząstek wybranych emulsji w zależności od zawartości emulgatora

Wstęp

Wielkość cząstek ma wpływ na właściwości materiałów. stąd analiza rozkładu ich wielkości odgrywa istotną rolę w badaniach i kontroli jakości. Zakres wielkości cząstek interesujący dla współczesnej inżynierii obejmuje średnice o wartościach od 10^{-7} m dla najdrobniejszych pyłów do 0,1 m [Koch i Noworyta, 1998]. W zależności od zakresu wielkości cząstek stosuje się różne techniki pomiarowe. jednak w każdej metodzie pomiaru próbka poddana analizie musi być pobrana w odpowiedni sposób, by zapewnić wyniki reprezentatywne dla całego zbioru. Metody oparte na teoriach *Mie* i *Fraunhofera* (Tab. 1) pozwalają na uzyskanie prawidłowych wyników pomiarów rozkładu wielkości cząstek, [Agimelen i in., 2017, Schulte i Lehmkuhl, 2017].

Tab. 1. Charakterystyka pomiarów opartych na teorii *Fraunhofera* i *Mie* [Symptec, 2017]

Teoria <i>Fraunhofera</i>	Teoria <i>Mie</i>
– nie wymaga znajomości parametrów optycznych	– wymaga znajomość parametrów optycznych
– idealna dla mieszanin i materiałów optycznie anizotropowych	– stosowana tylko dla czystych substancji
– obliczenia stosowane dla cząstek mniejszych od 10µm	– idealna dla przezroczystych prób
– zastosowanie do zakresu submikronowego dla mętnych prób	– realistyczne wyniki także w zakresie submikronowym dla znanych parametrów optycznych
– możliwa wyższa niezgodność dla prób przezroczystych	– obliczenia rozkładu wielkości cząstek z dużą dokładnością

Wybór sposobu określenia wielkości cząstek w układach dyspersyjnych oraz przedstawienie ich charakterystyki zależy od przeznaczenia analizowanego medium. Dlatego też w wielu przypadkach – w szczególności związanych z żywieniem ludzi i zwierząt – dąży się do uzyskania układów wysoce zhomogenizowanych. Takim przypadkiem jest analiza prezentowana w pracy.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu ilości emulgatora na rozkład wielkości cząstek dyspersji homogenizowanych w układach o stałej prędkości obrotowej mieszadła.

Podstawy teoretyczne

Badania eksperymentalne wykazały, że większość zbiorów cząstek można opisać za pomocą funkcji dwuparametrowych, w których jeden z parametrów określa charakterystyczny wymiar cząstki (d), drugi zaś jest miarą jednorodności cząstek w zbiorze, tj. odchyleniem standardowym σ określającym równomierność rozkładu. Większość układów dyspersyjnych może być opisana rozkładem normalnym, a gęstość tego rozkładu ma postać [Scheibelhofer i in., 2016]:

$$q_3(d) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp\left[-(d - d_{50,3})^2 / (2\sigma^2)\right] \quad (1)$$

gdzie: $d_{50,3}$ oznacza przeciętną wartość średnicy cząstki. W przypadku rozkładu symetrycznego wartość ta jest równa średnicy, dla której gęstość rozkładu jest największa ($d_H = d_{50,3}$), tj. wartości najbardziej prawdopodobnej (d_H).

Wartość odchylenia standardowego stanowi połowę różnicy odciętych punktów przebiegu krzywej rozkładu.

Ponadto dla interpretacji uzyskanych wyników wprowadzono pojęcie średnicy zastępczej $d_{3,0}$ VMD (*Volume Mean Diameter*) wykorzystujące pojęcie kuli równoważnej i opisującej wymiar pojedynczej cząstki niesferycznej oraz – dodatkowo – średnicy *Sautera* $d_{3,2}$ SMD (*Sauter Mean Diameter*) będącej wymiarem zastępczym zbioru cząstek [Liu i in., 2017]:

$$d_{3,0} = \left(n^{-1} \sum_{i=1}^n d_i^3 \right)^{1/3} \quad (2)$$

$$d_{3,2} = \left(\sum_{i=1}^n d_i^3 \left(\sum_{i=1}^n d_i^2 \right)^{-1} \right) \quad (3)$$

gdzie n jest liczebność zbioru.

Badania doświadczalne

Materiały

Skład kompozycji wodnej był następujący:

- woda destylowana,
- emulgator *Polisorbat 80* (*Pharma-Cosmetic/Fagron*),
- witamina A (*Interforum Pharma*, Kraków),
- naturalny olejek eukaliptusowy (*Avicenna-Oil*, Wrocław),
- naturalny olejek miętowy (*Interforum Pharma*, Kraków).

Badany układ był rozważany jako suplement diety zwierząt w okresie zimowym.

Metodyka

Przygotowano dyspersje wodne o stałej zawartości olejku eukaliptusowego (OE), miętowego (OM) oraz witaminy (wit.A). Przedmiotem badań były trzy mieszaniny o stałej zawartości olejku eukaliptusowego (OE), miętowego (OM) oraz witaminy (wit.A) różniące się ilością emulgatora (EM) i wody (Tab. 2).

Tab. 2. Składy badanych emulsji uzyskanych z kompozycji: *Polisorbat 80* (EM), olejek miętowy (OM), olejek eukaliptusowy (OE), witamina A (Wit. A)

EM [%]	OM [%]	OE [%]	Wit.A [%]	Woda [%]
5	0,9	18	0,2	75,9
10	0,9	18	0,2	70,9
15	0,9	18	0,2	65,9

Przygotowane próbki poddawano emulgowaniu w homogenizatorze laboratoryjnym *H 500* (*Pol-Eko-Aparatura*, Wodzisław Śląski) w czasie 1800 s, przy prędkości mieszania 250 obr·s⁻¹ i w temp. 298K. Homogenizator zaopatrzony był w nóż składający się z rotora i statora, umieszczony na wysokości $h/D = 1/3$ licząc od dna zbiornika, gdzie h i D były odpowiednio wysokością i średnicą zbiornika.

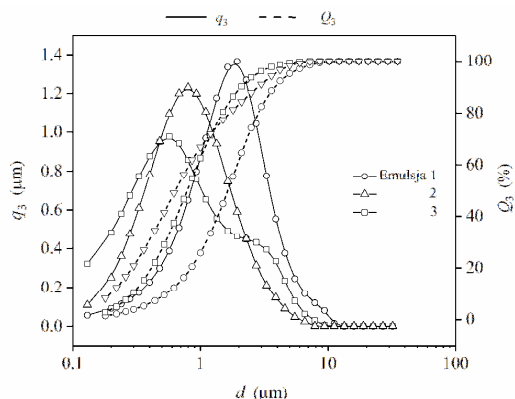
Do pomiaru rozkładu wielkości cząstek wykorzystano analizator laserowy *HELOS* (*Sympotec GmbH*, Clausthal-Zellerfeld, Niemcy), który dzięki układom optycznym pracuje w szerokim zakresie pomiarowym (0,1÷8750 µm). Na tej podstawie wyznaczono krzywe rozkładu wielkości cząstek oraz określono wpływ zawartości emulgatora na uzyskane wyniki.

Wyniki i dyskusja

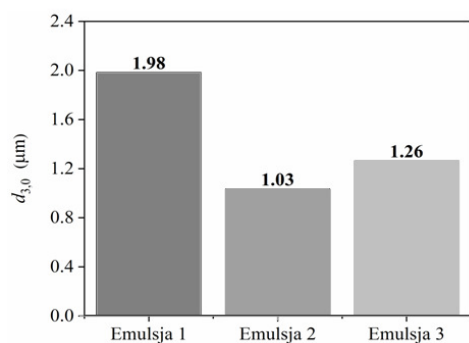
Badania dyfraktometryczne pozwoliły na określenie rozkładu wielkości cząstek w zależności od zawartości emulgatora w układzie przy stałej prędkości obrotowej mieszadła (250 obr·s⁻¹).

W efekcie uzyskano krzywe gęstości rozkładu (q_3) badanych emulsji przedstawione na rys. 1. Widać, że ze wzrostem zawartości emulgatora najbardziej prawdopodobna średnica cząstki (d_H) maleje. Takiego efektu należało się spodziewać, gdyż emulgator gromadząc się na powierzchni granicznej prowadził do powstania miceli, zwiększając tym samym trwałość układu. Przykładowo dla analizowanych w pracy zawartości emulgatora wynoszących 5, 10 i 15% mas. średnice d_H wynosiły odpowiednio 1,62; 1,23 i 0,57 μm . Ponadto ze spadkiem tej średnicy malało odchylenie standardowe σ . Dla wspomnianych powyżej ilości emulgatora wynosiło ono odpowiednio 1,325; 0,57 i około 0,4 μm . Zauważono przy tym narastającą niesymetryczność przebiegu krzywych q_3 , co oznacza, że najbardziej prawdopodobna wielkość cząstki coraz bardziej różni się od jej wartości średniej (Rys. 2).

Zatem im większa była zawartość emulgatora (EM) tym mniejszego rozmycia wielkości cząstek w zbiorze można się było spodziewać.



Rys. 1. Rozkład gęstości q (linia ciągła) oraz krzywa skumulowana (linia przerywana) jako funkcje wielkości cząstek d i ilości emulgatora



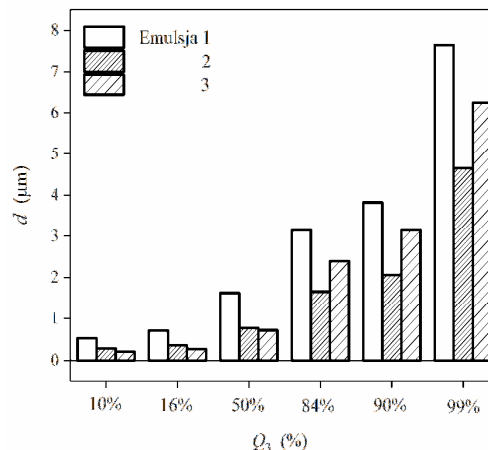
Rys. 2. Średnica przeciętna VMD wg równ. (2) jako funkcja ilości emulgatora

Krzywe skumulowane Q_3 będące sumą rozkładów (Rys. 1 i 3) stanowią unormowaną miarę cząstek o średnicy d nie większej niż d^* . Oznacza to np., że w emulsji 1 zawierającej 5% mas. emulgatora (EM) cząstki o średnicy $d \leq d^* = 0,53 \mu\text{m}$ występują z prawdopodobieństwem $Q_3 = 10\%$. (Tab. 3)

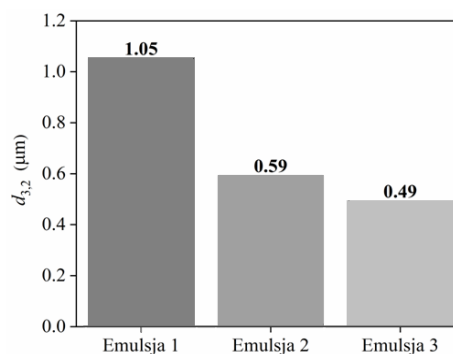
Tab. 3 Prawdopodobieństwo Q_3 [%] występowania cząstek o średnicy $d \leq d^*$ [μm] (dla emulsji 1 zawierającej 5% emulgatora)

d^* [μm]	0,53	0,71	1,62
Q_3 [%]	10	16	50
d^* [μm]	3,14	3,82	7,65
Q_3 [%]	84	90	99

Należy przy tym zauważyć (Rys. 4), że zwiększenie ilości emulgatora powoduje spadek SMD (równ. (3)) reprezentującej wymiar zbioru cząstek w emulsji. Jest to konsekwencją stabilizującego działania tworzących się miceli powodujących rozpuszczenie cząstek w fazie wodnej dotąd w niej nierozpuszczalnych.



Rys. 3. Suma rozkładu wielkości cząstek Q_3 jako funkcja ich średnicy d i ilości emulgatora



Rys. 4. Średnica Sautera (SMD) jako funkcja ilości emulgatora

Wnioski

Przeprowadzono analizę rozkładu wielkości cząstek w układach dyspersyjnych z dodatkiem emulgatora. Wraz ze wzrostem jego zawartości w układzie maleje wartość VMD i SMD, co świadczy o mniejszym rozrzucie wielkości cząstek, a tym samym lepszej homogenizacji badanych układów dyspersyjnych.

LITERATURA

- Agimelen O. S., Mulholland A. J., Sefcik J., (2017). Modelling of artefacts in estimations of particle size of needle-like particles from laser diffraction measurements. *Chem. Eng. Sci.*, 158, 445-452. DOI: 10.1016/j.ces.2016.10.031
- Koch R., Noworyta A., (1998). *Operacje mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa.
- Liu Z., Li B., Qi F., Cheung S. C. P., (2017). Population balance modeling of polydispersed bubbly flow in continuous casting using average bubble number density approach. *Powder Technol.*, 319, 139-147. DOI: 10.1016/j.powtec.2017.06.034
- Scheibelhofer O., Besenhard M. O., Piller M., Khinast J. G., (2016). Comparing particle size distributions of an arbitrary shape. *Powder Technol.*, 294, 134-145. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.02.028
- Schulte P., Lehmkuhl F., (2017). The difference of two laser diffraction patterns as an indicator for post-depositional grain size reduction in loess-paleosol sequences. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* (in press) DOI: 10.1016/j.palaeo.2017.02.022
- Sympatec GmbH (2017). *HELOS laser diffraction series* (04.2017) <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/>