

Analýza velikosti a stability disperzních systémů - [DS]

(Nina Nováková)

1. Úvod

Disperzní systémy, jako jsou emulze, hrají klíčovou roli v mnoha oblastech průmyslu i výzkumu. Jejich stabilita a velikost částic zásadně ovlivňují vzhled, funkčnost, účinnost a trvanlivost konečného produktu. Nestabilita emulzí může vést k nežádoucím separačním jevům, jako je sedimentace, krémování nebo koalescence, které snižují kvalitu výrobku. Porovnání složení odlišných emulzí a sledování jejich chování za různých podmínek umožňuje lépe pochopit vliv jednotlivých komponent a faktorů prostředí na fyzikální stabilitu těchto systémů. Praktická znalost přípravy a hodnocení disperzních systémů je důležitá pro jejich správné navrhování a použití v technologické praxi.

2. Teorie

Disperzní systémy jsou tvořeny nejméně dvěma fázemi, z nichž jedna je rozptýlená v druhé. Podle skupenství dispergované (rozptýlené) a kontinuální fáze lze rozdělit na suspenze (pevná látka v kapalině), emulze (kapalina v kapalině), pěny (plyn v kapalině) nebo aerosoly (pevné nebo kapalné částice v plynu).

Emulze jsou systémy složené ze dvou vzájemně nemísitelných kapalin, z nichž jedna je rozptýlená v druhé ve formě malých kapek. V praxi se nejčastěji setkáváme s emulzemi typu olej ve vodě (O/V) nebo voda v oleji (V/O), přičemž typ emulze závisí na objemovém poměru fází, přítomnosti emulgačních činidel a způsobu přípravy [1]. Jejich fyzikální stabilita je časově omezená a ovlivňuje ji řada faktorů, jako je velikost a rozložení kapek dispergované fáze, viskozita, podíl hustoty mezi fázemi, mezifázové napětí a interakce mezi částicemi. Emulze mají tendenci k postupné destabilizaci, mezi hlavní mechanismy patří sedimentace – usazování těžších částic vlivem gravitační síly, krémování – pohyb větších kapek vzhůru k hladině vlivem tvorby koncentračního gradientu, flokulace – shlukování částic bez sloučení, koalescence – splývání disperzních částic do spojitě fáze a fázová separace – úplný rozpad emulze na oddělené souvislé fáze. Destabilizační procesy v praxi probíhají současně a vzájemně se ovlivňují.

Dalším z klíčových parametrů ovlivňujících stabilitu disperzních systémů je velikost dispergovaných částic. Čím menší a rovnoměrněji rozprostřené kapky jsou, tím stabilnější bývá emulze. Malé kapky snižují tendenci sedimentovat nebo krémovat z důvodu vyššího působení vztahové síly, zároveň tyto kapky díky jejich vyššímu specifickému povrchu lépe interagují s emulgačními činidly. Stabilní emulze se vyznačují úzkou distribucí kapek a jejich nízkou střední velikostí.

Ke snížení mezifázového napětí mezi olejovou a vodnou fází, a tím i zvýšení stability emulze, slouží emulgační činidla. Díky jejich amfifilní povaze, tj. hydrofobního řetězce a hydrofilní skupiny typické pro povrchově aktivní látky, se mohou usazovat na rozhraní mezi nemísitelnými kapalinami. Tím dochází ke zmiňovanému snížení mezifázového napětí, které by jinak bránilo tvorbě dispergovaných kapek. Při emulgaci se molekuly povrchově aktivní látky adsorbují na povrchu nově vzniklých kapek a vytvoří kolem nich ochrannou vrstvu a brání jejich opětovnému spojování. Stabilita této vrstvy závisí na typu emulgačního činidla, jeho

koncentraci a vnějších podmínkách prostředí. Stabilizační účinnost je často popisována tzv. HLB číslem (Hydrophilic-Lipophilic Balance), které udává rovnováhu mezi hydrofilní a lipofilní částí molekuly.

Kromě výběru vhodného emulgačního činidla ovlivňuje stabilitu emulze řada dalších vnějších i vnitřních parametrů. Změna hodnoty pH může významně ovlivnit ionizaci emulgačního činidla, jeho rozpustnost a interakce na rozhraní mezi kontinuální a dispergovanou fází. U některých činidel může dojít také k jejich rozkladu. Změny pH mohou ovlivnit i náboj dispergovaných kapek, a tím i odpudivé síly mezi kapkami, které mají vliv na flokulaci a koalescenci. Dalším parametrem je teplota, která ovlivňuje viskozitu systému, mezifázové napětí a dynamiku adsorpce emulgačního činidla. Při vysoké teplotě může dojít k denaturaci přírodních emulgátorů a tím i k destabilizaci původně stabilních struktur. Vyšší teplota rovněž snižuje viskozitu kapalin, což může urychlit separační procesy (tj. sedimentaci nebo krémování). V některých případech však krátkodobé zahřátí a následné ochlazení může vést k dočasnému zpevnění mezifázové vrstvy a tím i zlepšení stability. Dále hraje roli rozdíl hustot mezi fázemi – čím je tento rozdíl vyšší, tím je větší tendence ke gravitačnímu oddělení fází. Také koncentrace dispergované fáze ovlivňuje stabilitu – při vyšší koncentraci může dojít ke ztížení pohybu kapek. V neposlední řadě je důležitá i viskozita kontinuální fáze. Vyšší viskozita snižuje rychlost sedimentace i koalescence [2].

Pro charakterizaci fyzikální stability disperzních systémů se využívá řada metod. Mezi tradiční metody patří vizuální pozorování separace fází v čase nebo mikroskopické sledování velikosti dispergovaných kapek. Moderní přístupy však využívají přímé optické nebo centrifugační metody, které umožňují rychlé a kvantitativní vyhodnocení destabilizačních procesů. Měření změn přenosu světla (transmitance) v závislosti na čase a výšce ve vzorku umožňuje sledovat vznikající gradienty v systému, tedy jak se mění koncentrace dispergované fáze v jednotlivých vrstvách kyvety. Z těchto údajů lze získat informace o rychlosti separace fází, míře destabilizace i distribuci velikosti částic. Hodnocení těchto parametrů umožňuje nejen porovnání různých emulzních formulací, ale i optimalizaci složení pro dosažení požadované funkčnosti a dlouhodobé stability. Výsledky měření lze zpracovávat pomocí softwarových nástrojů, které usnadňují kvantitativní analýzu a interpretaci dat.

3. Cíl práce

1. Seznamte se s principy tvorby a stabilizace emulzí typu olej ve vodě (O/V) a zároveň s faktory ovlivňující jejich fyzikální stabilitu.
2. Připravte modelové emulze s využitím různých emulgačních činidel a za odlišných podmínek.
3. Porovnejte stabilitu jednotlivých emulzí.
4. Vyhodnoťte vliv složení a fyzikálně chemických podmínek na stabilitu emulze a chování dispergované fáze v čase, interpretejte výsledky.

4. Popis zařízení

Pro hodnocení stability emulzí se v této úloze využívá zařízení LUMiSizer – odstředivě-optický analyzátor, který umožňuje urychlené sledování separačních procesů a zároveň poskytuje informace o velikosti částic a distribuci fází ve vzorku. LUMiSizer má kompaktní

stolní konstrukci s horním víkem, pod kterým se nachází centrifugační rotor pro uložení vzorků v měřících kyvetách. Hlavní ovládací prvky přístroje a vnitřní uspořádání jsou (Obr. 1):

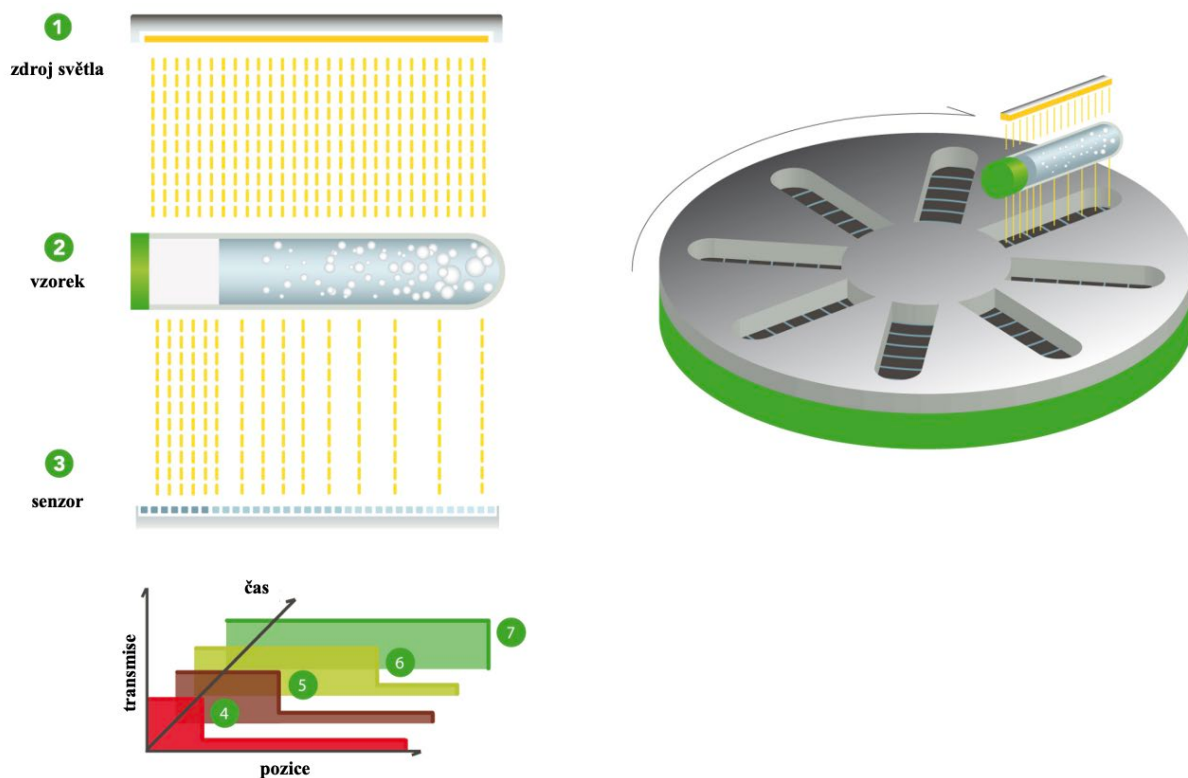
- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1. nouzové zastavení přístroje | 7. víko rotoru |
| 2. displej | 8. kryt detektoru |
| 3. zvolení módu | 9. víko přístroje |
| 4. zvolení jednotky | C. zásobník na kondenzovanou vodu |
| 5. otevření víka | E. nouzové uvolnění víka |
| 6. pohotovostní režim přístroje | |



Obr. 1: Ovládací prvky přístroje LUMiSizer [3]

Po uzavření přístroje a spuštění měření dochází k rotaci vzorků vysokou rychlostí (až 4000 tisíce otáček za minutu), čímž se několikanásobně zvýší působící gravitační síla. Vlivem této síly dochází ve vzorku k urychleným separačním procesům – např. sedimentaci těžších částic nebo krémování lehčích kapek. Tímto způsobem je možné během několika desítek minut simulovat procesy, které by jinak za běžných podmínek probíhaly několik hodin nebo dní. Změny, ke kterým dochází ve vzorku, jsou současně sledovány optickým systémem. Měřicí paprsek o vlnové délce 870 nm (blízké infračervené záření) prochází vzorkem ve směru od okraje rotoru ke středu. Intenzita procházejícího světla je snímána detektory s vysokým prostorovým rozlišením a zaznamenávána v čase. Celý princip měření je znázorněn na Obr. 2.

Pomocí takto získaných dat je možné sledovat časový vývoj transmisního profilu ve vzorku, tedy jak se mění propustnost světla v jednotlivých výškách v čase. Z těchto údajů lze vyhodnotit rychlost vyčerení vzorku, pohyb fázového rozhraní, rychlost sedimentace nebo krémování a stupeň destabilizace systému. Vyhodnocení probíhá v softwaru SEPView, kde lze data graficky znázornit, provádět regresní analýzy a porovnat jednotlivé vzorky.



Obr. 2: Princip měření přístroje LUMiSizer [3]

5. Postup práce

A) Příprava vzorků

Připravte emulze typu olej ve vodě (O/V) lišící se jejich složením dle zadání v Tab 1. K emulgaci použijte magnetické míchadlo a míchejte po dobu alespoň 5 minut. Následně pomocí pipety s naříznutou špičkou přeneste 2,5 ml připravené emulze do měřících kyvet tak, aby nevznikly vzduchové bubliny ani pěna. Uzavřete kyvetu příslušným víkem a ujistěte se, že víko těsní a vzorek nevytéká.

Potřebné nádobí:

Odměrný válec

Kádinky

Magnetická míchadla

Pipeta

Naříznuté špičky

Měřící kyvety typu 110-134xx

Potřebné chemikálie:

Olejná fáze (klasický stolní olej)

Surfaktant (Polysorbát 80, Polysorbát 20)

Voda

Tab. 1: Složení vzorků pro měření

VZOREK Č.	OBSAH OLEJNÉ FÁZE (% v/v)	OLEJNÁ FÁZE (ml)	VODNÁ FÁZE (ml)	TYP SURFAKTANTU	OBSAH SURFAKTANTU (% v/v)
1	0	0	10	-	0
2	50	5	5	-	0
3	50	5	5	Polysorbát 80	5
4	50	5	5	Polysorbát 20	5
5	20	2	8	Polysorbát 80	5
6	20	2	8	Polysorbát 20	5
7	20	2	8	Polysorbát 80	1
8	20	2	8	Polysorbát 20	1

B) Příprava k měření

1. Spusťte počítač a přístroj LUMiSizer hlavním spínačem na zadní straně přístroje.
2. Spusťte software SEPView na ploše počítače a přihlaste se dle instrukcí asistenta.
3. Naplňte příslušné kyvety.

C) Vlastní měření

1. Zadejte nové měření tlačítkem *New SOP (Standard Operating Procedure)* a vyberte přístroj pro měření. Vytvořte složku, do které se budou ukládat Vaše měření.
2. Zobrazí se Vám okno se zvolením nastavení. Ujistěte se, že máte označené veškeré vzorky před měřením a typ kyvety, ve které máte dané vzorky emulzí. Následně opět specifikujte měřící zařízení.
3. Zaklikněte *No. Of Samples* a zvolte počet vzorků. Software automaticky zvolí pozice, do kterých budete později vkládat kyvety do rotorového držáku. Ke každému vzorku zvolte příslušný typ kyvety.
4. Zvolte teplotu, vlnovou délku pro měření, počet profilů, a intervaly mezi nimi, rychlost otáček za minutu a světelný faktor. Vaše nastavení uložte a pojmenujte.
5. Zobrazí se souhrn Vašeho nastavení. Zkontrolujte nastavené parametry a pokračujte pomocí tlačítka *Safe and Execute*, případně zaklikněte složku s Vaším měřením v levé listě okna softwaru a rozklikněte daný soubor pravým tlačítkem myši. Zvolte *Execute SOP*.
6. Potvrďte, že rotor je utěsněný a víko přístroje zavřené. Vyčkejte, dokud se v okně nezobrazí teplotní křivka (případně zaklikněte manuálně tlačítkem *Show temperature curve*). Proběhne ustálení teploty a normalizace, tj. převedení intenzity světla na bezrozměrné hodnoty.
7. Dle instrukcí otevřete horní víko přístroje a vložte kyvety do rotorového držáku na označené pozice symetricky v párech naproti sobě kvůli správnému vyvážení. Ujistěte se, že emulze

v kyvetách jsou stále homogenní a nedošlo k oddělení fází. V případě, že je lichý počet vzorků, doplňte prázdnou kyvetu s 2 ml vody. Následně uzavřete víko přístroje.

8. Tlačítkem *Next* spustíte měření. Zobrazí se Vám profily měření pro *Transmission in %* (znázornění změny propustnosti světla v různých výškách vzorku), *Instability Index* (vyjádření celkové destabilizace vzorku – 0 = stabilní, 1 = nestabilní) a *Instability Index vs. Time* (vyjádření rychlosti destabilizačních procesů v čase, tj. čím prudší nárůst, tím rychlejší separace fází).

9. Po dokončení měření potvrďte tlačítkem *Close* a vyjměte vzorky.

6. Zpracování výsledků

1. Ve složce Vašeho měření se zobrazí nový soubor s naměřenými daty. Pravým tlačítkem myši zvolte *New Analysis* a vyberte analýzu (*LUMView*, *Stability Analysis*, *Integration*, *Front Tracking*, *Particle Characterisation* nebo *Advanced Analysis*).

2. Pomocí tlačítek *Export* a *Copy to Clipboard* můžete uložit analýzu, vytvořit obrázek reportu, exportovat data v příslušných formátech či zkopírovat data pro následující analýzu např. v Excelu, Matlabu apod.

3. Pro každý ze vzorků proveďte kvantitativní analýzu. Porovnejte konečný *Instability Index* mezi emulzemi a tvar transmisního profilu. Pomocí grafů *Instability Index vs Time* určete, který vzorek se destabilizoval nejrychleji.

4. Pro vzorky proveďte doplňkovou analýzu *Particle Characterisation* a vyhodnoťte střední velikost kapek a jejich objemovou distribuci.

5. Diskutujte výsledky.

7. Bezpečnostní pokyny

Před měřením je nutné rotor centrifugy správně vyvážit – kyvety musí být rozloženy symetricky. Během rotace centrifugy se víko nesmí otevírat. Kyvety je třeba před měřením zkontrolovat, aby neobsahovaly vzduchové bubliny a byly správně utěsněné. V případě rozlití oleje nebo emulze je nutné pracovní plochu okamžitě otřít.

8. Kontrolní otázky

1. Jaké faktory mohou ovlivnit fyzikální stabilitu emulze a jak se to projeví při měření?
2. Jaký vliv má výběr emulgačního činidla na vlastnosti a chování emulze?
3. Proč je důležité před měřením odstranit vzduchové bubliny ze vzorku?
4. Jakým způsobem lze z časové změny přenosu světla posuzovat destabilizační procesy v emulzi?
5. Jakými parametry se kvantitativně hodnotí rychlost separace fází v disperzním systému?

Literatura

- [1] Tian, Y., Zhou, J., He, C., He, L., Li, X., & Sui, H. (2022). The formation, stabilization and separation of oil–water emulsions: a review. *Processes*, 10(4), 738.
- [2] Nour, A. H. (2018). Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies (IJIRSS)*, 1(1).
- [3] LUM GmbH. (2021). LUMiSizer®: Analytical photocentrifuge—Operating manual (Version 4.0.1)