



Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny



Nowe technologie i techniki produkcji dodatków funkcjonalnych do żywności

Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

**Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35

71-270 Szczecin



Ćwiczenie 3

Emulsje

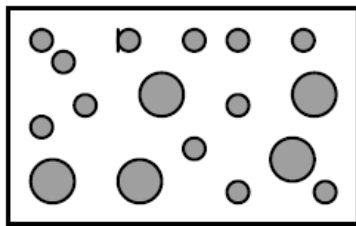
Zagadnienia teoretyczne

Emulsją nazywamy układ dyspersyjny złożony z dwu cieczy nie mieszających się ze sobą, z których jedna jest rozproszona w drugiej w postaci kropelek o wymiarach **0.001 – 0.05 mm**. Jedną z cieczy jest **niepolarna**, np. benzen, olej, druga **polarna**, np. woda.

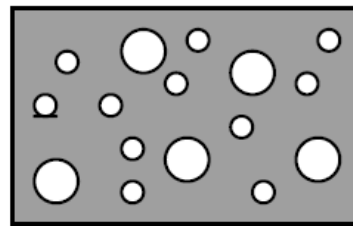
Typ emulsji określa się w ten sposób, że na początku podaje się nazwę fazy rozproszonej, a następnie rozpraszającej. Ciecze niepolarne określa się na ogół mianem oleju. Tak więc, emulsja kropelek benzenu w wodzie jest emulsją typu **o/w** (olej w wodzie), ale gdy rozproszone są kuleczki wody w benzenie, mamy do czynienia z emulsją typu **w/o** (woda w oleju).

Ze względu na wielkość rozdrobnienia emulsja wygląda pozornie na jednorodną, ale jej strukturę heterogeniczną (niejednorodną), można ze względu na wymiary fazy rozproszonej obserwować pod mikroskopem.

Emulsje naturalne, występujące w przyrodzie, to np. mleko, lateks kauczukowy. Emulsje spożywcze to śmietana, masło, majonez, wiele leków, także maści i kremy.



a. olej w wodzie (o/w)



b. woda w oleju (w/o)

Emulsje rozcieńczone zawierają do 25 % fazy rozproszonej, posiadają kropelki dość oddalone od siebie, przypominają one koloidy hydrofobowe.

Emulsje, w których stężenie fazy rozproszonej wynosi do 70 %, a nawet do 90 % objętościowych, mają budowę komórkową, podobną do budowy komórek wosku pszczelego i mają właściwości mechaniczne zbliżone do żeli.

Otrzymywanie emulsji

Aby otrzymać emulsję dwu cieczy nie mieszających się wzajemnie należy poddać je emulgowaniu. Najprostszym sposobem jest tutaj mechaniczne wstrząsanie obu cieczy, najlepiej w odpowiednich wstrząsarkach, bądź wymieszanie przy użyciu szybko obracających się mieszadeł. W przemyśle stosuje się specjalne urządzenia dyspergujące rozbijające duże krople na mniejsze, lub rozciągające ciecz na błonkę pod wpływem silnego strumienia powietrza. Nowoczesną metodą przemysłową jest otrzymywanie emulsji przy pomocy ultradźwięków: dwie cieczy, nie mieszające się ze sobą, np. olej i wodę, umieszcza się w polu ultradźwiękowym o oscylacji kilkuset tysięcy drgań na sekundę. Pod wpływem oscylacji następuje emulgowanie z wytworzeniem nawet bardzo stężonych emulsji. Jeżeli strumień wody w oleju naładujemy elektrycznie do wysokiego potencjału rzędu kilkudziesięciu tysięcy woltów, to strumień ten rozpadając się utworzy emulsję wody w oleju (emulgowanie jest w tym przypadku związane ze zmniejszeniem się napięcia powierzchniowego, dzięki utrzymanemu przez powierzchnię wody ładunkowi elektrycznemu). Emulsje otrzymywane dzięki wymienionym metodom nie są jednak zbyt trwałe i po pewnym czasie stopniowo rozwarstwiają się na dwie fazy.

Obecnie najczęściej stosuje się metody mechaniczne, z tym, że podczas dyspergowania dodaje się substancji zwanej **emulgatorem**, która znacznie ułatwia otrzymywanie emulsji, ale przede wszystkim ją stabilizuje.

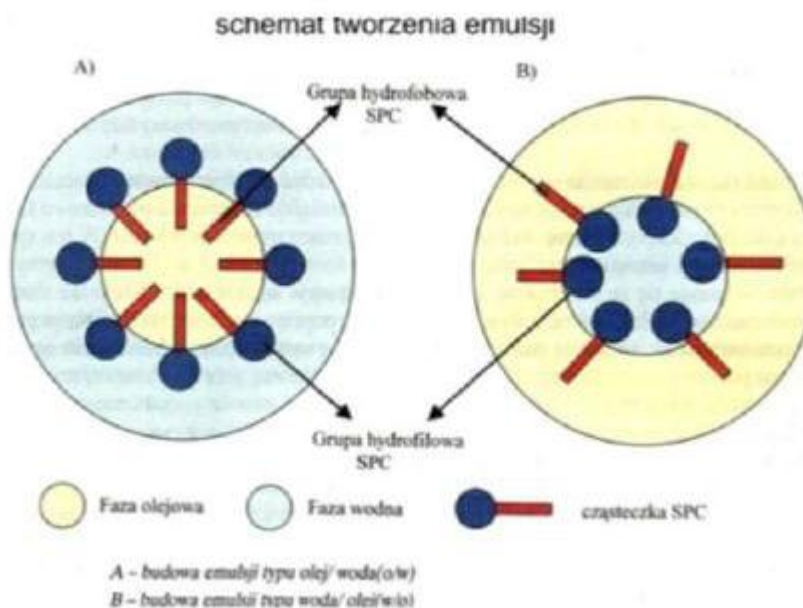
Aby wyjaśnić działanie emulgatora rozpatrzmy tworzenie emulsji z punktu widzenia fizykochemicznego na przykładzie emulsji typu **o/w**. Na granicy faz cieczy polarnej (woda) i niepolarniej (olej) istnieje dość duże napięcie powierzchniowe, tzw. napięcie międzyfazowe. Ponieważ

dyspergowanie jest związane z powiększeniem powierzchni rozdzielającej obie fazy o ΔS , a praca potrzebna na wykonanie dyspersji wynosi:

$$F = \Delta S \cdot \sigma$$

gdzie: ΔS – przyrost powierzchni, a σ – napięcie międzyfazowe na granicy faz.

Emulgatory są substancjami powierzchniowo czynnymi (spc) obniżającymi napięcie powierzchniowe (międzyfazowe); zmniejszenie napięcia międzyfazowego na granicy faz powoduje zmniejszenie pracy potrzebnej do wytworzenia emulsji. Kuleczki emulsji mają ponadto tendencję do „zlewania” się w większe krople, co z kolei zmniejsza energię powierzchniową i wskutek tego emulsja rozwarstwa się, szczególnie łatwo, gdy kropelki ciecchy będące w ruchu zderzają się ze sobą.



Ilościowa zależność pomiędzy obniżaniem napięcia powierzchniowego, a adsorpcją na powierzchniach granicznych określa **równanie Gibbsa**:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

gdzie Γ – nadwyżka stężenia na powierzchni granicznej, c – stężenie substancji wewnątrz roztworu, σ – napięcie powierzchniowe, R – stała gazowa, T – temperatura [°K]

Jeżeli $d\sigma/dc < 0$ to $\Gamma > 0$, czyli substancja gromadzi się na powierzchni granicznej. Adsorpcja jest w tym przypadku dodatnia (emulgator obniża napięcie międzyfazowe).

Jeżeli $d\sigma/dc > 0$ to $\Gamma < 0$, czyli stężenie w warstwie powierzchniowej jest mniejsze niż w głębi roztworu i adsorpcja jest ujemna.

Wiadomo, że można otrzymać emulsje stężone i rozcieńczone. Rozpatrzmy od czego zależy rodzaj otrzymanej emulsji:

- rodzaj emulsji zależy od **ilościowego stosunku** wody i oleju: w przypadku dużej przewagi jednej z faz otrzymujemy emulsję, w której faza występująca w nadmiarze jest ośrodkiem rozpraszającym,
- rodzaj emulsji zależy również od **charakteru chemicznego** dwu cieczy,
- rodzaj emulsji w największym stopniu zależy od **charakteru emulgatora**.

Charakterystyka i podział emulgatorów

Emulgatory można podzielić na **hydrofobowe**, stabilizujące emulsje typu w/o i **hydrofilowe**, stabilizujące emulsje typu o/w. **Bancroft** wyraził tę prawidłowość stwierdzając, że ta faza jest rozpraszająca, w której lepiej rozpuszcza się emulgator. Większość emulgatorów zawiera w swej cząsteczce zarówno grupę hydrofilową, jak i hydrofobową:

– do grup hydrofilowych (polarnych) należą:

karboksylowa —COOH,

wodorotlenowa —OH,

estrowa —COOR,

sulfonowa —SO₃H,

nitrowa —NO₂,

chlorowcowa —Cl, —Br, —J,

– do grup niepolarnych zalicza się łańcuchy alkilowe: —CH₃, —C₂H₅, a szczególnie dłuższe łańcuchy, jak np. —C₁₇H₃₅, grupy fenyłową —C₆H₅, naftylową —C₁₀H₇ i inne.

W emulgatorach posiadających grupę polarną, i niepolarną widoczny jest wpływ zarówno części polarnej (hydrofilowej), jak i niepolarnej (hydrofobowej). Między tymi grupami istnieje pewna równowaga jednak z niewielką przewagą jednej z tych części.

Griffin zaproponował dla ujęcia liczbowego równowagi między częścią hydrofilową i hydrofobową tzw. **wartość HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)**, która przedstawia stosunek równoczesnej rozpuszczalności emulgatora w fazie wodnej i olejowej. Dla lipofilowych emulgatorów (lubiących tłuszcz, olej, dobrze rozpuszczających się w oleju) ma ona wartość od **3 – 8**, dla lipofobowych natomiast (lubiących wodę, dobrze rozpuszczających się w wodzie) od **8 – 20**. Wartość HLB ma charakter **addytywny**, tzn. dla mieszaniny związków powierzchniowo czynnych jest sumą odpowiednich wartości jej składników pomnożonych przez ich zawartość procentową.

- HLB 1-3 środki przeciwpieniące się
 - Silna lipofilowość
 - Brak rozpuszczalności w wodzie
 - Brak dyspergowalności w wodzie
- HLB 3-6 dobry emulgator typu woda/olej
 - Umiarkowana lipofilowość
 - Brak rozpuszczalności w wodzie
 - Słaba dyspergowalność
- HLB 7-9 dobry środek zwilżający
 - Umiarkowana lipofilowość
 - Słaba rozpuszczalność w wodzie
 - Umiarkowana dyspergowalność
- HLB 10-18 dobry emulgator typu olej/woda
 - Związki hydrofilowe
 - Dobra rozpuszczalność w wodzie
 - Słaba rozpuszczalność w oleju

Emulgatory naturalne: Są to substancje występujące w przyrodzie o różnorodnej budowie chemicznej. Otaczają one kuleczki emulsji tworząc elastyczne i trwałe błonki, które gromadzą się na powierzchni i utrwalają kuleczki emulsji. Należą do nich kazeina preparowana z mleka oraz alginiany

otrzymywane z morskich wodorostów. Zole hydrofilowe np. żelatyna tworzą emulsje typu **o/w**. Zole ciał rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych tworzą emulsje typu **w/o**.

Sproszkowane ciała stałe: Praktycznie biorąc każde subtelnie sproszkowane ciało stałe może być emulgatorem, np. CaCO_3 , FeS , pył cynkowy i sadza. Otrzymana emulsja jest jednak nietrwała. Proszki lokują się na powierzchni kropelki i nie dopuszczają do ich zetknięcia. Proszki łatwo zwilżalne utralają emulsję typu **w/o**, np. CaCO_3 , zaś hydrofobowe, np. sadza utralają emulsje typu **o/w**.

Oznaczanie typu emulsji

a. Metoda „zlewania” się kropeł: Obok kropli emulsji umieszczonej na szkiełku przedmiotowym umieszcza się kroplę wody, nakłada się szkiełko nakrywkowe i obserwuje czy obie krople zmieszają się ze sobą. **Zmieszanie** się kropeł dowodzi, że woda jest w emulsji fazą rozpraszającą, a więc emulsja jest typu **o/w**. Analogiczne doświadczenie robi się z fazą niepolarną.

b. Metoda przewodnictwa elektrycznego: Emulsje typu **o/w** przewodzą dość dobrze prąd elektryczny dzięki przewodności wody, ale przede wszystkim dzięki obecności jonów np. Na^+ z dysocjacji emulgatora, np. oleinianu sodu. Przewodność sprawdza się omomierzem: dla emulsji **o/w** opór (rezystancja) jest rzędu kilku do kilkudziesięciu $\text{k}\Omega$, dla emulsji typu **w/o** – nawet nieskończenie wielki.

c. Metoda barwienia: Wybarwia się selektywnie jedną z faz przez dodanie barwnika rozpuszczającego się tylko w fazie wodnej lub olejowej. W wodzie rozpuszcza się np. czerwień metylowa, a w oleju – np. Sudan III i Sudan IV. Obserwuje się następnie pod mikroskopem wybarwienie fazy rozpraszającej lub rozproszonej, zależnie od zastosowanego barwnika.

Trwałość emulsji

Emulsje po pewnym czasie wskutek ruchu cząsteczek lub zmiany w składzie jednej z faz (np. wskutek jełczenia tłuszczu) mają tendencję do tzw. **śmietankowania** czyli rozdzielenia się na dwie fazy. Proces ten jest odwracalny – wystarczy emulsję powtórnie wymieszać. Proces nieodwracalnego rozwarstwienia się faz emulsji jest wynikiem **lamania** emulsji. Duży wpływ na trwałość emulsji ma temperatura. Optymalna temperatura przechowywania emulsji wynosi $4 - 20^\circ \text{C}$. Powyżej 20°C następuje szybsze rozwarstwienie emulsji wskutek zmniejszenia lepkości cieczy i szybszego opadania rozproszonych kuleczek emulsji, poniżej 0°C , w emulsji **o/w** – następuje zamarzanie fazy rozpraszającej – wody.

Przebieg ćwiczenia

1. Cel: Otrzymywanie emulsji typu O/W i W/O oraz badanie ich właściwości.

2. Materiały i odczynniki:

- olej rzepakowy,
- Sudan III,
- SPAN 85,
- lecytyna,
- Tween 85,
- Tween 20,

3. Wykonanie ćwiczenia:

Otrzymanie emulsji przy zastosowaniu czterech różnych emulgatorów o różnym HLB.

1. Do zlewki o pojemności 250 ml wlać 60 ml oleju i dodać szczyptę barwnika Sudan III. Wstawić na mieszadło magnetyczne, poczekać do całkowitego rozpuszczenia się barwnika. Olej z barwnikiem będzie wykorzystywany w dalszych podpunktach.

2. Przygotowanie emulsji olej-woda

- Przygotować 3 próbki oraz wysoką zlewkę, która będzie pełniła rolę statywu. Na wadze umieścić pustą zlewkę z probówką i wytarować wagę. Do pierwszej probówki dodać 4 g wody oraz 4 g oleju z barwnikiem; odstawić do statywu,
- Drugą probówkę ustawić analogicznie na wadze i dodać 3g oleju, 5 g wody; odstawić do statywu.
- Do trzeciej probówki dodać 5g oleju, 3g wody.
- Probówki zatkać palcem (założyć rękawiczki) i energicznie wytrząsać (ok.10s), do powstania jednolitej emulsji. Odstawić probówki do statywu na 20 min. Po tym czasie zmierzyć linijką wielkość obu rozdzielonych faz.

W trakcie mierzenia czasu zacząć przygotowywać kolejną emulsję.

3. Przygotowanie emulsji olej-woda-SPAN 85

- Przygotować 3 próbki oraz wysoką zlewkę. Na wadze umieścić pustą zlewkę z probówką i wytarować wagę. Do pierwszej probówki dodać 4g oleju z barwnikiem, 4g wody i 3 krople emulgatora SPAN 85; odstawić probówkę do statywu.
- Drugą probówkę ustawić analogicznie na wadze i dodać 3g oleju, 5 g wody i 3 krople emulgatora; odstawić do statywu.
- Do trzeciej probówki dodać 5g oleju, 3g wody i 3 krople emulgatora.
- Probówki zatkać palcem (założyć rękawiczki) i energicznie wytrząsać (ok.10s), do powstania jednolitej emulsji. Odstawić probówki do statywu na 20 min. Po tym czasie zmierzyć linijką wielkość obu rozdzielonych faz.

W trakcie mierzenia czasu zacząć przygotowywać kolejną emulsję.

4. Przygotowanie emulsji olej-woda-lecytyna

- Przygotować 3 próbki oraz wysoką zlewkę. Na wadze umieścić pustą zlewkę z probówką i wytarować wagę. Do pierwszej probówki dodać 4g oleju z barwnikiem, 4g wody i 3 krople lecytyny; odstawić probówkę do statywu.
- Drugą probówkę wsadzić analogicznie na wagę dodać 3g oleju, 5 g wody i 3 krople lecytyny; odstawić do statywu.
- Do trzeciej probówki dodać 5g oleju, 3g wody i 3 krople lecytyny.
- Probówki zatkać palcem i energicznie wytrząsać (ok.10s), do powstania jednolitej emulsji. Odstawić probówki do statywu na 20 min. Po tym czasie zmierzyć linijką wielkość obu rozdzielonych faz.

W trakcie mierzenia czasu zacząć przygotowywać kolejną emulsję.

5. Przygotowanie emulsji olej-woda-Tween 85

- Przygotować 3 próbki oraz wysoką zlewkę. Na wadze umieścić pustą zlewkę z probówką i wytarować wagę. Do pierwszej próbki dodać 4g oleju z barwnikiem, 4g wody i 3 krople emulgatora Tween 85; odstawić probówkę do statywu.
- Drugą probówkę wsadzić analogicznie na wagę dodać 3g oleju, 5 g wody i 3 krople emulgatora Tween 85; odstawić do statywu.
- Do trzeciej próbki dodać 5g oleju, 3g wody i 3 krople emulgatora Tween 85.
- Probówki zatkać palcem i energicznie wytrząsać (ok.10s), do powstania jednolitej emulsji. Odstawić próbki do statywu na 20 min. Po tym czasie zmierzyć linijką wielkość obu rozdzielonych faz.

W trakcie mierzenia czasu zacząć przygotowywać kolejną emulsję.

6. Przygotowanie emulsji olej-woda-Tween 20

- Przygotować 3 próbki oraz wysoką zlewkę. Na wadze umieścić pustą zlewkę z probówką i wytarować wagę. Do pierwszej próbki dodać 4g oleju z barwnikiem, 4g wody i 3 krople emulgatora Tween 20; odstawić probówkę do statywu.
- Drugą probówkę wsadzić analogicznie na wagę dodać 3g oleju, 5 g wody i 3 krople emulgatora Tween 20; odstawić do statywu.
- Do trzeciej próbki dodać 5g oleju, 3g wody i 3 krople emulgatora Tween 20.
- Probówki zatkać palcem i energicznie wytrząsać (ok.10s), do powstania jednolitej emulsji. Odstawić próbki do statywu na 20 min. Po tym czasie zmierzyć linijką wielkość obu rozdzielonych faz.

Opracowanie wyników

Wyniki pomiarów zebrać w tabeli:

Emulgator	Wartość HLB	Typ emulgatora	Próbówka nr 1		Próbówka nr 2		Próbówka nr 3	
			Wielkość fazy olejowej [mm]	Wielkość fazy wodnej [mm]	Wielkość fazy olejowej [mm]	Wielkość fazy wodnej [mm]	Wielkość fazy olejowej [mm]	Wielkość fazy wodnej [mm]
SPAN 85								
lecytyna								
Tween 85								
Tween 20								
brak (olej i woda)								

Wypisać wnioski z uzyskanych pomiarów, wskazać najlepszy i najgorszy emulgator.