

# 7k.

# EMULSJE

**Zagadnienia teoretyczne** *Substancje powierzchniowo czynne. Powstawanie i typy emulsji. Metody określania typu emulsji. Inwersja emulsji. Emulgatory – budowa cząsteczkowa, a sposób działania. Rola napięcia powierzchniowego przy otrzymywaniu emulsji. Charakterystyka związków powierzchniowo czynnych, wartość HLB. Stabilizacja emulsji. Mikroemulsje.*

*Sprawdzono w roku 2017 przez B. Polak*

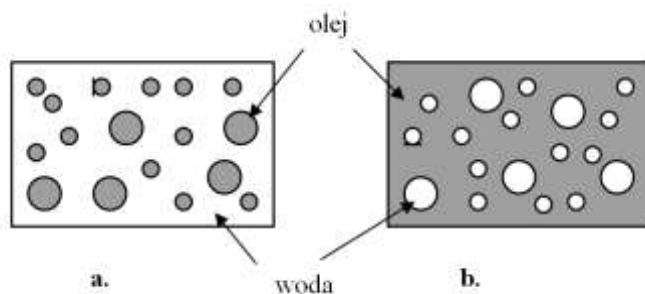
**Teoria** Emulsją nazywamy układ dyspersyjny złożony z dwu cieczy niemieszających się ze sobą, z których jedna jest rozproszona w drugiej w postaci kropelek o wymiarach **0,001 – 0,05 mm**. Jedna z cieczy jest **niepolarna**, np. benzen, olej, druga **polarna**, np. woda.

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**, ale gdy rozproszone są kuleczki wody w benzenie, mamy do czynienia z emulsją typu **w/o**.

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.

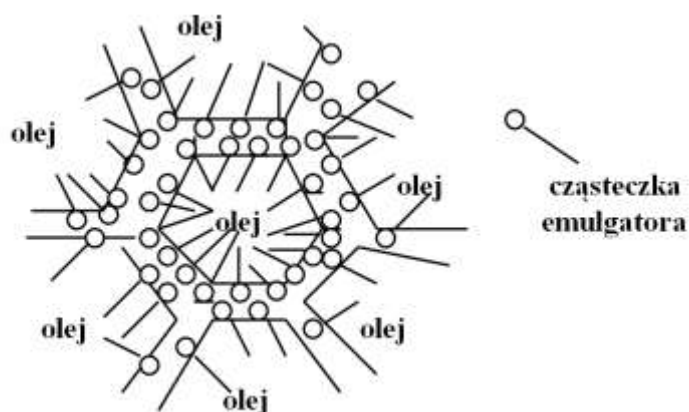
Emulsje naturalne, występujące w przyrodzie, to np. mleko, lateks kauczukowy. Emulsjami spożywczymi są śmietana, masło i majonez. Wiele postaci leków to również emulsje, w tym maści i kremy.

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



**Rys.1.** Typy emulsji: a) olej w wodzie (o/w); b) woda w oleju (w/o)

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.



Rys.2. Wygląd emulsji stężonej.

### 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 ciecz, 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 otrzymanemu 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.

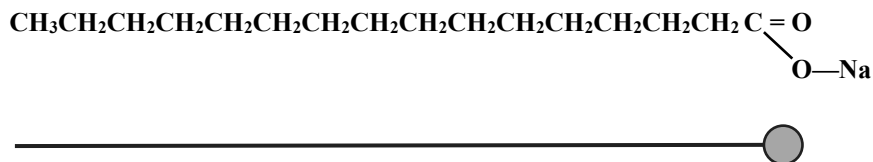
Obecnie najczęściej stosuje się metody mechaniczne, z tym, że podczas dyspergowania dodaje się substancji zwanej **emulgatorem**, która znacznie ułatwia otrzymywanie emulsji, ale przede wszystkim ją stabilizuje.

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  $\Delta S$ , a praca potrzebna na wykonanie dyspersji wynosi:

$$F = \Delta S \cdot \sigma \quad (1)$$

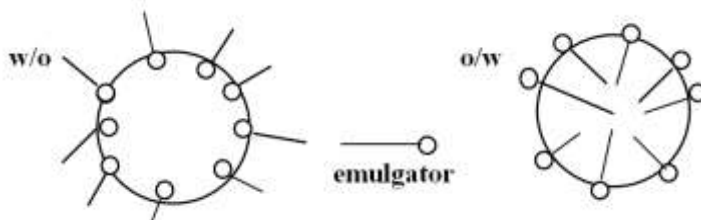
gdzie:  $\Delta S$  – przyrost powierzchni, a  $\sigma$  – napięcie międzyfazowe na granicy faz.

Emulgatory są substancjami powierzchniowo czynnymi 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 cieczy będące w ruchu zderzają się ze sobą. Rozpatrzmy działanie emulgatora na prostym przykładzie emulsji **o/w** gdy do układu dodamy niewielką ilość mydła sodowego, np. palmitynianu sodowego:



Rys.3. Schematyczny obraz cząstki emulgatora – palmitynianu sodu.

Cząsteczki mydła adsorbują się na powierzchni kuleczek oleju, tworząc warstwę monomolekularną i orientują się częścią polarną do wody utrudniając łączenie się kropelek oleju zaś łańcuch węglowodorowy pozostaje w fazie olejowej. Emulgator stabilizuje emulsję typu **o/w**, także dzięki ujemnemu ładunkowi elektrycznemu, jaki uzyskuje kuleczka emulsji wskutek dysocjacji grupy **—COONa**; i wzajemnemu odpychaniu się naładowanych (ujemnie) kuleczek oleju.



Rys.4. Schemat rozmieszczenia cząsteczek emulgatora w emulsji typu w/o i o/w.

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

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (2)$$

gdzie:  $\Gamma$  – nadwyżka stężenia na powierzchni granicznej tzw. nadmiar powierzchniowy,  $c$  – stężenie substancji wewnątrz roztworu,  $\sigma$  – napięcie powierzchniowe,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura w kelwinach. (Ten sam wzór można znaleźć w ćwiczeniu Napięcie powierzchniowe).

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 ze wstępu, 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,
- **charakteru chemicznego** dwu cieczy,
- **charakteru emulgatora**.

### Charakterystyka i podział emulgatorów

Ogólnie można podzielić emulgatory 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	—SO <sub>3</sub> H,
nitrowa	—NO <sub>2</sub> ,
chlorowcowa	—Cl, —Br, —J,

- do grup niepolarnych zalicza się podstawniki alkilowe:

—CH<sub>3</sub>, —C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 —C<sub>17</sub>H<sub>35</sub> i inne dłuższe łańcuchy,  
 —C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, —C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> (grupy fenyłowa, naftyłowa i inne).

W emulgatorach posiadających grupę polarną, i niepolarną widoczny jest wpływ zarówno części polarnej (hydrofilowej), jak i niepolarniej (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 ma ona wartość od **3 – 9**, dla lipofobowych\*\* natomiast od **9 – 20**. Wartość HLB ma charakter **addytywny**, tzn. dla mieszaniny związków powierzchniowo czynnych jest sumą odpowiednich wartości jej składników pomnożonych przez ich zawartość procentową.

Przykładem wpływu kationu na właściwości polarne emulgatora może być działanie emulgujące palmitynianu sodowego (**HLB = 18**) i palmitynianu wapniowego (**HLB < 8**).

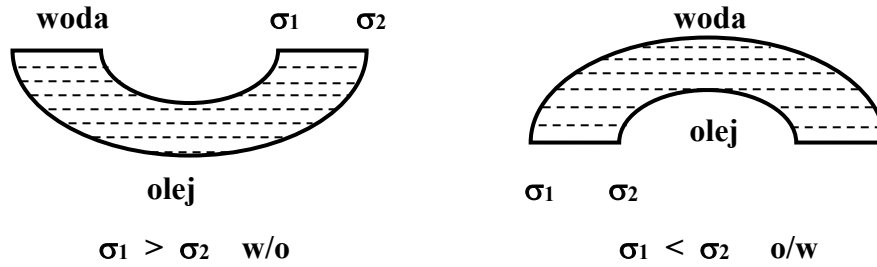
Działanie palmitynianu sodowego omówiono wyżej. Jeżeli jednak do emulsji **o/w** stabilizowanej palmitynianem sodowym dodamy małą ilość chlorku wapnia, to chlorek wapnia wstąpi w reakcję wymiany z mydłem sodowym tworząc mydło wapniowe. Zmiana polarnego kationu sodu na mniej polarny kation wapniowy, który w dodatku wiąże dwa łańcuchy hydrofobowe palmitynowe zwiększa właściwości hydrofobowe emulgatora do tego stopnia, że palmitynian wapniowy stabilizuje emulsję typu **w/o**. Po dodaniu małej ilości  $\text{CaCl}_2$  następuje najpierw moment krytyczny, w którym układ ten staje się mniej trwały, gdyż istnieje prawie jednakowe prawdopodobieństwo występowania obu rodzajów emulsji. Zwiększenie ilości dodawanego chlorku wapnia, powoduje otrzymanie już tylko emulsji typu **w/o**, a więc całkowite odwrócenie emulsji, tzw. **inwersję faz**. Jeżeli dodamy teraz nadmiar  $\text{NaOH}$ , to możemy znowu odwrócić emulsję do typu **o/w**.

Emulgatory różnych typów przy jednoczesnym ich stosowaniu mogą działać antagoniście, tj. obniżać swoje działania emulgujące. Różnice między emulgatorami typu **o/w** i **w/o** można tłumaczyć tym, że obie powierzchnie błonki adsorpcyjnego emulgatora różnie zwilżają się olejem i wodą. Dążenie danej powierzchni do zmniejszenia się będzie tym większe im większe jest międzyfazowe napięcie powierzchniowe. Ponieważ powierzchnia otaczająca jest większa od otaczanej, to oczywiste, że przy pozostałych jednakowych warunkach, ta ciecz zbiera się w kulki, które słabiej rozpuszcza i słabiej oddziałuje z emulgatorem.

---

\* **lipofilowy** – lubiący tłuszcz, olej, dobrze rozpuszczający się w oleju,

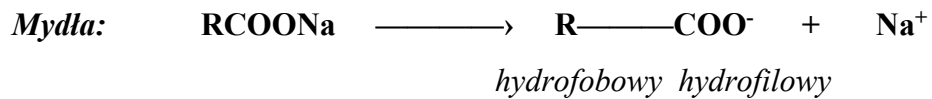
\*\* **lipofobowy = hydrofilowy** – lubiący wodę, dobrze rozpuszczający się w wodzie.



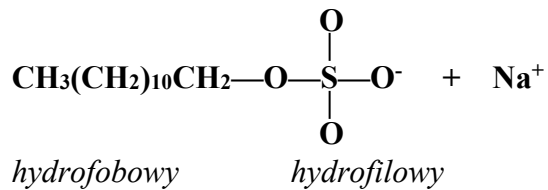
Podział emulgatorów na hydrofilowe (hydrofilne) i hydrofobowe nie jest ścisły i zbyt przejrzysty, dlatego konieczne jest podanie klasyfikacji emulgatorów pod względem chemicznym. Podstawą tej klasyfikacji jest zdolność emulgatora do dysocjacji:

### I. Emulgatory jonowe:

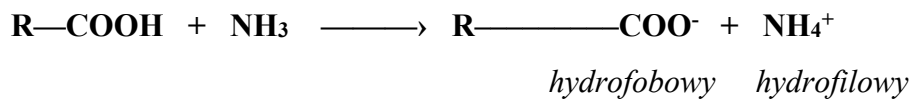
a. Emulgatory anionoaktywne, w których aktywna część cząsteczki jest anionem:



*Estry kwasu siarkowego:*

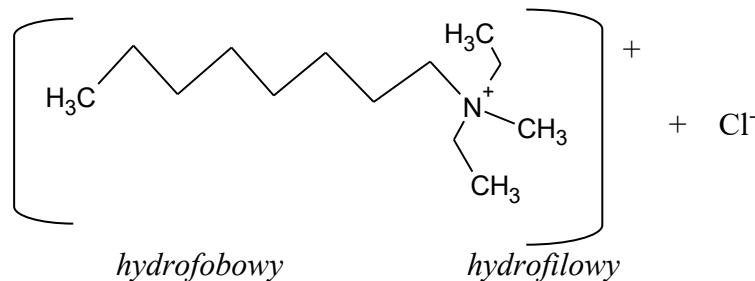


*Aminozwiązki tworzące mydła z kwasami tłuszczowymi:*



b. Emulgatory kationo-aktywne, w których część aktywna jest kationem,

np. chlorek dietylmetylooktyloaminy:



### II. Emulgatory niejonowe:

Estry i eteroalkole składające się z dwu grup nie ulegających dysocjacji typu  $\text{R}-\text{COOR}'$ :



**III. 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, algininy otrzymywane z morskich wodorostów.

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

**IV. Sproszkowane ciała stałe:** Praktycznie biorąc każde subtelnie sproszkowane ciało stałe może być emulgatorem, np.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{FeS}$ , pył cynkowy i sadza. Otrzymana emulsja jest jednak nietrwała. Proszki lokują się na powierzchni kropelki i nie dopuszczają do ich zetknięcia. Proszki łatwo zwilżalne utrwalają emulsję typu **w/o**, np.  $\text{CaCO}_3$ , zaś hydrofobowe, np. sadza utrwalają emulsje typu **o/w**.

### Oznaczanie typu emulsji

**a. Metoda „mieszania się kropeł”:** Obok kropli emulsji umieszczonej na szkiełku przedmiotowym umieszcza się kroplę wody, nakłada się szkiełko nakrywkowe i obserwuje czy obie krople mieszają 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.  $\text{Na}^+$  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 jęłczenia tłuszczu) mają tendencję do tzw. **śmietankowania** czyli rozdzielania

się na dwie fazy. Proces ten jest odwracalny – wystarczy emulsję powtórnie wymieszać. Proces nieodwracalnego rozwarstwienia się faz emulsji jest wynikiem **łamania** emulsji.

Duży wpływ na trwałość emulsji ma temperatura. Optymalna temperatura przechowywania emulsji wynosi 4 – 20° 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.

Więcej informacji na temat trwałości emulsji można znaleźć w podręczniku Chemia fizyczna pod redakcją T.W. Hermana.

### **Zastosowanie w farmacji**

Emulsje, ze względu na swoje korzystne właściwości, znalazły powszechne zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym jako zewnętrzne postaci leków (maści, kremy), ale także są stosowane wewnętrznie, zarówno doustnie, jak i dożylnie. Emulsje doustne podaje się w celu zwiększenia wchłaniania niektórych leków nierozpuszczalnych w wodzie, a rozpuszczalnych w oleju. Leki te podane w postaci roztworu olejowego cechowałyby znacznie mniejszą przyswajalność. Postać emulsji jest także sposobem zamaskowania nieprzyjemnego smaku (zapachu), co jest istotne zwłaszcza w przypadku leków dla dzieci. Parenteralne emulsje służą głównie do odżywiania pozajelitowego (np. Lipofundin). Mogą być także stosowane jako system dostarczania niektórych leków oraz szczepionek.

Szczególne zastosowanie w farmacji znalazły mikroemulsje, które umożliwiają dostarczenie leku do miejsca jego działania, kontrolowane uwalnianie substancji czynnej, przedłużone działanie terapeutyczne oraz zmniejszoną ogólną toksyczność wobec organizmu. W lecznictwie stosowane są preparaty emulsyjne amfoterycyny B, antybiotyku o bardzo silnym działaniu niepożądanym, głównie neurotoksycznym. Lek ten podany w postaci emulsji charakteryzuje się znacznie mniejszą toksycznością i może być przyjmowany w większych dawkach. Czynnione są próby podania w tej postaci leków cytotoksycznych, np. etopozydu, tenipozydu, metotreksatu. Mikroemulsje są wykorzystywane także w lekach stosowanych miejscowo na skórę. Podany lek, wprowadzony do fazy rozproszonej, którą stanowi najczęściej woda, szybciej i głębiej penetruje przez skórę, co zwiększa efektywność jego działania.

W przypadku preparatów farmaceutycznych, trwałość emulsji decyduje o terminie ważności leku. Jest ona określana przez brak koalescencji, śmietankowania oraz brak zmian właściwości fizycznych preparatów takich jak zapach, kolor, wygląd.

Przykładem innych układów dyspersyjnych stosowanych w farmacji są zawiesiny, żele, mikrocząstki (mikrosfery i mikrokapsułki), nanocząstki (nanosfery), liposomy.



## Zastosowanie w kosmetyce

Emulsje używane jako kosmetyki znane są od stuleci. Najstarszym tego typu preparatem jest opisana II w. p.n.e. przez Claudiusa Galena unguentum leniens łac. Stanowi ona bazę stosowanego do dziś cold cream. Jego receptura to stosowane w różnych proporcjach wosk pszczele, olej roślinny, olbrot i woda. Otrzymanie homogenicznego układu zawierającego substancje o różnym charakterze często niemieszające się ze sobą takich jak: tłuszcze, woski, substancje zapachowe, woda w innych preparatach niż emulsja jest niemożliwe. Skład recepturowy emulsji można uzupełnić poprzez związki niepolarne rozpuszczalne w tłuszczach jak i rozpuszczalne w wodzie polarnym substancje biologicznie aktywne. Olejowe składniki emulsji są niezbędne do prawidłowego zabezpieczenia skóry przed nadmiernym wysuszeniem. Dodatkowo zapewniają jej odpowiednią elastyczność i miękkość. Jednakże stosowanych samodzielnie powodują nadmierną tłustość i lepkość skóry. Ta cecha nie zawsze bywa to akceptowane przez konsumentów. Natomiast obecność wody w preparacie kosmetycznym w dużym stopniu obniża jego koszt.. Każda emulsja kosmetyczna składa się więc z substancji tłuszczowo-woskowych, emulgatorów, wody oraz związków biologicznie aktywnych, które za ich pomocą są przenoszone.

W preparatach kosmetycznych stosuje się emulsje obu omówionych we wcześniejszej części typów.

**Emulsje typu "olej w wodzie" (O/W, faza olejowa jest rozproszona w wodzie).** W małym stopniu zabezpieczają skórę przed wysuszeniem, ponieważ woda szybciej paruje, dzięki czemu emulsje tego typu dostarczają skórze uczucie ochłodzenia/odświeżenia. Przykładem takich produktów kosmetycznych są np. mleczka kosmetyczne. Emulsje tego typu można mieszać z wodą bez zmiany jednorodności mieszaniny. Charakteryzują się one dobrym wchłanianiem przez skórę, bez pozostawienia na jej powierzchni tłustego filmu.. Działanie pielęgnacyjne tego typu emulsji na można przedstawić następująco: faza wodna wchodząc w kontakt ze skórą powoduje jej pęcznienie przez co ta ostatnia łatwiej przyswaja związki przenoszone w preparacie. W postaci emulsji O/W produkowany jest cały asortyment kosmetyków przeznaczonych do pielęgnacji skóry, a więc kremy, mleczka, balsamy. Oferta ta obejmuje również szereg wyrobów specjalnych: do depilacji, opalania itp

**Emulsje typu "woda w oleju" (W/O, faza wodna jest rozproszona w fazie olejowej.** Emulsje te mieszają się tylko z substancjami niepolarnymi -„olejami”. Są to na ogół kleiste i lepkie

układy. Można je stosować jako mieszaniny wodoodporne. Duża lepkość tego typu emulsji powoduje konieczność dodatku związków ułatwiających ich rozprowadzanie na powierzchni skóry. Zaletą tego typu preparatów jest tworzenie filmu lipidowego na skórze co ogranicza lub nawet zapobiega parowaniu wody z jej powierzchni. Preparaty te są szczególnie polecane dla cery suchej. Mogą też stanowić podstawę dla wielu preparatów odżywczych np. maseczek dla cery suchej czy też odżywczych kremów nocnych z dodatkiem witamin A, E, F, olejku z kiełków zbożowych, mleczka pszczelego itp.

**Emulsje wielokrotne** - są to emulsje typu W/O/W lub O/W/O będące układami złożonymi. Pierwszy z nich uwzględnia występowanie układu wody w oleju rozproszonego dodatkowo w wodzie. Drugi natomiast jest układem odwrotnym czyli olejem w wodzie rozproszonym w oleju. Emulsje wielokrotne pozwalają na wprowadzenie na powierzchnię skóry dwóch wzajemnie niemieszających się lub reagujących ze sobą substancji. W przypadku zastosowania emulsji typu W/O/W faza olejowa tworzy swoistego rodzaju membranę olejową pomiędzy obiema częściami fazy wodnej membrana ta izoluje od siebie substancje, które w innych warunkach mogłyby ze sobą reagować. Taka struktura emulsji umożliwia także kontrolę szybkości uwalniania z kosmetyku substancji aktywnych. Wewnątrz emulsji typu W/O/W znajdują się krople rozproszonej fazy wodnej, w których umieścić można substancje biologicznie czynne. Po uszkodzeniu membrany olejowej substancja czynna przedostaje się z fazy wodnej wewnętrznej do fazy wodnej zewnętrznej. Również dyfuzja tej substancji z kropli wewnętrznej fazy wodnej do zewnętrznej wodnej fazy ciągłej prowadzi do jej uwolnienia. Stopniowe uwalnianie substancji aktywnych z kosmetyku może mieć jeszcze inną zaletę - znacznie zmniejsza ono ryzyko podrażnienia skóry, które występuje, gdy substancje czynne uwolnione są jednocześnie. Emulsje wielokrotne stwarzają również możliwość przedłużenia nawilżającego działania kosmetyku. W celu osiągnięcia takiego efektu należy w kroplach wewnętrznej fazy wodnej umieścić związek o charakterze higroskopijnym, który uwolniony zostanie dopiero po upływie określonego czasu.

Warto tu nadmienić, iż w postaci emulsji wytwarzane są nie tylko kosmetyki pielęgnacyjne do twarzy i ciała, ale w formie tej produkuje się również wiele innych produktów: odżywki do włosów, preparaty do trwałej ondulacji, dezodoranty, sztyfty, korektory do twarzy, tusze (maskary) do rzęs, eyelinery, lakiery do paznokci, a ostatnio nawet wyroby perfumeryjne.

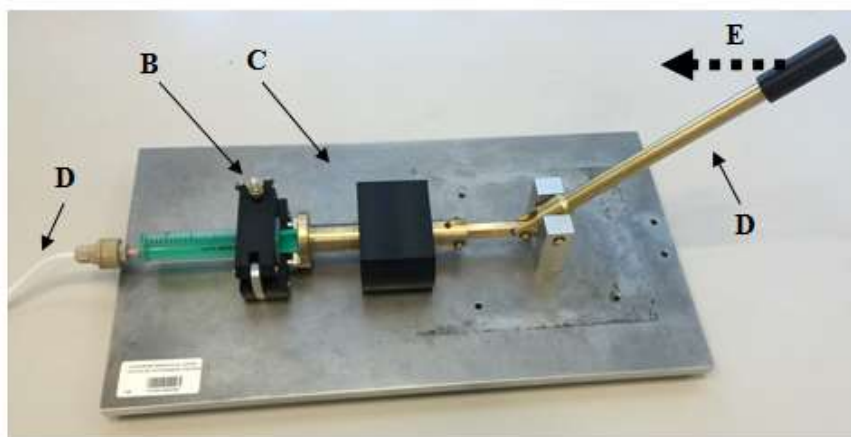
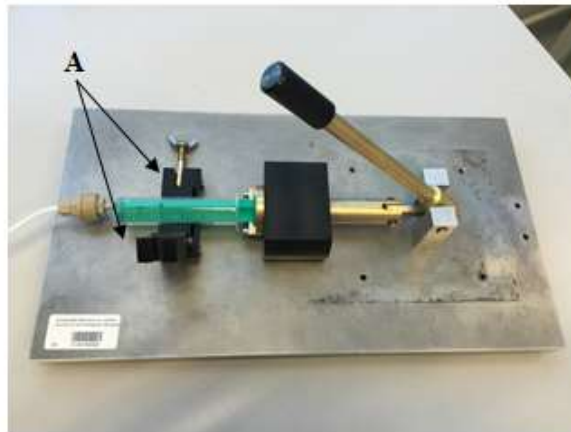
## Wykonanie ćwiczenia

### 7. EMULSJE

#### OTRZYMYWANIE EMULSJI TYPU O/W I W/O ORAZ BADANIE ICH WŁASNOŚCI

##### I. Otrzymanie emulsji o/w

1. Do pierwszego pojemnika o pojemności 15 cm<sup>3</sup> wlać bezpośrednio 3 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego (parafiny ciekłej) oraz korzystając z cylindra miarowego 7 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, zmieszać i przelać do pojemnika z podziałką o pojemności 50 cm<sup>3</sup>. Przygotować strzykawkę o pojemności 20 cm<sup>3</sup>, do której należy podłączyć sitko metalowe (w obudowie plastikowej) z rurką plastikową. Następnie umieścić strzykawkę w metalowym uchwycie (A, rysunek poniżej) i umocować ją za pomocą śruby (B) do podstawy (C). Wprowadzić końcówkę rurki plastikowej (D) do roztworu w pierwszym pojemniku i zassać ten roztwór do strzykawki przesuwając dźwignię (D) w kierunku wskazanym na rysunku (w lewo) (E). Następnie przesuwając dźwignię w przeciwnym kierunku (w prawo), przecisnąć roztwór z powrotem do pojemnika. Czynność pobierania/zassania roztworu do strzykawki i jego wypierania/przeciskania przez sitko do pojemnika o pojemności 50 cm<sup>3</sup> powtórzyć 30 krotnie.



2. Odczekać kilka minut, sprawdzić czy otrzymana w ten sposób emulsja jest trwała.
3. Jeśli emulsja jest trwała – określić typ emulsji (patrz część II)
4. Dokładnie przemyć strzykawkę z sączkiem wodą z detergentem (poprzez jej zasysanie i wyciskanie), następnie czystą wodą wodociągową oraz wodą destylowaną. Należy zwrócić szczególną uwagę, aby resztki detergentu nie pozostały w strzykawce/sączku.
5. Powtórzyć czynności 1-4 (stosując do tego osobne pojemniki z podziałką) dla następujących mieszanin:
  - a) 5 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego i 5 cm<sup>3</sup> wody
  - b) 7 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego i 3 cm<sup>3</sup> wody
  - c) 3 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego, 5 cm<sup>3</sup> wody i 2 cm<sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu
  - d) 5 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego, 3 cm<sup>3</sup> wody i 2 cm<sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu
  - e) 7 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego, 1 cm<sup>3</sup> wody i 2 cm<sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu

## II. Oznaczanie typu emulsji

### A. Metoda rozcieńczania

1. Na płytce porcelanowej z wgłębieniem umieścić kroplę emulsji oraz dodać kroplę wody i zmieszać. Jeżeli emulsja zmiesza się z wodą - ośrodkiem dyspersyjnym jest woda, a więc emulsja jest typu **o/w**.
2. Do 2 probówek Eppendorfa wlać po 0,5 cm<sup>3</sup> emulsji; następnie do pierwszej 0,5 cm<sup>3</sup> oleju parafinowego, do drugiej 0,5 cm<sup>3</sup> wody. Wstrząsnąć i zaobserwować, w której nastąpiło rozdzielenie faz.
3. Na powierzchnię wody w małej zlewce wprowadzić kroplami emulsję i obserwować, czy następuje rozprzestrzenianie się jej kropeł po powierzchni wody, czy też nie.

Próby rozcieńczania mogą niekiedy zawodzić w przypadku emulsji mieszanych, lub, gdy emulgowanie zachodzi bardzo szybko, także w przypadku odwrócenia faz. Należy wówczas wykonać inne próby.

### B. Metoda wskaźnikowa

Polega na zastosowaniu dwóch typów barwników, z których jeden rozpuszcza się w oleju, np. Sudan IV, a drugi w wodzie, np. błękit metylowy.

1. Do probówki Eppendorfa odmierzyć 1 cm<sup>3</sup> emulsji, i dodać 3 krople Sudanu IV. Całość wytrząsać energicznie i następnie kroplę takiej emulsji umieścić na szkiełku podstawowym i obserwować pod mikroskopem. Jeżeli widoczne są czerwone krople na białym tle, tzn. emulsja jest typu **o/w**, w przypadku, gdy tło jest czerwone - emulsja jest typu **w/o**.
2. Do probówki Eppendorfa odmierzyć 1 cm<sup>3</sup> emulsji, dodać 3 krople Sudanu IV i 1 kroplę błękitu metylowego. Otrzymany roztwór wytrząsnąć energicznie. Jeżeli krople emulsji, widoczne pod mikroskopem, wybarwią się na czerwono - jest to emulsja typu **o/w**, jeżeli na niebiesko - emulsja jest typu **w/o**.

### C. Metoda przewodnictwa

Aby zmierzyć opór elektryczny emulsji należy:

1. w roztworze emulsji zanurzyć elektrody podłączone do omomierza,
2. odczytać oporność elektryczną (rezystancję) w omach lub kiloomach (  $\Omega$ ,  $k\Omega$  ).

Emulsje typu **o/w** wykazują znaczną przewodność elektryczną, przewodność emulsji **w/o** jest praktycznie równa zero (oporność elektryczna nieskończenie duża).

#### D. Metoda bibułowa

1. Kroplę badanej emulsji umieścić na bibule filtracyjnej uprzednio zwilżonej wodą. Jeżeli fazę zewnętrzną stanowi woda wokół naniesionej kropli emulsji powstanie widoczna na bibule, bardzo szeroka otoczka. Ten efekt oznacza, że emulsja jest typu **o/w**.

#### III. Inwersja faz

Wykonuje się dla uprzednio otrzymanej emulsji typu **o/w**.

##### Ustalenie objętości roztworu $\text{CaCl}_2$ koniecznej do wywołania inwersji emulsji.

1. Do otrzymanej uprzednio (w pojemniku z podziałką o pojemności  $50 \text{ cm}^3$ ) emulsji **o/w** (wykonać dla emulsji uzyskanych w punktach **4c-e**) dodać  $200 \mu\text{l}$  roztworu  $\text{CaCl}_2$ . Wprowadzić końcówkę rurki plastikowej do roztworu i zassać ten roztwór do strzykawki. Przeciskać emulsję z roztworem przez sitko 20 razy. Po tym czasie zbadać typ otrzymanej emulsji stosując metodę wskaźnikową. W przypadku braku inwersji dodać kolejną porcję roztworu  $\text{CaCl}_2$  i powtarzać procedurę aż do uzyskania emulsji **w/o**.
2. Uwaga podczas odwrócenia typu emulsji wrasta opór emulsji gdy przeciskamy ją przez sitko. Jednakże wzrost oporu nie jest wystarczającym dowodem na odwrócenie typu emulsji.
3. Po uzyskaniu emulsji **w/o** wykonać wszystkie próby określania typu emulsji zgodnie z przepisami podanymi w punkcie II.

Spostrzeżenia z eksperymentów I - III zapisać w **Tabeli 1**:

### ***Uwaga!***

***Po zakończeniu ćwiczeń należy sprzęt bardzo dokładnie umyć wodą z detergentem, a następnie wypłukać wodą i wodą destylowaną, po czym wytrzeć do sucha przy użyciu ręczniczków*** Spostrzeżenia z eksperymentów I - III zapisać w **Tabeli 1**:

Tabela 1. Określenie trwałości i rodzaju emulsji

Emulsja skład	Trwałość emulsji	Barwienie pod mikroskopem	Efekt po dodaniu wody	Rodzaj emulsji		
3 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego i 7 cm <sup>3</sup> wody						
5 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego i 5 cm <sup>3</sup> wody						
7 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego i 3 cm <sup>3</sup> wody						
<b>Dodatek emulgatora do układu</b>						
Emulsja skład	Trwałość emulsji	Opór elektryczny [Ω]	Barwienie pod mikroskopem	Efekt po dodaniu wody	Rodzaj emulsji	
3 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 5 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
5 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 3 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
7 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 1 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
<b>Inwersja emulsji</b>						
Emulsja skład	Objętość dodanego CaCl <sub>2</sub> [μl] do uzyskania emulsji	Trwałość emulsji	Opór elektryczny [Ω]	Barwienie pod mikroskopem	Efekt po dodaniu wody	Rodzaj emulsji
3 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 5 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
5 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 3 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
7 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 1 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						

## ***Uwaga!***

***Po zakończeniu ćwiczeń należy sprzęt bardzo dokładnie umyć wodą z detergentem, a następnie wypłukać wodą i wodą destylowaną, po czym wytrzeć do sucha przy użyciu ręczniczków papierowych.***

## 7. EMULSJE

### OTRZYMYWANIE EMULSJI TYPU O/W I W/O ORAZ BADANIE ICH WŁASNOŚCI

(formularz opracowania wyników ćwiczenia)

Data wykonania ćwiczenia:

Imię i nazwisko studenta:

GS:

Imię i nazwisko asystenta:

#### 1. Zadania do wykonania:

- 1.1. Określenie trwałości i rodzaju emulsji
- 1.2. Wpływ emulgatora na trwałość emulsji
- 1.3. Przeprowadzenie procesu inwersji emulsji

#### 2. Wielkości stosowane

- Objętość roztworu,  $v$ , [ $\text{cm}^3$ ,  $\mu\text{l}$ ]
- Opór elektryczny,  $R$ , [ $\Omega$ ]

#### 3. Stosowane wzory

-

#### 4. Wyniki

##### 4.1. Określenie trwałości i rodzaju emulsji

Tabela 1. Określenie trwałości i rodzaju emulsji

Emulsja skład	Trwałość emulsji	Barwienie pod mikroskopem	Efekt po dodaniu wody	Rodzaj emulsji
3 $\text{cm}^3$ oleju parafinowego i 7 $\text{cm}^3$ wody				
5 $\text{cm}^3$ oleju parafinowego i 5 $\text{cm}^3$ wody				
7 $\text{cm}^3$ oleju parafinowego i 3 $\text{cm}^3$ wody				

#### 4.2. Wpływ emulgatora na trwałość emulsji

Tabela. 2. Określenie wpływu dodatku emulgatora na trwałość emulsji

Emulsja skład	Objętość dodanego emulgatora	Trwałość emulsji	Opór elektryczny [ $\Omega$ ]	Barwienie pod mikroskopem	Efekt po dodaniu wody	Rodzaj emulsji
3 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 5 cm <sup>3</sup> wody	2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu					
5 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 3 cm <sup>3</sup> wody	2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu					
7 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 1 cm <sup>3</sup> wody	2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu					

#### 4.3. Inwersja emulsji

Tabela 3. Inwersja emulsji pod wpływem dodatku CaCl<sub>2</sub>

Emulsja skład	Objętość dodanego CaCl <sub>2</sub> do uzyskania trwałej emulsji [ $\mu$ l]	Trwałość emulsji	Opór elektryczny [ $\Omega$ ]	Barwienie pod mikroskopem	Efekt po dodaniu wody	Rodzaj emulsji
3 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 5 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
5 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 3 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						
7 cm <sup>3</sup> oleju parafinowego, 1 cm <sup>3</sup> wody i 2 cm <sup>3</sup> roztworu oleinianu potasu						



**5. Załączniki:**

- 5.1. Przykładowe obliczenia z wykorzystaniem równań przedstawionych w punkcie 3,  
(obliczenia powinny zawierać zastosowane jednostki).
- 5.2. Omówienie wyników i wnioski.

Podpis studenta:

Podpis opiekuna:

Data