

AGNIESZKA ROMANOWSKA-OSUCH, ARTUR BARTKOWIAK^{*)}

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych
ul. Klemensa Janickiego 35, 71-270 Szczecin

Proekologiczne dyspersyjne modyfikacje powierzchni materiałów celulozowych

Cz. I. OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI POWŁOKOTWÓRCZYCH WODNYCH DYSPERSJI WOSKU CANDELILLA

Streszczenie — Otrzymano 25-proc. wodne dyspersje naturalnego, hydrofobowego wosku Candelilla z udziałem różnych emulgatorów, tj.: małowcząsteczkowych (o charakterze anionowym bądź niejonowym) lub wielkowcząsteczkowych (białka bądź polisacharydu). Układy przygotowywano stosując homogenizację ultradźwiękową, a uzyskane powłokotwórcze emulsje wykorzystywano do modyfikacji powierzchniowej „wewnętrznej”, porowatej strony materiału celulozowego (tektury). Wytworzone emulsje połączono z biopolimerowym nośnikiem (solą sodową oktenylobursztynianu skrobiowego — skrobia OSA) otrzymując kompozycję powłokotwórczą o lepkości umożliwiającej tworzenie powłok dobrej jakości. Emulsje wytworzone z udziałem białka sojowego lub emulgatora anionowego charakteryzowały się większą niż pozostałe homogenicznością, najlepsze zaś właściwości barierowe wykazywały układy z dodatkiem emulgatora niejonowego Tween 20. Na podstawie wymiarów cząstek stwierdzono, że najkorzystniejszymi warunkami otrzymywania emulsji w układzie wosk Candelilla/woda są: temperatura 90 °C oraz czas sonifikacji równy 5 min. Najstabilniejszym okazał się układ 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda z zawartością 4 % emulgatora Tween 20.

Słowa kluczowe: emulsje powłokotwórcze, biopolimery, wosk Candelilla, emulgatory, ultradźwięki, materiały celulozowe.

PROEKOLOGICAL DISPERSIONS FOR SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSIC MATERIALS. Part I. PREPARATION AND PROPERTIES OF AQUEOUS FILM-FORMING DISPERSIONS OF CANDELILLA WAX

Summary — Aqueous dispersions (25 %) of natural hydrophobic Candelilla wax has been prepared with various emulsifiers: low molecular (non-ionic and anionic) and macromolecular (protein and polysaccharide). The dispersions were obtained using ultrasonic homogenization, and the resulting emulsions were applied for the modification of porous „inner” side of cellulosic material (paperboard). By mixing the emulsions with biopolymer carrier (starch sodium octenyl succinate — OSA), film-forming compositions were obtained, having an appropriate viscosity to form high-quality coatings. More homogeneous emulsions were prepared using soy protein and anionic emulsifier, while the systems with non-ionic emulsifier Tween 20 showed the best barrier properties. Particle size measurements indicated that the most favourable conditions for obtaining Candelilla emulsions were: temperature of 90 °C and sonication time of 5 minutes. The most stable dispersion was obtained using 25 % Candelilla wax/water emulsion containing 4 % emulsifier Tween 20.

Keywords: film-forming emulsions, biopolymers, Candelilla wax, emulsifiers, ultrasound, cellulosic materials.

Materiały celulozowe stanowią jedną z najważniejszych grup surowcowych wykorzystywanych do pro-

dukcji opakowań żywności [1]. Opakowania z papieru i tektury uważa się za ekologiczne, gdyż są wytwarzane z surowców odnawialnych a ich recykling jest bardzo efektywny. Opakowania takie są stosunkowo niedrogie,

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: abartkowiak@zut.edu.pl

cechują się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz powierzchniowymi umożliwiającymi zadruk ułatwiający przekazywanie informacji klientom [2].

Typowe opakowania papierowe i tekturowe wykazują też niestety szereg cech niekorzystnych, wśród których należy wymienić małą barierowość wobec pary wodnej i tlenu oraz małą odporność na działanie wody i tłuszczów. Z tego względu często wykorzystuje się materiały wielowarstwowe (kompozytowe), w których oprócz celulozy występują dodatkowo inne materiały, np. aluminium oraz polietylen, wpływające na polepszenie właściwości materiałów celulozowych [1]. Takie materiały wielowarstwowe podnoszą funkcjonalną wartość opakowań, lecz jednocześnie utrudniają lub wręcz uniemożliwiają odpowiednie przeprowadzenie procesu recyklingu odpadów [3–5].

Zaostrzenia związane z ochroną środowiska w przepisach dotyczących opakowań i odpadów opakowaniowych przyczyniły się do wzrostu zainteresowania możliwością zastosowania naturalnych substancji hydrofobowych oraz polimerów biodegradowalnych w produkcji różnego rodzaju opakowań, uwzględniającej też modyfikację papieru bądź tektury [6–9].

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie kompozytowych powłok wieloskładnikowych z biodegradowalnych substancji o odmiennych właściwościach, dopuszczonych do bezpośredniego kontaktu z żywnością. Wytworzone wieloskładnikowe materiały miały wykazywać zalety, a jednocześnie niwelować wady poszczególnych składników. Założono, iż substancja hydrofilowa, w postaci powłokotwórczego polimeru biodegradowalnego będzie stanowił spoiwo powłok, komponent hydrofobowy natomiast wpłynie na poprawę ich barierowości wobec pary wodnej.

Do roli składnika hydrofobowego wytypowano naturalny воск Candelilla znajdujący się na liście dodatków do żywności i wykazujący, spośród wszystkich naturalnych woskowych substancji powłokotwórczych, najlepsze właściwości barierowe w odniesieniu do pary wodnej [10]. Po wstępnym porównaniu dwóch klasycznych metod aplikacji składnika hydrofobowego do układu nośnika, mianowicie metody bezpośredniej aplikacji wosku w stanie ciekłym „na gorąco” oraz metody polegającej na wprowadzaniu wosku w postaci emulsji/dyspersji typu o/w, uznano że lepsza jest ta ostatnia. Pozwala ona bowiem na zastosowanie większej niż w aplikacji bezpośredniej ilości wosku w roztworze hydrofilowego polimeru powłokotwórczego oraz łatwiejsze i bardziej równomierne nanoszenie kompozycji powłokotwórczej w temperaturze pokojowej.

Emulsję w układzie воск Candelilla/woda otrzymano techniką homogenizacji ultradźwiękowej [11]. Tak uzyskane emulsje są bardziej stabilne niż emulsje wytworzone konwencjonalnymi metodami, zmniejsza się ilość użytego emulgatora a często w ogóle jego dodatek nie jest konieczny, ponadto emulsje takie charakteryzują się wąskim rozkładem wymiarów cząstek [12].

W niniejszej, pierwszej części publikacji zaprezentowano wyniki badań wpływu warunków otrzymywania wodnych dyspersji wosku Candelilla, przeznaczonych do powierzchniowej modyfikacji materiałów celulozowych, na ich właściwości barierowe.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Materiałem celulozowym przeznaczonym do powierzchniowej modyfikacji była tektura lita o gramaturze 245 g/m² (z firmy Hersta, Polska); jednostronnie powlekana podwójną warstwą kaolinu. Strona „zewnątrzna” powlekana kaolinem jest przeznaczona do zadruku, kremowy spód tektury (strona „wewnętrzna”) pozostaje w bezpośrednim kontakcie z żywnością.

– Воск Candelilla (E 902, C. E. Roeper GmbH, Niemcy) dodawano do kompozycji powłokotwórczej w celu jej hydrofobizacji, stanowił on fazę rozproszoną wszystkich przygotowywanych emulsji typu o/w.

– Sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego – Purity Gum 2000, o stopniu podstawienia grup oktenylobursztynowych DS = 0,02 (National Starch & Chemical, Wielka Brytania) (znana jako emulgator spożywczy skrobia OSA, E 1450) pełniła w przygotowywanych układach podwójną rolę: hydrofilowego nośnika kompozycji powłokotwórczych oraz środka emulgującego w emulsjach typu o/w.

Pozostałe zastosowane w badaniach emulgatory to:

– monolaurynian polioksyetylenosorbitanu – Tween 20 (Polysorbate 20, E 432), (Scharlau Chemie S.A., Hiszpania) o liczbie HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) = 16,7

– dodecylosiarczan sodu, siarczan laurylosodowy – SDS (Sigma Aldrich Chemie GmbH, USA) o liczbie HLB = 40

– białko sojowe ProCote 4200 (Du Pont Soy Polymers, USA).

Przygotowanie emulsji wosk Candelilla/woda

W przygotowywanych emulsjach woskowych typu o/w fazę rozproszoną stanowił воск Candelilla w ilości względnej 25 % mas. Środki powierzchniowo-czynne, takie jak: dodecylosiarczan sodu, białko sojowe i skrobię modyfikowaną kwasem oktenylobursztynowym rozpuszczano w wodzie, natomiast w przypadku dyspersji z udziałem emulgatora niejonowego Tween 20 (zgodnie z zaleceniami producenta) wprowadzono do fazy hydrofobowej. Fazę hydrofobową (o temp. 130 °C) wstępnie mieszano z fazą hydrofilową (o temp. ok. 100 °C) w ciągu 1 min mieszadłem magnetycznym RCT Basic (IKA, Niemcy), obracającym się z szybkością 1000 obr./min, uzyskując emulsję charakteryzującą się szerokim, poli-modalnym rozkładem wymiarów cząstek. Emulsję tę poddawano następnie działaniu ultradźwięków w celu

zmniejszenia wymiarów cząstek wosku. Używano homogenizatora ultradźwiękowego UP400S (Hielscher, Niemcy), wyposażonego w specjalną sonotrodę o mocy nominalnej 400 W i częstotliwości ultradźwięków 24 kHz. Dalsza procedura przygotowywania emulsji różniła się w zależności od sposobu prowadzenia homogenizacji ultradźwiękowej: w układzie otwartym („batch”) bądź w układzie zamkniętym (przepływowym).

– Układ otwarty stosowano na wstępnym etapie badań otrzymując 40 cm³ emulsji. Homogenizację przeprowadzano umieszczając sonotrodę w zlewce ze wstępnie wymieszaną emulsją, po homogenizacji chłodzono otrzymaną emulsję mieszając ją z szybkością 1000 obr./min mieszadłem magnetycznym RCT basic (IKA, Niemcy) aż do osiągnięcia temperatury pokojowej.

– Układ zamknięty wykorzystywano w zasadniczej części badań, gdy otrzymywano emulsję o objętości 200 cm³. Układ składał się z komory przepływowej, do której wprowadzano sonotrodę oraz z pompy perystaltycznej PLP 1000 (Behr Labor-Technik, Niemcy) zapewniającej przepływ emulsji w trakcie sonifikacji. Komora przepływowa była wyposażona w płaszcz wodny połączony z termostatem cyrkulacyjnym ED-5 (Julabo, Niemcy) zapewniającym utrzymanie stałej temperatury. Po zakończeniu procesu homogenizacji emulsję zlewano do pojemników polipropylenowych, które zakręcano i pozostawiano do ochłodzenia w temperaturze pokojowej.

Przygotowanie kompozycji powłokotwórczych

Układ koloidalny nośnika biopolimerowego przygotowywano mieszając w temperaturze pokojowej biopolimer (sól sodową oktenylobursztynianu skrobiowego) z wodą destylowaną, za pomocą mieszadła magnetycznego RCT basic (IKA, Niemcy).

Do układu koloidalnego nośnika o stężeniu 36,3 %, wprowadzano następnie 25-proc. emulsję wosk Candelilla/woda w takiej ilości, by stosunek masowy wosku do polimeru matrycowego wynosił 1:5.

Całość mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego EUROSTAR (IKA, Niemcy) z szybkością 600 obr./min w ciągu 30 min. W otrzymanych kompozycjach powłokotwórczych stężenie nośnika wynosiło 28 % a składnika hydrofobowego 5,6 % (próbę kontrolną stanowił układ koloidalny nośnika o stężeniu 28 %).

Powlekanie materiału celulozowego

Materiał celulozowy powlekano wytworzonymi kompozycjami za pomocą powlekkarki laboratoryjnej UNICOATER 409 (Erichsen, Niemcy) oraz zestawu ryflowanych wałków umożliwiających nanoszenie kompozycji powłokotwórczej w postaci mokrej powłoki o różnej grubości. Prędkość nanoszenia wynosiła 50 mm/s. Powlezione emulsją błony suszono przy użyciu suszarki laboratoryjnej FP 115 (Binder, Niemcy) w temp. 70 °C.

Emulsję wosk Candelilla/woda stosowano do modyfikacji porowatej („wewnętrznej”) lub gładkiej („zewewnętrznej”) strony tektury, a grubość naniesionego mokrego filmu wynosiła standardowo 40 μm.

Kompozycje powłokotwórcze, w skład których wchodził nośnik biopolimerowy oraz wosk naturalny, nanoszono jedynie na porowatą stronę tektury, a grubość naniesionego mokrego filmu wynosiła 50 μm.

Metodyka badań

Wymiary cząstek emulsji wosk Candelilla/woda

Wielkość cząstek analizowano metodą dyfrakcji laserowej wg ISO 13320, przy użyciu aparatu Mastersizer 2000 (Malvern, Wielka Brytania) z przystawką dyspergującą Hydro 2000MU. Urządzenie mierzy cząstki o wymiarach z zakresu 0,02–2000 μm, wykorzystując dwie wiązki promieniowania laserowego (laser czerwony λ = 633 nm, laser niebieski λ = 466 nm).

Pomiar wykonywano po upływie 1 doby od sporządzenia emulsji. W celu określenia stabilności układów wykonywano też dodatkowe pomiary po upływie 1, 2, 4, 8 i 12 tygodni przechowywania próbek w temperaturze pokojowej. Przed przystąpieniem do pomiaru próbkę intensywnie mieszano (badanie służyło również oznaczeniu niestabilności nieodwracalnych związków, m.in. z aglomeracją). Do interpretacji wyników wykorzystano parametry opisujące wielkość cząstek, mianowicie: średnie wymiary cząstek $d(0,5)$, $d(0,1)$ i $d(0,9)$, $D[3,2]$ — średnią średnicę powierzchniowo-objętościową (średnica Sautera), $D[4,3]$ — średnią średnicę w odniesieniu do objętości, a także stopień jednorodności otrzymanych emulsji.

Barierowość wobec pary wodnej (WVTR — Water Vapour Transmission Rate)

Badania przepuszczalności pary wodnej przeprowadzono zgodnie z normami ISO 2528:1995 i DIN 53122-1. Niemodyfikowaną bądź powierzchniowo modyfikowaną tekturę mocowano na specjalnych naczyniach wypełnionych bezwodnym chlorkiem wapnia ($9 \pm 0,5$ g), pełniącym rolę środka absorpcyjnego. Pomiary WVTR w każdym przypadku powtarzano trzykrotnie. Naczynie umieszczano w komorze klimatycznej KBF 115 (Binder, Niemcy) w warunkach stałej wilgotności względnej RH = 85 ± 2 % i temperatury 23 ± 1 °C. Po dwudniowej stabilizacji ważono je przez 5 dni, w regularnych odstępach czasu (co 24 h), do chwili ustalenia się stałej szybkości przenikania pary wodnej. Wartość WVTR na podstawie kolejnych pomiarów przyrostu masy absorbenta [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$] obliczano ze wzoru:

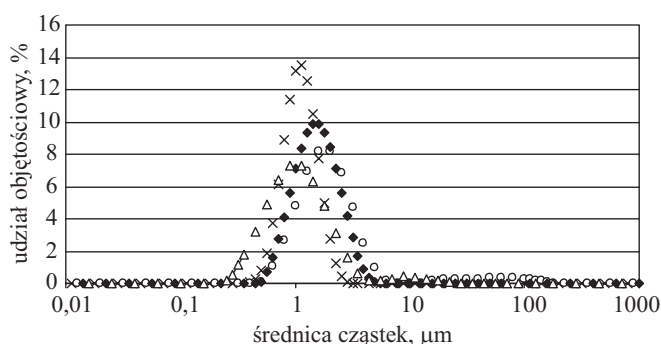
$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (1)$$

gdzie: Δm — różnica mas pomiędzy dwoma pomiarami (g), A — pole powierzchni badanej próby (m^2), $t = 24 \text{ h}$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

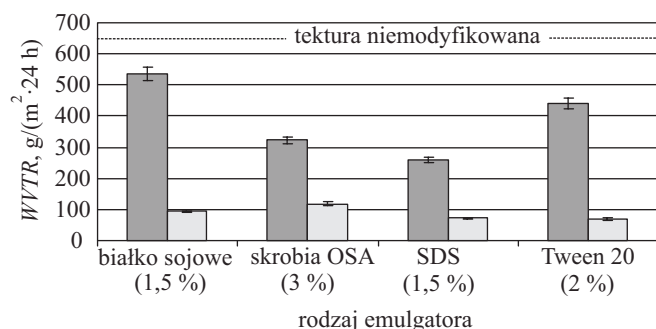
Interakcje w procesie formowania powłok pomiędzy związkiem powierzchniowo-czynnym a nośnikiem biopolimerowym

Substancje powierzchniowo-czynne użyte do otrzymania stabilnych emulsji typu o/w z udziałem 25 % wosku Candelilla wytypowano z różnych grup. Były to emulgatory małowcząsteczkowe (niejonowy: Tween 20 i anionowy: SDS), polisacharydowy (skrobia modyfikowana: skrobia OSA) oraz białkowy (modyfikowane białko sojowe o zwiększonej termostabilności). Emulsje przygotowywano z zastosowaniem różnych stężeń



Rys. 1. Rozkład wymiarów cząstek w 25-proc. emulsjach wosku Candelilla/woda, otrzymanych z zastosowaniem różnego typu związków powierzchniowo-czynnych: × — SDS (1,5 %), o — skrobia OSA (3 %), ♦ — białko sojowe (1,5 %), Δ — Tween 20 (2 %)

Fig. 1. Particle size distribution in 25 % Candelilla wax emulsions obtained in the presence of various surface-active agents; type of emulsifier: × — SDS (1.5 %), o — OSA starch (3 %), ♦ — soy protein (1.5 %), Δ — Tween 20 (2 %)



Rys. 2. Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) przez tekturę powlekaną 25-proc. emulsją wosku Candelilla/woda z udziałem emulgatorów; modyfikowana strona tektury: ■ — porowata „wewnętrzna”, □ — gładka „zewnętrzna”

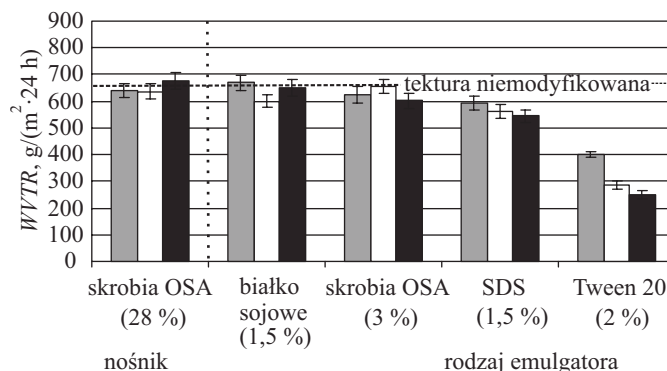
Fig. 2. Water vapour transmission rate (WVTR) properties of paperboard modified with 25 % Candelilla wax/water emulsion obtained in the presence of various types of emulsifiers; modified paperboard side: ■ — porous „internal”, □ — smooth „external”

poszczególnych emulgatorów (w zakresie 1,5–3 %), w celu zoptymalizowania ich ilości umożliwiającej otrzymanie stabilnej w temperaturze pokojowej emulsji typu o/w o monomodalnym rozkładzie wymiarów cząstek (rys. 1). Emulsje wytworzone z dodatkiem dodecylsulfanu sodu bądź białka sojowego wykazywały oczekiwane właściwości już z udziałem 1,5 % środka powierzchniowo-czynnego w układzie, emulsje stabilizowane niejonowym emulgatorem Tween 20 wymagały jego 2-proc. udziału, natomiast stabilizowane skrobią OSA — zawartości 3 %.

Barierowość materiałów celulozowych modyfikowanych wytworzonymi emulsjami była zależna od rodzaju powlekanego strona tektury (rys. 2).

Zaobserwowane różnice wynikają z intensywniejszej penetracji w głąb materiału celulozowego emulsji nanoszonej po stronie porowatej, prowadzącej do impregnacji tektury bez możliwości utworzenia jednolitej powłoki o dobrych właściwościach barierowych. Charakter zmian przepuszczalności pary wodnej przez badane próbki zależał natomiast nie tylko od charakteru podłoża ale i od rodzaju zastosowanego związku powierzchniowo-czynnego.

W przypadku modyfikacji strony „zewnętrznej”, korzystniejsze wartości WVTR wykazuje dyspersja o mniejszych średnich wymiarach cząstek (emulsje z udziałem Tween 20 lub SDS) podczas gdy, w odniesieniu do modyfikacji strony „wewnętrznej” takiej zależności nie zaobserwowano. Prawdopodobnie wiąże się to z różnymi interakcjami pomiędzy hydroksylowymi grupami celulozy oraz funkcyjnymi grupami emulgatorów, prowadzącymi do zmiany stopnia retencji i penetracji w głąb porowatej struktury. Mogą o tym świadczyć, sięgające nawet 100 %, różnice przepuszczalności powlekanego strona tektury w zależności od typu zawartego w emulsji emulgatora.



Rys. 3. Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) przez tekturę zmodyfikowaną powierzchniowo wodnymi dyspersjami na bazie skrobi OSA z udziałem emulgatora; grubość nanoszonej warstwy: ■ — 50 μm, □ — 80 μm, ■ — 100 μm

Fig. 3. Water vapour transmission rate (WVTR) properties of cellulosic materials modified with aqueous dispersions based on OSA starch with emulsifier; thickness of the spread film: ■ — 50 μm, □ — 80 μm, ■ — 100 μm

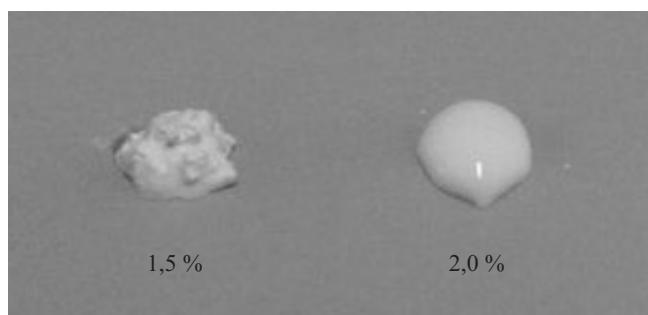
Kolejnym etapem badań było wprowadzenie uzyskanych emulsji o/w do, wytypowanego podczas wstępnej selekcji, roztworu biopolimeru – skrobi modyfikowanej kwasem oktenylobursztynowym (skrobia OSA).

Tak otrzymanymi kompozycjami powlekaną jedynie porowatą stroną materiału celulozowego oceniając, na podstawie przepuszczalności pary wodnej, wpływ zastosowanego nośnika w postaci roztworu biopolimeru powłokotwórczego na retencję dyspersji woskowej na powierzchni tworzącej się powłoki. Mimo, że największą homogenicznością charakteryzowały się emulsje o/w z udziałem białka sojowego lub emulgatora anionowego SDS (wąskim rozkładem wymiarów cząstek, por. rys. 1), to jednak najkorzystniejszą barierowość wobec pary wodnej wykazywały kompozycje roztworu skrobi OSA zawierającego emulgatora niejonowego Tween 20 (rys. 3).

Wpływ stężenia emulgatora Tween 20 oraz warunków sonifikacji na właściwości emulsji wosk Candelilla/woda otrzymanych w systemie otwartym

Badania wykazały, iż najmniejsze stężenie emulgatora Tween 20, niezbędne do otrzymania stabilnej emulsji wosk Candelilla/woda, wynosi 2 % całości układu. Nie powiodły się natomiast próby otrzymania emulsji, gdy stężenie emulgatora wynosiło 1,5 %. Co prawda, emulgowaniu ulegał cały wosk, jednak podczas chłodzenia uzyskanej emulsji (w trakcie mieszania), kiedy temperatura spadała do wartości 35–40 °C obserwowano wzrost lepkości emulsji i pojawienie się aglomeratów w postaci grudek, wpływających na niejednorodność struktury (rys. 4).

Przygotowano również emulsje o większych stężeniach emulgatora Tween 20 w układzie (tabela 1). Wszystkie posiadały dodatkową frakcję cząstek o większych wymiarach, a podczas występujących w systemie otwartym wahań temperatury, emulsje o mniejszych stężeniach emulgatora (2 i 3 %) ulegały destabilizacji. Obser-



Rys. 4. Wpływ stężenia emulgatora Tween 20 na strukturę 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda, mieszanych podczas chłodzenia

Fig. 4. Effect of Tween 20 concentration on the structure of 25 % Candelilla wax/water emulsion mixed during the cooling process

wowano wzrost ich lepkości, a struktura próbki ulegała zmianom, uniemożliwiającym oznaczenie wymiarów cząstek. Zastosowanie większych wartości stężenia emulgatora w układzie nie powodowało zmian struktury emulsji.

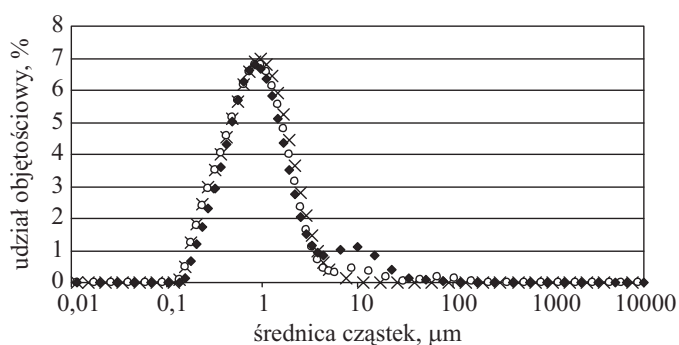
T a b e l a 1. Parametry rozkładu wielkości cząstek w 25-proc. emulsjach wosk Candelilla/woda z różnym udziałem emulgatora Tween 20, otrzymanych w systemie otwartym

T a b l e 1. Particle size distribution parameters of 25 % Candelilla wax/water emulsions obtained in an open system at different Tween 20 concentrations

Stężenie emulgatora Tween 20 w układzie, %	$d(0,1)$, μm	$d(0,5)$, μm	$d(0,9)$, μm
2	0,442	0,912	1,919
3	0,376	0,845	2,134
4	0,364	0,878	4,985
5	0,365	0,903	7,745
6	0,350	0,844	2,812
7	0,348	0,844	3,078

Zmiany w strukturze emulsji, zachodzące podczas mieszania w trakcie chłodzenia, były prawdopodobnie spowodowane częściową koalescencją. Potwierdza to wnioski, iż obecność w fazie zdyspergowanej tworzących się kryształów lipidów prowadzi do zmniejszonej odporności układu na siły ścinania [13].

Zjawisko częściowej koalescencji jest powszechnie wykorzystywane w technologii żywności podczas otrzymywania produktów, takich jak: bita śmietana lub lody. Stanowią one piany, w których pęcherzyki powietrza są stabilizowane przez częściowo połączone ze sobą kuleczki tłuszczu. Proces chłodzenia zapobiega wystąpieniu całkowitej koalescencji tłuszczu i zapewnia uzyskanie



Rys. 5. Wpływ szybkości mieszania podczas chłodzenia 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda z udziałem 6 % emulgatora Tween 20 na rozkład wymiarów cząstek; szybkość mieszania: × – 0 obr./min, o – 500 obr./min, ♦ – 1000 obr./min
Fig. 5. Effect of stirring speed during the cooling process on the particle size distribution of 25 % wax emulsion with 6 % emulsifier Tween 20; stirring speed: × – 0 rpm, o – 500 rpm, ♦ – 1000 rpm

produktu o pożądanej strukturze [14]. Częściowa koalescencja jest również jednym z etapów wytwarzania masła, poprzedzającym całkowitą koalescencję, prowadzącą w efekcie do inwersji fazowej, podczas której śmietana (emulsja typu o/w) przekształca się w masło (emulsję typu w/o) [15]. Podczas otrzymywania emulsji typu o/w, posiadających skryształizowaną fazę rozproszoną, częściowa koalescencja jest jednak zjawiskiem niepożądanym.

Uzyskany rozkład wymiarów cząstek emulsji o 6 % stężeniu emulgatora jest potwierdzeniem wcześniejszych obserwacji. Wykazano, że próbki ze zwiększonym udziałem emulgatora, mieszane podczas chłodzenia, także zawierają dodatkowe frakcje większych cząstek, lecz w emulsjach tych nie dochodzi do zmian struktury obserwowanych makroskopowo jako, np. zwiększenie lepkości (rys. 5).

Optymalizacja warunków otrzymywania emulsji wosk Candelilla/woda w przepływowym układzie zamkniętym

Na dalszym etapie badań zrezygnowano z mieszania emulsji podczas chłodzenia, a system otwarty zastąpiono systemem zamkniętym – przepływowym, w którym, dzięki płaszczowi wodnemu i pompie perystaltycznej,

było możliwe utrzymanie stałej temperatury procesu. Układ zamknięty odpowiada typowym systemom do produkcji różnego rodzaju dyspersji w warunkach przemysłowych wykorzystujących urządzenia sonifikacyjne. Doboru najkorzystniejszych warunków wytwarzania emulsji wosk Candelilla/woda w układzie zamkniętym dokonano w odniesieniu do emulsji o stężeniu emulgatora Tween 20 równym 6 %.

Pierwszym badanym parametrem procesu była temperatura. W procesie stosowano zmienne wartości temperatury, zaczynając od 70 °C (temperatura zbliżona do temperatury topnienia wosku Candelilla), podnosząc następnie temperaturę, w każdym kolejnym doświadczeniu, o 5 °C, aż do uzyskania 95 °C. Łączny czas homogenizacji ultradźwiękowej w każdym wariacie temperatury wynosił 10 min, amplituda 60 μm, cykl 0,5 s, prędkość przepływu 64 dm³/h, objętość całkowita układu 200 cm³.

Wybrano najlepszy wariant temperatury i czasu homogenizacji (90 °C, 5 min, tabela 2), a następnie przeprowadzono dodatkowe badania, podczas których różnicowano długość cyklu (0,3; 0,5; 0,7 i 0,9 s) i wartości amplitudy drgań fali ultradźwiękowej (40, 60 i 80 μm), a także prędkości przepływów emulsji (32, 48, 64 dm³/h). Ostatecznie do dalszych doświadczeń wytypowano następujące parametry procesu otrzymywania emulsji wosk

T a b e l a 2. Parametry rozkładu wymiarów cząstek 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda, otrzymanych w różnej temperaturze^{*)}

T a b l e 2. Particle size distribution parameters of 25 % Candelilla wax/water emulsion obtained at different temperatures^{*)}

Temperatura, °C	$d(0,1)$, μm	$d(0,5)$, μm	$d(0,9)$, μm	$D[3,2]$, μm	$D[4,3]$, μm	Jednorodność
70	0,744 ± 0,000	1,685 ± 0,001	3,898 ± 0,020	1,406 ± 0,001	2,145 ± 0,018	0,634 ± 0,010
75	0,720 ± 0,001	1,445 ± 0,000	2,928 ± 0,001	1,262 ± 0,000	1,669 ± 0,000	0,478 ± 0,001
80	0,596 ± 0,000	1,151 ± 0,000	2,214 ± 0,001	1,017 ± 0,000	1,300 ± 0,000	0,438 ± 0,000
85	0,668 ± 0,000	1,257 ± 0,001	2,380 ± 0,002	1,124 ± 0,000	1,415 ± 0,001	0,425 ± 0,000
90	0,673 ± 0,000	1,174 ± 0,001	2,046 ± 0,000	1,074 ± 0,000	1,283 ± 0,000	0,366 ± 0,000
95	0,607 ± 0,009	1,139 ± 0,010	2,241 ± 0,105	1,028 ± 0,003	1,388 ± 0,058	0,516 ± 0,049

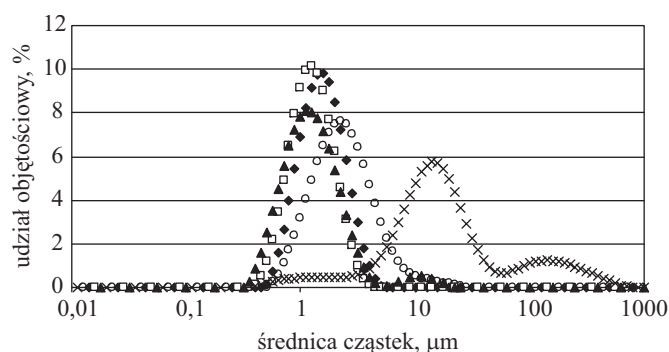
^{*)} Czas sonifikacji 5 min. Wartość średnia ± odchylenie standardowe.

T a b e l a 3. Parametry rozkładu wymiarów cząstek 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda, otrzymanych w różnych warunkach^{*)}

T a b l e 3. Particle size distribution parameters of 25 % Candelilla wax/water emulsions obtained at different conditions

Amplituda %	Przepływ dm ³ /h	Cykl, s	$d(0,1)$, μm	$d(0,5)$, μm	$d(0,9)$, μm	$D[3,2]$, μm	$D[4,3]$, μm	Jednorodność
40	64	0,5	0,625 ± 0,000	1,071 ± 0,001	1,935 ± 0,003	1,002 ± 0,001	1,538 ± 0,007	0,702 ± 0,006
60	64	0,5	0,613 ± 0,000	1,076 ± 0,000	1,873 ± 0,000	0,981 ± 0,000	1,174 ± 0,000	0,365 ± 0,000
80	64	0,5	0,613 ± 0,000	1,050 ± 0,001	1,879 ± 0,004	0,981 ± 0,001	1,496 ± 0,015	0,690 ± 0,013
60	32	0,5	0,581 ± 0,000	1,071 ± 0,000	1,953 ± 0,001	0,962 ± 0,000	1,185 ± 0,000	0,398 ± 0,000
60	48	0,5	0,624 ± 0,000	1,053 ± 0,000	1,755 ± 0,001	0,970 ± 0,000	1,133 ± 0,000	0,337 ± 0,001
60	64	0,5	0,613 ± 0,000	1,076 ± 0,000	1,873 ± 0,000	0,981 ± 0,000	1,174 ± 0,000	0,365 ± 0,000
60	48	0,3	0,733 ± 0,015	1,317 ± 0,006	2,418 ± 0,030	1,202 ± 0,020	1,565 ± 0,166	0,469 ± 0,115
60	48	0,5	0,624 ± 0,000	1,053 ± 0,000	1,755 ± 0,001	0,970 ± 0,000	1,133 ± 0,000	0,337 ± 0,001
60	48	0,7	0,528 ± 0,011	0,972 ± 0,003	1,753 ± 0,045	0,871 ± 0,004	1,070 ± 0,010	0,390 ± 0,017
60	48	0,9	0,536 ± 0,000	0,963 ± 0,000	1,700 ± 0,001	0,870 ± 0,000	1,054 ± 0,000	0,374 ± 0,001

^{*)} Temperatura 90 °C, czas sonifikacji 5 min. Wartość średnia ± odchylenie standardowe.



Rys. 6. Rozkład wymiarów cząstek 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda otrzymanych w temperaturze 90 °C, po czasie sonifikacji: x – 0 min, o – 1 min, ♦ – 3 min, □ – 5 min, ▲ – 7 min

Fig. 6. Particle size distribution of 25 % Candelilla wax/water emulsions obtained at temperature 90 °C after different sonication times: x – 0 min, o – 1 min, ♦ – 3 min, □ – 5 min, ▲ – 7 min

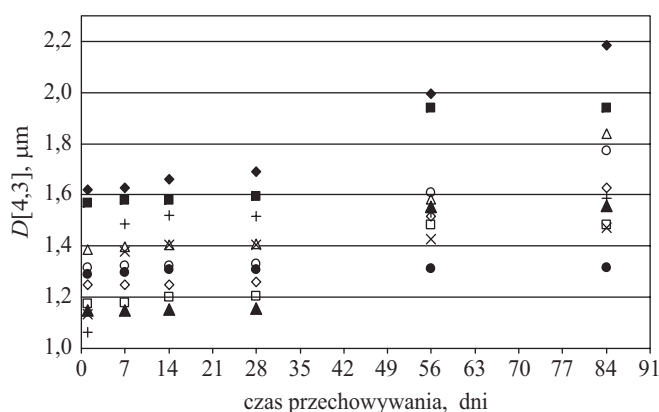
Candelilla/woda: temp. 90 °C, sonifikacja 5 min, wartość amplitudy 60 µm, prędkość przepływu 48 dm³/h, cykl pracy sonifikatora 0,5 s (tabela 3).

Na podstawie pomiarów stwierdzono (rys. 6), że próbki pobrane tuż przed sonifikacją charakteryzowały się małą jednorodnością i dużymi wymiarami cząstek, a pomiędzy pierwszą a szóstą minutą sonifikacji obserwowano spadek wielkości cząstek. Charakterystyczne dla przedziału czasowego pomiędzy siódmą a dziesiątą minutą jest pojawianie się drugiej frakcji cząstek, przez co rozkład ich wymiarów zmienia się z jedno- na dwumodalny.

Wpływ stężenia emulgatora Tween 20 na wymiary cząstek oraz stabilność emulsji w układzie wosk Candelilla/woda

Po ustaleniu najkorzystniejszych warunków procesu otrzymywania w systemie zamkniętym emulsji o/w przystąpiono do badań mających na celu określenie najmniejszej ilości emulgatora Tween 20, pozwalającej na uzyskanie emulsji woskowej stabilnej przez co najmniej trzy miesiące, przy czym założono, że wielkość jej cząstek wyniesie ok. 1 µm a rozkład wymiarów będzie miał charakter jednomodalny. Przyjęto, iż stężenie fazy rozproszonej we wszystkich przygotowywanych emulsjach będzie wynosiło 25 %, stężenie emulgatora natomiast będzie się zmieniało w zakresie 0,5–7,5 %.

Zmiany stabilności otrzymanych emulsji woskowych przedstawiono graficznie korzystając ze średnich $D[4,3]$ (rys. 7), ponieważ na podstawie wzrostu jego wartości można z dużą dokładnością określić chwilę pojawienia się w próbce dodatkowej frakcji większych cząstek. Rysunek 7 dotyczy próbek o stężeniu emulgatora Tween 20 z zakresu 2–6,5 %, albowiem cząstki tylko takich emulsji, przez cały okres przechowywania (12 tygodni) charakteryzowały się wymiarami mieszczącymi się w prze-



Rys. 7. Zmiany średnicy cząstek ($D[4,3]$) zachodzące podczas przechowywania emulsji woskowych o różnym stężeniu emulgatora Tween 20: ♦ – 2 %, ■ – 2,5 %, △ – 3 %, o – 3,5 %, ● – 4 %, ◇ – 4,5 %, ▲ – 5 %, □ – 5,5 %, × – 6 %, + – 6,5 %

Fig. 7. Changes in particle diameter $D[4,3]$ during the storage of wax emulsions with various Tween 20 concentrations: ♦ – 2 %, ■ – 2.5 %, △ – 3 %, o – 3.5 %, ● – 4 %, ◇ – 4.5 %, ▲ – 5 %, □ – 5.5 %, × – %, + – 6.5 %

dziale 1–2,5 µm. Pozostałe próby, w których stężenie emulgatora wynosiło 1; 1,5; 7 i 7,5 % nie spełniały tego kryterium. Stwierdzono, iż zastosowana metoda homogenizacji ultradźwiękowej nie pozwala na otrzymanie 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda z udziałem tylko 0,5 % emulgatora w układzie. Całkowite zemulgowanie wosku uzyskano, gdy stężenie emulgatora wynosiło 1 %, wówczas średni wymiar cząstek był równy 2,3 µm. Wraz ze wzrostem stężenia emulgatora (od 2 do 6,5 %) obserwowano zmniejszanie się średniego wymiaru cząstek, a ich rozkłady wykazywały znaczną jednorodność (por. rys. 7). Największą stabilnością podczas całego okresu przechowywania odznaczał się układ z zawartością Tween 20 równą 4 %. Charakterystyczną cechą otrzymanych emulsji wosk Candelilla/woda był brak, spowodowanego występowaniem różnic gęstości obydwu faz emulsji, zjawiska śmietankowania, zaliczanego do rodzaju niestabilności emulsji odwracalnych. Hernandez i Baker [16] zaobserwowali, iż poziom śmietankowania w emulsji, w której fazą rozproszoną był wosk Candelilla był niższy niż w emulsji, której fazą rozproszoną stanowił olej kokosowy. Wynika to z faktu, iż gęstość wosku Candelilla – 0,99 g/cm³ jest bardziej zbliżona do gęstości wody, niż gęstość oleju kokosowego, wynosząca 0,91 g/cm³.

Czynnikiem innego rodzaju, prowadzącym do destabilizacji emulsji o częściowo lub całkowicie skryształizowanej fazie rozproszonej, jest zjawisko Ostwalda. Zjawisko to dotyczy zwłaszcza układów, w których faza rozproszona występuje w postaci długocząsteczkowych alkanów [17] (obecnych w składzie wosków naturalnych). Na wystąpienie powyższego zjawiska są podatne emulsje polidispersyjne, jednak autorzy zwracają uwagę, iż równie ważną rolę odgrywa obecność w układzie miceli [18].

Pojawianie się miceli jest charakterystyczne dla emulgatorów rozpuszczalnych w wodzie; proces micelizacji występuje w roztworze emulgatora po przekroczeniu, tzw. krytycznego stężenia micelnego (CMC, dla emulgatora Tween 20 wynosi ono 0,08 mMol co odpowiada stężeniu ok. 1 %) [19]. Występowanie miceli w układzie emulsji powoduje zwiększenie rozpuszczalności fazy rozproszony, co w efekcie może prowadzić do zmian w rozkładzie wymiarów cząstek [18].

WNIOSKI

Użycie homogenizatora ultradźwiękowego umożliwia otrzymanie stabilnych emulsji wosk Candelilla/woda, o jednomodalnym, wąskim rozkładzie wymiarów cząstek. Metoda ta może być zastosowana w warunkach przemysłowych dzięki wykorzystaniu zamkniętego przepływowego układu sonifikującego, który pozwala na uzyskanie większej objętości produktu. Połączenie emulsji wosk Candelilla/woda z biopolimerowym nośnikiem (solą sodową oktenylobursztynianu skrobiowego) dało kompozycję powłokotwórczą o lepkości zapewniającej utworzenie dobrej jakości powłoki na porowatej (charakteryzującej się wysoką chłonnością) powierzchni materiału celulozowego. Rodzaj emulgatora użytego do wytworzenia emulsji woskowej miał wpływ na barierowe właściwości gotowych produktów. Najmniejszą przepuszczalność pary wodnej wykazywał materiał powlekany emulsją powłokotwórczą uzyskaną w wyniku wprowadzenia do układu biopolimerowego nośnika emulsji wosk Candelilla/woda, otrzymaną z udziałem emulgatora niejonowego Tween 20. 25-proc. wodną dyspersję wosku Candelilla o najbardziej jednorodnym rozkładzie wymiarów cząstek oraz największej stabilności otrzymano natomiast podczas 5 min homogenizacji

ultradźwiękowej prowadzonej w temp. 90 °C, z zastosowaniem 4 % dodatku emulgatora Tween 20.

LITERATURA

1. Drzewińska E., Rogaczewski Z. w pracy zbiorowej: „Opakowania żywności” (red. Czerniawski B., Michniewicz J.), Agro Food Technology, Czeladź 1998.
2. Werner A.: *Przegląd Papierniczy* 2008, **64**, 598.
3. Żakowska H.: „Recykling odpadów opakowaniowych”, COBRO, Warszawa 2005.
4. Fornalski Z.: *Przegląd Papierniczy* 2006, **62**, 647.
5. Fornalski Z., Godlewska K.: *Przegląd Papierniczy* 2007, **63**, 601.
6. Żakowska H.: „Opakowania biodegradowalne”, COBRO, Warszawa 2003.
7. Jakucewicz S.: *Opakowanie* 2006, **2**, 36.
8. Piecyk L.: *Opakowanie* 2008, **3**, 34.
9. Żakowska H.: *Opakowanie* 2008, **5**, 14.
10. Greener Donhowe I., Fennema O.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1993, **70**, 867.
11. Śliwiński A.: „Ultradźwięki i ich zastosowanie”, WNT, Warszawa 2001.
12. Mason T. J., Paniwnyk L., Lorimer J. P.: *Ultrasound. Sonochem.* 1996, **3**, 253.
13. Rousseau D.: *Food Res. Int.* 2000, **33**, 3.
14. Leal-Calderon F., Thivilliers F., Schmitt V.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2007, **12**, 206.
15. Vanapalli S. A., Palanuwech J., Coupland J. N.: *Agric. Food Chem.* 2002, **50**, 5089.
16. Hernandez E., Baker R. A.: *J. Food Sci.* 1991, **56**, 1382.
17. Schmitt V., Cattelet C., Leal-Calderon F.: *Langmuir* 2004, **20**, 46.
18. Weiss J., McClements D. J.: *Langmuir* 2000, **16**, 5879.
19. Stauffer C. E.: „Emulgatory”, WNT, Warszawa 2001.

Otrzymano 22 XI 2010 r.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3–4 strony maszynopisu z podwójną interlinią i ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku (ok. 4–5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.