

Emulziók, nanoemulziók és mikroemulziók

1. Emulziók

Az emulziók a diszperz rendszerek azon típusai, amelyekben a diszpergált rész és a diszperziós közeg egyaránt folyékony halmazállapotú. Az emulziót két egymással nem vagy csak korlátozott mértékben elegyedő folyadék alkotja. Ezek egyike valamilyen lipofil tulajdonságú ásványi vagy növényi olaj, a másik általában víz vagy más hidrofil jellegű folyadék (pl. alkohol). Attól függően, hogy ezek közül melyik alkotja a külső folytonos fázist, keletkezhetnek olaj a vízben (O/V) vagy víz az olajban (V/O) típusú emulziók. Az emulzió közegének jellegén felül ezek a rendszerek cseppméretük, keletkezésük módja és komponenseik száma szerint további csoportokba sorolhatók, úgymint makro-, mikro- és nanoemulziók.

A makroemulziók nem spontán keletkező és termodinamikai szempontból nem egyensúlyi rendszerek, mivel koaleszcencia útján fázisaik szétválnak. Esetükben az emulgeált cseppek átlagos mérete bőven meghaladja a 0,5 mikrométert.

2. Nanoemulziók

A nanoemulziók a makroemulziókhoz hasonlóan két, egymásban nem, vagy csak korlátozottan oldódó folyadékból és felületaktív anyagból – illetve ezek keverékeiből – állnak, az emulgeált fázis cseppmérete esetükben mindenképp kisebb 200 nm-nél, amelynek következtében rendkívül nagymértékű kinetikai állandóságot mutatnak.

A nanométeres mérettartományba eső cseppeket tartalmazó emulziók iránti érdeklődés az 1980-as évektől kezdve vált egyre jelentősebbé. A már ismert makro- és mikroemulziókkal szemben a rendkívül kis cseppméretnek köszönhetően ezek a rendszerek sok szempontból tulajdonságokkal rendelkeznek. A makroemulziókéknál jelentősen nagyobb stabilitással, azaz kinetikai állandósággal rendelkeznek, emellett a mikroemulziókkal szemben nincs szükség, stabilizáló kotenzid jelenlétére. A szakirodalomban előfordulnak, mint mini-emulziók, ultra-finom emulziók, homogén emulziók, vagy szubmikron emulziók. A nanoemulzió megnevezés mellett szól, hogy egyértelművé teszi a nanométeres mérettartományba eső cseppméretet és elkerüli a mikroemulzióként való azonosítást (amelyek a nanoemulziókkal szemben termodinamikailag egyensúlyi rendszerek).

A nanoemulziókra jellemző nagymértékű kinetikai állandóság annak köszönhető, hogy a cseppek kis mérete miatt ezek a rendszerek kevésbé vannak kitéve a gravitáció által hajtott szedimentációnak (a két fázis sűrűség különbsége miatti ülepedésnek).

A nanoemulziók tulajdonságainak és alkalmazhatóságának vizsgálatára irányuló kutatások megjelentek gyógyszerészeti készítmények, kozmetikai cikkek és élelmiszeripari termékek fejlesztésében, és a kőolaj kitermelésben. Továbbá ígéretes lehetőség, nanofázisú kémiai reaktorként vagy hatóanyag szállító rendszerként történő felhasználásuk.

Az emulziókkal és a nanoemulziókkal foglalkozó irodalom

L. Dai, W. Li, X. Hou, **Effect of the molecular structure of mixed nonionic surfactants on the temperature of miniemulsion formation**, *Coll. and Surf. A: Physchem. and Eng. Asp.*, 125. (1997) 27–32.

T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans, **Formation and stability of nano-emulsions**, *Adv. in Coli. and Int. Sci.*, 108–109. (2004) 303–318.

N. Usón, M. J. Garcia, C. Solans, **Formation of water-in-oil (W/O) nano-emulsions in a water/mixednon-ionic surfactant/oil systems prepared by a low-energy emulsification method**, *Coll. and Surf. A: Phys.chem. Eng. Asp.*, 250. (2004) 415–421.

P. Fernandez, V. André, J. Rieger, A. Kühnle, **Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion**, *Coll. and Surf. A: Phys.Chem. Eng. Asp.*, 251. (2004) 53–58.

J. Allouche, E. Tyrode, V. Sadtler, L. Choplin, J. L. Salager, **Simultaneous Conductivity and Viscosity Measurements as a Technique To Track Emulsion Inversion by the Phase-Inversion-Temperature Method**, *Langmuir* 20. (2004), 2134–2140.

M. Porras, A. Martínez, C. Solans, C. González, J. M. Gutiérrez, **Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media**, *Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp.*, 270–271. (2005) 189–194.

C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M. J. Garcia-Celma, **Nano-emulsions**, *Current Opinion in Coll. & Int. Sci.*, 10. (2005) 102–110.

S. Sajjadi, **Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions**, *Chem. Eng. Sci.*, 61. (2006) 3009–3017.

I. Solé, A. Maestro, C. M. Pey, C. González, C. Solans, J. M. Gutiérrez, **Nano-emulsions preparation by low energy methods in an ionic surfactant system**, *Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp.*, 288. (2006) 138–143.

L.A. Roberts, F. Xie, B. W. Brooks, **The production of small monomer drops in liquid–liquid dispersions by approaching a catastrophic phase inversion**, *Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp.* 274. (2006) 179–184.

W. Liu, D. Sun, C. Li, Q. Liu, J. Xu, **Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method**, *J. of Coll. and Int. Sci.*, 303. (2006) 557–563.

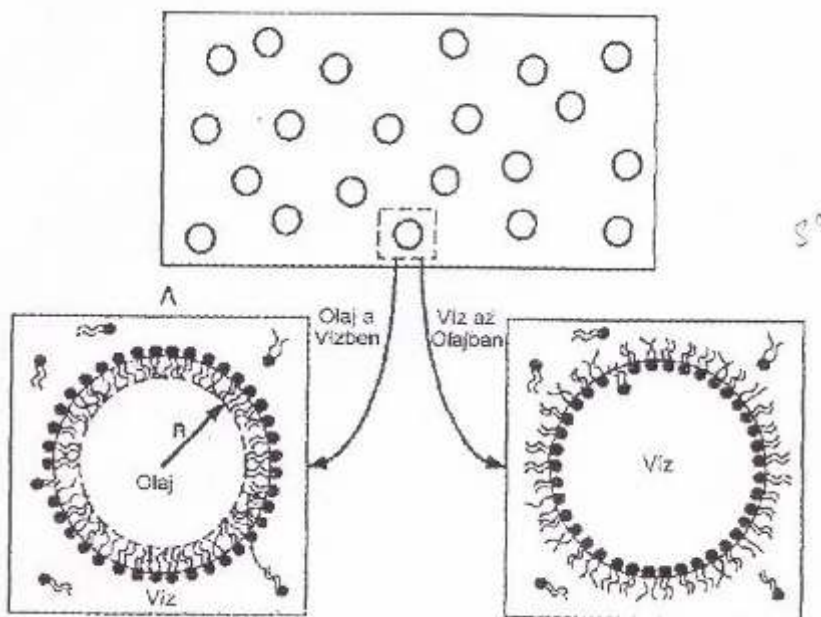
S. Sajjadi, **Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension; A comparative study** *Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp.*, 299. (2007) 73–78.

L. Del Gaudio, R. Bortolo, T. P. Lockhart, **Nanoemulsions: A New Vehicle for Chemical Additive Delivery**, *Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, Houston, Texas, USA, (2007) febr. 28–márc. 2.

L. Wang, X. Li, G. Zhang, J. Dong, J. Eastoe, **Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations**, *J. of Coll. and Int. Sci.*, 314. (2007) 230–235.

3. Mikroemulziók jellemzése

A mikroemulziók egy poláris folyadékokból (általában víz), egy vele nem elegyedő apoláris folyadékból és valamilyen felületaktív anyagból (anionos, kationos vagy nem ionos tenzid) spontán (energiabefektetés nélkül) képződő, molekuláris szinten heterogén rendszerek, amelyek nanoméretű diszkontinuitásokat tartalmaznak. A diszkontinuitások mérete lényegesen kisebb, mint a látható fény hullámhossza, ezért fényszóródás szabad szemmel nem, vagy csak alig észrevehető mértékben figyelhető meg, így a mikroemulziók átlátszóak (transzparenszek), de legalábbis áttetszőek (transzlucenszek).

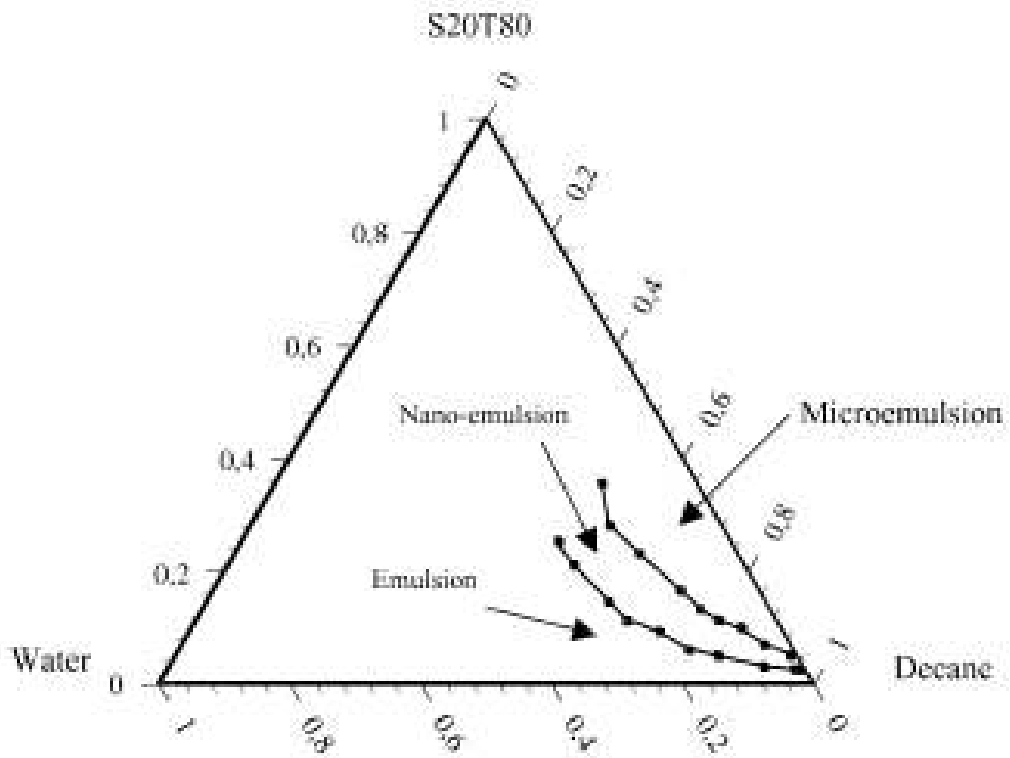


1. A tenzidek orientációja az o/v és v/o típusú mikroemulziók esetén [2]

Az eddig említett o/v típusú emulziós rendszerek mellett léteznek „inverz micellás” v/o típusú rendszerek is. Organikus közegben azonban a tenzidmolekulák orientációja csak akkor valósul meg, ha a tenzidmolekulák apoláris részének szerkezete hasonló a rendszer apoláris folyadékkomponensének szerkezetéhez, és ahhoz jól illeszkedik (1. ábra).

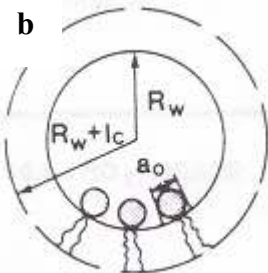
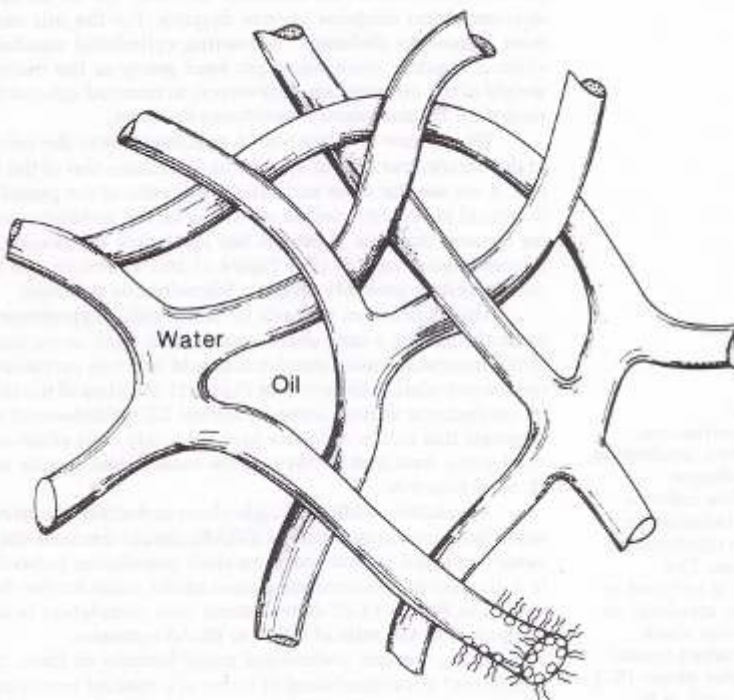
A mikroemulzió képződéséhez legtöbbször segédtenzid (kotenxid) is szükséges, amely a vizes és olajos fázis között egyensúlyi megoszlásban, de alapvetően a folyadék/folyadék (L/L) határfelületen feldúsulva az adszorbeálódott tenzid molekulákkal együtt fejti ki stabilizáló hatását. A mikroemulziók szerkezetében további alkotóelemek is beépíthetők. Ilyenek például: vízben oldott elektrolitok, savak,

viszkozitást növelő vízdékony polimerek vagy a tenzid szorpcióját gátló adalékok. Ezen komplex folyadékok alkalmazhatók a hatóanyagszállító rendszerekben.



2. ábra S20:T80 (62:38)/dekán/víz rendszer fázisdiagrammja [5]

a

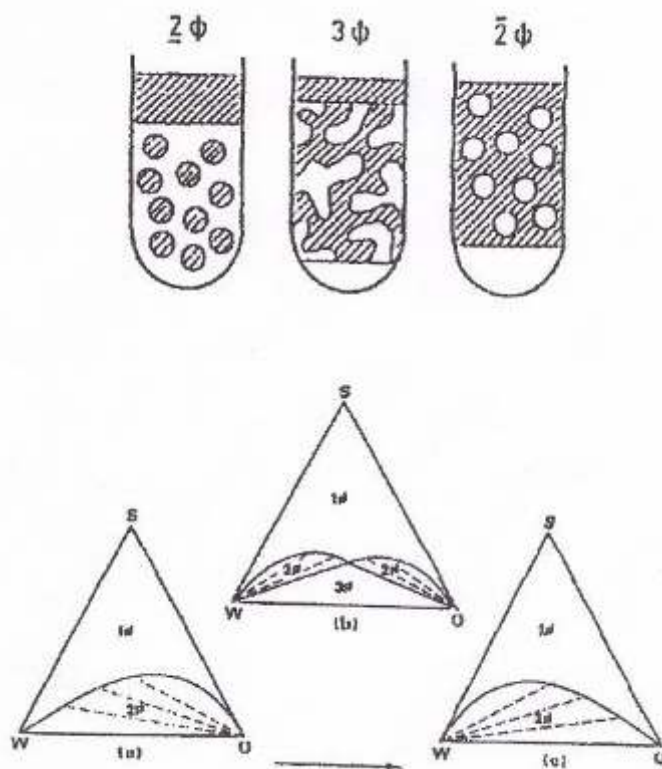


3. a-b ábra Bikontinuous mikroemulzió feltételezett szerkezete [2]

Az o/v (külső fázis víz) és v/o (külső fázis olaj) típusú mikroemulziókon kívül a harmadik fontos csoportot a bikontinuous mikroemulziók képezik. Ezen rendszerekben a külső és belső fázis fogalma nem elkülöníthető, a nanoszerkezetű diszkontinuitások szerkezete bonyolult, napjainkig még pontosan nem tisztázott. Egy valószínűsített szerkezetet mutat a 3 a-b. ábra.

A mikroemulziók fázisegyensúlyait Winsor és Nelson részletesen tanulmányozta [3,4]. Egy o/v típusú mikroemulzió a rendszer összetételétől függően alkothat egyetlen fázist, vagy mint alsó fázis egyensúlyban lehet egy olajos felső fázissal. Az ilyen „o/v mikroemulziók + többlet olaj” kétfázisú rendszer az úgynevezett Winsor I, vagy ami ezzel ekvivalens a Nelson II(-) típus. A rendszer bruttó összetételétől függően egy v/o típusú mikroemulzió alkothat egyetlen fázist, vagy mint felső fázis egyensúlyban lehet ez vizes alsó fázissal. A „v/o mikroemulzió + többlet víz” kétfázisú rendszer a Winsor II vagy másképpen Nelson II(+) típus. Egy bikontinuous mikroemulzió létrejöhet mint önálló fázis, azaz egyensúlyban lehet egy olajos felső vagy egy vizes alsó fázissal, továbbá mint köztes fázis egyensúlyban lehet egy olajos felső vagy egy vizes alsó fázissal. Az „alsó vizes + köztes fázis + felső olajos fázis” háromfázisú egyensúly esetében Winsor III vagy Nelson III rendszerről beszélünk.

A Winsor I→III→II rendszereket a 3. ábra mutatja.



4. ábra: A Winsor I→III→II átmenetek és a fázisdiagramok

A háromszögdiagramokon feltüntetett három komponens a víz(w), az olaj(o) és a megfelelő tenzid(s). A tenzidkomponens koncentrációja a segédtenziddel alkotott együttes koncentrációját jelenti. Hasonlóan a víz, mint komponens jelenthet adott koncentrációjú elektrolitoldatot, rétegvizet, az olaj pedig különféle szénhidrogének elegyéből is állhat [3-5].

A fázisegyensúlyok a hőmérséklettel, az olaj, a tenzid, a kotenzid és az elektrolit koncentrációjával, illetve ezek anyagi minőségével befolyásolhatóak.

Az ionos tenzidek hatását a hőmérséklet kevésbé befolyásolja. A nem ionos tenzidek az elektrolit ionerősségére kevésbé érzékenyek, a hőmérséklet befolyása viszont a rendszer szerkezetére nézve meghatározó. A hőmérséklet emelésével egy küszöbérték elérése után az o/v típusú mikroemulziókból egy bikontinuous szerkezeten keresztül v/o típusú mikroemulzió jön létre. Ezt nevezzük fázis inverzióknak, és a hozzá rendelhető hőmérsékletet a fázis inverzióra jellemző fontos adatnak. A mikroemulziós fázisegyensúlyok vonatkozásában tehát a nem ionos tenzidek esetében a hőmérséklet emelése indukálja a Winsor I→III→II átmenetet, amely a 4. ábrán bemutatott különböző nanoszerkezetű fázisok megjelenését idézi elő.

A Winsor rendszerek többlet fázisban (olaj, víz) a tenzidek koncentrációja nagyságrendekkel kisebb, mint a micelláris fázisában (a tulajdonképpeni mikroemulzióban).

A tenzid és kotenzid együtt alkotják az adszorpciós réteget, amely végül is biztosítja a mikroemulzió struktúrájának termodinamikai stabilitását, amely az irányított orientációjú „önszerveződő” rétegek kialakulásához vezet.

A leggyakrabban alkalmazott segédtenzidek a közepes szénlánc-hosszúságú alifás alkoholok. Az alkoholkoncentráció növelése a többletfázisok összetételét nem, vagy csak kis mértékben, a mikroemulzió összetételét azonban jelentősen befolyásolja.

A Winsor I→III→II átmenetet az alkohol szénlánc-hosszúságának növelése elősegíti.

Az elektrolitkoncentráció növelése I→III→II átmenetet generál. Az optimális sókoncentrációt az olajos fázis komponenseinek szerkezete nagyban befolyásolja. E komponensek a tenzid és kotenzid által alkotott adszorpciós rétegbe részlegesen beépülhetnek.

A normál alkán homológ tagok méretének növekedésével az optimális sókoncentráció növekszik. Megegyező szénatomszám esetén az elágazások az optimális sókoncentrációt csökkentik. Ez az érték az aromás szénhidrogének esetében a legkisebb [5-6].

Az egyensúlyi fázisokból vett minták összetételét alkalmas analitikai módszerekkel határozták meg (gáz-szilárd kromatográfia, UV, spektrofotometria). A fázisok aránya az osztott kémcsövekről közvetlenül leolvasható. A pszeuo-terner rendszer fázistulajdonságainak feltérképezését háromszögdiagramon rögzítik (1-2. ábra).

A mikroemulziókkal foglalkozó irodalom

Paul Becker: **Emulsions**

Johann Sjöblom: **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, Marcel Dekker Inc., 2001

D. Fennel Evans, Håkan Wennerström: **The colloidal domain where physics, chemistry, biology and technology meet**; 1994

P. A. Winsor: **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds**; Butterworth; London; 1954

R. C. Nelson: **Further studies on phase relationships in chemical flooding in „Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery”**; Ed.: D. O. Shah; Plenum; New York; 1981

M. Porras, A. Martínez, C. Solans, C. González, J. M. Gutiérrez, **Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media**, *Coll. and Surf. A: Physchem. Eng. Asp.*, 270–271. (2005) 189–194.

B. P. Binks és mtsai, **Effect of microemulsified surfactant in destabilising water-in-oil emulsions containing C₁₂E₄**, *Coll. Surf.*, 61 (1991) 291-315