





# Application Report

Application Report:	AR297		
Industrie:	Lebensmittel, Pharmazeutika, Erdöl		
Autoren:	Parisa Bazazi, S. Hossein Hejazi University of Calgary		
Datum:	09/2021		
Methoden:	 	Drop Shape Analyzer – DSA 100	Oscillating Drop Module – ODM
Keywords:	Grenzflächenrheologie, Grenzflächenspannung, Pickering-Emulsionen, Cellulose-Nanokristalle		

## Grenzflächenrheologie von partikelbeladenen Grenzflächen

### Bildung und Stabilität von Pickering-Emulsionen

*Ein Gastbeitrag von der University of Calgary in Alberta (Kanada)*

Grenzflächenspannungsmessungen werden üblicherweise durchgeführt, um die Adsorption von Tensiden und Partikeln an Flüssigkeitsgrenzflächen zu quantifizieren. Obwohl diese Tests wertvolle Informationen über die Bildung von Emulsionen liefern, geben sie keinen Aufschluss über die Struktur der erzeugten Grenzflächenschicht zwischen Partikeln und Tensiden, welche die Stabilität von Emulsionen wiedergibt. Wir untersuchen den Einfluss von Cellulose-Nanokristallen (CNC) als umweltfreundliche und biokompatible Quelle für die Dispersion von Nanopartikeln auf die Viskoelastizität der Öl-Wasser-Grenzfläche und folglich auf die Bildung und Stabilität von Emulsionen. Durch den Vergleich der Viskoelastizitätsdaten mit konfokalen und kryogenen rasterelektronenmikroskopischen Bildern der Öl-Wasser-Grenzfläche fanden wir heraus, dass der hohe Viskoelastizitätsmodul mit den vernetzten Strukturen der oberflächenaktivierten CNC-Partikel an der Grenzfläche korrespondiert. Messungen der Grenzflächenrheologie werden in Öl-Wasser-Systemen durchgeführt, in denen beide Flüssigkeiten eine niedrige Viskosität aufweisen, um den volumenviskosen Einfluss zu minimieren. Vor den Hintergrund der breiten Anwendung hochviskoser Öle in der Lebensmittel-, Pharma- und Ölindustrie entwickeln wir eine Emulgierbarkeits-Map, um unsere Erkenntnisse auf hochviskose Öle zu übertragen, für welche die Kenntnis des grenzflächenviskoelastischen Verhaltens erforderlich ist.



### Hintergrund

Cellulose-Nanokristalle (CNC) sind natürliche, stäbchenförmige und hochkristalline kolloidale Partikel, die aus Holz, Baumwolle oder anderen pflanzlichen Quellen gewonnen werden. CNCs haben als Stabilisatoren von Emulsionen viel Aufmerksamkeit erhalten. In CNC-stabilisierten Emulsionen verhindern die Adsorption von CNCs an der Grenzfläche, ihre Oberflächenladung und ihre beträchtliche Größe die Koaleszenz von Tröpfchen, was zu einer hohen Stabilität der so gebildeten Pickering-Emulsionen führt. Die Auswirkungen der elektrostatischen Kräfte und der sterischen Abstoßung auf die CNC-stabilisierten Emulsionen wurden in der Literatur ausführlich untersucht [1, 2]. Den mechanischen

Eigenschaften von CNCs an Flüssig-Flüssig-Grenzflächen wurde jedoch weniger Aufmerksamkeit geschenkt.

Die Viskoelastizität der Grenzfläche, die die mechanischen Eigenschaften der Grenzfläche darstellt, kann die Eigenschaften von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen erheblich beeinflussen. Die Reaktion beweglicher Grenzflächen auf gezielte Verformungen wird zur Charakterisierung der Beständigkeit des Grenzflächenfilms verwendet [3, 4].

Die Dilatationsgrenzflächenrheologie gibt Aufschluss über zwei Grenzflächeneigenschaften, nämlich Elastizität und Viskosität, die sich aus der Veränderung der Oberfläche ergeben. Beide Eigenschaften haben einen unterschiedlichen Einfluss auf die Bildung und Stabilität von Emulsionen. Die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung (GFS) vom *Grad* und der *Geschwindigkeit* der Veränderung der Oberfläche wird als *Oberflächenelastizität* bzw. *Viskosität* bezeichnet. Elastizitäts- (Speicher-) und Viskositätsmodul (Verlustmodul) werden durch sinusförmige Änderung der Grenzfläche und Messung der daraus resultierenden GFS über die Zeit ermittelt. Die Reaktion der Grenzfläche wird durch die Summierung der viskosen und elastischen Beiträge als  $E = \sqrt{E''^2 + E'''^2}$ , ausgedrückt, wobei  $E$  als "Oberflächendilatations-Modul" bezeichnet wird. Der gemessene Betrag von  $E$  besteht aus einem Realteil ( $E'$ ) und einem Imaginärteil ( $E''$ ), welche die Elastizität bzw. die Viskosität widerspiegeln. In dieser Studie wird der Grenzflächen-Viskoelastizitätsmodul von CNC-beladenen Grenzflächen mit Hilfe der Oscillating Drop Method (ODM) mit einem KRÜSS DSA100 gemessen. [5]

## Experimenteller Teil

### Material und Probenvorbereitung

Als Quelle für die Nanopartikeldispersion wird eine 3 Gew.-%ige CNC-Dispersion (Alberta Innovate) verwendet. Die CNC-Nanopartikel in der Suspension sind stäbchenförmig und kristallin mit einer Länge von 100 bis 500 nm und einem Durchmesser von 5 bis 15 nm. Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB, Sigma) mit einer kritischen Mizellkonzentration (CMC) von 0,92 mmol/L wird als kationisches Tensid verwendet. Die Ölphasen sind Heptan (wasserfrei, 99%, Sigma:  $\rho = 0.684 \frac{g}{cm^3}$ ,  $\eta = 0.376 mPa s$ ) und eine viskose Mineralölprobe (Drakeol 35:  $\rho = 0.876 \frac{g}{cm^3}$ ,  $\eta = 135 mPa s$ ). CNC-CTAB-Dispersionen werden in verschiedenen Konzentrationen hergestellt und für die Emulsionsherstellung und die Messung der Grenzflächenspannung/-rheologie verwendet.

### GFS und rheologische Messungen

Die GFS von CNC-CTAB-Dispersionen mit ölhaltigen Phasen wird mit der Pendant-Drop-Methode (DSA100, KRÜSS) gemessen. Ein hängender Tropfen der wässrigen Phase wird an einer Edelstahlnadel (Außendurchmesser

= 1,8 mm) gebildet, die in 40 mL Ölprobe eingetaucht ist. Wir zeichnen die Daten der Probe 8000 Sekunden lang auf. Die Elastizität der Grenzfläche wird gemessen, indem eine sinusförmige Deformation in der Oberfläche des Tropfens erzeugt und die GFS-Antwort mit Hilfe der Fourier-Transformation analysiert wird. Der Tropfen wird mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 5% der Tropfenoberfläche oszilliert, die in einer früheren systematischen Studie ermittelt wurde, um die Linearität der Reaktion sicherzustellen. Die Messungen werden mit Farbstoff in Öl und in wässriger Phase durchgeführt, da diese Proben später in Emulgierungstests verwendet werden.

## Ergebnisse

### Viskoelastizität der Grenzflächen

Die GFS der reinen CNC-Dispersion bleibt bei Variation des Volumens (der Oberfläche) des Tropfens unverändert (Abb. 1a). Im Gegensatz dazu reagiert die GFS einer reinen CTAB-Lösung auf die Deformationszyklen mit einer sinusförmigen Veränderung (Abb. 1b). Bei löslichen Tensiden wie CTAB und oberflächenmodifizierten CNC-Teilchen findet, sobald die Oberfläche verändert wird, ein Austausch von Tensiden und Teilchen zwischen der Volumenphase und der Grenzfläche statt, bis das Gleichgewicht der Oberflächenspannung erreicht ist. In diesen Systemen ist die Oberflächenspannung also nicht konstant, sondern hängt vom Grad und der Geschwindigkeit der Veränderung der Fläche und der Geschwindigkeit der Adsorption/Desorption des Tensids an der Grenzfläche ab. Das Ausmaß der GFS-Schwankungen in der CNC-CTAB-Dispersion ( $\sim 1 mN/m$ ) ist im Vergleich zur reinen CTAB-Lösung ( $\sim 0.5 mN/m$ ) signifikant größer; vgl. Abb. 1c. Die Tenside (CTAB-Moleküle) sind im Vergleich zu den oberflächenmodifizierten CNC-Partikeln kleiner. Daher weisen Sie eine höhere Adsorptions-Desorptionsrate auf und reagieren schneller auf die Flächenveränderungen. Abb. 1d zeigt die Grenzflächenelastizität (linke Achse in rot) und die Viskosität (rechte Achse in blau) über einen Bereich von CNC-Konzentrationen bei CTAB-Konzentrationen von 0,05 (Kreissymbole); 0,10 (Dreieckssymbole) und 0,50 (quadratische Symbole) CMC. Bei allen getesteten Konzentrationen ist das Ausmaß der Grenzflächenviskosität deutlich geringer als die Elastizität. Das Ausmaß der Erhöhung der Grenzflächenelastizität hängt sowohl von der CNC- als auch von der CTAB-Konzentration ab. Abb. 1d zeigt einen Schwellwert der CNC-Konzentration (0,5 Gew.-%), bei dem der Elastizitätsmodul des CNC-CTAB-Systems deutlich ansteigt. Die erhöhte Viskoelastizität in Gegenwart von CNC-CTAB-Partikeln im Vergleich zur Viskoelastizität der Tensidlösung könnte auf die größeren Dimensionen der adsorbierten CNC-CTAB-Partikel an der Grenzfläche zurückzuführen sein.

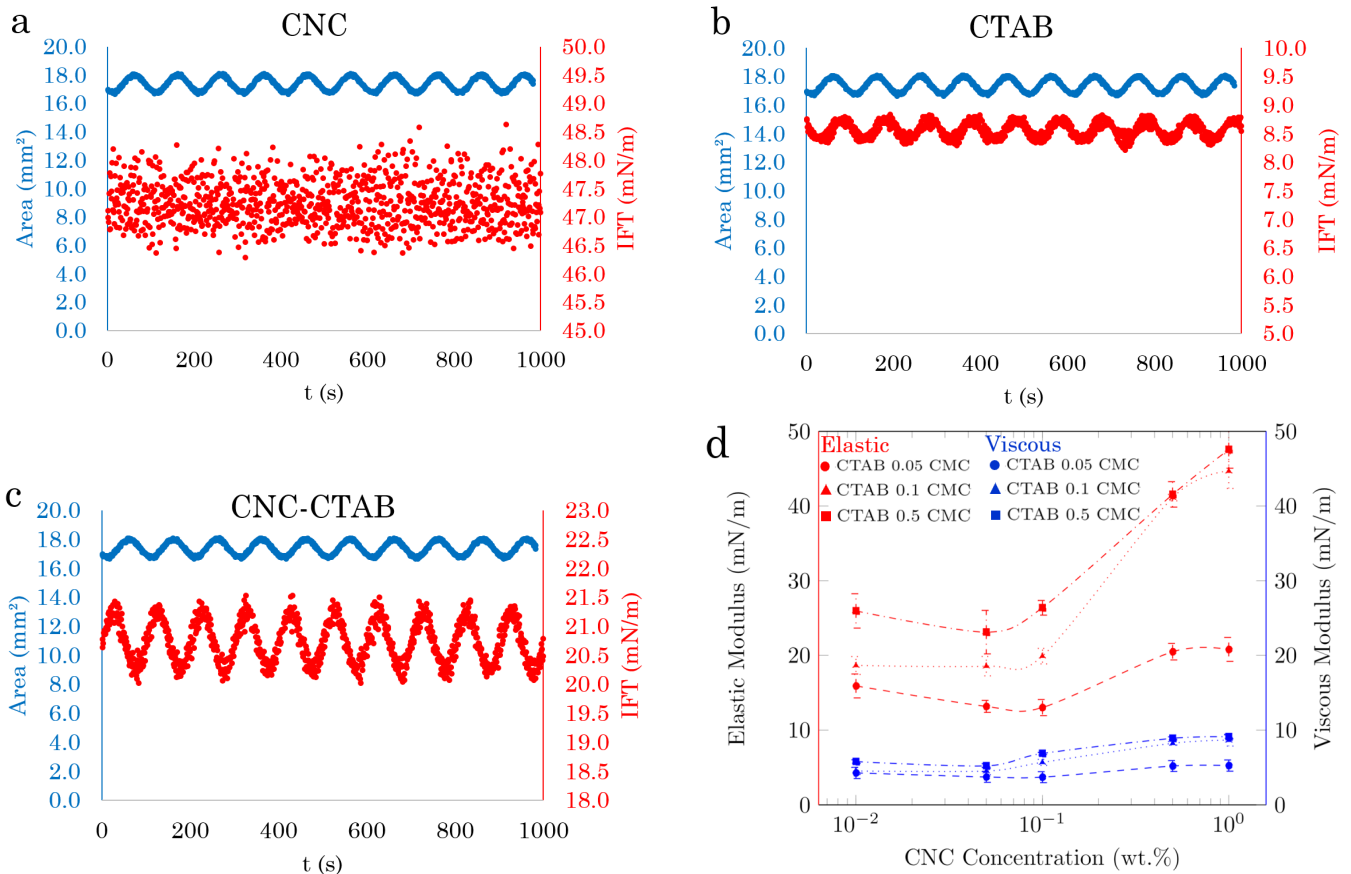


Abb. 1: Veränderung der GFS (=IFT) während einer sinusförmigen Verformung für (a) reine CNC-Dispersion (0,5 Gew.-%); (b) reine CTAB-Lösung (0,5 CMC) und (c) CNC-CTAB-Dispersion (0,5 Gew.-%, 0,5 CMC). (d) Elastizitäts- und Viskositätsmodul von CNC-CTAB-Dispersionen. Die gestrichelten Linien dienen nur der visuellen Orientierung.

## Bildung von Emulsionen

Emulsionen werden aus dem gleichen Volumen an Öl und wässrigen Phasen entweder durch Schütteln oder magnetisches Rühren hergestellt. Es entstehen Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W), deren Stabilität von der CNC-CTAB-Konzentration abhängt. VE-Wasser- und CNC-Dispersionen bilden keine Emulsionen bei Techniken mit geringem Energieeintrag, da diese Systeme eine hohe GFS (46 – 50 mN/m) aufweisen. CTAB-Lösungen emulgieren Öl, aber die Emulsion ist nur für etwa 20 Minuten stabil. Die minimalen CNC- und CTAB-Konzentrationen zur Bildung stabiler Emulsionen sind 0,50 Gew.-% bzw. 0,10 CMC. Abb. 2 zeigt die Emulsionsbildung und die stabilen/instabilen Emulsionszonen basierend auf den CNC-CTAB-Konzentrationen. Die erzeugten Emulsionen aus vier Dispersionen von (CNC, CTAB) bei (0,5 Gew.-%, 0,1 CMC), (1 Gew.-%, 0,1 CMC), (0,5 Gew.-%, 0,5 CMC) und (1 Gew.-%, 0,5 CMC) bleiben mehr als 6 Monate lang stabil. Diese vier Dispersionen haben hohe elastische Grenzflächenmoduln (im Bereich von ~ 40 – 50 mN/m) im Vergleich zu anderen CNC-CTAB-Dispersionen (Abb. 1d).

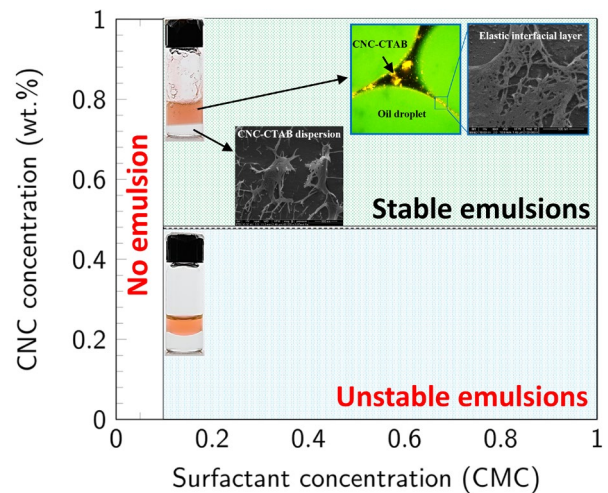


Abb. 2: Emulsionsbildung und Stabilitäts-Map

## Emulsion mit mittlerem Anteil der inneren Phase

Die Emulsionen mit mittlerem Anteil innerer Phase (medium internal phase emulsions; MIPE) werden durch schrittweise Zugabe von Ölvolumina zu den ursprünglich stabilisierten Emulsionen hergestellt. Abb. 3 zeigt konfokale Mikrofotografien von Emulsionen, die mit (CNC 1,00 Gew.-% + CTAB 0,10 CMC) mit einem Verhältnis  $V_{\text{Öl}}/V_{\text{Wasser}}$  von 1, 2, 3 und 4 hergestellt wurden. Die Ölphase und die CNC-Partikel sind in Grün bzw. Orange dargestellt. Konfokale Bilder zeigen das Vorhandensein von CNC-Partikeln an der Oberfläche der Öltröpfchen.



Die durchschnittliche Tropfengröße steigt mit  $V_{oil}/V_{water}$  von 1 bis 4 an. Mit zunehmendem Ölvolumen nimmt die Bedeckung der CNC-CTAB-Partikel an der Grenzfläche ab, so dass sich Emulsionen mit größeren Öltröpfchen bilden.

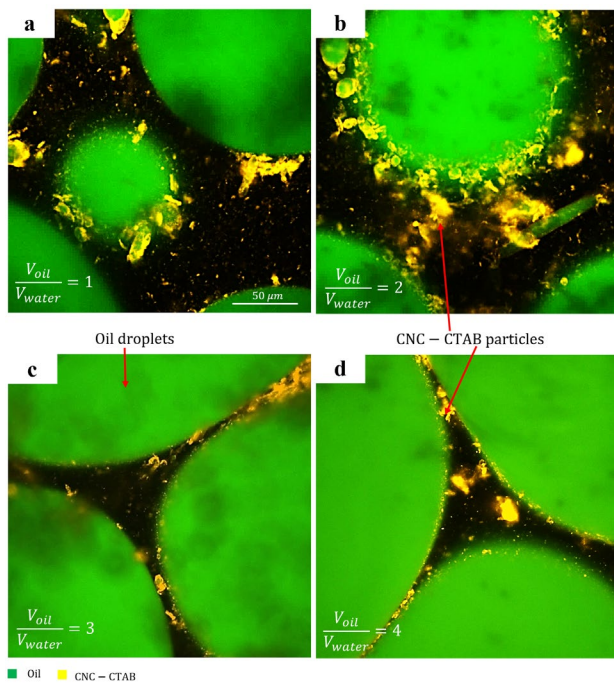


Abb. 3: Konfokale Bilder von Emulsionen mit mittlerem Anteil innerer Phase und Platzierung von oberflächenmodifizierten CNC-Partikeln an der Grenzfläche.

### CNC-CTAB stabilisierte viskose Öl-Wasser-Grenzflächen

Wir führen Emulgierungsexperimente mit geringem Energieeintrag mit CNC-CTAB-Dispersionen und einer hochviskosen Mineralölprobe ( $\eta = 135 \text{ mPa s}$ ) durch. Ähnlich wie bei den Heptansystemen werden mit reinen CNC-Dispersionen keine Emulsionen erzeugt, und die mit reinen CTAB-Lösungen erzeugten Emulsionen sind weniger als eine Stunde lang stabil. In Übereinstimmung mit dem Heptansystem bilden die Dispersionen mit CNC  $\geq 0.5$  Gew.-% und CTAB  $\geq 0.1$  CMC stabile Emulsionen mit dem viskosen Mineralöl. Abb. 4a zeigt, dass die mit diesen Dispersionen gebildeten Emulsionen sehr stabil sind, mit einer Verringerung des Emulsionsvolumens um weniger als 10 % nach 12 Stunden. Ähnlich wie im Fall von Heptan haben die durch Schütteln erzeugten Mineralöltröpfchen einen durchschnittlichen Radius von  $200 \mu\text{m}$ . Abb. 4b zeigt die Tröpfchengrößenverteilung und die durchschnittliche Tröpfchengröße der erzeugten Emulsionen mit mittlerem Anteil innerer Phase ( $V_{oil}/V_{water}$  von 1, 2, 3 und 4) mit CNC 1,00 Gew.-%-CTAB 0,50 CMC-Dispersion.

Obwohl die Dichte, Viskosität und Polarität der Ölphase die Grenzflächeneigenschaften von Öl und Wasser beeinflussen können, erzeugen CNC-CTAB-Dispersionen, die stabile Emulsionen mit Heptan bilden, auch stabile Emulsionen mit dem hochviskosen Mineralöl, und beide Emulsionen weisen ähnliche Werte für Stabilität und durchschnittliche Tröpfchengröße auf. Dispersionen, die

stabile Emulsionen bilden, weisen zugleich die höchsten Werte der Grenzflächenviskoelastizität an Heptan-Wasser-Grenzflächen auf. Daher kann man davon ausgehen, dass die an der Heptan-Wasser-Grenzfläche gemessenen Grenzflächeneigenschaften auch Aufschluss über die Bedingungen geben können, die für die Erzeugung stabiler hochviskoser Ölemulsionen erforderlich sind, bei denen eine direkte Messung der Grenzflächendilatationselastizität nicht möglich ist. In der Tat können hohe Werte der Flüssigkeitsviskosität die Reaktion der Grenzfläche auf Schwingungen beeinträchtigen, sodass eine genaue Messung der Grenzflächenviskoelastizität in hochviskosen Ölsystemen eine Herausforderung darstellt.

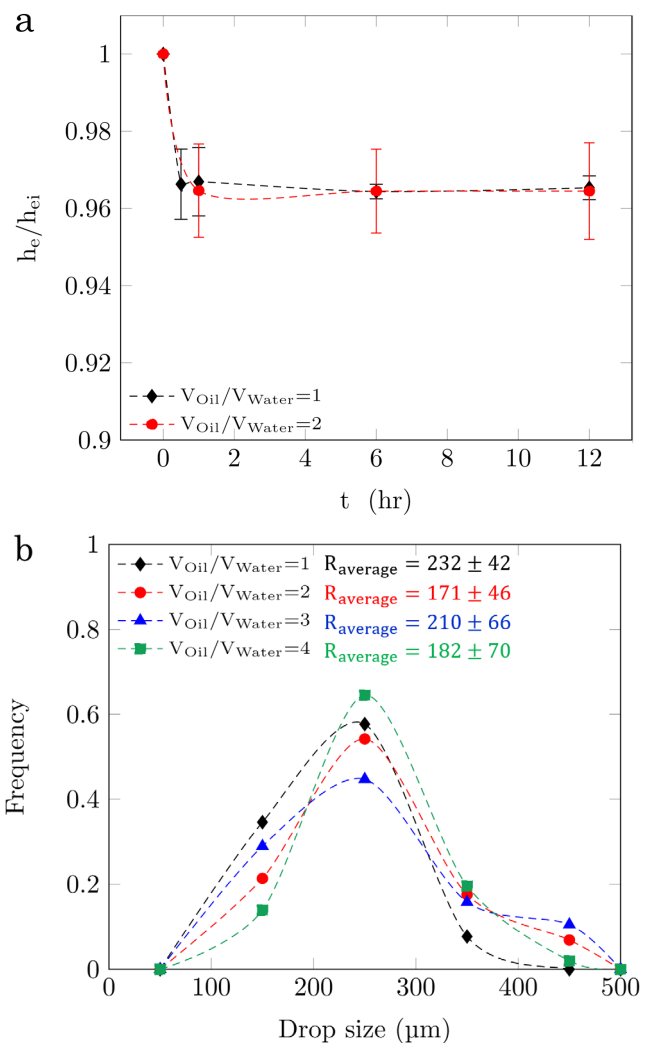


Abb. 4: Charakterisierung von Mineralölemulsionen. (a) Emulsionsstabilität. Normalisierte Höhe der Emulsion für  $V_{oil}/V_{water} = 1,0$  und  $2,0$  über 12 Stunden.  $h_e/h_{ei} \geq 0.95$  zeigt das Vorhandensein stabiler Emulsionen an. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung vom Durchschnitt von acht Messungen dar, darunter vier Emulsionen, die mit unterschiedlichen CNC-CTAB-Konzentrationen stabilisiert wurden, und zwei Probenwiederholungen. (b) Durchschnittliche Tröpfchengröße und Tröpfchengrößenverteilung der Emulsionen mit mittlerer innerer Phase, die mit (CNC 1,00 Gew.-%+ CTAB 0,50 CMC)-Dispersion erzeugt wurden.

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit messen wir die Grenzflächenrheologie von oberflächenaktivierten CNC-Partikeln an Heptan-Wasser-Grenzflächen. Es gibt eine optimale CNC-Konzentration, bei der die Grenzflächenviskoelastizität ein Plateau erreicht, dessen Höhe durch weitere Erhöhung der Tensid/Teilchen-Konzentration nicht wesentlich ansteigt. Eine CNC-CTAB-Konzentration oberhalb der optimalen Konzentration erzeugt stabile Öl-in-Wasser-Emulsionen mit mittlerem Anteil innerer Phase sowohl mit Heptan (das für eine Ölprobe mit niedriger Viskosität steht) als auch mit Mineralöl (das für eine Ölprobe mit hoher Viskosität steht), wobei eine Emulgierungstechnik mit niedrigem Energieeintrag verwendet wird. Somit können die Daten zur Grenzflächenviskoelastizität als Indikator für die Emulsionsbildung und -stabilität verwendet werden, und wir können unsere Erkenntnisse auf eine Mineralölprobe mit einer Viskosität, die drei Größenordnungen über der von Heptan liegt, ausweiten.

## Literatur

(1) Cherhal, F.; Cousin, F.; Capron, I. Structural description of the interface of Pickering emulsions stabilized by cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* 2016, 17, 496-502.

(2) Hu, Z.; Ballinger, S.; Pelton, R.; Cranston, E. D. Surfactant-enhanced cellulose nanocrystal Pickering emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 439, 139-148.

(3) Fuller, G. G.; Vermant, J. Complex fluid-fluid interfaces: rheology and structure. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2012, 3, 519-543.

(4) Fuller, G. G. Rheology of mobile interfaces. *Rheol. Rev.* 2003, 77-124.

(5) Bazazi, P.; Hejazi, S. H. Cellulose Nanocrystal Laden Oil-Water Interfaces: Grenzflächenviskoelastizität, Emulsionsstabilität und die Dynamik von Drei-Phasen-Kontaktlinien. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2021, 60(13), 4892-4902.

Wir danken den Autoren für diesen wissenschaftlichen Artikel und ihre Zustimmung, ihn in KRÜSS zu veröffentlichen.

Viele weitere interessante Anwendungsberichte finden Sie auf unserer Website unter <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/applikationsberichte>