



Doctoral Thesis

## Transport phenomena in rotating membrane processed W/O/W emulsions

**Author(s):**

Graber, Muriel

**Publication Date:**

2010

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006280269> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

ETH Dissertation Number 19079

# **Transport Phenomena in Rotating Membrane Processed W/O/W Emulsions**

A dissertation submitted to  
ETH Zurich

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by

**Muriel Graber**

Dipl. Lm.-Ing. ETH Zurich  
born November 9, 1979  
citizen of Rohrbachgraben BE

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr.-Ing. E.J. Windhab, examiner  
Dr. Axel Syrbe, co-examiner

2010

# Abstract

Water-in-oil-in-water (W/O/W) multiple emulsions consist of oil droplets in an aqueous surrounding containing even smaller water droplets inside the oil. These systems offer a wide range of possible applications for food, cosmetics, or pharmaceutical industries, especially for the encapsulation and the controlled release of active ingredients. The production of multiple emulsions has to be performed under mild conditions in order to obtain a high yield of the inner water phase and encapsulated substances.

The first part of this work deals with the production of multiple emulsions performed by rotating membrane device. Rotating membrane (ROME) emulsification, in comparison to a continuous rotor/stator process, was shown to be quite gentle and, therefore, a suitable process in order to reduce loss of inner aqueous phase during the production to a minimum.

A highly viscous emulsion system containing a high proportion of water (i.e. low fat content) is of considerable interest in food or cosmetics industries. Such a system was produced by ROME with addition of an electrolyte to the inner aqueous phase. The thus induced osmotic gradient led to water transport in direction of the inner water droplets, causing a depletion of the continuous aqueous phase and a consequential viscosity increase. This swelling process is discussed in this work. The influence of various parameters on the swelling and the subsequent breakdown was analyzed using two different rheological methods. The lipophilic emulsifier PGPR has a key role in preservation of the inner water droplets during the multiple emulsion production as well as in stabilization of the new interface generated by the growth of internal water droplets.

The partial superposition of swelling and breakdown complicates the identification of a single parameter's influence on the diffusion process. Therefore, the second part of this work is concerned with processes at the oil/water interface and with water transport mechanisms studied at model double emulsion drops. Interfacial tensions and interfacial dilatational moduli of the simplified system shed light on the impact of electrolyte and surfactant on the properties of the interface. Spontaneous emulsification was studied at a simple oil/water interface using light microscopy.

To investigate water transport across an oil layer in a well-defined system, model double emulsion droplets were formed at a purpose-built double capillary. Two different situations had to be considered: diffusion across an uniform oil layer of several  $\mu\text{m}$  thickness and diffusion across a partly thinned oil film, the latter leading to a strong increase in diffusion rate of more than an order of magnitude. The two transport mechanisms causing these different transport velocities are discussed within this thesis.

**Keywords:** *double emulsion, multiple emulsion, NaCl, osmotic gradient, PGPR, rotating membrane, spontaneous emulsification, swelling-breakdown, water transport, W/O/W.*

# Zusammenfassung

Wasser-in-Öl-in-Wasser Emulsionen sind Doppelemulsionen mit kontinuierlicher Wasserphase, welche in den Öltröpfen eine weitere, dispergierte Wasserphase enthalten. Diese inneren Wassertropfen können zur Verkapselung und kontrollierten Freisetzung verschiedener Substanzen eingesetzt werden. Multiple Emulsionen sind deshalb von grossem Interesse für die Lebensmittel-, Pharma- oder Kosmetikindustrie. Im Emulgierprozess können hohe Scherkräfte auftreten, durch welche die innere Emulsionstropfen und somit auch die darin verkapselte Substanz in die kontinuierliche Phase freigesetzt werden könnten. Um dies zu verhindern war ein schonender Prozess erwünscht, um die in dieser Arbeit untersuchten Doppelemulsionssysteme herzustellen.

Im ersten Teil dieser Dissertation wird gezeigt, dass die rotierende Membran ein vielversprechendes Verfahren zur Produktion von multiplen Emulsionen darstellt. Im Vergleich mit einem kontinuierlichen Rotor/Stator-Prozess schnitt die rotierende Membran deutlich besser ab, vor allem wenn innere Emulsionen mit hohem Dispersphasenanteil weiter dispergiert wurden. Solche hohen Anteile an innerer Wasserphase sind aufgrund des resultierenden tiefen Fettgehalts oder der hohen Aufnahmekapazität für zu verkapselnde Substanzen oft erwünscht.

Hochviskose Emulsionssysteme mit geringem Fettgehalt und guter Stabilität sind von grossem Interesse für die Lebensmittel- und Kosmetikindustrie. Solch ein System, hergestellt mittels rotierender Membran, wird in dieser Arbeit charakterisiert. Dazu wurden multiple Emulsionen vom Typ W/O/W mit verschiedenen NaCl-Gehalten in der inneren Wasserphase hergestellt. Der dabei entstehende osmotische Gradient führte zur Diffusion von Wasser aus der kontinuierlichen Phase in die inneren Wassertropfen. Dies bewirkte eine zunehmende Austrocknung der kontinuierlichen Phase sowie ein Anschwellen der wasserbeladenen Öltröpfen. Der daraus resultierende Viskositätsanstieg wurde über zwei verschiedene rheologische Methoden charakterisiert.

Der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf das Anschwellen und die darauf folgende Koaleszenz wird in dieser Dissertation ebenso diskutiert, wie die Schlüsselrolle des lipophilen Emulgators PGPR. Dieser schützt nicht nur die Wassertropfen vor der Freisetzung während des Emulgierprozesses, sondern stabilisiert

auch die durch die Diffusion neu entstehende Grenzfläche und führt so zu höher viskosen Produkten. Eine Überlagerung des Anschwellprozesses mit der bereits einsetzenden W1-W2-Koaleszenz erschwerte jedoch eine genaue Identifikation der Wirkung einzelner Inhaltsstoffe und Prozessparameter.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich deshalb mit den Vorgängen an der Öl-Wasser-Grenzfläche anhand von Modellsystemen. Die mittels Tensiometrie ermittelten Grenzflächenspannungen und Grenzflächenelastizitäten gaben dabei Anhaltspunkte zum Einfluss von NaCl und PGPR auf die Grenzfläche. Zusätzlich wurde der Mechanismus der spontanen Emulsionsbildung anhand von einfachen Öl-Wasser-Grenzflächen studiert.

Wassertransport durch die Ölschicht wurde anhand eines Doppelemulsions-Modell-tropfens untersucht. Zwei unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten wurden dabei beobachtet: langsamer Wassertansport durch einen dicken Ölfilm, sowie eine stark beschleunigte Transportrate durch einen sehr dünnen Ölfilm. Diese Differenz konnte durch zwei unterschiedliche Transportprozesse erklärt werden.