

March 2024

## PICKERING EMULSIONS STABILIZED BY CLAY MICROPARTICLES AND SURFACTANTS

Ayaulym YERTAYEVA

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, ayaulym.ertaeva1@gmail.com*

Akbota ADILBEKOVA

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, akbota.adilbekova@kaznu.kz*

Paul LUCKHAM

*Imperial College London, London, United Kingdom, p.luckham01@imperial.ac.uk*

Kuanyshbek MUSABEKOV

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, kuanyshbek.musabekov@kaznu.edu.kz*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

---

### Recommended Citation

YERTAYEVA, Ayaulym; ADILBEKOVA, Akbota; LUCKHAM, Paul; and MUSABEKOV, Kuanyshbek (2024) "PICKERING EMULSIONS STABILIZED BY CLAY MICROPARTICLES AND SURFACTANTS," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2023: No. 3, Article 1.

DOI: 10.34920/cce202331

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2023/iss3/1>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact [zuchra\\_kadirova@yahoo.com](mailto:zuchra_kadirova@yahoo.com).

PICKERING EMULSIONS STABILIZED BY CLAY MICROPARTICLES AND SURFACTANTS

Ayaulym YERTAYEVA<sup>1</sup> (ayaulym.ertaeva1@gmail.com)  
Akbota ADILBEKOVA<sup>1</sup> (akbota.adilbekova@kaznu.kz)  
Paul LUCKHAM<sup>2</sup> (p.luckham01@imperial.ac.uk)  
Kuanyshbek MUSABEKOV<sup>1</sup> (kuanyshbek.musabekov@kaznu.edu.kz)  
<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Imperial College London, London, United Kingdom

The main purpose of this work is to study emulsions stabilized by microparticles of kaolin clay of the Alekseevskoye deposit and bentonite clay of the Tagansky deposit to obtain safe, environmentally friendly and cost-effective stabilizers of natural origin, which can be used for the preparation of cosmetic emulsions. The article shows the oxide composition and mineralogical composition of clays. By analyzing the particle size distribution, the average particle sizes of kaolin and bentonite clays were determined. The effect of nonionic surfactants (Tween 85, Synperonic 13/6), the oil phase (decane, squalane) nature on the stability of the emulsion were studied. Using the optical microscopy method, the structure and the type of Pickering emulsions were studied.

Keywords: Pickering emulsions, kaolinite, bentonite, Tween-85, clays, Synperonic 13/6, solid stabilizers

ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ МИКРОЧАСТИЦАМИ ГЛИНЫ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Аяулым ЕРТАЕВА<sup>1</sup> (ayaulym.ertaeva1@gmail.com)  
Ақбота АДІЛЬБЕКОВА<sup>1</sup> (akbota.adilbekova@kaznu.kz)  
Пауль ЛУКХАМ<sup>2</sup> (p.luckham01@imperial.ac.uk)  
Қуанышбек МУСАБЕКОВ<sup>1</sup> (kuanyshbek.musabekov@kaznu.edu.kz)  
<sup>1</sup>Қазақстанның ұлттық университеті атындағы Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>Imperial College London, Лондон, Великобритания

Основной целью данной работы является исследование эмульсий, стабилизированных микрочастицами каолиновой глины Алексеевского месторождения и бентонитовой глины Таганского месторождения Республики Казахстан, для получения безопасных, экологически чистых и экономически эффективных стабилизаторов природного происхождения, которые в дальнейшем могут быть использованы для приготовления косметических эмульсий. Были изучены оксидный и минералогический составы глин. С помощью анализа распределения частиц определены средние размеры частиц каолиновой и бентонитовой глины. Изучено влияние неионных поверхностно-активных веществ (Твин-85, Синпероник 13/6), масляной фазы (декан, сквалан) на устойчивость эмульсии. С помощью метода оптической микроскопии были изучены структура и тип эмульсий Пикеринга.

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга, каолин, бентонит, глины, твердые стабилизаторы, Твин-85, Synperonic 13/6

TUPROQ MIKROZARRACHALARI VA SIRT FAOL MODDALAR BILAN STABILASHTIRILGAN PICKERING EMULSIYALARI

Ayaulym ERTAEVA<sup>1</sup> (ayaulym.ertaeva1@gmail.com),  
Oqbot ADILBEKOVA<sup>1</sup> (akbota.adilbekova@kaznu.kz)  
Paul LUCKHAM<sup>2</sup> (p.luckham01@imperial.ac.uk)  
Kuanyshbek MUSABEKOV<sup>1</sup> (kuanyshbek.musabekov@kaznu.edu.kz)  
<sup>1</sup>Al-Farabi nomidagi Qozoq milliy universiteti, Olmaota, Qozog'iston  
<sup>2</sup>Imperial kolleji London, London, Buyuk Britaniya

Ushbu ishning asosiy maqsadi tabiiy kelib chiqishi xavfsiz, ekologik toza va tejamkor stabilizatorlarni olish uchun Alekseevskoye konining kaolin gilining mikrozararlari va Qozog'iston Respublikasi Taganskoye konining bentonit gilining mikrozararlari bilan barqarorlashtirilgan emulsiyalarni o'rganishdan iborat bo'lib, kosmetik emulsiyalarni tayyorlash uchun ishlatiladi. Tuproqlarning oksidli va mineralogik tarkibi o'rganildi. Zarrachalar taqsimoti tahlilidan foydalanib, kaolin va bentonit gillarining o'rtacha zarracha o'lchamlari aniqlandi. Noionli sirt faol moddalarning (Tween-85, Synperon 13/6), moy fazasining (dekan, skualen) emulsiya barqarorligiga ta'siri o'rganildi. Optik mikroskopiya usulidan foydalanib, Pickering emulsiyalarining tuzilishi va turi o'rganildi.

Kalit so'zlar: Pickering emulsiyalari, kaolin, bentonit, gil, qattiq stabilizatorlar, Tween-85, Synperonic 13/6

- Miesch C., Kosif I., Lee E., Kim J.-K., Russell T.P., Hayward R.C., Emrick T. Nanoparticle stabilized double emulsions and compressed droplets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51/1, 145-149.
- He J., Zhang Q., Gupta S., Emrick T., Russell T.P., Thiagarajan P. Drying droplets: A window into the behavior of nanorods at interfaces. *Small*, 2007, 3, 1214-1217.
- Babak V.G. Vysokokontsentrirrovannyye emulsii. Fiziko-khimicheskiye printsipy polucheniya i ustoychivost' [Highly concentrated emulsions. Physico-chemical principles of production and stability]. *Uspekhi khimii*, 2008, 77/8, 729-756.
- Duan L., Chen M., Zhou S., Wu L. Synthesis and characterization of poly (N-isopropylacrylamide)/silica composite microspheres via inverse Pickering suspension polymerization. *Langmuir*, 2009, 25, 3467-3472.
- Dickinson E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. *Trends in Food Science & Technology*, 2012, 24/1, 4-12. DOI: 10.1016/j.tifs.2011.09.006
- Belver C., Munoz M.A.B., Vicente M.A., Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chem. Mater*, 2002, 14, 2033-2043. DOI: 10.1021/cm0111736
- Varga G. The structure of kaolinite and metakaolinite. *Épitoanyag*, 2007, 59, 4-8.
- Panda A.K., Mishra B.G., Mishra D.K., Singh R.K. Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 363/1-3, 98-104. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.04.022 10.1016/j.colsurfa.2010.04.022
- Karabayeva A.A., Sakhpova Z.B., Omarova R.A. Fiziko-khimicheskiye issledovaniya kaolinitovykh glin Alekseyevskogo mestorozhdeniya [Physico-chemical studies of kaolinite clays of the Alekseevsky deposit]. *Vestnik KazNMU*, 2014, 5, 92-93.
- Vasilyanova L.S. Bentonit v ekologii [Bentonites in ecology]. *Novosti nauki Kazakhstana*, 2016, 129/3, 1-32.
- Bondarev E.V. Primeneniye enterosorbentov v sovremennoy praktike [The use of enterosorbents in modern practice]. *Provizor*, 2008, 13, 34-39.
- Pokidko B.V., Botin D.A., Pletenev M.Yu. Emulsii Pikerina i ikh primeneniye pri poluchenii polimernykh nanostrukturirovannykh materialov [Pickering emulsions and their application in the production of polymer nanostructured materials]. *Vestnik MITHT. Sintez i pererabotka polimerov i kompozitov na ikh osnove*, 2013, 13/1, 3-14.
- Chura S.S.D., Almeida O.P., Carneiro G. Formulation Development and Characterization of Face Masks Containing Natural Pink Clay. *Ensaos e Ciências [Essays and Science]*, 2022, 26/1. DOI: 10.17921/1415-6938.2022v26n1p135-140
- Elder R.L. Final Report on the Safety Assessment of Squalane and Squalene. *J Am Coll Toxicol*, 1982, 1/2, 37-56.
- Zadymova N.M., Kurylenko V.V. Nanoemulsii s inkorporirovannym lipofil'nym lekarstvennym veshchestvom felodipinom i mikroheterogennoye polimernyye adgezivnyye matritsy na ikh osnove [Nanoemulsions with the incorporated lipophilic drug felodipine and microheterogenic polymer adhesive matrices based on them]. *Kolloidnyy zhurnal*, 2021, 84/1, 23-33.
- Synperonic™ 13/6. Available at: [https://www.crodahomecare.com/en-gb/product-finder/product/820-synperonic\\_1\\_13\\_2\\_6](https://www.crodahomecare.com/en-gb/product-finder/product/820-synperonic_1_13_2_6) (accessed 21.06.2023)
- Klockmann F. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Berlin, F. Enke, 1967. 646.
- Felhi M., Tlili A., Gaied M.E., Montacer M. Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia. *Appl. Clay Sci.*, 2008, 6, 208-217. DOI: 10.1016/j.clay.2007.06.004
- Ampatzidis C.D., Varka E.-M.A., Karapantsios T.D. Interfacial activity of amino acid-based glycerol ether surfactants and their performance in stabilizing O/W cosmetic emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 460, 176-183. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.033
- Chen R.H., Heh R.S. Skin hydration effects, physico-chemical properties and vitamin E release ratio of vital moisture creams containing water-soluble chitosans. *International Journal of Cosmetic Science*, 2000, 22/5, 349-360. DOI: 10.1111/j.1467-2494.2000.00036.x
- Costa A.L.R., Gomes A., Furtado G. de F., Tibolla H., Menegalli F. C., Cunha R. L. Modulating in vitro digestibility of Pickering emulsions stabilized by foodgrade polysaccharides particles. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 227, 1-9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115344
- Sharkawy A., Casimiro F.M., Barreiro M.F., Rodrigues A. E. Enhancing trans-resveratrol topical delivery and photostability through entrapment in chitosan/gum Arabic Pickering emulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147, 150-159. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.057
- Xue F., Zhang Y., Zhang F., Ren X., Yang H. Tuning the Interfacial Activity of Mesoporous Silicas for Biphasic Interface Catalysis Reactions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9/9, 8403-8412. DOI: 10.1021/acsami.6b16605
- Tadros T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv Colloid Interf Sci*, 2004, 108-109, 227-258.
- Bak A., Podgórska W. Interfacial and surface tensions of toluene/water and air/water systems with nonionic surfactants Tween 20 and Tween 80. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 504, 414-425. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.091
- Katepalli H. Formation and stability of emulsions: effect of surfactant-particle interactions and particle shape. *Open Access Dissertations*, Rhode Island, 2014, 295.
- Murali M.S., Mathur J.N. Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, 254/1, 129-136.
- Komesvarakul N., Sanders M.D., Szekeres E., Acosta E.J., Faller J.F., Mentlik T., Fisher L.B., Nicoll G., Sabatini D.A., Scamehorn J.F. Micro-emulsions of triglyceride-based oils: The effect of co-oil and salinity on phase diagrams. *J. Cosmet. Sci.*, 2006, 57/4, 309-325.

DOI: 10.34920/ccc202331

Введение

Эмульсии, стабилизированные твердыми коллоидными частицами на границе двух несмешивающихся жидкостей, называются эмульсиями Пикеринга, которые были названы в честь ученого С.У. Пикеринга [1]. Глины, крахмал, магнитные частицы, ионы и оксиды металлических микро-/наночастиц и т.д. были изучены и применены для получения эмульсий Пикеринга [2]. Благодаря структуре и морфологическим особенностям глины, такими как низкий уровень токсичности, мелковод-

перность и превосходные адсорбционные свойства, глины используются в медицинских, фармацевтических и косметических отраслях [3] и могут быть использованы в качестве твердых стабилизаторов.

Последнее время эмульсии Пикеринга активно изучаются. Тем не менее, физико-химические свойства и процессы, которые в них протекают, изучены не до конца и, соответственно, опубликовано небольшое количество работ [4]. Во многих работах особое внимание уделяется стабильности эмульсии и тому, каки-

ми веществами она стабилизируется, и, как правило, их использованию в пищевой промышленности [5]. В различных обзорах были описаны особенности процесса стабилизации эмульсии Пикеринга стабилизаторами с различной структурой [6]. L.E. Low и др. подробно описали стабилизацию эмульсии Пикеринга [7]. Более того, подробно изложена концепция различия между эмульсиями, стабилизированными традиционными поверхностно-активными веществами (ПАВ), и эмульсиями, стабилизированными твердыми частицами [8].

На границе между маслом и водой происходит процесс адсорбции коллоидных ПАВ, которые способны эффективно препятствовать слиянию капель, таким образом, сцепление между частицами может образовывать сетчатую конструкцию. Эмульсия Пикеринга обладает высокой стабильностью по сравнению с типичными эмульсиями, стабилизированными обычными ПАВ [9].

Некоторые ученые показали, что частицы глины или обработанные частицы могут быть использованы в качестве стабилизирующих агентов для получения эмульсий Пикеринга в соответствии с их уникальными свойствами [10]. По сравнению с коллоидными ПАВ глинистые частицы обладают значительными преимуществами [11]. Например, минералы глины доступны по цене и экономичны. Более того, размер глины обычно составляет менее 2 микрон. Частицы среднего размера могут быть впоследствии уменьшены путем осаждения (оседания частиц). Таким образом, использование микро-частиц глины в качестве стабилизатора эмульсии является экономичным по сравнению с другими стабилизаторами. При погружении глины в воду она будет иметь отрицательный заряд. Их можно смешивать с органическими веществами, чтобы изменить их свойства на границе раздела фаз, и они могут вести себя как эффективный эмульгирующий компонент [12].

В исследовании Yu L., Li S., Stubbs L. P., & Lau H.C. была приготовлена прямая эмульсия Пикеринга, стабилизированная натрий-монтмориллонитом, и проанализирована при высокой солености в термических условиях. Была исследована устойчивость к образованию пены и адгезии глинистых частиц, затем влияние концентрации хлорида натрия и температуры на реологические свойства эмульсий Пикеринга [13].

В некоторых работах упоминалось об использовании глинистых частиц, таких как монтмориллонит [14], лапонит [15], бентонит [16], в эмульсиях Пикеринга, в которых содержание коллоидных ПАВ неизменно относительно меньше. Кроме того, глины в большинстве случаев применяются в смеси с ПАВ. Эмульсии Пикеринга были успешно получены с использованием различных коллоидных частиц, состоящих из неорганических и полимерных соединений, например, диоксида кремния [17], полимерного эбонита [18], магнитных частиц [19], графита [20], глинистых частиц, частиц металлических компонентов в наноразмерном масштабе [21-24].

Размер частиц имеет важное значение для приготовления эмульсий Пикеринга, поскольку энергия поглощения соизмерима с площадью соприкосновения. Эмульсии Пикеринга довольно часто готовят с использованием коллоидных ПАВ различного размера (в диапазоне от нескольких нм до мкм) и форм. Для формирования структурного слоя настоятельно рекомендуется использовать твердые частицы, размер которых существенно меньше, чем капли эмульсии [25].

Каолиновая глина является одним из глинистых минералов, широко используемых в различных сферах деятельности, например, в гончарном деле, производстве бумажных покрытий, наполнителей для бумаги и красок и т.д. Каолинит является основным рудным компонентом каолиновой глины, которая обычно может содержать кремнезем и изостекло, а также, реже, полевошпат, галлузит и монтмориллонит [26, 27]. Каолинит с химической формулой  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  представляет собой слоистую кремнеземистую глинистую руду с четырехугольным слоем кремния, соединенным через  $O_2$  с восьмиугольным слоем оксида алюминия [28]. Алексеевское месторождение каолиновой глины считается одним из самых обширных месторождений каолина в мире, которое расположено в Акмолинской области Республики Казахстан. Месторождение хорошо разведано с геологической точки зрения, активы находятся на национальном балансе Казахстана. Добытая первичная каолиновая глина этого месторождения обладает такими свойствами, как пластичность. Алексеевская каолиновая глина является высокоглино-

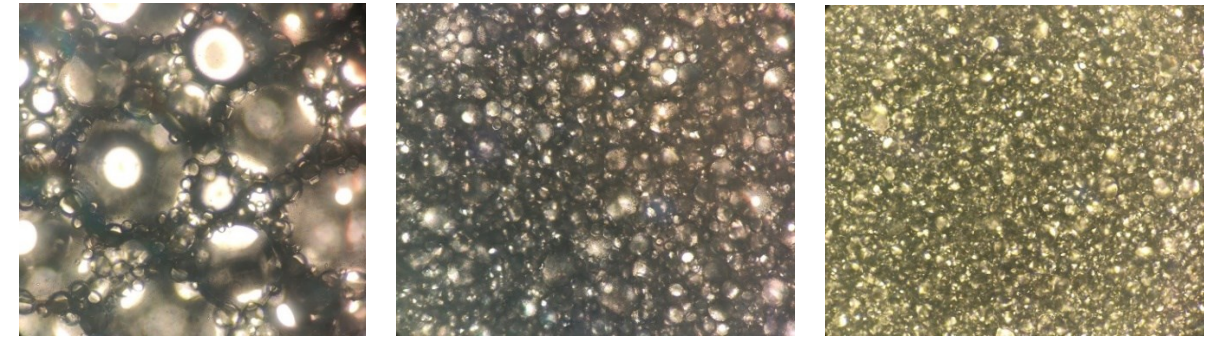


Рисунок 11. Микрофотографии эмульсий Пикеринга, стабилизированных частицами каолина (а), розовой бентонитовой глиной (б) и эмульсия, стабилизированная ПАВ Synperionic 13/6 (в). Масляная фаза Сквалан (Squalane).

устойчивых эмульсий, стабилизированных микро-частицами глины казахстанских месторождений. Стабилизация эмульсий происходит за счет создания стерического барьера на границе вода/масло. Показано, что стабилизация частицами глины выше или близко к устойчивости эмульсий, стабилизированных ПАВ, что подтверждает, что глины являются альтернативными твердыми эмульгаторами.

Разработка твердых стабилизаторов на основе нетоксичных частиц природного происхождения из местного сырья является альтернативой синтетическим ПАВ и полимерам,

что имеет преимущество с экологической точки зрения и рационального использования природных ресурсов. Изучены типы эмульсий, влияние природы масляной фазы (декан, Сквалан), ПАВ (Synperionic 13/6) и Твин-85 на устойчивость эмульсий.

#### Благодарность

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Республики Казахстан за предоставленный грант по программе докторантуры, специальность «Химическая технология неорганических веществ» Ертаевой А.Б.

#### REFERENCES

- Saifullah M., Ahsan A., Shishir M. R.I. Production, stability and application of micro- and nanoemulsion in food production and the food processing industry. *Emulsions*, 2016, 405–442. DOI: 10.1016/b978-0-12-804306-6.00012-x
- Adilbekova A.O., Yertayeva A.B. Emulsii Pikeringa, stabilizirovannyye nekotorymi neorganicheskimi chastitsami [Pickering emulsions stabilized by some inorganic particles]. *Vestnik KazNU. Seriya khimicheskaya*, 2021, 1, 30–49. DOI: 10.15328/cb1135
- Xu T., Yang J., Hua S., Hong Y., Gu Z., Cheng L., Li C. Characteristics of starch-based Pickering emulsions from the interface perspective. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 105, 334–346. DOI: 10.1016/j.tifs.2020.09.026
- Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7/1-2, 21–41.
- Tcholakova S., Denkov N.D., Lips A. Comparison of solid particles, globular proteins and surfactants as emulsifiers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10/12, 1608–1627. DOI: 10.1039/b715933c
- Li Q., Wu Y., Fang R., Lei C., Li Y., Li B., Pei Y., Luo X., Liu S. Application of nanocellulose as particle stabilizer in food pickering emulsion: scope, merits and challenges. *Trends Food Sci. Technol.*, 2021, 110, 573–583. DOI: 10.1016/j.tifs.2021
- Ribeiro E. F., Morel P., Nicoletti V. R., Quiles A., Hernando I. Protein- and polysaccharide-based particles used for Pickering emulsion stabilisation. *Food Hydrocolloids*, 2021, 119, 1–13. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2021.106839
- Low L.E., Siva S.P., Ho Y.K., Chan E.S., Tey B.T. Recent advances of characterization techniques for the formation, physical properties and stability of Pickering emulsion. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 277, 1–24. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102117
- Wei Z., Huang Q. Edible Pickering emulsions stabilized by ovotransferrin – gum arabic particles. *Food Hydrocolloids*, 2018, 89, 590–601. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.11.037
- Khalid M., Sultan A., Noui-Mehidi M.N., Al-Sarkhi A., Salim O. Effect of Nano-Clay Cloisite 20A on water-in-oil stable emulsion flow at different temperatures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 1–15. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106595
- Lu T., Gou H., Rao H., Zha G. Recent progress in nanoclay-based Pickering emulsion and applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9/5, 1–13. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105941
- Machado J.P.E., de Freitas R.A., Wypych F. Layered clay minerals, synthetic layered double hydroxides and hydroxide salts applied as Pickering emulsifiers. *Appl. Clay Sci.*, 2019, 169, 10–20. DOI: 10.1016/j.clay.2018.12.007
- Yu L., Li S., Stubbs L.P., Lau H.C. Characterization of clay-stabilized, oil-in-water Pickering emulsion for potential conformance control in high-salinity, high-temperature reservoirs. *Appl. Clay Sci.*, 2021, 213. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106246
- Guillot S., Bergaya F., de Azevedo C., Warmont F., Tranchant J.-F. Internally structured Pickering emulsions stabilized by clay mineral particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 333, 563–569. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.01.026
- Ashby N.P., Binks B.P. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 5640–5646.
- Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions: I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 14, 83–103.
- Binks B.P., Lumsdon S.O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size. *Langmuir*, 2001, 17, 4540–4547.
- Zhang Y.Z., Su B., Ramakrishna S., Li C.T. Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable UHMWPEO-doped chitosan solution system. *Biomacromolecules*, 2008, 9/1, 136–141.
- Song X., Yang Y., Liu J., Zhao H. PS colloidal particles stabilized by Graphene Oxide. *Langmuir*, 2011, 27/3, 1186–1191.
- Yu D., Lin Z., Li Y. Octadecylsuccinic anhydride Pickering emulsion stabilized by g-methacryloxy propyl trimethoxysilane grafted montmorillonite. *Food chemistry*, 2017, 227, 298–304.

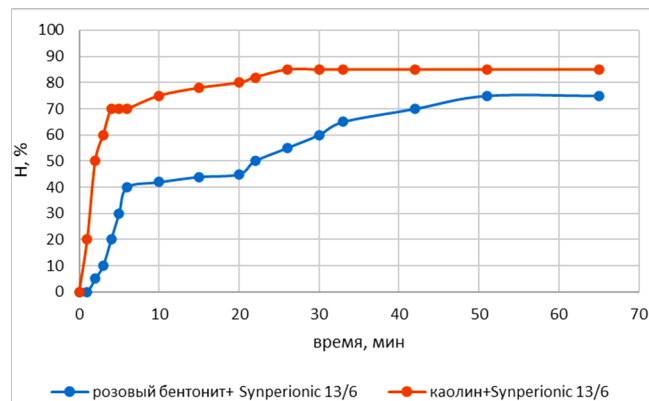


Рисунок 9. Кинетика разрушения эмульсии, стабилизированной каолиновой и бентонитовой розовой глиной и Synperionic 13/6. Масляная фаза - декан.

стабилизацию эмульсии бентонитом, по сравнению с каолиновой глиной. Время жизни эмульсий, стабилизированной ПАВ не сильно отличаются от эмульсии Пикеринга, стабилизированной твердыми частицами, что означает, что твердые стабилизаторы на основе каолиновой и бентонитовой глины могут полностью заменить поверхностно-активные вещества (табл. 2).

На рисунке 9 показана стабилизация эмульсий Пикеринга с помощью каолина Алексеевского месторождения и розовой бентонитовой глиной в присутствии ПАВ Synperionic 13/6. Для стабилизации эмульсии Пикеринга в качестве масляной фазы был использован декан при равном соотношении вода/масло. Как видно из графика, при стабилизации эмульсии в присутствии ПАВ Synperionic 13/6, наблюдается быстрое расслоение эмульсии.

В качестве масляной фазы применили углеводород сквалан (Squalane), который довольно широко применяется современными производителями косметических эмульсий. Чаще всего сквалан включают в состав кремов, эмульсий и флюидов, направленных на увлажнение, защиту кожи, восстановление и снижение чувствительности [48].

На рисунке 10 показана стабилизация эмульсий Пикеринга с помощью каолина Алексеевского месторождения и розовой бентонитовой глиной, а также эмульсии, стабилизированные ПАВ Synperionic 13/6, при соотношении вода/масло, равное 5/5. Как видно из графика, при замене масляной фазы на Сквалан устойчивость эмульсии возросла в несколько раз. При стабилизации эмульсии, стабилизиро-

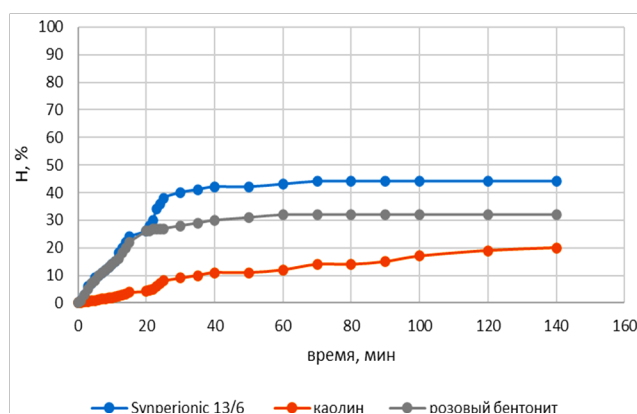


Рисунок 10. Кинетика разрушения эмульсии, стабилизированной каолиновой и бентонитовой розовой глиной и Synperionic 13/6. Масляная фаза - Squalane (Сквалан).

ванной ПАВ Synperionic 13/6, наблюдается быстрое расслоение эмульсии, время жизни которой составляет 70 мин. Время жизни эмульсии при стабилизации розовой бентонитовой глиной составляет 75 минут, а время жизни эмульсии, стабилизированная каолиновой глиной Алексеевского месторождения – 260 мин. При замене масляной фазы стабилизация частицами каолина повысилась, по сравнению с частицами бентонитовой глины.

На рисунке 11 представлены микрофотографии эмульсий, приготовленных на основе и глины казахстанских месторождений и эмульсии, стабилизированные ПАВ Synperionic 13/6. В случае стабилизации каолиновой глиной дисперсность капель больше, однако наблюдается образование полидисперсной и множественной эмульсии. В случае же стабилизации частицами бентонитовой глины и неионным ПАВ Synperionic 13/6 отдельно образуется мелкодисперсная эмульсия, что способствует устойчивости эмульсии, время жизни эмульсии, стабилизированной ПАВ и стабилизированной твердыми частицами близко друг к другу, что также подтверждает возможность использования частиц глины в качестве индивидуальных твердых стабилизаторов.

#### Заключение

Определены физико-химические характеристики каолиновой, бентонитовой глины казахстанских месторождений, оксидный и минералогический состав, измерены электрокинетические потенциалы глины (каолиновая глина – 19 мВ, розовая бентонитовая глина – 35,6 мВ).

Показана возможность получения

земистой и железистой с небольшим содержанием сырья по составу и удовлетворяет всем критериям, соответствующим каолину высшего сорта, используемого во всех отраслях промышленности. Необогатненный каолин приемлем для изготовления огнеупорных керамических изделий, а также белой и окрашенной шпаклевки [29].

Бентонитовая глина "Алтайсорбент" добывается в горах Тарбагатай близ озера Зайсан на юге Восточно-Казахстанской области и разрабатывается ТОО "Арника". Здесь же добывается таганская розовая глина. Более того, в Восточном Казахстане насчитывается около 50 млн. тонн бентонитовых глин с общими прогнозируемыми ресурсами, в то время как бентонитовая глина Таганского месторождения с ресурсом 10,6 млн. тонн отличается высоким качеством [30]. Розовая бентонитовая глина в основном является представителем щелочной бентонитовой глины. В процессе производства глины в ТОО "Арника" глины перерабатываются по специально разработанной технологии. Благодаря этому максимально сохраняются природные свойства бентонитовой глины. При производстве не используются ароматизаторы, консерванты, добавки, красители, поэтому это экологически-чистый продукт. Так, розовая бентонитовая глина "Алтайсорбент" таганского происхождения нетоксична, обладает высокими сорбционными свойствами, имеет удобную терапевтическую форму, не травмирует слизистую оболочку желудочно-кишечного тракта и хорошо эвакуируется из кишечника [31]. Это показывает, что эта глина обладает огромным потенциалом для использования в различных областях, в том числе в качестве стабилизатора эмульсий Пикеринга.

Покидко и др. [32] использовали вайомингский бентонит в качестве стабилизатора эмульсий Пикеринга. Результаты показали, что эти эмульсии обладают высокой стабильностью. Кроме того, эта глина уже используется в косметике для приготовления крема. Розовая бентонитовая глина казахстанского происхождения является аналогом вайомингского бентонита. Кроме того, бентонитовая глина при использовании в косметологии оказывает успокаивающее и заживляющее действие на кожу. Розовая бентонитовая глина

используется в подтягивающей маске Juliette Armand. В этой маске розовая бентонитовая глина помогает разгладить морщины и подтягивает кожу, повышая ее эластичность. Также эта глина используется в фитомерном обертывании для похудения Detox благодаря своей слоистой структуре и высоким адсорбирующим свойствам. Розовая бентонитовая глина здесь помогает очищать и выводить токсины, ксенобиотики из кожи и снимает воспаление. Более того, при использовании частиц бентонитовой глины для стабилизации эмульсии можно регулировать реологические свойства эмульсии. Таким образом, бентонитовая розовая глина позволяет манипулировать свойствами крема, ее можно использовать для получения кремов различного назначения [32, 33].

Целью исследования является получение эмульсий, стабилизированных частицами глины казахстанских месторождений для получения безопасных и экологически чистых эмульгаторов природного происхождения.

#### Методы исследования

В работе для получения эмульсий использованы частицы каолиновой глины Алексеевского месторождения и образцы розовой бентонитовой глины Таганского месторождения. В качестве неполярной фазы эмульсии использовали декан (95%, Sigma-Aldrich), Squalane (сквалан) (98%, Sigma-Aldrich).

Squalane (сквалан) - органическое соединение тритерпенового ряда с формулой  $((CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_2)_2$ . Это бесцветный углеводород, который является гидрированным производным сквалена, хотя коммерческие образцы получены из природных источников. В отличие от сквалена, благодаря полному насыщению сквалана, он не подвержен автоокислению. Этот факт, в сочетании с его более низкой стоимостью и желаемыми физическими свойствами, привел к его использованию в качестве смягчающего и увлажняющего средства в косметике [34].

Для стабилизации эмульсий Пикеринга были использованы неионный ПАВ-Твин 85 (Sigma-Aldrich)-полиоксиэтиленсорбитантриолеат,  $M_r = 428,6$  г/моль. Твин-85 (Полисорбат-85) представляет собой маслянистую вязкую жидкость янтарного цвета; нетоксична и не имеет запаха. Его значение гидрофильно-

липофильного баланса (HLB) равно 11,0. Твин-85 (полисорбат-85) используется в качестве эмульгатора, солюбилизатора, стабилизатора [35].

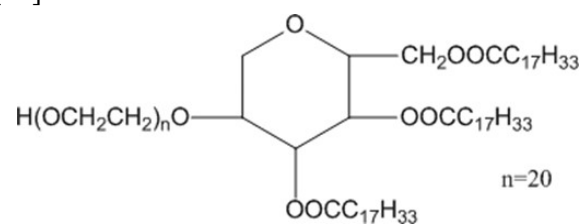


Рисунок 1. Структурная формула поверхностно-активного вещества Твин 85 [35].

Также в качестве ПАВ использовали Synperonic 13/6,  $C_{13}H_{27}(C_2H_4O)_6OH$ ,  $M_r = 464$  г/моль, представляет собой этоксилированный первичный разветвленный насыщенный спирт С13, HLB = 11,4. Это водорастворимое неионогенное поверхностно-активное вещество может использоваться в качестве эффективного смачивающего средства или обезжиривателя в ряде средств по уходу за домом. Synperonic 13/6 также может быть использован в качестве подходящей замены этоксилатов нонилфенола [36]. ПАВ были использованы без дополнительной очистки.

#### Определение химического состава каолиновой и бентонитовой глины

Химический состав глин представлен в таблице 1. При исследовании образцов применяли метод рентгеноспектрального микроанализа. Использовали электронно-зондовый микроанализатор марки Superprobe 733 (Суперпроб 733) фирмы JEOL (Джеол), Япония.

Таблица 1  
Оксидный состав глин казахстанских месторождений  
Алексеевское и Таганское

Компоненты	Показатель, %	
	Каолинистая глина	Розовая бентонитовая глина
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,34	27,04
SiO <sub>2</sub>	52,54	64,70
FeO	0,48	0,53
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,55
CaO	-	2,09
MgO	0,24	5,10
K <sub>2</sub> O	2,61	-
TiO <sub>2</sub>	0,71	-
SO <sub>3</sub>	-	-
Cl	-	-

#### Определение минералогического состава глин

Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с CuKa – излучением, β-фильтр. Условия съемки дифрактограмм: U=35 кВ; I=20 мА; съемка θ-2θ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) Release 2022 и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводился расчет содержания.

На рисунке 2 показана дифрактограмма образца бентонитовой (розовой) глины Таганского месторождения. Минералогический состав розового бентонита состоит из Сасмектитового минерала на 97,7 %, кварц-2,3%. Сметтиты состоят в основном из монтмориллонита, но также содержат кварцевую и кальциевую пыль [37]. Размер частиц смектита меньше всех других глинистых минералов, дисперсность больше.

На рисунке 3 показано содержание минералов в образце каолиновой глины. Минералогический состав каолинита: С(каолинита)=87,4%, С(кварца)=9,1%, С(слюды)=3,6%.

#### Определение дзета-потенциала каолинита и бентонита в воде

Готовили водные дисперсии каолинита в количестве 0,1 мас.%, затем глинистую суспензию перемешивали с помощью ультразвукового диспергатора (Fisher Scientific ultrasonic, модель CL-18, серийный номер 2015060377, США) в течение 5 минут. Для измерения дзета-потенциала глин был использован анализатор размера частиц: Lite sizer 500 с уникальным капилляром Ω-образной формы Антона Паара путем измерения электрофоретического (ELS) и статического рассеяния света (SLS).

#### Определение размера частиц

Размер частиц каолинита и бентонита определяли с помощью анализатора размера частиц (PSA 1190 Anton Paar). Были приготовлены водные дисперсии каолинита в

образом, происходит адсорбция ПАВ на границе раздела фаз, предотвращающая слияние капель масла [46].

На рис. 6 показана стабилизация эмульсий Пикеринга каолином Алексеевского месторождения и микрочастицами розовой бентонитовой глины Таганского месторождения. В качестве масляной фазы был использован декан. Как видно из рис.6 наиболее стабильные эмульсии были получены при стабилизации розовым бентонитом Таганского месторождения. Время жизни эмульсии, стабилизированной каолином, составляет 7 мин., в то время как эмульсии, стабилизированные розовой бентонитовой глиной, составляет 100 мин. Данные по кинетике разрушения эмульсий, стабилизированных частицами глин коррелируют со значениями электрокинетических потенциалов глин, эмульсии Пикеринга на основе бентонитовой глины являются более устойчивыми.

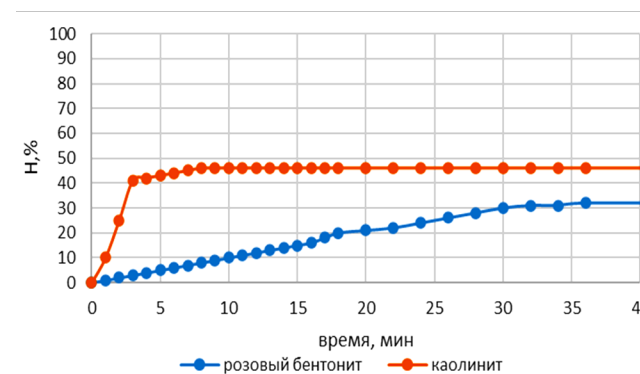


Рисунок 6. Кинетика разрушения эмульсии, стабилизированной каолиновой и бентонитовой (розовой) глиной. Масляная фаза – декан, H, % процент отделившейся водной фазы.

На рисунке 7 показана стабилизация эмульсий Пикеринга микрочастицами розовой глины и смесью частиц розовой бентонитовой глины и неионным ПАВ – Твин 85, 0,001 (мас.%). В качестве масляной фазы был использован декан. Как показывает рисунок 7, стабилизация эмульсий с помощью микрочастиц глины дает лучший результат по сравнению с эмульсией, стабилизированной смесью ПАВ и глины. Время жизни эмульсии при стабилизации розовой бентонитовой глины составляет 110 минут, а время жизни эмульсии, стабилизированная смесью глины и Твин-85 составило 85 мин (табл. 2).

На рисунке 8 показана стабилизация эмульсий Пикеринга с помощью каолина

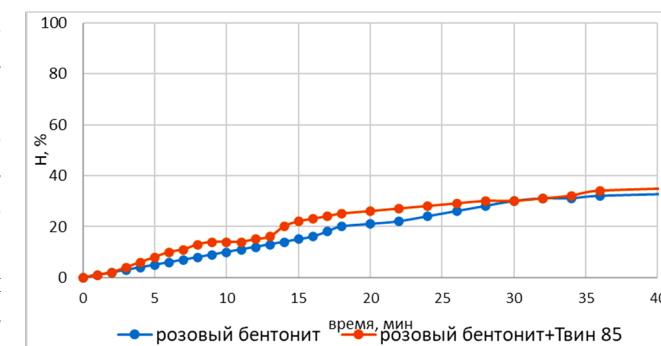


Рисунок 7. Кинетика разрушения эмульсии, стабилизированной бентонитовой (розовой) глиной и Твин-85.

Таблица 2  
Время жизни эмульсий Пикеринга, стабилизированных микрочастицами глин казахстанских месторождений и Твин-85

Состав эмульгаторов для эмульсии вода/декан	Время жизни эмульсии, мин.
Розовая бентонитовая глина	110
Розовая бентонитовая глина+Твин-85	85
Каолиновая глина	7,4
Каолиновая глина + Твин-85	41
Твин 85	12

Алексеевского месторождения и смесью частиц каолина и ПАВ Твин-85, а также стабилизация эмульсии только Твин-85. Наиболее устойчивой оказалась эмульсия, стабилизированная смесью Твин-85 и частиц каолина.

Разница между стабилизацией частицами бентонитовой и каолиновой глин месторождений РК связана с различной природой глин, различным минералогическим составом (табл. 1). Бентониты обладают хорошей набухаемостью (способность впитывать воду), которая составляет 215-290% [47], что вносит вклад в

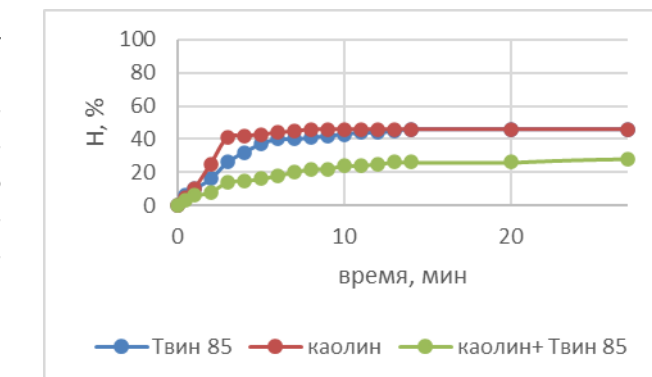


Рисунок 8. Кинетика разрушения эмульсии, стабилизированной каолиновой глиной и Твин-85.

Готовили 3 % водную суспензию глины. Затем смешали суспензию глины и неполярную фазу. Соотношение водной и масляной фазы составляло 5:5. Общий объем раствора составляет 10 мл. Далее после приготовления заданных соотношений вода/масло смешивали две фазы с помощью ультразвукового диспергатора (Fisher Scientific, CL-18, серийный номер 2015060377, США) в течение 10 мин. Все образцы были изготовлены в трех экземплярах.

Приготовление эмульсий Пикеринга, стабилизированных ПАВ и частицами глины

Для приготовления 3 % суспензии глины в качестве водной фазы использовали 0,001 % раствор ПАВ (Твин 85, Synperonic 13/6). Соотношение водной и масляной фазы составляло 5:5. Общий объем раствора составляет 10 мл. Далее смешивали две фазы с помощью ультразвукового диспергатора (Fisher Scientific, CL-18, США) в течение 10 мин. Все образцы были изготовлены в трех экземплярах.

### Результаты и обсуждение

Величина электрокинетического потенциала частиц глины вносит свой вклад в устойчивость эмульсии. Частицы глины, обладая отрицательным электрокинетическим потенциалом, проявляют склонность к отталкиванию, препятствуя коалесценции капель. Как правило, устойчивые дисперсные системы обладают электрокинетической емкостью более (+30)/менее (-30) мВ, что характеризует их как высокостабильные. [38]. В работе для получения эмульсий Пикеринга на основе частиц глины были измерены дзета-потенциалы частиц глины, дзета-потенциал каолинита составлял около -19 мВ, в то время как частицы розового бентонита имели дзета-потенциал около -35,6 мВ при рН 6,0.

Для получения эмульсий Пикеринга важны также сведения о размере частиц твердых стабилизаторов. Известно, что чем больше размер частиц, тем соответственно крупнее будут капли, что снизит стабильность эмульсии [39].

Согласно (рис.4), средний размер частиц каолиновой глины составил около 10 мкм. Размеры частиц бентонитовой глины находятся в диапазоне 15-70 мкм (рис. 5), что подходит для использования этих частиц для стабилизации эмульсий. Частицы глины, использованные

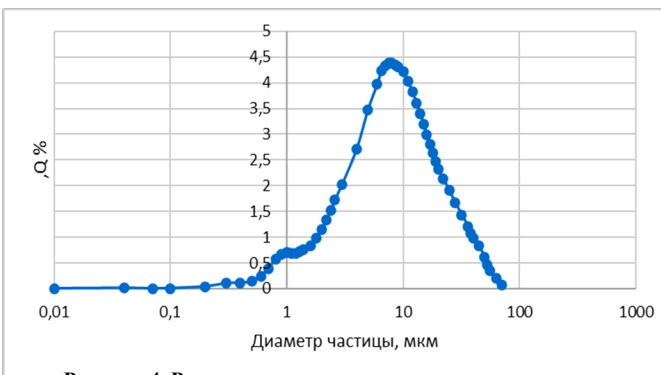


Рисунок 4. Распределение частиц каолинита по размерам.

в этой работе для стабилизации эмульсии Пикеринга, соответствуют размерам глин, которые использовались в других работах [40-43].

Поверхностно-активные вещества традиционно используются для получения эмульсий, поскольку они обладают стабилизирующими свойствами, которые проявляются в способности уменьшать натяжение границы раздела между двумя соприкасающимися жидкостями. В дисперсных системах жидкость-жидкость поверхностно-активные частицы адсорбируются на границах раздела капель и создают каналы, которые, в свою очередь, создают напряжения, явление Гибба-Марангони [44]. Как следствие, переносимость границы раздела капель снижается, утечка жидкой пленки между двумя приближающимися каплями затруднена и замедляется, и, в конечном счете, скорость коалесценции снижается [45]. Таким образом, присутствие ПАВ в эмульсии способствует процессу стабилизации прямой эмульсии. Частицы поверхностно-активного вещества обволакивают капли дисперсной фазы. Полярный гидрофильный конец молекулы поверхностно-активного соединения находится внутри водной фазы, в то время как гидрофобный конец находится в масляной фазе. Таким

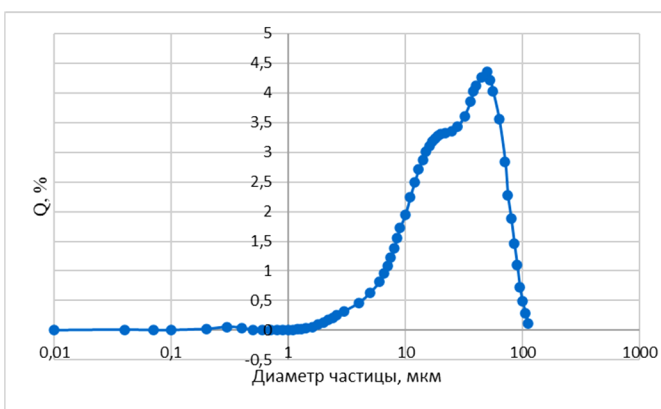


Рисунок 5. Распределение частиц розового бентонита по размерам.

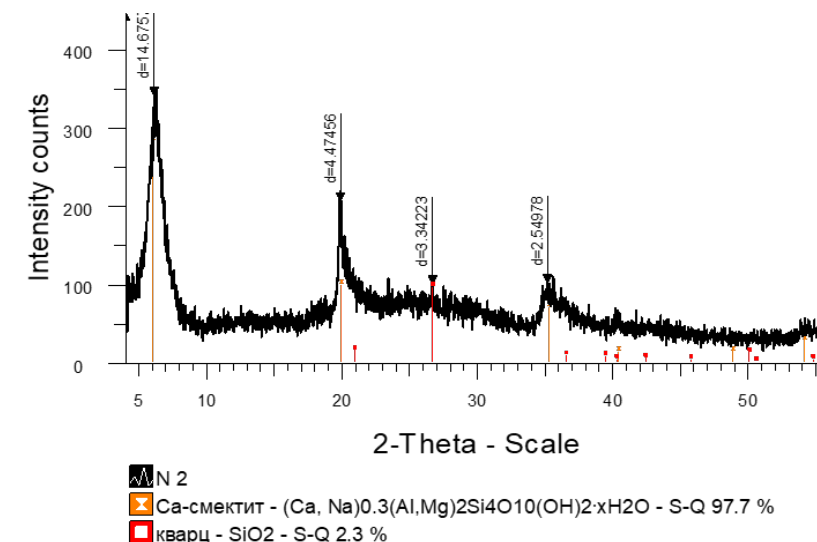


Рисунок 2. Дифрактограмма образца бентонитовой (розовой) глины Таганского месторождения.

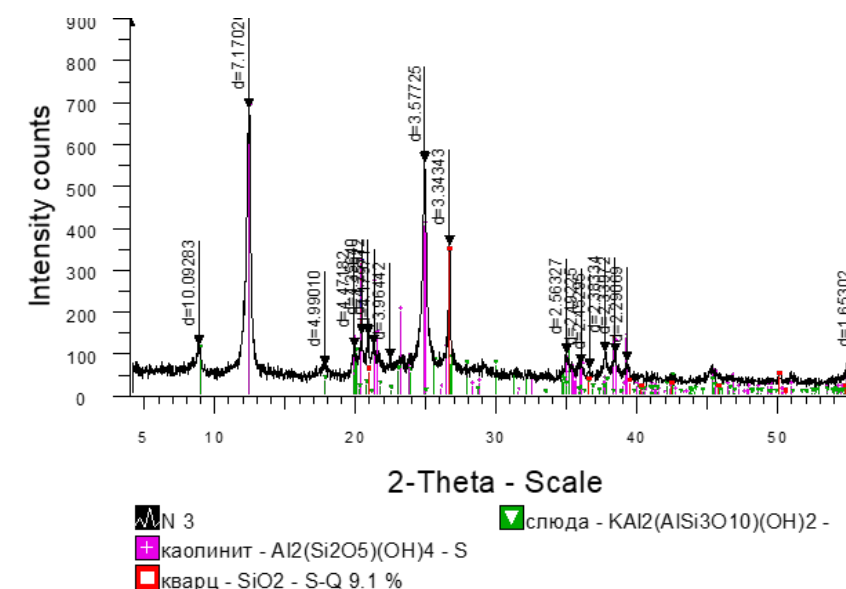


Рисунок 3. Дифрактограмма образца каолиновой глины Алексеевского месторождения.

количестве 4 мас.%. Около 10 капель образца загружали в кювету для измерений. Распределение частиц глинистых дисперсий по размерам измеряли непосредственно после их приготовления.

### Очистка глин

Образцы глины были собраны с двух различных месторождений в Казахстане: каолинит Алексеевского месторождения - одного из крупнейших в мире месторождений каолина, расположенного в Акмолинской области Республики Казахстан, в 40 км от Кокшетау [29] и бентонитовая глина (розовая) - натриевая разновидность бентонита с высоким содержанием монтмориллонита Таганского месторождения (Восточно-Казахстанская область)

[30]. Для удаления посторонних примесей глина должна быть очищена путем просеивания и измельчения. Глины промывали дистиллированной водой и отделяли глинистую минеральную фракцию путем декантации. Декантацию проводили до полного удаления песка и примесей. Суспензии высушивали в лаборатории при комнатной температуре 25°C. На планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 classic line (Германия) глину измельчали в течение 5 минут со скоростью 180 оборотов в минуту. Глину просеивали на вибрационном сите Analysette 3 Spartan (Германия) в течение 5 минут с амплитудой 1,1 мм для получения различных фракций глины.

Приготовление эмульсий Пикеринга