

Vliv fyzikálních faktorů na stabilitu emulzí

Bc. Lucie Pindřáková

Diplomová práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lucie Pindáková**
Osobní číslo: **T13410**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv fyzikálních faktorů na stabilitu emulzí**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši na téma emulze a především na způsoby jejich přípravy. Dále se pak zaměřte na stabilitu emulzí, s důrazem na její ovlivňování, ať už chemickými, tak fyzikálními faktory. Získané poznatky kriticky zhodnoťte.
2. V praktické části se věnujte nalezení optimálních podmínek pro udržení maximální stability u emulzních systémů o/v a proveďte jejich základní charakterizaci (měření velikosti částic, popř. viskozity).
3. Dosažené výsledky diskutujte.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

MYERS, D.: TADROS, T.: Emulsion Science and Technology. Wiley-WCH, Weinheim, 2009.

McCLEMENTS, D., J.: Food emulsions: principles, practices, and techniques. CRC Press, 2005.

BLAŽEJ, A. A KOL.: Tenzidy. Bratislava, 1977.

MYERS, D.: Surfactant Science and Technology, Third Edition. John Wiley & Sons, 2006.

TADROS, T.: Emulsion Science and Technology. Wiley-WCH, Weinheim, 2009.

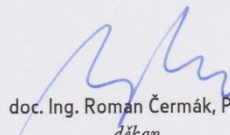
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavlína Egner, Ph.D.**

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

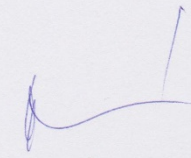
Datum zadání diplomové práce: **20. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **18. května 2015**

Ve Zlíně dne 20. ledna 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Martina Černeková, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: PINDÁKOVÁ LUDĚ

Obor: ÚTTK

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 13.5.2015

Pindáková Ludě

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací;

(1) Vysoká škola nevydávalečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídá k větší výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na přípravu emulzí a studium vlivu fyzikálních faktorů na stabilitu emulzí. Emulze byly připravovány pomocí systému dvou neionických emulgátorů, jejichž celkové množství bylo 3,5 a 4,5 %. U vyrobených emulzí byla měněna hodnota HLB, poměr olejové a vodné fáze, koncentrace emulgátorů a podmínky skladování. Ihned po jejich přípravě a v pravidelných intervalech, byla u těchto emulzí provedena základní charakteristika pomocí vizuálního pozorování, měření velikosti částic a mikroskopie. Vzorky emulze byly uchovávány v různých teplotních režimech (4, 25 a 37 °C).

Klíčová slova: emulze, emulgátor, stabilita, hodnota HLB, velikost částic

ABSTRACT

This thesis is focused on the preparation of emulsions and study of effect of physical factors on the stability of emulsions. Emulsions were prepared by using a system of two nonionic emulsifiers, the total amount was 3,5 and 4,5 %. For the prepared emulsions were changed HLB value, the ratio of oil and water phases, emulsifiers concentration and storage conditions. Immediately, after their preparation and at intervals of these emulsions, were carried out basic characteristics by using of visual observation, measurement of particle size and microscopy. Samples of the emulsion were stored at different temperature modes (4,25 and 37 °C).

Keywords: Emulsion, Emulsifier, Stability, HLB Value, Particle Size

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Pavlíně Egner, Ph. D., za odborné vedení, cenné rady, připomínky, čas a pozornost, které mi věnovala při zpracování této práce. Dále patří velké poděkování mé rodině a příteli, za jejich podporu při mém studiu a zpracování této práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 EMULZE	12
1.1 KLASIFIKACE EMULZÍ.....	12
1.1.1 Polárnost disperzního prostředí.....	12
1.1.2 Koncentrace disperzního podílu.....	13
1.1.3 Velikost rozptýlených částic.....	14
1.2 VLASTNOSTI EMULZÍ.....	14
1.2.1 Barva a vzhled.....	14
1.2.2 Textura.....	15
1.2.3 Vodivost.....	15
1.2.4 Viskozita.....	15
1.2.5 Sedimentace.....	15
1.2.6 Fázová inverze.....	16
1.2.7 Elektrické vlastnosti.....	16
1.3 PŘÍPRAVA EMULZÍ.....	17
1.3.1 Technologické operace.....	18
1.3.2 Fyzikální principy.....	20
1.3.3 Základní metody přípravy emulzí.....	21
1.4 VYSOKOENERGETICKÁ EMULZIFIKACE.....	21
1.4.1 Vysokorychlostní homogenizér.....	22
1.4.2 Koloidní mlýn.....	23
1.4.3 Vysokotlaký ventilový homogenizér.....	24
1.4.4 Ultrazvukový homogenizér.....	25
1.4.5 Mikrofluidizér.....	26
1.4.6 Membránový homogenizér.....	27
1.5 NÍZKOENERGETICKÁ EMULZIFIKACE.....	27
1.5.1 Metoda teploty fázové inverze a fázové inverze složení.....	28
1.5.2 Spontánní emulzifikace.....	29
1.6 SROVNÁNÍ ÚČINNOSTI EMULZIFIKACÍ.....	30
2 STABILITA EMULZÍ	33
2.1 KRÉMOVÁNÍ A SEDIMENTACE.....	35
2.1.1 Fyzikální základ gravitační separace.....	36
2.2 FLOKULACE.....	36
2.3 KOALESCENCE.....	37
2.4 OSTWALDOVO ZRÁNÍ.....	38
2.5 VLIV TEPLoty NA STABILITU EMULZÍ A JEJICH DLOUHODOBÁ STABILITA.....	39
3 EMULGÁTORY	42

3.1	ADSORPCE EMULGÁTORŮ	42
3.2	ROZDĚLENÍ A VLASTNOSTI EMULGÁTORŮ	43
3.3	HYDROFILNĚ-LIPOFILNÍ ROVNOVÁHA	46
3.4	SYSTÉM DVOU EMULGÁTORŮ	48
4	DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA	51
4.1	JAK PRACUJE DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA	52
5	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	54
II	PRAKTICKÁ ČÁST	55
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	56
6.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ZAŘÍZENÍ	56
6.2	VÝPOČTY MNOŽSTVÍ JEDNOTLIVÝCH SLOŽEK PRO PŘÍPRAVU EMULZÍ	57
6.2.1	Vypočtená množství složek emulze	58
6.3	PŘÍPRAVA EMULZÍ	61
6.4	VIZUÁLNÍ POZOROVÁNÍ	61
6.5	MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC	61
6.6	MIKROSKOPIE	62
6.7	PODMÍNKY SKLADOVÁNÍ EMULZÍ	62
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	63
7.1	PREEXPERIMENT	63
7.2	PŘÍPRAVA A VZHLED EMULZÍ	64
7.3	VELIKOST ČÁSTIC A STABILITA EMULZÍ	68
7.3.1	Vliv HLB hodnoty systému na stabilitu emulzí	68
7.3.2	Vliv procentního zastoupení emulgátorů na velikost částic a stabilitu emulzí	69
7.3.3	Vliv poměru O/V na velikost částic	72
7.4	DLOUHODOBÁ STABILITA EMULZÍ	73
7.4.1	Vizuální pozorování emulzí	73
7.4.2	Vliv teploty a doby skladování velikost částic emulzí a jejich stabilitu	74
7.5	MIKROSKOPICKÉ POZOROVÁNÍ EMULZÍ	82
	ZÁVĚR	91
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	94
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	101
	SEZNAM OBRÁZKŮ	102
	SEZNAM TABULEK	105

ÚVOD

Emulze jsou disperzní systémy, které jsou tvořeny vzájemně nemísitelnými kapalinami, kdy je jedna z nich dispergována ve formě kapek ve druhé.

Emulze v současnosti nacházejí široké využití v řadě průmyslových odvětví, například jak v potravinářství, tak v kosmetickém i farmaceutickém průmyslu. Nedílnou součástí potravinářského průmyslu je mlékárenské odvětví, které zahrnuje komplexní emulzní systémy stabilizované přírodními povrchově aktivními látkami. Právě mléko je jednou z nejstabilnějších a nejznámějších přírodních emulzí, ale i přesto není stabilní po příliš dlouhou dobu. Ve farmaceutickém průmyslu se emulze zase využívají například jako nosiče aktivních látek a jsou vhodnými systémy pro vstříkávání nerozpustných léků. Kosmetické emulze jsou zdaleka nejčastěji používané systémy již po mnoho století. Dále se emulze mohou používat například v zemědělství, ve kterém jsou účinné látky pro ošetřování rostlin a půdy často vytvořeny jako emulze.

Emulze musí zůstat dokonale stabilní a homogenní po určité časové období. Právě stabilita je jednou ze základních vlastností emulzí, kterou se zabývají mnohé studie po celém světě. Stabilita je ovlivněna různými faktory, především typem a koncentrací emulgátoru, hodnotou hydrofilně-lipofilní rovnováhy systému, poměrem olejové a vodné fáze. Na stabilitu emulzí mají vliv také fyzikální faktory jako je například teplota a doba jejich skladování.

Cílem této diplomové práce je připravit emulze metodou emulgace systémem dvou emulgátorů a sledovat vliv fyzikálních faktorů na jejich stabilitu. Přičemž u emulzí budou měněny jednotlivé parametry jako je hodnota HLB systému, množství emulgátorů, poměr olejové a vodné fáze. Připravené emulze budou skladovány při různých teplotách.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 EMULZE

Emulze jsou systémy patřící mezi heterogenní disperze, které jsou složeny ze dvou vzájemně nemísitelných kapalin. Dispergovaná látka je ve formě malých kapiček rozptýlena (dispergována) ve druhé kapalině (disperzní prostředí) [1, s. 1].

Obvykle se jedná o kapaliny s rozdílnou hustotou a polaritou. Aby mohlo dojít k dispergaci dvou vzájemně nemísitelných látek, je nutná přítomnost třetí složky, tzv. emulgátoru [1, s. 1], [2, s. 172].

1.1 Klasifikace emulzí

Emulze lze rozdělit podle různých hledisek. Záleží na polárnosti disperzního prostředí, koncentraci disperzního podílu a velikosti rozptýlených částic [2, s. 172].

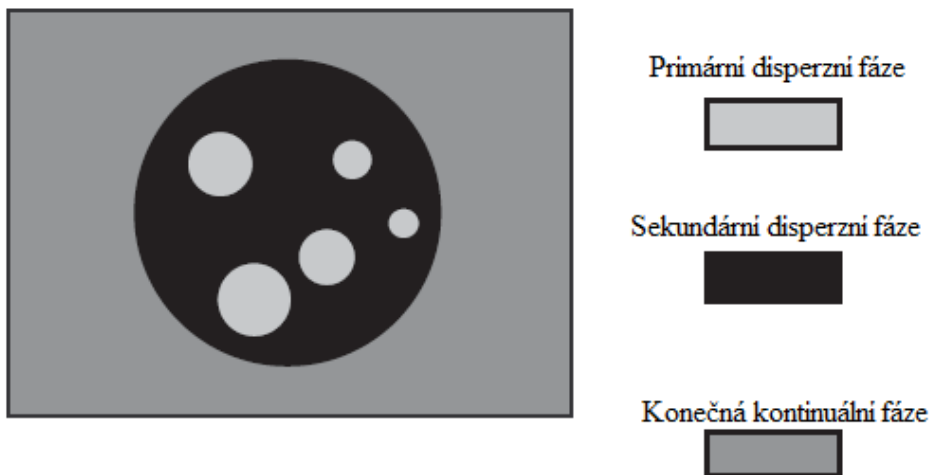
1.1.1 Polárnost disperzního prostředí

Podle polárnosti disperzního prostředí se emulze dělí na přímé a obrácené. Přímé emulze bývají označovány jako emulze prvního druhu a jsou to emulze typu O/V (olej ve vodě), ve kterých je kontinuální fází polárnější kapalina. Emulze obrácené (druhého druhu) jsou emulze typu V/O (voda v oleji), jejichž disperzní prostředí je tvořeno nepolární kapalinou. Velikost částic je obvykle v rozmezí 0,1–5 μm . Existuje několik možností jak určit typ emulze, například podle elektrické vodivosti disperzního prostředí, emulze typu olej ve vodě má vyšší vodivost než typ voda v oleji, dále podle schopnosti rozpouštět polární nebo nepolární barviva, nebo podle smáčivosti [2, s. 172], [3].

Velmi zřídka existují emulze typu olej v oleji (O/O), protože obecně vysoká mísitelnost většiny organických kapalin je omezující pro existenci tohoto typu emulze. Důležitý je i fakt, že tento systém není stabilní, protože je obtížné nalézt vyhovující povrchově aktivní látky pro rozhraní O/O. Tento typ emulze může být tvořen polárním olejem (propylen glykol) rozptýleným v nepolárním oleji (parafínový olej). Emulze typu O/O představují jeden z kroků při bezvodé emulzní polymeraci, přestože je jejich existence přechodná [1, s. 1], [4, s. 280].

Novým typem emulzí jsou tzv. SWOP emulze (SWitch Oil Phase), což jsou metastabilní emulze typu O/V, které se po aplikaci mechanické energie při tření na kůži, přemění na emulzi V/O [5, s. 268].

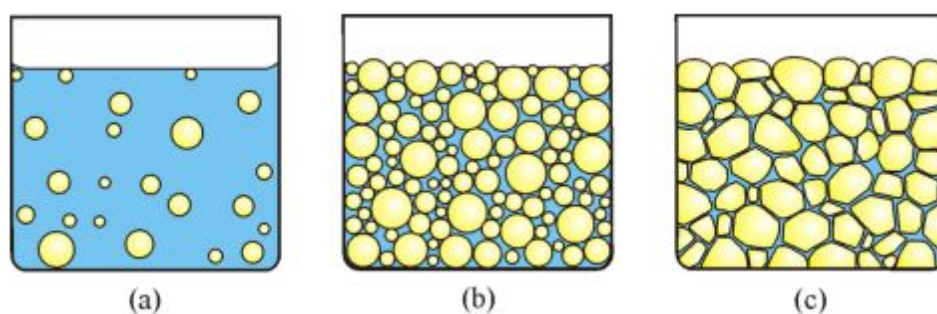
Dalším typem emulzí jsou tzv. dvojité emulze, jejichž disperzní podíl je tvořen rovněž emulzí. Jde o emulze typu O/V/O nebo V/O/V. Tyto emulze jsou tvořeny kapkami jedné kapaliny rozptýlenými ve větších kapkách druhé kapaliny, které jsou dispergovány v kontinuální fázi, struktura tohoto typu emulze je na Obr. 1. Bývají obvykle připravovány disperzací ve dvou krocích za použití dvou typů emulgátorů, mohou vznikat i inverzí fází [2, s. 173], [4, s. 315].



Obr. 1. Dvojitá emulze [4, s. 316]

1.1.2 Koncentrace disperzního podílu

Podle koncentrace disperzního podílu se emulze dělí na emulze zředěné, koncentrované a vysoce koncentrované. Rozdíl mezi těmito emulzemi je viditelný na Obr. 2. Ve zředěných emulzích zaujímá dispergovaná fáze max. 2 % z celkového objemu, průměr kapiček je řádově 10^{-7} m, což je rozměr blízký velikosti koloidních částic. Koncentrované emulze jsou tvořeny nedeformovanými sférickými kapkami, v monodisperzních systémech tvoří disperzní podíl až 74 obj. %. U polydisperzních systémů je možné připravit emulze i koncentrovanější, protože malé kapičky vyplňují prostory mezi velkými. Vysoce koncentrované emulze mají kapky disperzního podílu uloženy tak těsně u sebe, že se vzájemně deformují, zaujímají tvar mnohostěnnů, které jsou od sebe odděleny tenkým filmem disperzního prostředí [2, s. 172], [3].



Obr. 2. Emulze (a) zředěné, (b) koncentrované, (c) vysoce koncentrované [2, s. 173]

1.1.3 Velikost rozptýlených částic

Podle velikosti rozptýlených částic se emulze dělí na makroemulze, mikroemulze a nanoemulze. Makroemulze jsou kineticky stabilní emulze s kapkami většími než $0,1 \mu\text{m}$. Jsou mléčně zakalené, protože kapky mají větší rozměry než je vlnová délka dopadajícího světla. Tento typ emulze je termodynamicky nestabilní, proto jsou stabilizovány kinetickou energií, tj. použitím surfaktantů [4, s. 281, 282], [6]. Mikroemulze jsou termodynamicky stabilní emulze s částicemi o velikosti $5\text{--}50 \text{ nm}$. Jsou to opticky izotropní, transparentní nebo slabě opalescentní emulze s nízkou viskozitou. Tyto systémy vznikají spontánně kombinací vhodných množství lipofilní a hydrofilní složky, a také surfaktantu. Nanoemulze jsou kineticky stabilní, průhledné systémy s velikostí částic v rozmezí $20\text{--}100 \text{ nm}$. Nevznikají spontánně, ale působením externího smykového napětí, které rozruší velké kapky na menší částice. Jejich fyzikální stabilita je dlouhodobá, bez zjevné flokulace nebo koalescence [7], [8, s. 603], [9, s. 102], [10, s. 643], [11, s. 303].

1.2 Vlastnosti emulzí

Mezi vlastnosti emulzí patří jejich barva a vzhled, textura, vodivost, viskozita, sedimentace, fázová inverze a elektrické vlastnosti [2, s. 175], [12, s. 41], [14, s. 17].

1.2.1 Barva a vzhled

Barva a vzhled emulzí závisí na několika faktech, a to především na koncentraci a velikosti částic disperzního podílu a na indexu lomu kapalných fází. Emulze nemusí mít vždy zakalený vzhled. Pokud mají obě kapalně fáze stejný index lomu, je emulze průhledná, a to i v případě, když velikost částic emulze, je podstatně menší než vlnová délka dopadajícího světla. Zákal emulze je tím intenzivnější, čím více se liší indexy lomů

jednotlivých složek emulze. Jestliže mají kapky zředěné emulze typu O/V řádově velikost 1 μm , bude mít emulze mírně mléčně modré zbarvení [2, s. 175], [12, s. 41].

1.2.2 Textura

Textura emulze často vyjadřuje povahu vnější fáze, tedy disperzního prostředí. Emulze typu O/V navozuje vodnatý nebo krémový pocit, zatímco emulze V/O má texturu olejovou nebo mastnou. Se zvyšující se viskozitou emulze se stává rozdíl méně patrný, takže velmi viskózní emulze typu O/V vykazuje mastný pocit [12, s. 41].

1.2.3 Vodivost

Vodivost (konduktivita) je fyzikální veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Konduktivita je závislá na teplotě a její jednotkou je siemens na metr ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$). Emulze typu O/V mají obvykle velmi vysokou měrnou vodivost, tak jako má samotná vodná fáze. Zatímco emulze typu V/O vykazuje velmi nízkou konduktivitu [12, s. 41], [13].

1.2.4 Viskozita

Viskozita zředěných emulzí se řídí Einsteinovou rovnicí (1), což je rovnice pro koncentrační závislost viskozity zředěných disperzních systémů, jež obsahují částice tvaru koule a bez elektrického náboje [2, s. 137]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi) \quad (1)$$

Kde:

φ ... objemový zlomek disperzního podílu;

η_0 ... viskozita čistého disperzního prostředí;

η ... viskozita emulze.

U koncentrovaných emulzí je viskozita více závislá na poměru objemů obou složek než pouze na viskozitě disperzního prostředí, záleží také na viskozitě emulgátoru [2, s. 175].

1.2.5 Sedimentace

Sedimentace disperzní fáze závisí na poměru hustot obou fází a je výsledkem gravitačních a odstředivých sil. Pokud není hustota disperzní fáze a disperzního prostředí v rovnováze,

může docházet ke krémování nebo sedimentaci. Ke krémování dochází, když je hustota disperzní fáze nižší než hustota disperzního prostředí, k sedimentaci pak, pokud je hustota disperzní fáze vyšší než hustota disperzního prostředí [1, s. 32], [2, s. 175].

1.2.6 Fázová inverze

Mezi vlastnosti emulzí patří i schopnost změnit typ emulze. Jestliže dojde ke změně podmínek, které se podílí na stabilizaci emulze určitého typu, může dojít k inverzi fází, kdy se jeden typ emulze (O/V) změní na jiný (V/O). Dochází tedy k výměně disperzní fáze a disperzního prostředí [1, s. 3], [2, s. 175].

1.2.7 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti zředěných emulzí jsou velmi podobné vlastnostem zředěných solí. Vlastnosti mnoha emulzí se řídí velikostí a charakterem elektrického náboje kapek. Původ náboje je dán charakterem molekul emulgátoru, který je adsorbován na jednotlivé kapky. Částice emulze mohou mít elektrický náboj, který závisí na typu přítomných povrchově aktivních molekul a pH vodné fáze [2, s. 175], [14, s. 17].

Elektrický náboj kapek může být charakterizován několika různými způsoby, tj. povrchovou hustotou náboje (σ), elektrickým povrchovým potenciálem (ψ_0) a zeta-potenciálem (ζ) [14, s. 18].

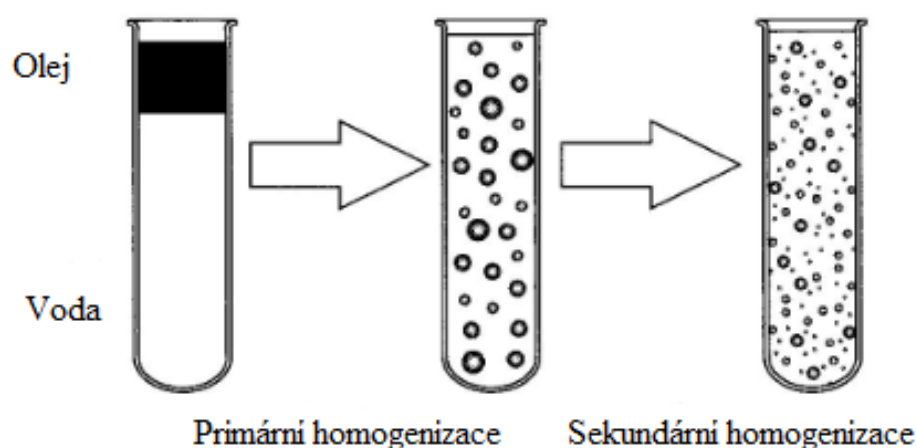
Povrchová hustota náboje je dána součtem elektrických nábojů na jednotku povrchu, povrchový potenciál je volná energie potřebná ke zvýšení povrchové hustoty náboje z 0 na σ . Zeta-potenciál je skutečný povrchový potenciál kapek rozptýlených v médiu, který bere v úvahu, že ostatní nabitě částice v okolním prostředí mohou adsorbovat na povrch kapky, a tím změnit její náboj [14, s. 18].

Náboj kapek je důležitý, jelikož určuje povahu interakcí s jinými nabitými druhy nebo chování v elektrickém poli. Dvě částice s opačným nábojem jsou vzájemně přitahovány, zatímco částice se stejným nábojem jsou vzájemně odpuzovány. Všechny kapky v emulzi jsou obvykle obaleny stejným typem emulgátoru, čímž mají stejný elektrický náboj, pokud je emulgátor ionizovaný. Když je náboj dostatečně velký, jsou kapky chráněny před agregací, protože jsou vzájemně odpuzovány. Emulze, které jsou stabilizovány ionickými emulgátory jsou citlivé ke změně pH. Pokud se změní pH vodné fáze, emulgátor ztratí svůj náboj, dojde k agregaci kapek, čímž se zvýší viskozita emulze [14, s. 18].

1.3 Příprava emulzí

Příprava emulze nebo také emulzifikace (emulgace) je děj, při němž ze dvou nemísitelných kapalných fází vzniká emulze. Většina druhů emulzí, které se vyskytují v praxi, nevznikají spontánně při styku fází, protože nejsou termodynamicky stabilní ve srovnání s oddělenými fázemi. K tomu aby vznikla emulze, je nutné dodat systému energii, která je potřebná ke zvětšení rozhraní. Emulze může vzniknout při protřepání dvou nemísitelných kapalin, ale je pravděpodobné, že bez přítomnosti stabilizačního činidla – emulgátoru, nebude příliš stabilní [1, s. 16], [2, s. 176], [12, s. 202].

Příprava emulze probíhá většinou v několika krocích. Vytvoření emulze přímo ze dvou oddělených kapalin je definována jako primární emulgace, druhým krokem je redukce velikosti kapek již existující emulze, tzv. emulgace sekundární. Při níž dochází k úpravě původní hrubé emulze, což je viditelné na Obr. 3, tento krok se označuje také jako homogenizace. Během těchto kroků dochází k deformaci kapek působením vysokého smykového napětí, které zvyšuje jejich specifický povrch a dochází k jeho narušení. Poté je nové rozhraní stabilizováno emulgátorem. Povaha a koncentrace emulgátoru, úroveň smykového napětí a způsob jejich použití určují konečnou velikost kapek emulze. Velikost kapek je důležitým faktorem, který ovlivňuje mnoho vlastností emulze, například její chuť, texturu, stabilitu a vzhled [14, s. 234], [15, s. 211], [16, s. 1191, 1192].



Obr. 3. Průběh emulzifikace [14, s. 234]

1.3.1 Technologické operace

Jak bylo řečeno výše, příprava emulze může zahrnovat pouze jeden krok nebo i více, což závisí na povaze výchozí látky a procesu přípravy, který je použit. Před samotnou emulzací je nutné rozptýlit různé funkční látky ve fázi, ve které jsou většinou rozpustné. Látky rozpustné v oleji (lipofilní vitamíny, barviva, antioxidanty a surfaktanty) jsou smíchány s olejovou fází a látky rozpustné ve vodě (hydrofilní proteiny, polysacharidy, soli a vitaminy) jsou smíchány s vodou. V některých situacích je výhodnější zpracovat práškové ingredience přímo do směsi oleje a vody, bez ohledu na fázi, ve které jsou rozpustnější, protože to pomáhá zabránit shlukování a usnadňuje disperzi během dalšího míchání a homogenizačních procesů. Některé látky vyžadují zahřátí pro začlenění do systému, jelikož to podporuje určité konformační změny, které usnadňují jejich disperzi a rozpuštění. Na druhou stranu, je důležité nepřehřát ostatní látky, protože to nepříznivě ovlivňuje jejich účinnost, například při zvýšení teploty nad 70 °C dochází k denaturaci sérových proteinů, které plní roli emulgátoru. Zvýšení teploty na teplotu tání je důležité v případě, pokud lipidová fáze obsahuje složku krystalické povahy. Naopak nadměrné zahřívání tepelně nestabilních lipidů může vést k nepříznivému efektu vzhledem ke kvalitě produktu (oxidace polynenasycených lipidů). Při použití některých zařízení může docházet k nežádoucímu zvýšení lokální teploty v důsledku tření mezi kapalinou a stěnou zařízení, což může mít nepříznivý vliv na samotný výrobek [14, s. 233-234], [15, s. 212].

Při výrobě některých potravinářských emulzí (dressing) a v laboratorních podmínkách je účinnější připravit emulzi ve dvou krocích. První je, že se separované olejové a vodné fáze je vytvořena hrubá emulze pomocí jednoho typu homogenizačního zařízení, tato emulze obsahuje obvykle poměrně velké kapky, poté je velikost kapek snížena použitím jiného typu homogenizéru. Emulze, které prošly sekundární homogenizací, obsahují obvykle menší kapky než emulze z primární homogenizace. Některé homogenizéry jsou schopné vytvořit emulze s kapkami o malé velikosti přímo z oddělených fází [14, s. 234, 235].

Ke stabilizaci emulze je potřebná přítomnost bariéry, která zabraňuje slábnutí a narušení ochranného filmu mezi kapkami. K tomuto účelu slouží tzv. emulgátory. Je to jakákoliv povrchově aktivní látka, která je schopná adsorpce na fázové rozhraní a chrání dispergovanou fázi proti koalescenci. Schopnost emulgátorů vytvořit a stabilizovat emulzi se široce liší v závislosti na jejich molekulární a fyzikálně-chemických vlastnostech.

Emulgátory se adsorbují na fázové rozhraní během homogenizace, redukují mezifázové napětí a chrání kapky vůči koalescenci [1, s. 57], [14, s. 122].

Mezi dvě nejdůležitější funkce emulgátoru během homogenizace patří:

1. snížení mezipovrchového napětí mezi olejovou a vodnou fází, čímž snižují množství volné energie nutné k deformaci a narušení kapek;
2. vytvoření ochranného obalu okolo kapek, který je chrání před koalescencí [14, s. 248].

Emulgátory nemají pouze stabilizační účinek, ale snižují i mezifázovou energii, čímž usnadňují proces emulgace. Jestliže poklesne mezifázové napětí pod 10 mN/m, je emulzifikace snadná. Některé emulgátory snižují mezifázovou energii pod 1 mN/m a potom stačí velmi malé turbulence k dispergování a dochází k tzv. spontánní emulzifikaci [2, s. 176].

Velikost kapek zásadně ovlivňuje stabilitu emulze. Obecně platí, že čím menší kapky jsou vytvořeny, tím je stabilita větší. Velikost kapek vytvořených během homogenizace závisí na různých vlastnostech emulgátoru. Jedná se zejména o:

1. poměr emulgátoru k rozptýlené fázi – musí být přítomno dostatečné množství emulgátoru k pokrytí celého povrchu vytvořených kapek;
2. čas potřebný k přesunu emulgátoru z objemové fáze k povrchu kapek – rychlejší adsorpce znamená vytvoření menších kapek;
3. pravděpodobnost, že molekula emulgátoru bude adsorbována na povrch kapky při setkání emulgátoru a kapky – při lepší účinnosti adsorpce vznikají menší kapky;
4. množství, kterým emulgátor snižuje mezipovrchové napětí – výhodnější množství emulgátoru znamená vytvoření menších kapek;
5. rozsah, v jakém emulgátor mění dynamickou mezifázovou reologii – lepší odolnost k deformaci, horší rozrušení kapek (větší velikost) a méně pravděpodobná koalescence kapek (menší velikost);
6. účinnost membrány emulgátoru chránit kapky vůči koalescenci – lepší ochrana, menší kapky [14, s. 248].

1.3.2 Fyzikální principy

Velikost kapek vznikajících v homogenizéru závisí na rovnováze mezi dvěma opačnými fyzikálními procesy, zejména na rozrušování a koalescenci kapek. Další důležitou roli hraje přítomnost emulgátoru [14, s. 237].

Některé fyzikální procesy, které nastávají během homogenizace, závisí na typu použitého zařízení. Určitá hlediska narušení kapek jsou společná pro většinu typů homogenizérů. Počáteční fáze primární homogenizace zahrnuje rozpad a promísení vodné a olejové fáze tak, že poměrně velké kapky jedné kapaliny jsou rozptýleny ve druhé kapalině. Pozdější fáze primární homogenizace a celá sekundární homogenizace zahrnuje rozrušení velkých kapek na menší. Je důležité porozumět povaze sil, které jsou zodpovědné za rozrušení kapek během homogenizace. Rozpad kapek je podmíněn rovnováhou mezi mezifázovými a rozrušujícími silami, mezifázové síly mají tendenci držet kapky pohromadě, zatímco rozrušující síly vznikající uvnitř homogenizéru mají snahu je od sebe odtrhávat. Kapky emulze se snaží zaujmout sférický tvar, protože ten zmenšuje termodynamicky nevhodnou kontaktní plochu mezi olejovou a vodnou fází. Změna tvaru nebo rozpad kapek na menší zvyšuje tuto kontaktní plochu a vyžaduje přísun volné energie. Právě za udržení sférických kapek jsou zodpovědné mezifázové síly, které jsou charakterizovány Laplaceovým tlakem, který působí přes mezifázové rozhraní ke středu kapky tak, že tlak uvnitř kapky je větší než vně. K deformaci a rozrušení kapky během homogenizace je nutné použít externích sil, které jsou větší než mezifázové. Laplaceův tlak ukazuje, že tlak potřebný k rozrušení kapky vzrůstá společně se zvyšujícím se mezifázovým napětím nebo se snižujícím se velikostí kapek. Povaha rozrušujících sil, které působí na kapky během homogenizace, závisí na podmínkách toku kapaliny a typu použitého homogenizéru. Pro rozpad kapek v průběhu homogenizace musí rozrušující síly přesáhnout mezifázové a jejich působení musí být delší než čas potřebný k deformaci. Snadnost, se kterou mohou být kapky rozrušeny během homogenizace, vzrůstá se snižujícím se mezifázovým napětím. Proto je možné vytvářet kapky s malou velikostí v přítomnosti emulgátoru, které snižuje mezifázové napětí. Ihned po vzniku kapek, je na jejich povrchu adsorbována nízká koncentrace emulgátoru. Takže je jejich rozrušení, kvůli poměrně vysokému mezifázovému napětí, obtížnější. S časem se zvyšuje množství adsorbovaného emulgátoru na povrchu, čímž se snižuje mezifázové napětí. Platí tedy, že čím rychleji se emulgátor adsorbuje na povrch, tím menší kapky vznikají [14, s. 237–248].

Emulze jsou vysoce dynamické systémy, ve kterých se kapky neustále pohybují a často dochází k jejich vzájemným kolizím. Srážky kapka-kapka jsou zvláště rychlé během homogenizace, protože dochází k intenzivnímu mechanickému míchání emulze. Pokud nejsou kapky dostatečně chráněny silnou mezifázovou membránou, mají během srážek sklon ke koalescenci. K ochraně vůči koalescenci je důležité vytvořit dostatečně koncentrovanou membránu z emulgátoru okolo kapek předtím, než nastane kolize s jinou kapkou. Sklon kapek ke koalescenci během homogenizace závisí na účinnosti mezifázové membrány koalescenci odolat. Odolnost mezifázové membrány závisí na koncentraci molekul emulgátoru, jejich strukturních a fyzikálně-chemických vlastnostech [14, s. 246].

1.3.3 Základní metody přípravy emulzí

V přípravě emulzí existují tři základní metody, a to batch proces, kontinuální zpracování a semi-kontinuální zpracování. Batch proces je nejjednodušší a nejpoužívanější metodou ve zpracování emulzí. Při přípravě emulze například typu O/V, je olejová fáze zahřívána a míchána v menší horní nádobě. Vodná fáze je připravena v dolní společné nádobě. Emulzifikace je zahájena přidáváním olejové fáze k vodné za jejich míchání a chlazení. V kontinuálním procesu jsou vodná a olejová fáze připraveny odděleně a poté jsou čerpány a spojeny v přesném poměru k okamžitému vzniku emulze, která je pak chlazená velmi rychle průchodem přes výměník tepla. Tento způsob je výhodný pro výrobu velkých objemů jednoho výrobku. Semi-kontinuální proces kombinuje výhody předchozích metod. Emulze je připravena v batch nádobě, ale pro rychlé chlazení výrobku se používají výměníky tepla [17, s. 36, 37].

1.4 Vysokoenergetická emulzifikace

Pro vytváření emulzí byla vyvinuta celá řada zařízení, která mají své výhody i nevýhody. Volba homogenizéru závisí na tom, jaký materiál má být zpracováván, jestli bude emulze vytvořena v laboratoři nebo v továrně, na objemu a povaze výchozích látek, a požadovaných vlastnostech finálního produktu [14, s. 249].

Jak již bylo řečeno výše, velikost kapek zastává důležitou roli v mnoha vlastnostech emulzí, ovlivňuje například jejich stabilitu, barvu, vzhled, texturu i viskozitu. Cílem emulzifikace je tedy vytvoření co nejmenších kapek [16, s. 1191].

Výroba jemných emulzí s úzkou distribucí velikostí částic přitahuje v posledních letech značnou pozornost nejenom v potravinářském, ale i farmaceutickém a kosmetickém

průmyslu. K výrobě emulzí o takovýchto vlastnostech je požadováno velké množství energie nebo povrchově aktivní látky (popř. jejich kombinace) [16, s. 1192].

Jedním z problémů při výrobě emulzí s velmi malou velikostí kapek za použití vysokoenergetické emulzifikace, je nárůst velikosti částic emulze dodáváním většího množství energie, přičemž dochází k opětovné koalescenci nových kapek, další příčinou je nízká rychlost adsorpce povrchově aktivní látky, krátký čas zdržení emulze v zóně emulgace, nebo vysoká rychlost koalescence [16, s. 1191].

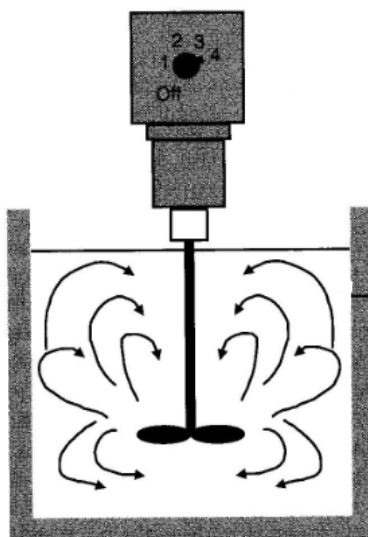
Emulze se dají připravit i s použitím nízkoenergetické emulzifikace, mezi kterou patří například metoda teplotní fázové inverze (tzv. PIT), která může dále zahrnovat přechodnou inverzi vyvolanou změnou faktorů, které mají vliv na HLB hodnotu systému, těmito faktory jsou teplota a koncentrace elektrolytu, nebo katastrofická inverze vyvolaná zvýšením podílu dispergované fáze. Pro tyto metody existuje několik omezení, například požadují velké množství povrchově aktivní látky a pečlivý výběr kombinace surfaktant-kosurfaktant. Nevýhodou je i jejich aplikace pouze v laboratorních podmínkách [16, s. 1192].

Zato vysokoenergetická emulzifikace je vhodná pro průmyslovou výrobu, protože umožňuje vyprodukovat jemné emulze z velkých objemů materiálů a kontrolovat distribuci velikosti částic. Energie potřebné pro výrobu jemných emulzí lze obecně dosáhnout použitím vysokotlakých zařízení pracujících s tlakem až do 350 MPa, a je možné dosáhnout velikosti kapek menší než 0,1 μm . Mezi nejčastěji používaná zařízení patří zařízení typu rotor-stator a vysokotlaké homogenizéry [16, s. 1192].

1.4.1 Vysokorychlostní homogenizér

Vysokorychlostní homogenizéry (Obr. 4) jsou zařízení nejčastěji používané k přímé homogenizaci olejové a vodné fáze. Olejová a vodná fáze a jiné složky určené k homogenizaci jsou umístěny do nádoby o vhodné velikosti. Složky jsou rozrušeny míchací hlavou, která rotuje vysokou rychlostí. Rychlá rotace míchací hlavy vytváří kombinaci podélných, rotačních a radiálních rychlostních gradientů v kapalinách, které rozrušují rozhraní mezi olejem a vodou, a způsobí, že se fáze promíchají a velké kapky se rozpadnou na menší. Účinné homogenizace je dosaženo, pokud horizontální a vertikální tokové profily rozdělí kapaliny rovnoměrně po nádobě. Design míchací hlavy určuje účinnost homogenizace, speciální míchací hlavy jsou často používány jak k vytváření intenzivnějších a rovnoměrnějších rozrušujících sil, tak i k tvorbě menších

kapek, snížení doby homogenizace a zajištění konstantního míchání. Homogenizační účinnost může být zvýšena použitím protiproudého míchacího zařízení, kdy nádoba rotuje jedním směrem a míchací hlava směrem jiným. Míchání obecně vede k nepatrnému zvýšení teploty emulze, protože část mechanické energie je převedena na teplo. Pokud jsou některé složky na teplo citlivé, je nutné teplotu během homogenizace hlídat. Tyto homogenizéry jsou vhodné pro přípravu emulzí s nízkou nebo střední viskozitou. Velikost kapek se obvykle snižuje s dobou homogenizace nebo rychlostí rotace míchací hlavy, dokud není dosaženo spodní hranice velikosti kapek, která závisí na povaze a koncentraci ingrediencí a výkonu mixéru. Velikost kapek se pohybuje v průměru 2–10 μm [14, s. 249].

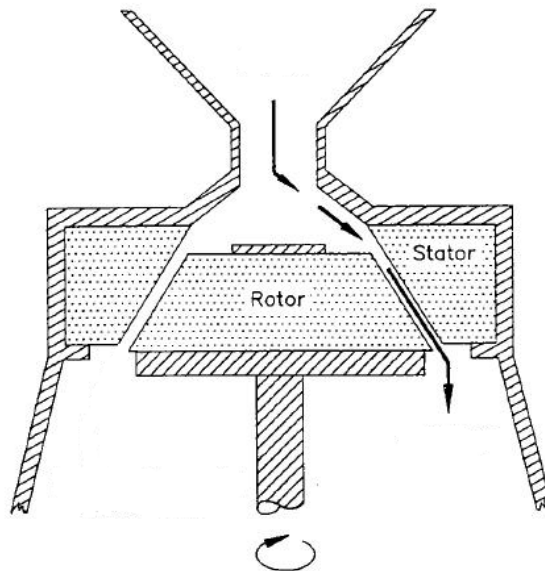


Obr. 4. Vysokorychlostní mixér [14, s. 250]

1.4.2 Koloidní mlýn

Koloidní mlýny patří do skupiny homogenizérů typu rotor-stator, jsou používány k homogenizaci kapalin se střední až vysokou viskozitou. Komerčně je dostupná řada různých designů koloidních mlýnů, které ale využívají podobné fyzikální principy. Mlýny se obvykle skládají ze dvou disků. Rotor je rotující disk a stator je nepohyblivý disk, jak je zobrazeno na Obr. 5. Rotor je umístěn soustředně uvnitř statoru se dvěma nebo více lopatkami a povrch statoru může být opatřen svislými nebo šikmými drážkami. Kapalina je přivedena do koloidního mlýnu ve formě hrubé emulze nebo ve formě separovaných fází, a protéká úzkou mezerou mezi otáčejícím se a statickým diskem. Koloidní mlýny mají vyšší účinnost ve snižování velikosti kapek v preemulzích než v homogenizaci dvou oddělených fází. Hrubá emulze je obvykle připravena přímým smícháním olejové

a vodné složky s ostatními ingrediencemi pomocí vysokorychlostního mixéru. Jednou ze dvou hlavních sil, která snižuje velikost kapek je mechanické narážení kapaliny proti stěně zařízení v důsledku vysokého zrychlení kapaliny. Další síla je smykové napětí v mezeře mezi rotorem a statorem, které je vytvořeno rychlým otáčením rotoru. Intenzita smykového napětí může být upravena změnou tloušťky mezery (asi 50–1000 μm), změnou rychlosti otáčení (okolo 1000–25,000 rpm), nebo použitím disků s ozubenými povrchy. Je zřejmé, že intenzita emulzifikace (výkon) a doba setrvání kapek emulze ve smykovém napětí jsou primárními parametry pro kontrolu velikosti kapek. Ostatní parametry jsou viskozita fází, typ surfaktantu, a design zařízení. Velikost kapek vytvořených koloidním mlýnem se pohybuje v rozmezí 1–5 μm [14, s. 250, 251], [16, s. 1192], [18, s. 114, 115].



Obr. 5. Koloidní mlýn [19]

1.4.3 Vysokotlaký ventilový homogenizér

Ventilové homogenizéry jsou nejčastěji používané v průmyslové výrobě a patří mezi nejpoužívanější metody k výrobě jemných emulzí. Stejně jako koloidní mlýny jsou účinnější při snižování velikosti kapek v preemulzích, než v tvorbě nové emulze ze dvou oddělených kapalin. Hrubá emulze bývá většinou připravena pomocí vysokorychlostního homogenizéru, a poté je dávkována do vysokotlakového homogenizéru vstupním otvorem, který je odkloněn o 90°. Při průchodu ventilem je hrubá emulze vystavena kombinaci intenzivního smykového, kavitačního a turbulentního proudění, které způsobí, že se velké kapky rozpadají na menší. Některé homogenizéry používají

ventily s mezerou, která může měnit svůj průměr. Zmenšováním velikosti mezery se zvyšuje pokles tlaku, který způsobuje lepší úroveň rozrušení kapek, a tak vznikají menší kapky. Na druhou stranu zmenšením velikosti mezery se zvyšuje energie nutná k vytvoření emulze, a tím se zvyšuje její výrobní cena. Tlak používaný při homogenizaci se typicky pohybuje mezi 5 a 50 MPa [14, s. 251, 252], [16, s. 1193], [20, s. 629].

Některá zařízení využívají dvoustupňovou homogenizaci, ve které emulze prochází skrz dva po sobě jdoucí ventily. V první trysce je vysoký tlak a tryska je zodpovědná za rozpad kapek na menší, zatímco druhá, nízkotlaká tryska, je odpovědná za rozrušení shluků, které se vytvořily během prvního kroku [14, s. 253].

Vysokotlaké homogenizéry jsou vhodné pro nízko a středně viskózní materiály, zvláště pokud je požadována malá velikost kapek. Ve vysokotlakém homogenizéru vzrůstá teplota poměrně málo, ale může se tak stát pokud emulze recirkuluje nebo je aplikován vysoký tlak. V tomto případě je nutné zajistit chlazení emulze pomocí komory s vodním pláštěm [14, s. 252].

1.4.4 Ultrazvukový homogenizér

Tento typ homogenizéru používá vysoce intenzivní ultrazvukové vlny, které produkují intenzivní smykové a tlakové gradienty v materiálu, a narušují kapky díky kavitačnímu a turbulentnímu účinku. Pro vytvoření ultrazvukových vln existuje mnoho metod, ale mezi nejpoužívanější patří piezoelektrický snímač a proudové homogenizéry [14, s. 253].

Piezoelektrický snímač se nejčastěji používá ve výzkumných laboratořích, je ideální pro přípravu malých množství emulzí. Snímač se skládá z piezoelektrického krystalu, který je ukryt v ochranném kovovém plášti a na konci dochází k jeho zúžení. Snímač vytváří mechanické vibrace, čímž dochází ke kavitaci. Při kavitaci se vytváří dutiny a dochází ke kolizi těchto dutin v proudící kapalině, zhroucením těchto dutin vznikají silné rázové vlny [14, s. 253], [21, s. 722].

Vysoce intenzivní elektrická vlna působí na krystal, který začne rychle kmitat a generovat ultrazvukové vlny. Tyto vlny směřují ke špičce snímače, vyzařují do okolní tekutiny a vytváří intenzivní tlakový a smykový gradient, který způsobí, že se kapalina rozbije do menších fragmentů. Ultrazvuková energie je soustředěna na malý objem vzorku v blízkosti špičky snímače, což znamená, že je důležité zajistit dobré míchání vzorku. Pro přípravu stabilní emulze je obvykle nutné působit ultrazvukem na vzorek po dobu

od několika sekund až minut. Kontinuální použití ultrazvuku může zapříčinit zahřátí vzorku, proto je výhodnější zařazení batch procesu přípravy [14, s. 254].

Ultrazvukové proudové homogenizéry se používají hlavně pro průmyslovou výrobu. Působí tak, že proud kapaliny naráží na ostrý nožík, který se rychle rozvibruje a vytvoří intenzivní ultrazvukové pole, které rozbije tekutinu na menší kapky v jeho bezprostřední blízkosti kvůli kombinaci kavitačního, smykového a turbulentního účinku. Výhodou tohoto zařízení je možnost kontinuální výroby emulze s velmi malými kapkami, je také energeticky účinnější než vysokotlaký homogenizér, a pro vytvoření kapek stejné velikosti se spotřebuje méně energie [14, s. 254].

Velikost kapek vytvořených během homogenizace může být snížena zvýšením intenzity ultrazvukového záření nebo délkou času, po kterou působí. Emulze se tvoří použitím ultrazvukových vln s frekvencí vyšší než 5 MHz, účinnost homogenizace klesá se zvyšující se frekvencí. V případě dvou oddělených fází může být ultrazvuk použit přímo k výrobě emulze, ale protože rozrušení rozhraní vyžaduje velké množství energie, je lepší nejprve připravit hrubou emulzi před aplikací ultrazvukových vln. Ultrazvukové homogenizéry se nejčastěji používají za laboratorních podmínek, kde může být dosaženo velmi malých velikostí částic (menších než 0,2 μm) [14, s. 255], [16, s. 1194].

1.4.5 Mikrofluidizér

Mikrofluidizace je technika schopná efektivně vyrobit emulzi s extrémně malou velikostí kapek, používá se k primární nebo sekundární homogenizaci. Mikrofluidizér se skládá ze vstupu pro kapalinu, čerpadla a komory, která obsahuje dva vzájemně propojené kanály, přes které proudí kapalina. Tekutina je vedena do homogenizéru, zrychlí na vysokou rychlost uvnitř kanálů pomocí pneumaticky poháněného čerpadla, zároveň dochází ke vzájemnému dotyku kapaliny a jejímu narážení na povrch komory. Při srážkách kapaliny dochází k jejímu vzájemnému míchání, vznikají intenzivní disruptivní síly a velikost kapek se zmenšuje. Mikrofluidizér může být použit k redukci velikosti částic hrubé emulze, ale také k výrobě emulze přímo z vodné a olejové fáze. V tomto případě je olejová fáze přiváděna odděleně jedním kanálem a vodná fáze kanálem druhým. Jestliže je požadována emulze s extrémně malými kapkami, musí emulze projít přes mikrofluidizér opakovaně anebo musí být zvýšen tlak, čímž se urychlí průchod skrz kanály. Řadou různých typů kanálů se zvyšuje účinnost narušení kapek,

v laboratorních zařízeních lze dosáhnout velmi malých velikostí částic ($< 0,1 \mu\text{m}$) [14, s. 255].

1.4.6 Membránový homogenizér

V membránovém homogenizéru je emulze připravena tlačáním jedné nemísitelné kapaliny do jiné nemísitelné kapaliny přes pevnou membránu, která obsahuje malé póry. Velikost vzniklých kapek závisí na průměru pórů v membráně, mezifázovém napětí mezi olejovou a vodnou fází, tlaku v membráně a průtoku kontinuální fáze přes membránu. V ideálním případě by měla mít membrána póry se stejným průměrem, aby vzniklé systémy byly víceméně monodisperzní. V praxi je distribuce velikosti pórů membrány různá, což znamená, že vznikající kapky jsou více či méně polydisperzní. Membrána musí být silná, aby odolala tlaku tekutiny v průběhu homogenizace, důležitá je také její polarita, která rozhoduje o typu emulze. Je-li membrána hydrofobního charakteru, vznikne emulze typu voda v oleji, pokud je membrána hydrofilní, vznikne emulze typu opačného (olej ve vodě). Tato technika je vhodná pro batch i kontinuální proces, a také pro primární i sekundární homogenizaci. Mikrokanálové homogenizéry fungují na podobném principu jako membránová zařízení. Disperze je tlačena skrz mikrokanálky s přesně definovanou geometrií, vznikají kapky s velmi úzkou distribucí částic. Emulze, které vznikají, vykazují dlouhodobou stabilitu, a mohou být i monodisperzní. Tato zařízení se používají pro výrobu emulzí typu olej ve vodě, voda v oleji a násobných emulzí. Průměr kapek emulze je nižší než $0,3 \mu\text{m}$ [14, s. 256, 257], [22, s. 67].

1.5 Nízkoenergetická emulzifikace

Fázová inverze je znakem nestability emulze, přesto bývá využívána jako efektivní metoda přípravy emulzí, většinou emulzí o velikosti částic v rozsahu nanometrů [23, s. 95]. Nízkoenergetické emulzifikace jsou tedy metody, které vyžadují mnohem méně mechanické energie a využívají fázovou inverzi [12, s. 202]. Mezi tyto metody patří teplota fázové inverze (PIT = phase inversion temperature), což je postup vyvinutý týmem vedeným Shinodou v roce 1968 [24, s. 258], fázová inverze složení (PIC = phase inversion composition) a inverzní bod emulze (EIP = emulsion inversion point), který náleží pod spontánní emulzifikaci [25, s. 187]. Podle jejich základního fyzikálního principu se dělí na přechodnou a katastrofickou fázovou inverzi. Přechodná inverze fází závisí na změně parametru formulace (jako jsou fyzikálně-chemické vlastnosti povrchově aktivní

látky, vodné nebo olejové fáze), zatímco katastrofická inverze fází je závislá na změně parametru složení (tj. poměr vody k oleji). Původ strukturálních změn probíhajících při katastrofické fázové inverzi je spojen s rovnováhou mezi rozpadem kapek a jejich koalescencí. Hodnota kritické koncentrace vody, kdy dochází k inverzi fází, jakož i velikost olejových kapek, závisí na procesních proměnných (rychlost míchání, rychlosti přidávání vody a koncentrace povrchově aktivní látky) [26, s. 96].

Mezi čtyři hlavní výhody nízkenergetické emulzifikace patří snížení spotřeby energie, snížení výrobní ceny přes nárůst produktivity, snížení investice do výrobního zařízení a v některých případech zlepšení kvality produktu [17, s. 116, 117].

1.5.1 Metoda teploty fázové inverze a fázové inverze složení

Fázová inverze je děj, při kterém dochází ke změně typu emulze z O/V na typ V/O a naopak [12, s. 202]. Inverze fází může být vyvolána dvěma faktory, a to změnou složení (PIC metoda) nebo teploty (PIT metoda). Metoda PIC spočívá v kontinuálním přidávání dispergované fáze nebo nepřetržitého míchání stálého poměru dispergované a kontinuální fáze. Obě cesty vedou ke zvýšení objemu dispergované fáze, po kterém následuje inverze. Metoda PIT využívá skoku teploty, který způsobuje změnu afinity povrchově aktivní látky k vodné a olejové fázi [23, s. 95, 96].

Přechodná inverze je vyvolána změnou faktorů, které mají vliv na hydrofilně-lipofilní rovnováhu systému (HLB), např. teplota, anebo koncentrace elektrolytu, katastrofická inverze je vyvolána zvýšením objemového zlomku disperzní fáze. Přechodná inverze může být také způsobena změnou surfaktantu s jiným HLB při konstantní teplotě za použití směsi surfaktantů, nebo se v závislosti na teplotě mění spontánní zakřivení povrchově aktivní látky k olejové a vodné fázi. Proto dochází při rostoucí teplotě k inverzi emulze z typu O/V na emulzi V/O. V přechodné oblasti mezi oběma typy emulze při teplotě, kdy povrchově aktivní látky vykazují velmi úzkou afinitu k oběma fázím, vykazuje systém bikontinuální strukturu [11, s. 308], [27, s. 45], [28, s. 54].

Vlastnosti neionických povrchově aktivních látek jsou závislé na teplotě, čehož se využívá ke stabilizaci emulzí připravovaných metodou PIT, protože při určité teplotě neionický surfaktant změní svou afinitu a nastává fázová inverze [1, s. 28], [24, s. 258]. Používají se neionické ethoxylované surfaktanty, které jsou vysoce závislé na teplotě, a stávají se lipofilní s rostoucí teplotou v důsledku dehydratace polyethylenoxidového řetězce [11, s. 309]. Teplota fázové inverze je závislá na hodnotě HLB surfaktantu. Relativně

stabilní emulze O/V jsou získány, když je teplota fázové inverze systému o 20–65 °C vyšší než skladovací teplota. Emulze, které jsou připraveny těsně pod hodnotou teploty fázové inverze a následně rychle ochlazeny, mají obecně menší velikost kapek. Mezifázové napětí klesá se zvyšující se teplotou, dokud nedosáhne svého minima v blízkosti PIT, a potom opět roste. Když je mezifázové napětí nejmenší, vytvoří se velmi malé kapky, které jsou nestabilní a rychle dochází k jejich koalescenci. Rychlým ochlazením emulze, která byla připravena v blízkosti PIT, může vzniknout velmi stabilní emulze s malou velikostí kapek. Proto přípravou emulze při teplotě o 2–4 °C nižší než je PIT, v blízkosti minimální hodnoty mezifázového napětí, a následným rychlým ochlazením vznikají nanoemulze [1, s. 28], [11, s. 309], [27, s. 45]. Je to nevratný proces, protože vede ke vzniku kineticky stabilních olejových kapek, tato stabilita je způsobena tím, že stérická stabilizace brání kapkám ve flokulaci a jejich koalescenci. K destabilizaci takové emulze dochází pouze při Ostwaldovu zrání [25, s. 190].

Teplota fázové inverze může být určena pomocí vodivosti emulze jako funkce teploty. Vodivost emulze se zvyšuje s rostoucí teplotou, dokud není dosaženo teploty fázové inverze, nad kterou dojde k rychlému snížení vodivosti (vznik emulze V/O) [1, s. 28].

1.5.2 Spontánní emulzifikace

Inverze fází lze dosáhnout také změnou podílu objemu vody. Na tomto principu funguje metoda inverzního bodu emulze (EIP), která patří mezi spontánní emulzifikace [25, s. 190], [28, s. 54]. Její princip je jednoduchý, emulze vzniká jako výsledek smíchání dvou kapalin při laboratorní teplotě. Jednou z těchto kapalin je čistě vodná fáze, druhou je směs oleje, povrchově aktivní látky a rozpouštědla mísitelného s vodou [11, s. 143]. Emulzifikace probíhá při konstantní teplotě odchýlením vlastností termodynamicky stabilní mikroemulze postupným přidáváním vody nebo oleje. Cílem je vytvořit termodynamicky nestabilní, ale nicméně kineticky stabilní nanoemulzi. Ve skutečnosti se mírně mění poměr vodné či olejové fáze uvnitř mikroemulze, také se potenciálně mění hydratace surfaktantu, stejně jako jeho afinita k vodné fázi, čímž se vytvoří nestabilní mikroemulze, která se následně rozpadne na nanoemulzi [25, s. 190].

Energie spontánní emulzifikace pochází z mezifázových turbulencí úzce souvisejících s gradientem povrchového napětí vyvolaným přesunem rozpouštědla mezi dvěma fázemi [25, s. 190], [29, s. 143]. Tyto dvě kapaliny, které jsou samostatně termodynamicky stabilní, se po smíchání nachází v nerovnovážném stavu. Rychlý přenos hydrofilních látek

od olejové k vodné fázi vede k dramatickému zvýšení mezifázového povrchu, čímž vzniká metastabilní stav emulze. Difúze rozpouštědla je rychlejší a turbulence způsobí tvorbu nanokapek [29, s. 143]. Velikost kapek vytvořených touto metodou závisí na typu oleje, typu a koncentraci surfaktantu [26, s. 95].

1.6 Srovnání účinnosti emulzifikací

Homogenizéry mají různý design a jejich funkční schopnost se liší, výběr správného zařízení je dán řadou faktorů, včetně objemu emulze, viskozitou emulze a její fáze, typem a koncentrací povrchově aktivní látky, teplotou a konečnou velikostí kapek a distribuce. Po výběru nejvhodnějšího emulgačního zařízení by měly být optimalizovány provozní podmínky, jako je průtoková rychlost, tlak, tloušťka mezery, teplota, čas emulgace a rychlost otáčení, aby byla získána emulze o požadovaných vlastnostech [14, s. 259], [16, s. 1194].

Vysokoenergetické emulzifikace jsou například vhodné pro průmyslové provozy, protože je možné kontrolovat distribuci velikosti kapek a jsou schopny vytvářet velmi jemné emulze. Mezi nejčastěji používaná zařízení patří vysokotlaké homogenizéry a zařízení typu rotor-stator. V laboratorních podmínkách je výhodnější používat nízkoenergetické emulzifikace a ultrazvukové homogenizéry, které nejsou určeny pro průmyslové použití. Přehled nejčastěji používaných homogenizérů a jejich srovnání je uvedeno v Tab. 1 [15, s. 213].

Tab. 1. Srovnání homogenizérů

typ homogenizéru	rotor-stator	vysokotlaké zařízení	ultrazvukové zař.	membránové
příklady homogenizérů	mixéry, koloidní mlýny	ventilové homogenizéry, mikrofluidizéry	piezoelektrický snímač	skleněná/keramická membrána
mechanismus narušení kapek	smykové napětí při laminárním proudění/smykové a inerciální napětí při turbulentním proudění	smykové a inerciální napětí při turbulentním proudění, kavitace při laminárním proudění	kavitace při mikroturbulentním toku	-
minimální velikost kapek [μm]	1	0,1	0,1–0,2	0,2–0,5
viskozita	nízká až vysoká	nízká až střední	nízká až střední	nízká až střední
použití	laboratoř/průmysl	laboratoř/průmysl	laboratoř	laboratoř
batch/kontinuální	batch nebo kontinuální	kontinuální	batch nebo semi-kontinuální	kontinuální

Průměrná velikost kapek vyrobená homogenizérem je funkcí hustoty energie, čímž se stanoví jeho účinnost. Čím vyšší je hustota energie, tím menší kapky mohou být vytvořeny. Homogenizéry se značně liší v rozmezí hustoty energie, které jsou schopné vyrobit, a v účinnosti rozbití kapek. Vysokorychlostní mixéry a koloidní mlýny jsou vhodné pouze pro přípravu emulzí s poměrně velkou velikostí kapek, zatímco ostatní typy homogenizérů mohou být použity pro přípravu submikronových kapek. Vysokotlaké homogenizéry vyžadují vysoký přísun energie, ale na druhou stranu je výroba emulzí pomocí tohoto zařízení proces časově nenáročný. Naopak je tomu u zařízení typu rotor-stator, které je nízkoenergetické, ale emulzifikace trvá delší dobu. Rozrušení kapek systémem typu rotor-stator je obecně méně účinné než pomocí vysokotlakých zařízení, protože dispergační zóny mají u zařízení rotor-stator větší objem, při konstantní hustotě energie a průtoku je průměrná hustota výkonu v zařízení rotor-stator nižší a doba prodlevy delší než u vysokotlakého zařízení. Účinnost narušení kapek se zvyšuje v přímé závislosti na hustotě energie a nepřímo úměrně k délce doby zdržení v dispergační zóně emulgačního zařízení. Z tohoto důvodu emulze o velikosti kapek menší než 1 μm obvykle nelze dosáhnout za použití zařízení rotor-stator [14, s. 259], [15, s. 213], [16, s. 1194].

Některé typy homogenizérů mohou být použity k převedení separované olejové a vodné fáze do emulze, to znamená k primární homogenizaci, ostatní typy mohou být použity ke zmenšení velikosti kapek v již existující emulzi (sekundární homogenizace). Vysokorychlostní mixéry, membránové a ultrazvukové homogenizéry, a některé typy mikrofluidizérů jsou vhodné pro primární homogenizaci, kdežto vysokotlaké homogenizéry a koloidní mlýny jsou používány pouze k sekundární homogenizaci [14, s. 260].

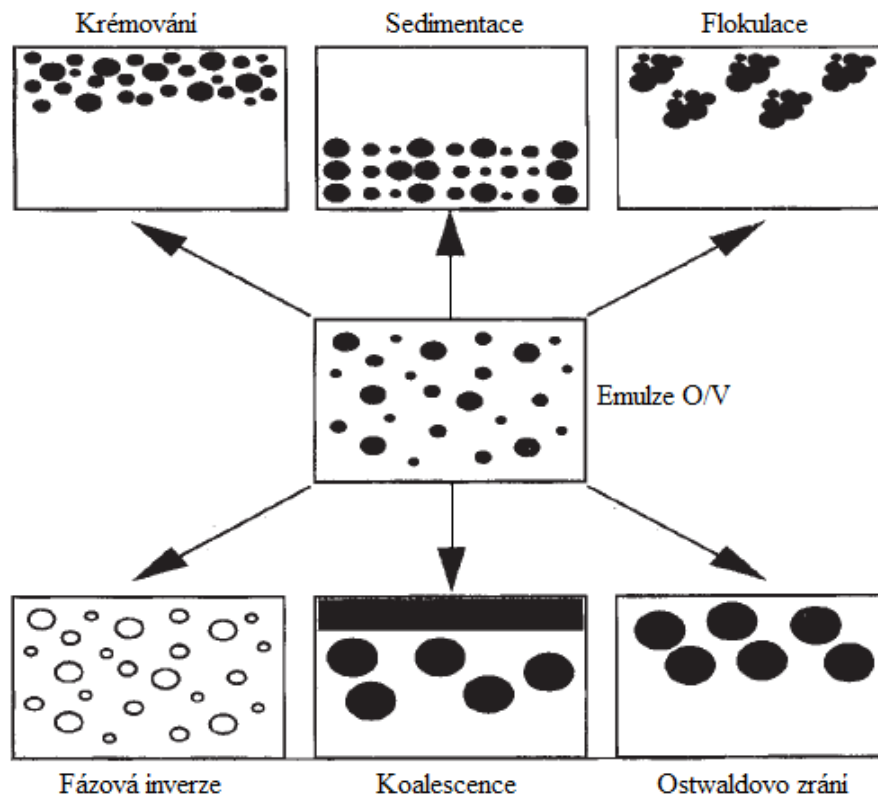
Pro výběr vhodného typu homogenizéru je důležitá také reologie materiálu. Některé vysokorychlostní mixéry a koloidní mlýny mohou být použity k homogenizaci vysoce viskózních kapalin, ostatní typy jsou vhodné pro nízko a středně viskózní kapaliny [14, s. 260].

Průmyslové použití homogenizérů má jeden důležitý požadavek, tj. zpracovat co největší množství materiálu za co nejkratší čas. Většina homogenizérů je určena pro poměrně velké objemy, dalším omezením je určení pro batch nebo kontinuální proces. Pro malé objemy a laboratorní použití se používají například ultrazvukové homogenizéry [14, s. 260].

Existují zásadní rozdíly v distribuci velikosti kapek, které mohou být vytvořeny různými druhy homogenizérů. Některé druhy jsou schopny vytvořit emulze s úzkou distribucí velikosti kapek, mezi tato zařízení patří membránové a mikrokanálové homogenizéry, ostatní jsou schopna vytvořit emulze se širokou distribucí (vysokorychlostní mixéry, vysokotlaké homogenizéry, koloidní mlýny, mikrofluidizéry, ultrazvukové zařízení). Vysokotlaké homogenizéry poskytují desetkrát menší velikost kapek než zařízení typu rotor-stator. U emulzí stabilizovaných například proteinem, vede zvýšení koncentrace proteinu k užší distribuci částic u zařízení typu rotor-stator, ale finální velikost je stále větší než u vysokotlakých zařízení. V závislosti na rychlosti adsorpce emulgátoru na mezifázové rozhraní může být distribuce velikosti kapek široká nebo bimodální, takže malá část kapek bude mít mnohem větší velikosti než je hlavní velikost částic. Pokud jde například o ultrazvukovou emulgaci, bylo prokázáno, že vznikají menší kapky a je účinnější než zařízení typu rotor-stator, jeho nevýhodou je použití pouze v laboratorním měřítku. Některé studie uvádí, že mikrofluidizace je lepší než jiné emulgační zařízení, protože distribuce velikosti kapek se zdá být užší u mikrofluidizovaných emulzí než u tradičních homogenizací. Vysokotlaká zařízení umožňují získat částice menší než z mikrofluidizérů, ale jsou více polydisperzní. Způsob jakým je energie dodána do systému hraje pro emulgaci důležitou roli [14, s. 260], [15, s. 213], [16, s. 1194,1195].

2 STABILITA EMULZÍ

Stabilita emulze je pojem, který vyjadřuje schopnost emulze odolat změnám jejích vlastností v průběhu času, to znamená, že čím stabilnější emulze je, tím jsou pomalejší změny vlastností [14, s. 269]. Stabilita emulzí se dělí do tří kategorií, a to na stabilitu mikrobiální, chemickou a fyzikální [17, s. 43]. Mikrobiální stabilita odkazuje na kontrolu populace mikroorganismů, kvůli omezení mikrobiální kontaminace, která může způsobit degradaci produktu. Kontrola chemické stability může předejít nechtěným chemickým reakcím, které mohou způsobit změny v některých charakteristikách jako je pH, barva a vůně emulze. Fyzikální nestabilita je většinou způsobena gravitačními silami, které vyvolávají oddělení lehčí olejové fáze od těžší vodné fáze. Což může být způsobeno pomalými změnami v krystalické struktuře některých ingrediencí, které zapříčiní změny ve viskozitě nebo textuře [17, s. 43,44]. Krémování a sedimentace, flokulace, koalescence, inverze fází a Ostwaldovo zrání jsou příklady fyzikální nestability, grafické znázornění těchto mechanismů je zobrazeno na Obr. 6, oxidace a hydrolyza jsou příčinou chemické nestability [14, s. 269]. Velikost kapek a distribuce velikostí v emulzích má dominantní vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti, mohou mít vliv na stabilitu kapek při flokulaci, koalescenci a gravitační separaci. Mohou také změnit vzhled a reologické vlastnosti emulze [32, s. 509]. Během skladování emulzí, dochází k procesům, které vedou k jejich rozpadu, tyto procesy jsou závislé na distribuci velikosti částic a rozdílu hustot mezi kapkami a prostředím, na rozdílu přitažlivých a odpuzivých sil, které zapříčiňují flokulaci, na rozpustnosti disperzní fáze a distribuce velikosti částic, které určují směr Ostwaldova zrání a na stabilitě kapalného filmu mezi kapkami, který určuje koalescenci [1, s. 1, 2]



Obr. 6. Mechanismy rozpadu emulze [1, s. 2]

Emulze jsou termodynamicky nestabilní systémy, nevznikají spontánně, ale vyžadují přísun energie, na rozdíl od termodynamicky stabilních mikroemulzí. Tato nestabilita je výsledkem energie spojené s velkou mezifázovou plochou kapek v emulzi. V důsledku toho jsou emulze stabilní pouze kineticky díky přítomnosti adsorbované vrstvy na rozhraní O/V, tato bariéra může být elektrostatické povahy (adsorpce ionické povrchově aktivní látky), nebo sterická (adsorpce neionické povrchově aktivní látky nebo polymeru). Tato bariéra zabrání kapkám emulze přicházet do přímého kontaktu, ale také slouží ke stabilizaci tenkého filmu kapaliny mezi dvěma sousedními kapkami. Jako výsledek jejich termodynamické nestability se snižuje celková volná energie, čímž se zvyšuje průměr kapek a redukuje jejich celková mezifázová plocha [30, s. 891], [34, s. 109, 110].

2.1 Krémování a sedimentace

K rozpadu emulze mohou vést různé mechanismy, mezi nejjednodušší patří krémování a sedimentace, které jsou výsledkem gravitačních sil, jež působí na kapky emulze v důsledku toho, že dispergovaná fáze má rozdílnou hustotu oproti kontinuální fázi, a tak dochází ke gravitační separaci fází. Když je hustota dispergované fáze nižší než fáze kontinuální, dochází ke krémování, kapky s nižší hustotou se shromažďují ve vrchní části emulze. Nicméně v případě, že je hustota dispergované fáze vyšší než kontinuální fáze, nastává v emulzi sedimentace. Hustota většiny olejů je nižší než vodné fáze, a proto má olejová fáze snahu se akumulovat na hladině emulze. V důsledku toho mají emulze O/V tendenci krémovat, zatímco v typu V/O dochází k sedimentaci. Původní distribuce velikosti kapiček emulze se během separace nemění. Ke sledování krémování se používají metody jako je vizuální pozorování, ultrazvuk a měření turbidity [1, s. 32], [14, s. 273], [30, s. 890], [31, s. 421].

Pro omezení nebo zmírnění gravitační separace existuje několik metod. Jednou z možností je minimalizovat rozdíl hustot mezi kapkami a okolní kapalinou, protože právě rozdílná hustota obou fází je příčinou krémování a sedimentace. Další metodou je redukce velikosti kapek. Do určité velikosti kapek Brownův pohyb převyšuje gravitaci, a tak je zabráněno sedimentaci a krémování. Dále je možné upravit viskozitu kontinuální fáze, jejím zvýšením se snižuje rychlost, se kterou se kapky pohybují. Viskozita se upravuje použitím zahušňovadel, což mohou být polymery s vysokou molekulovou hmotností. Rychlost gravitační separace může být omezena zvýšením koncentrace kapek, protože vysoký objemový podíl disperzní fáze omezuje pohyb kapek. Poslední možností, jak lze změnit rychlost gravitační separace, je kontrola flokulace. Ve zředěných emulzích flokulace způsobuje zvýšenou gravitační separaci, protože se zvyšuje velikost částic. Naopak v koncentrovaných emulzích flokulace zpomaluje rychlost krémování a sedimentace, protože kapky se nemohou pohybovat kolem sebe [1, s. 35–37], [14, s. 284–286].

2.1.1 Fyzikální základ gravitační separace

Rychlost, s jakou izolované kulovité částice krémují v ideální kapalině, je určena rovnováhou sil, které na ně působí. Když má částice nižší hustotu než okolní kapalina, gravitační síly na ně působí směrem vzhůru, což je vyjádřeno vztahem (2):

$$F_g = -\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_2 - \rho_1)g \quad (2)$$

Kde r je poloměr částic, g znamená gravitační zrychlení a ρ je hustota kontinuální a dispergované fáze. Jak se částice pohybuje směrem nahoru skrz okolní kapalinu, působí na ni hydrodynamická třecí síla (3), která působí v opačném směru, a proto zpomaluje její pohyb:

$$F_f = 6\pi\eta_1 r v \quad (3)$$

Kde v je rychlost krémování a η smyková viskozita. Částice rychle dosáhne konstantní rychlosti, kde $F_g = F_f$. Čímž se získá Stokesův zákon (4):

$$v_{\text{Stokes}} = -\frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta_1} \quad (4)$$

V počáteční fázi krémování se kapky pohybují směrem nahoru a vrstva zbavená kapek je na dně nádoby. Když kapky dosáhnou horní části emulze, nemají se kam jinam pohybovat a tak se spojují do krémové vrstvy. Konečná tloušťka krémové vrstvy závisí na počáteční koncentraci kapek v emulzi a efektivitě spojování kapek. Těsně spojené kapky mohou vytvořit relativně tenkou krémovou vrstvu. Krémovou vrstvu je možné rozrušit mírným promícháním emulze [14, s. 274, 275].

2.2 Flokulace

Flokulace je proces, kdy dochází k agregaci dvou a více kapek, ale zachovává se jejich individuální identita, nedochází tak ke změně primární velikosti kapek. Je výsledkem van der Waalsovy interakce. K flokulaci dochází, když v systému není dostatečný odpor k udržení kapek ve vzdálenosti, kde jsou van der Waalsovy síly slabé. Flokulace urychluje gravitační separaci ve zředěných emulzích, která je obvykle nežádoucí, protože snižuje jejich životnost. Způsobuje také výrazný nárůst viskozity emulze, a může vést k vytvoření gelu. Flokulace je reverzibilní proces, který je možné překonat dodáním energie systému (protřepání). Přejít mezi flokulovaným a neflokulovaným stavem ve slabě nabitě emulzi typu O/V může být řízen přidáním malého množství ionického surfaktantu do systému

stabilizovaného zejména neiontovou povrchově aktivní látkou [1, s. 3], [4, s. 283], [31, s. 420].

Příčinou flokulace mohou být specifické povrchově aktivní látky, jako je například SDS (dodecylsulfát sodný), protože vyčerpávají micely, ale v nízkých koncentracích může SDS flokulaci snížit vazbou na adsorbovaný protein, čímž se zvyšuje elektrostatické odpuzování [31, s. 422].

Pro kontrolu flokulace, ať už její omezení nebo redukci se využívá několik metod. Rychlost flokulace může být kontrolována ovlivněním frekvence srážek kapek. Záleží na stabilizaci dané emulze, jestliže je emulze nabitá nebo stabilizována stéricky. Emulze nabité bývají stabilizovány použitím ionických surfaktantů, proteinů nebo polysacharidů, tyto emulgátory vytváří elektrostatický odpor mezi kapkami. Stabilita potom závisí na elektrických vlastnostech kapek, pH a ionické síle vodné fáze. Pro stéricky stabilizované emulze se používají neionické surfaktanty a některé polysacharidy, jsou pro ně důležitá čtyři kritéria. Jedním z nich je celkové pokrytí kapek emulgátorem, dále pevné zakotvení emulgátoru, tloušťka adsorbované vrstvy a zachování emulgátoru v dobrých rozpouštěcích podmínkách [1, s. 41], [14, s. 298].

2.3 Koalescence

Koalescence je proces, kdy dochází ke ztenčování a rozrušení kapalného filmu mezi kapkami, a může dojít až k jeho prasknutí, tak dojde ke spojení dvou a více kapek a vytvoří se jedna kapka o větším objemu, ale menším mezifázovém povrchu. Koalescence způsobuje, že kapky emulze krémují nebo sedimentují mnohem rychleji, a má za následek významné mikroskopické změny ve stavu disperzní fáze, jako jsou změny v průměrné velikosti a distribuci částic, tyto změny nemusí mít za následek změny makroskopické. V emulzi typu O/V dochází k vytvoření vrstvy oleje na hladině emulze. Mezním případem koalescence je kompletní oddělení emulze na dvě separované fáze [1, s. 3], [4, s. 283], [14, s. 310], [30, s. 890].

Koalescence je výsledkem molekulárního kontaktu uvnitř dvou a více kapek. Tento proces se vyskytuje pouze, když jsou kapky v těsné blízkosti. Při přiblížení kapek dochází ke kolísání tloušťky filmu, který pokrývá kapky, tvoří se povrchové vlny a tenká vrstva oddělující kapky praská. [1, s. 43], [14, s. 311].

Rychlost, se kterou nastává koalescence, závisí na koloidních a hydrodynamických interakcích mezi kapkami, stejně jako na fyzikálně-chemických vlastnostech mezifázové membrány obklopující kapky. Metody, kterými je možné ovlivnit koalescenci, se rozdělují do dvou kategorií, na ty které předcházejí kontaktu kapek a ty, které zabraňují prasknutí mezifázové membrány okolo kapek. Rychlost koalescence může být zpomalena snížením délky času, ve kterém jsou kapky v kontaktu. Kontakt kapek je možné zkrátit několika způsoby, mezi které patří například snížení frekvence jejich kolizí, zajištění, že nebude docházet k flokulaci, krémování ani sedimentaci, a že koncentrace kapek nebude tak vysoká, že by kapky byly v těsné blízkosti. Prasknutí filmu mezi kapkami závisí na změnách jeho tvaru způsobenými termální energií nebo mechanickou silou [14, s. 319].

2.4 Ostwaldovo zrání

Ostwaldovo zrání je výsledkem rozdílné rozpustnosti mezi malými a velkými kapkami. S postupem času, menší kapky zmizí a jejich molekuly se rozptýlí v objemu a splynou do kapek větších. Postupně se distribuce velikosti kapek přesune na vyšší hodnoty. Teoreticky může vést Ostwaldovo zrání ke kondenzaci všech kapek do jedné, čímž dojde k separaci fází, ale to v praxi není možné, protože rychlost růstu klesá se zvyšující se velikostí kapek [1, s. 3], [11, s. 311].

Ostwaldovo zrání je jednou z hlavních příčin změny velikosti kapek a jejich distribuce. Je výsledkem rozdílu v chemickém potenciálu mezi kapkami různé velikosti a vyskytuje se v systémech, kde mají obě kapaliny omezenou vzájemnou rozpustnost a emulze je polydisperzní. Malé kapičky mají větší rozpustnost než velké kapky v důsledku zakřivení povrchové volné energie. Molekuly dispergované fáze difundují z povrchu malých kapek do kontinuální fáze a následně se spojují do větší kapky. A tak se malé kapky zmenšují a velké kapky zvětšují, což vede ke snížení mezifázové plochy [32, s. 509, 510].

Zpomalení Ostwaldova zrání je možné dosáhnout přidáním ve vodě nerozpustné složky do oleje, což vede k významnému snížení rychlosti rozpadu. Druhou možností je vytvoření pevné mezifázové vrstvy zabraňující Ostwaldovu zrání. Je možné ho i zastavit na více než 20 dní, použitím anionické povrchově aktivní látky (SDS) a kationického biopolymeru (chitosan) se na rozhraní vytvoří elektrostatický komplex a dojde k silné interakci mezi opačně nabitými molekulami surfaktantu a biopolymeru. Trvanlivost dodekanových

nanoemulzí lze prodloužit stabilizací emulze směsí amfifilních polyelektrolytů a neionických surfaktantů [33, s. 24, 25].

Emulze, u kterých je požadována dlouhá trvanlivost, musí být stabilní vůči koalescenci a nesmí podléhat Ostwaldovu zrání, nebo k němu musí docházet přijatelnou rychlostí. Je proto důležité odhadnout rychlost Ostwaldova zrání. Ostwaldovo zrání ve zředěných emulzích typu O/V je závislé na různých parametrech jako je mezifázové napětí a rozpustnost oleje [34, s. 108].

Různé faktory (velikosti kapek, rozpustnost, mezifázové napětí a difuze) ovlivňují Ostwaldovo zrání v emulzích, právě znalost těchto faktorů může být využita pro řízení rychlosti Ostwaldova zrání. Ostwaldovo zrání pokračuje rychleji, pokud průměrná velikost kapek v emulzi klesá, čímž se zvyšuje jejich rozpustnost. Ostwaldovo zrání může být zpomalené zajištěním úzké distribuce velikostí částic. Rychlost zrání roste se zvyšujícím se mezifázovým napětím, takže použitím vhodného emulgátoru lze mezifázové napětí vhodně snížit [14, s. 333].

2.5 Vliv teploty na stabilitu emulzí a jejich dlouhodobá stabilita

Emulze jsou termodynamicky nestabilní systémy, které jsou kineticky stabilizovány díky adsorbované vrstvě surfaktantu. Přesto se v emulzních systémech vyskytují různé mechanismy destabilizace, které vedou k separaci fází, jak bylo popsáno v předchozí kapitole. Dlouhodobá stabilita emulzí je závislá na typu, složení a optimální koncentraci surfaktantů, k tomu jsou kritická micelární koncentrace (cmc) a hodnota hydrofilně-lipofilní rovnováhy (HLB) zásadní pro tvorbu a stabilizaci emulze. Doba, za jakou nastane destabilizace emulze, závisí na podílu vodné fáze a teplotě [35, s. 1–11], [36, s. 243, 244], [37, s. 176–185].

Emulze, které jsou stabilizovány pouze povrchově aktivními látkami, nejsou příliš stabilní vůči působení teploty, a nejsou schopny odolat například dlouhodobému skladování a změně skladovacích podmínek. Bylo zjištěno, že použitím směsi nanočástic se surfaktantem je možné vytvořit tepelně stabilní emulze. Stabilita emulze je závislá na různých faktorech, mezi ně patří koncentrace nanočástic, pH a iontová síla. Iontová síla má silný vliv na zeta-potenciál kapek, tento parametr ovládá elektrostatické interakce, čímž ovlivňuje stabilitu emulze. Mnohokrát byl studován vliv soli a teploty na emulze stabilizované neionickými surfaktanty. Bylo prokázáno, že přidání vysolovací soli může

snížit teplotu fázové inverze systémů. Použitím vhodné koncentrace chloridu sodného a současné přítomnosti nanočástic SiO_2 , se zlepšuje odolnost kapek vůči koalescenci. Naopak u emulzí stabilizovaných anionickými surfaktanty, se přidáním elektrolytů zvyšuje teplota fázové inverze s rostoucím poměrem surfaktantu a oleje [35, s. 1–11], [37, s. 176–185].

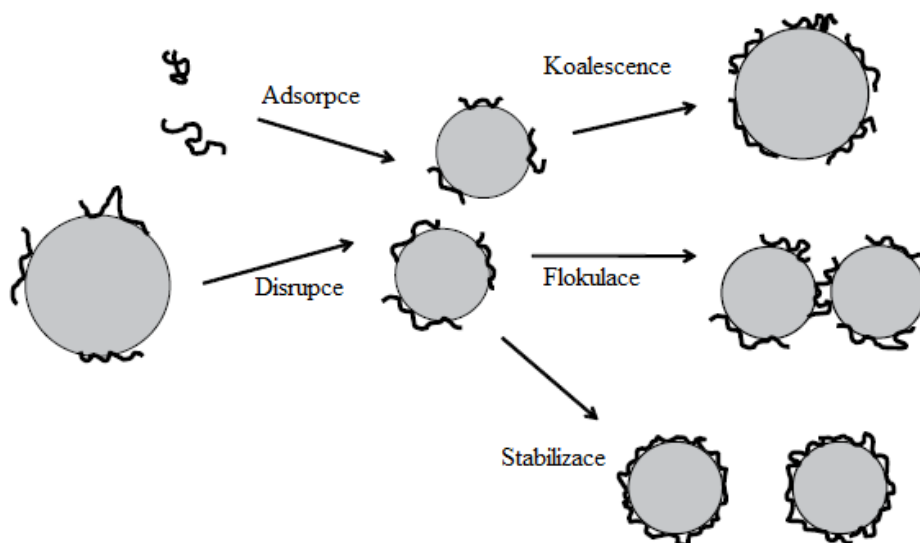
Při laboratorních podmínkách je emulze stabilní po dobu hodin až měsíců v závislosti na jejím složení. Emulze typu O/V, které jsou stabilizovány pouze povrchově aktivními látkami, nejsou příliš stabilní, krémování nastává již po 2–3 hodinách od jejich přípravy. Na druhou stranu emulze stabilizované systémem surfaktant-nanočástice-polymer jsou stabilní vůči krémování i po 23 dnech od emulgace. Rychlost krémování primárně závisí na průměru kapek a viskozitě spojité fáze. Bylo zjištěno, že rychlost krémování pro emulze stabilizované směsí surfaktant-polymer, je vyšší ve srovnání s emulzí stabilizovanou směsí nanočástice-surfaktant-polymer, protože v prvním případě je emulze tvořena většími kapkami. Velikost kapek a hustota dispergované fáze má vliv na viskozitu emulze. V případě surfaktant-polymer stabilizované emulze se větší olejové kapky pohybují směrem k povrchu rychleji než systém stabilizovaný nanočástice-surfaktant-polymer, a to díky nižší hustotě a větší velikosti kapiček [35, s. 1–11], [38, s. 51].

Teplota je faktor, který zásadně ovlivňuje stabilitu emulzí. Zvýšení teploty vede k její destabilizaci postupným zrychlením sedimentace a koalescence kapek. Emulze, u nichž se na stabilizaci podílejí nanočástice, projevují zvýšenou stabilitu a klesá i rychlost Ostwaldova zrání. V porovnání s emulzí stabilizovanou směsí surfaktant-polymer, emulze stabilizovaná systémem nanočástice-surfaktant-polymer (s i bez přídavku NaCl) prokázaly zvýšenou tepelnou stabilitu. Došlo k postupnému snížení mezifázového napětí v rozsahu teplot 25–98 °C, protože se díky adsorpci nanočástic na rozhraní olej-voda vytvořila sterická odolnost proti teplotě. Pro surfaktant-polymer stabilizovanou O/V emulzi kapky zanikají při teplotě okolo 61 °C. Zvyšující se teplota vede k progresivnímu zvýšení koalescence, a tím k destabilizaci emulze. Bez ohledu na typ emulgátoru, je emulze nejstabilnější vůči gravitační separaci mezi teplotami 23–25 °C. U některých emulzí typu V/O začíná sedimentace a koalescence při teplotách ≤ 23 °C téměř okamžitě. Přidáním částic oxidu křemičitého dochází ke stabilizaci emulzí proti úplnému rozpadu, při teplotách pod 23 °C nastává koalescence i sedimentace rychle, mezi teplotami 23–25 °C je sedimentace mnohem pomalejší a ke koalescenci dochází minimálně, při vyšších teplotách rychlost sedimentace roste, ale koalescence téměř neprobíhá. Rozsah koalescence

v emulzích, které jsou stabilizovány pevnými částicemi, je nízký, protože dochází k vytvoření vrstvy adsorbovaných částic na rozhraní fází, čímž je zabráněno přiblížení kapek. Přidáním částic nedochází k zastavení sedimentace, ale její rychlost je pomalejší. Pro emulze typu O/V s rostoucí teplotou viskozita emulze klesá a začíná demulzifikace. Vodíkové vazby a jiné síly, které působí na rozhraní, se stávají slabšími se zvyšující se teplotou. Molekuly vody tak procházejí skrz rozhraní a splývají dohromady [35, s. 1–11], [36, s. 243], [37, s. 176–185].

3 EMULGÁTORY

Emulgátory jsou povrchově aktivní látky [39, s. 192] nebo jiné látky, které se přidávají v malých množstvích ke směsi dvou nemísitelných kapalin za účelem tvorby a stabilizace emulze [4, s. 26]. Emulgátor musí být schopen adsorbovat se na rozhraní olej-voda (viz Obr. 7) a chránit kapky emulze před koalescencí nebo flokulací [14, s. 122].



Obr. 7. Adsorpce emulgátoru a stabilizace kapek

Nejvíce používané emulgátory jsou malé molekuly surfaktantů, amfifilní polymery a povrchově aktivní částice. Tyto emulgátory se velmi liší ve schopnosti tvořit a stabilizovat emulzi v závislosti na jejich molekulární a fyzikálně-chemických vlastnostech. Je důležité, aby emulgátor vytvořil mezifázovou membránu, která chrání kapky před agregací vznikající v důsledku okolních podmínek, kterým je produkt vystaven během výroby, přepravy, skladování a použití [4, s. 289], [14, s. 122].

3.1 Adsorpce emulgátorů

Adsorbované molekuly emulgátoru plní několik funkcí, za prvé snižují potenciální energii disperzního systému snižováním mezifázového napětí, za druhé vytvářejí pevnou nebo vysoce viskózní bariéru na rozhraní fází, která může zabránit nebo zpomalit koalescenci kapek srážejících se v důsledku Brownova pohybu, tepelného proudění nebo mechanického míchání, a za třetí v případě, že nesou adsorbované molekuly

elektrický náboj, předávají ho povrchu kapek, a výsledkem je vznik elektrické dvojvrstvy, která snižuje frekvenci přiblížení a kontaktu kapek, který by způsobil jejich zvětšení v důsledku koalescence [4, s. 290], [40, s. 1474–1477].

Efektivní emulgátor je tedy ten, který rychle snižuje mezifázové napětí na čerstvě vytvořeném rozhraní olej-voda, silně se váže k rozhraní, a chrání nově vytvořené kapky proti flokulaci nebo koalescenci. Tato ochrana proti bezprostřední koalescenci se vyskytuje v první řadě prostřednictvím účinku dynamického povrchového napětí a později prostřednictvím odpuzujících interakcí (elektrostatické a sterické stabilizace) [40, s. 1474–1477].

Konečná distribuce velikosti kapiček je určena dobou potřebnou pro pokrytí rozhraní emulgátorem. Když se emulgátor absorbuje příliš pomalu, nebo je přítomen v příliš nízké koncentraci, většina z jednotlivých kapek není zachována ve finální emulzi. Což může být v důsledku prasknutí tenkého filmu mezi srážejícími se kapkami (koalescence) nebo sdílení adsorbované vrstvy mezi dvěma kapkami (flokulace) [40, s. 1474–1477].

Distribuce velikostí kapek je silně ovlivněna typem a množstvím povrchově aktivní látky ve složení emulze, surfaktanty s rychlou adsorpční kinetikou a příznivou adsorpční rovnováhou jsou velmi účinné při snižování mezifázové napětí a stabilizaci nově vytvořených kapiček. Pokud kapky nejsou dostatečně pokryty z důvodu nedostatku volné povrchově aktivní látky ve vodné fázi, pomalá adsorpční kinetika anebo špatná adsorpční rovnováha vede ke kolizi kapek a následuje koalescence, zvýšení velikosti kapky a rozšíření distribuce velikosti kapek [41, s. 103].

3.2 Rozdělení a vlastnosti emulgátorů

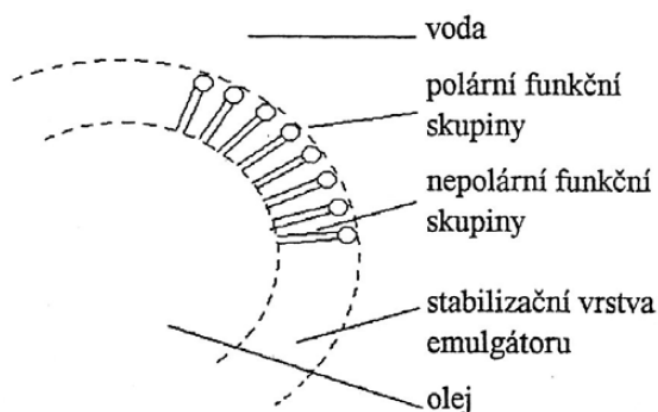
Emulgátory se mohou dělit podle různých hledisek, zvláště potravinářské emulgátory se rozdělují například podle struktury polární části, původu (přírodní a syntetické), vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly a schopnosti tvořit nebo netvořit ionty (ionické a neionické) [39, s. 193].

Podle struktury polární části molekuly se rozeznávají tyto skupiny emulgátorů: estery glykolů, estery glycerolu a jejich deriváty, estery sorbitanů, estery sacharózy, estery hydroxykyselin, lecithin a jeho deriváty. Pojem lecithin se používá pro fosfatidylcholin i pro směs přírodních fosfolipidů, které se používají jako emulgátory. Získává se rafinací surového sójového oleje. Lecithinové preparáty se mohou chemicky modifikovat,

čímž získávají jiné funkční vlastnosti [39, s. 193]. Estery glykolů jsou estery mastných kyselin s propylenglykolem a polyethylenglykolem, které se využívají pro emulze typu olej ve vodě. Estery glycerolu a jejich deriváty jsou parciální estery glycerolu, mezi které patří monoacylglyceroly (MAG) a diacylglyceroly (DAG), které se získávají glycerolýzou tuků nebo přímou esterifikací. Významnou skupinou neionických emulgátorů jsou estery sorbitolu a vyšších mastných kyselin. Jsou to lipofilní emulgátory, které mají vyšší emulgační schopnost než MAGy a DAGy. Jsou známy pod názvem Span. Etery acylsorbitanů jsou polární emulgátory, tzv. polysorbáty neboli Tweeny [39, s. 195, 196]. Speciální skupinou emulgátorů jsou estery vyšších mastných kyselin se sacharózou. Nejběžnější jsou silně polární monoestery, které se používají jako stabilizátory emulzí O/V, diestery zase mají široký rozsah hodnot HLB (7–13) a používají se ke stabilizaci emulzí typu V/O [39, s. 193–196].

Mezi nejdůležitější emulgátory patří povrchově aktivní látky neboli surfaktanty. Molekuly povrchově aktivních látek mají hydrofilní část, která je rozpustná ve vodě (polární), a hydrofobní část ve vodě nerozpustnou (nepolární), orientace molekuly surfaktantu je zobrazena na Obr. 8 [42, s. 9].

Surfaktanty upravují mezifázové vlastnosti kapalin, tyto vlastnosti vychází z jejich snahy koncentrovat se na rozhraní oddělující nemísitelné fáze. Jsou velmi účinné ve snižování mezifázového napětí mezi vodou a olejem, čímž umožní snadnější redukci velikosti kapek během emulzifikace a udržují stabilitu emulze během skladování. Systém stabilizují zavedením dvojité vrstvy anebo rozpouštěcí síly mezi rozptýlenými částicemi. V závislosti na povaze hydrofilní skupiny zajišťující afinitu molekuly k vodě se rozdělují na anionické, kationické, amfoterní a neionické [17, s. 35], [42, s. 10], [43, s. 769].



Obr. 8. Orientace surfaktantu na rozhraní olej/voda [44, s. 31]

Ke stabilizaci emulzí se mohou využívat také polymery, a to v různé formě, například proteiny, polysacharidy nebo polymery syntetické. Dále se používají například hydrokoloidní částice. Stabilizační aktivita polymerů je založena na sterické interakci, dále k celkové stabilizaci přispívá viskozita mezifázové vrstvy a osmotické síly v intersticiální oblasti mezi kapkami. Polymery stabilizují emulze prostřednictvím sterických sil mezi adsorbovanými polymery na dispergovaných kapkách. Pevné částice se hromadí na rozhraní mezi kontinuální a dispergovanou fází, a předpokládá se, že kontaktní úhel s pevným povrchem hraje roli při stabilizaci [40, s. 1474–1477], [42, s. 10].

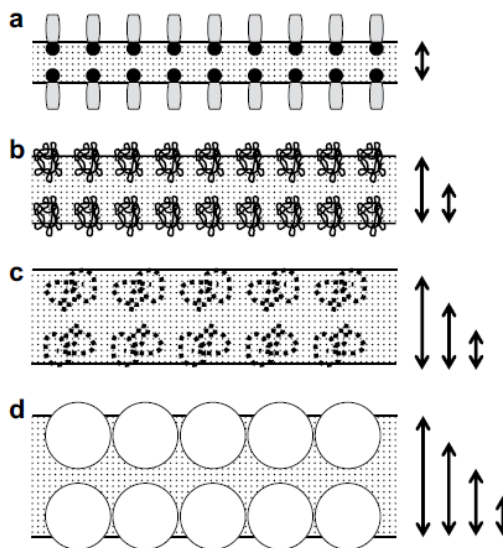
Proteiny jsou povrchově aktivní polymery, a často jsou používány pro přípravu emulzí, nebo jsou přítomny v přírodních emulzích jako emulgátory. Většina proteinů jsou povrchově aktivní sloučeniny a snižují povrchové napětí vody, velikost snížení napětí závisí na jednotlivých proteinech. Při emulgaci proteinem jako hlavním emulgátorem může přítomnost i malého množství surfaktantu rychle se adsorbujícího na rozhraní umožnit významné snížení velikosti kapek [40, s. 1474–1477], [45, s. 95, 96].

Při použití globulárních proteinů jako emulgátorů nedochází k jejich desorpci, protože zmenšení kapky vede k většímu povrchovému pokrytí a vytvoření jejich silnější vrstvy. Následné snížení napětí, spojené s vysokou viskoelasticitou adsorbované vrstvy vede ke zpomalení procesu Ostwaldova zrání. Ale rychlost zrání emulze může být zastavena pouze ve dvou případech, za prvé v případě, že jsou v olejové fázi přítomny nerozpustné částice, nebo v případě, kdy proteinová vrstva dosahuje tloušťky podobné průměru kapek. Například nevratná adsorpce pevných (nano)částic na rozhraní olej-voda vede k pokrytí kapek oleje jednou vrstvou částic, u takovýchto emulzí se předpokládá jejich neomezená stabilita [40, s. 1474–1477].

Hydrofobně modifikovaný škrob je silně povrchově aktivních a má vynikající emulgační a stabilizační vlastnosti. Krátké postranní řetězce se zakotvují na rozhraní olej-voda, a dlouhá amylopektinová páteř chrání díky sterické stabilizaci kapky proti flokulaci. Dobré stabilizace lze také dosáhnout s různými povrchově aktivními deriváty celulózy. Stejně jako hydrofobně modifikovaný škrob, tyto makromolekuly tvoří viskózní adsorbované vrstvy na rozhraní kapalina-kapalina [40, s. 1474–1477].

Po vytvoření emulze je hlavním faktorem určujícím stabilitu síla a rozsah odpudivých interakcí mezi dvěma přibližujícími se kapkami. Obr. 9 ukazuje, že pro různé typy

emulgátorů, relativní tloušťka vrstvy stabilizátorů mezi dvojicemi přibližujících se kapek leží v pořadí surfaktanty (a) < proteiny (b) < hydrokoloidy (c) < koloidní částice (d) [40, s. 1477].



Obr. 9. Relativní tloušťka vrstvy mezi kapkami [40, s. 1477]

3.3 Hydrofilně-lipofilní rovnováha

Dlouhodobým cílem bylo nalézt kvantitativní způsob, jak spojit chemickou strukturu surfaktantu s jejich povrchovou aktivitou skrz kvantitativní vztah, který by usnadnil výběr materiálu v daném složení. Takovým systémem je hydrofilně-lipofilní rovnováha (5), ve které je objektivně spočítáno číslo, které vyjadřuje emulzifikační potenciál:

$$\text{HLB} = 7 + \sum(\text{počet hydrofilních skupin} - \sum \text{počet lipofilních skupin}) \quad (5)$$

Metoda HLB (hydrofilně-lipofilní rovnováha) je nejznámější metodou vhodnou pro výběr surfaktantů. Byla vyvinuta v roce 1949 Griffinem, který provedl pokus o kvantifikaci emulgačních schopností povrchově aktivních látek. Zjistil, že určité kombinace délek řetězců povrchově aktivních uhlovodíků a ethylenoxidů zvýhodňují vznik emulzí typu O/V nebo V/O. Hodnota HLB je přiřazena každému surfaktantu, je založena na relativním procentuálním podílu hydrofilních skupin k lipofilním skupinám v molekule surfaktantu. Více hydrofilní surfaktanty mají vyšší číslo HLB než ty lipofilní. Výhodou této metody je, že hodnotu HLB směsi surfaktantů je jednodušší vypočítat z množství a hodnoty HLB jednotlivých surfaktantů. Vznik O/V emulze požaduje surfaktanty s vyšší HLB hodnotou

než je potřebná pro vznik V/O emulze při použití stejného oleje. Olej, který je emulzifikován má jedinečnou hodnotu požadovaného HLB a když se hodnota shoduje s HLB směsi surfaktantů, může vzniknout velmi stabilní emulze [1, s. 25], [12, s. 90], [17, s. 35], [42, s. 9].

Metoda HLB poskytuje většinou výsledky v rozmezí hodnot 0–20. Na horním konci stupnice leží hydrofilní surfaktanty, které vykazují vysokou rozpustnost ve vodě a obecně jsou dobrými solubilizátory, detergenty a stabilizátory pro emulze O/V, na dolním konci stupnice jsou zase surfaktanty s nízkou rozpustností ve vodě, které působí jako solubilizátory vody v oleji a dobré stabilizátory emulzí V/O (Tab. 2) [12, s. 90].

Tab. 2. Přehled HLB surfaktantů a jejich aplikace

rozsah HLB	aplikace
2–6	V/O emulze
7–9	Smáčení
8–18	O/V emulze
3–15	Detergence
15–18	Solubilizace

Většina ionických surfaktantů má vyšší hodnotu HLB než 20, například SDS má HLB 40. Hydrofilně-lipofilní rovnováha je indikátorem emulgačních vlastností emulgátorů, ale ne jejich účinnosti. Zatímco všechny emulgátory s vysokou HLB mají tendenci podporovat O/V emulze, budou i rozdíly v účinnosti, s jakou tyto emulgátory působí na daný systém. Například směsi surfaktantů obvykle fungují lépe než čisté sloučeniny stejné hodnoty HLB [12, s. 90].

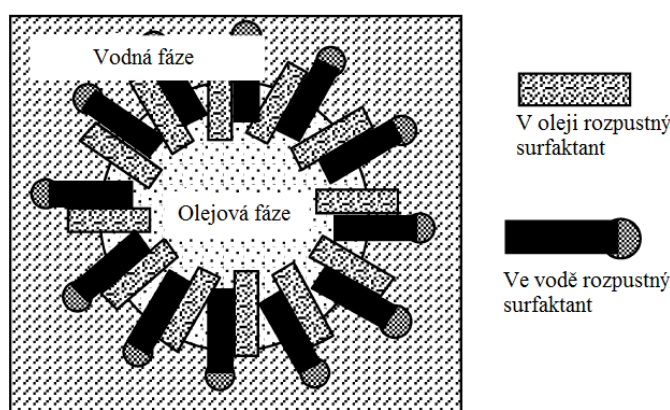
Hydrofilně-lipofilní rovnováha je hodnotným parametrem pro klasifikaci neionických surfaktantů. Byly prokázány korelace empirických hodnot HLB s fyzikálně-chemickými parametry surfaktantů, včetně dielektrických konstant, kritickou micelární koncentrací a teplotou fázové inverze [46, s. 95]. Afinita surfaktantu také závisí na podmínkách, jako je typ oleje, koncentrace surfaktantu, teplota, poměr oleje a vody a přítomnost dalších látek [47, s. 242].

Hydrofilně-lipofilní rovnováha surfaktantu se může měnit s teplotou. S rostoucí teplotou se stává surfaktant více hydrofilním. Jak se teplota zvyšuje, emulze O/V s neionickým surfaktantem se mění na emulzi typu V/O. Ethoxylované surfaktanty patří mezi neionické

povrchově aktivní látky, jejich HLB je 13, při použití v systému za zvýšených teplot se vyskytuje problém, protože nad 80 °C se stávají emulgátorem pro emulze typu V/O. Pod 60 °C jsou tyto surfaktanty emulgátorem emulzí typu O/V, jak je zřejmé z hodnoty HLB. Při nižších teplotách se ethoxylované povrchově aktivní látky řídí Bancroftovým pravidlem pro hydrofilní činidla, zatímco při vyšších teplotách se řídí pravidlem pro hydrofobní látky. Bancroftovo pravidlo říká, že kontinuální fáze bude tvořena tou fází, ve které je surfaktant více rozpustný. Takže ve vodě rozpustný surfaktant tvoří emulzi typu O/V a v oleji rozpustný surfaktant tvoří zase emulze V/O [42, s. 9–18], [47, s. 242].

3.4 Systém dvou emulgátorů

Bylo zjištěno, že přítomností dvou primárních surfaktantů, jedním rozpustným ve vodě a druhým v oleji (Obr. 10), se může výrazně zlepšit stabilita emulze oproti použití pouze jednoho surfaktantu. Vzniká velmi nízké mezifázové napětí a vytvoří se komplex spolupracujících surfaktantů, které dodávají větší pevnost a odolnost vůči koalescenci na rozhraní O/V [4, s. 298], [48, s. 9].



Obr. 10. Orientace dvou emulgátorů na rozhraní fází [4, s. 299]

Jak bylo řečeno výše, HLB surfaktantu se může měnit s teplotou. Se zvyšující se teplotou se emulze O/V s neionickým surfaktantem mění na emulzi typu V/O. Isotermická fázová inverze může být vyvolána také kombinací surfaktantů s vysokým a nízkým HLB. Je známo, že stabilita emulzí se zlepšuje při použití kombinace surfaktantů. Několik různých kombinací surfaktantů s vysokým a nízkým HLB může být využita k výrobě stabilních emulzí [47, s. 243].

Jedny z nejpoužívanějších emulgátorů jsou emulgátory typu Span a Tween. Tween 80 je hydrofilní neionická povrchově aktivní látka s hodnotou hydrofilně-lipofilní rovnováhy 15. Emulze stabilizované pouze emulgátorem Tween 80 jsou typu O/V a jsou krémové. Naproti tomu Span 80 je sám o sobě poměrně lipofilní a upřednostňuje stabilizaci emulze typu V/O emulze. Byl studován vliv přídatku Span 80 na emulze stabilizované pomocí Tweenu 80, stabilita emulze se zvýšila s rostoucí koncentrací Span 80. Zvyšující se koncentrace povrchově aktivní látky přispěla také ke snížení rychlosti Ostwaldova zrání a zlepšila stabilitu emulze [48, s. 9].

Další kombinací je použití systému Span 20/Tween 20. Oba surfaktanty jsou sorbitanestery kyseliny laurové se stejnou cyklickou strukturou, ale liší se v dodatečných polyoxyethylenových jednotkách pro Tween 20. Ve studii, kde byly připravovány emulze typu O/V (p-xylene/voda) se směsí surfaktantů Span 20/Tween 20 v různém molárním poměru, bylo prokázáno, že kombinace surfaktantů definitivně zvyšuje stabilitu emulze než při použití pouze jednoho surfaktantu. Optimální stability pro emulze typu O/V, bylo dosaženo při použití molárního poměru 3/1 (Span 20/Tween 20) [47, s. 245].

Další práce se zabývala kombinací hydrofilních a hydrofobních surfaktantů, kdy jeden z hydrofilních surfaktantů (Tween 80 nebo OP 10) byl smíchán s hydrofobním surfaktantem (Span 80 nebo Span 85), byly tak získány čtyři systémy emulgátorů. Změnou poměru mezi hydrofilním a hydrofobním surfaktantem byly získány směsi s různými HLB hodnotami. Použitím systému Span 85/OP 10 jako emulgátoru nebylo dosaženo synergického efektu mezi těmito emulgátory, tento systém emulgátorů nestabilizoval emulzi voda v oktanu. Ostatní tři systémy nejlépe stabilizovaly emulzi při hodnotě HLB systému 9. Span 80/Tween 80 byl nejlépe stabilizujícím systémem surfaktantů emulze voda/oktan. Přestože mají Span 80 a Tween 80 stejnou hydrofobní část molekuly, byl mezi nimi prokázán největší synergický efekt. Což je nejspíše tím, že mají naprosto odlišné hydrofilní části molekuly. Při HLB systému 9 a v kombinaci Span 80/Tween 80 byla připravena emulze také s nejmenší velikostí částic. Ve vhodné koncentraci emulgátorů Span 80/Tween 80 byla emulze stabilní po dobu 29 dní při teplotě 25 °C, po tuto dobu nebyla sledována separace fází [49, s. 2840–2843].

K tomu, aby byl objasněn vliv hydrofilní části surfaktantu na emulzifikaci, byly připraveny emulze dodekan/voda se třemi surfaktanty, které mají stejnou délku uhlovodíkového řetězce, ale rozdílnou hydrofilní část. Byly použity tři surfaktanty, za prvé neionický hexa(ethylglykol) mono n-dodecylether, dále anionické SDS a kationický n-dodecyl

pyridinium chlorid (DPC), emulze byly připraveny za stejných podmínek. Bylo zjištěno, že velikost částic a mezifázové napětí se snižuje v pořadí DPC > SDS > neionický surfaktant [50, s. 343].

4 DYNAMICKÝ ROZPTYL SVĚTLA

Dynamický rozptyl světla (DLS), taktéž známý pod pojmem fotonová korelační spektroskopie nebo kvazielastický rozptyl světla, je metoda vhodná pro měření velikosti částic v submikronové velikosti. Základem této metody je neinvazivní měření fluktuace intenzity rozptýleného světla z monochromatického světelného zdroje (obvykle laser) okolo její průměrné hodnoty. Tyto fluktuace souvisí s interferenčním zeslabováním a zesilováním světla rozptýleného na pohyblivých částicích disperzní fáze podléhajících Brownovu pohybu. Měří se tedy Brownův pohyb, který je následně uveden do vztahu s velikostí částic. Brownův pohyb je pohyb částic, ke kterému dochází kvůli náhodné srážce s molekulami kapaliny, které částici obklopují [51, s. 1], [52], [53], [54, s. 479].

Čím rychleji se částice pohybují, tím rychleji se mění intenzita rozptýleného světla. Rychlost těchto změn je tedy přímo závislá na pohybu molekuly. Pro DLS je důležité to, že se malé částice pohybují rychleji než ty větší. Rychlost Brownova pohybu je definována jako translační difuzní koeficient (D), pomocí kterého je vypočítána velikost částic. Vztah mezi velikostí částice a její rychlosti v důsledku Brownova pohybu je definován Stokes-Einsteinovou rovnicí (6):

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (6)$$

Kde $d(H)$ je hydrodynamický průměr částic, D je translační difuzní koeficient, k je Boltzmanova konstanta, T je absolutní teplota a η je viskozita disperzního prostředí. Je důležité znát přesnou teplotu pro měření dynamického rozptylu světla, protože viskozita je závislá na teplotě. Průměr, který se měří pomocí DLS, je hodnota, která se odkazuje na to, jak se částice šíří v kapalině, tudíž je označována jako hydrodynamický průměr. Translační difuzní koeficient závisí nejen na velikosti částic, ale také na povrchové struktuře částice, jakož i na koncentraci a druhu iontů v médiu [51, s. 1], [53], [54, s. 479].

Dynamický rozptyl světla je metoda vhodná pro přesné stanovení velikosti částic v suspenzích, lze jí charakterizovat také emulze, micely, liposomy, latexy a pigmenty [54, s. 479].

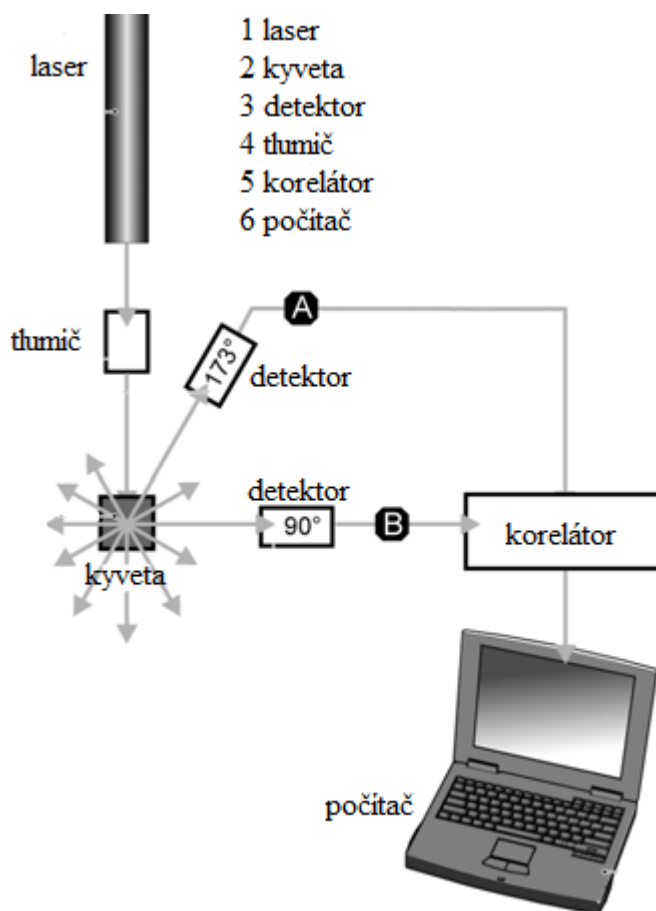
4.1 Jak pracuje dynamický rozptyl světla

Při dynamickém rozptylu světla je měřena rychlost difuze částic způsobených Brownovým pohybem. To se provádí měřením rychlosti, při které se intenzita rozptýleného světla mění, než je dosaženo vhodného optického uspořádání. Nehybné částice obsažené v kyvetě jsou osvětleny monochromatickým zdrojem světla a pozorovány přes matné sklo. Vzniká klasický skvrnitý obraz, který je stálý z hlediska velikosti i umístění. Tmavé skvrny vznikají tam, kde jsou vlny rozptýleného světla součtem fází vyrušeny. Světlá místa zase vznikají tam, kde dorazí světlo rozptýlené na částicích ve stejné fázi a konstruktivně interferuje [52], [53].

Všechny molekuly v roztoku jsou zasaženy světlem a odrážejí světlo ve všech směrech. Odražené světlo buď interferuje konstruktivně (světlé oblasti) nebo destruktivně (tmavé oblasti). Tento proces se opakuje v krátkých časových intervalech a výsledný soubor koherenční zrnitosti je analyzován pomocí korelátoru, který porovnává intenzitu světla v každém místě v průběhu času [52].

Pro částice, které se pohybují Brownovým pohybem, je pozorován skvrnitý vzor, pozice každé skvrny vypadá jako v konstantním pohybu, protože se sčítání fází díky pohybu částic konstantně vyvíjí a tvoří nové vzory. Malé částice způsobují, že se intenzita mění mnohem rychleji, než je tomu u velkých částic [52], [53].

Přístroj pro dynamický rozptyl světla je složen z šesti hlavních částí (Obr. 11). Jako zdroj světla se používá laser (1), který osvětluje vzorek obsažený v kyvetě (2). Detektor (3) měří intenzitu rozptýleného světla, u zařízení Zetasizer Nano měří detektor v úhlu 173° (A) nebo v úhlu 90° (B), což závisí na konkrétním modelu. Aby mohla být intenzita rozptýleného světla detektorem změřena, musí ležet v určitém rozmezí. Jestliže je detekováno příliš mnoho světla, dojde k zahlcení detektoru. Pokud se má předejít tomuto nežádoucímu jevu, je nutné použít tzv. tlumič (4), který se používá ke snížení intenzity laserového zdroje, tím dojde i ke snížení intenzity rozptylu. Tlumič umožňuje i zvýšení pronikajícího laserového světla do vzorku, pokud nejsou schopny rozptylovat tolik světla jak je potřebné. Signál intenzity rozptylu pro detektor je přenesen k digitálnímu zpracování do tzv. korelátoru (5), který porovnává intenzitu rozptýleného světla a to v po sobě jdoucích časových intervalech. Korelátor předává informace počítači (6), ve kterém software provede analýzu dat a získá údaje o velikosti měřených částic [51, s. 6].



Obr. 11. Optická konfigurace systému pro měření dynamického rozptylu světla [51, s. 6]

Kritickým krokem u aplikace DLS je čištění a plnění měřicí kyvety, do které se připravuje vzorek. Pokud se v roztoku objeví prach nebo mikrobublinky, může dojít k narušení nebo překrytí signálu analytu. Proto je nezbytná filtrace všech používaných kapalin, zvláště vody, a důkladné čištění kyvet, pipet a stříkaček [54, s. 479].

5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo provést literární rešerši na téma emulze, především na způsoby jejich přípravy. Dále bylo cílem zaměřit se na stabilitu emulzí a možnosti jejího ovlivňování, ať už chemickými nebo fyzikálními faktory.

Cílem diplomové práce je tedy nalezení optimálních podmínek pro udržení maximální stability u emulzí typu O/V, které budou připraveny pomocí systému dvou emulgátorů, přičemž budou měněny jejich parametry, jako je HLB, poměry olejové a vodné fáze a koncentrace emulgátorů. U připravených emulzí bude dále provedena jejich základní charakterizace, která zahrnuje vizuální a mikroskopické pozorování a také měření velikosti částic.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použité chemikálie a zařízení

- Span 20 (Sigma-Aldrich)
- Triton X-100 (Sigma-Aldrich)
- n-Undekan (SAFC, 99 %)
- Destilovaná voda
- Imerzní cedrový olej (Merci)
- Digitální váhy - KERN
- Běžné laboratorní sklo
- Míchadlo - HEIDOLPH RZR 2020
- Kovový stojan
- Byreta 25 ml
- Alobal
- Plastové zkumavky 50 ml a 15 ml
- Chladnička - Samsung
- Podložní sklíčka
- Krycí sklíčka (20 x 20 mm)
- Mikroskop - OLYMPUS
- Počítač s programem - Quick PHOTO PRO
- Fotoaparát - OLYMPUS
- Plastové pasteurovy pipety
- Termostat - Laboratorní přístroje Praha
- Zetasizer Nano ZS - Malvern Instruments
- Počítač s programem Zetasizer Software
- Kyvety
- Mikropipety
- Stříkačkové filtry o velikosti pórů 0,22 μm - Millipore

6.2 Výpočty množství jednotlivých složek pro přípravu emulzí

Obecný vzorec pro výpočet množství jednotlivých emulgátorů pro systém dvou emulgátorů je dán vztahem (7):

$$HLB = x_1 * HLB_1 + x_2 * HLB_2 \quad (7)$$

Kde: x_1 - hmotnostní zlomek olejové složky;

x_2 - hmotnostní zlomek vodné složky;

HLB_1 - HLB hodnota surfaktantu rozpustného v olejové fázi;

HLB_2 - HLB hodnota surfaktantu rozpustného ve vodné fázi.

Příklad výpočtu množství jednotlivých emulgátorů pro $HLB = 11$ a celkového množství 3,5 % emulgátorů v systému:

$$HLB = x_1 * HLB_1 + x_2 * HLB_2$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m} \quad x_2 = \frac{m_2}{m} \quad m_1 = 3,5 - m_2$$

$$11 = \left(\frac{3,5 - m_2}{3,5} \right) * HLB_1 + \left(\frac{m_2}{3,5} \right) * HLB_2$$

$$11 = \left(1 - \frac{m_2}{3,5} \right) * 8,6 + \left(\frac{m_2}{3,5} \right) * 13$$

$$11 = 8,6 - 2,457m_2 + 3,714m_2$$

$$m_2 = 1,909 \text{ g (Triton X - 100)/100 g}$$

$$m_1 = 3,5 - 1,909 = 1,591 \text{ g SPAN 20/100 g}$$

Kde: m_1 - hmotnost emulgátoru rozpustného v olejové fázi;

m_2 - hmotnost emulgátoru rozpustného ve vodné fázi.

Příklad výpočtu množství olejové a vodné fáze a jednotlivých emulgátorů:

- Poměr fází: 5/95
- $HLB = 11$
- Množství emulgátorů v systému: 3,5 %
- 3,5 g směs emulgátorů + 96,5 g směs (O+V)

O: $96,5 * 0,05 = 4,825 : 2 = 2,413 \text{ g} + 0,795 \text{ g}$ (SPAN 20)

V: $96,5 * 0,95 = 91,675 : 2 = 45,838 \text{ g} + 0,955 \text{ g}$ (Triton X – 100)

6.2.1 Vypočtená množství složek emulze

Veškeré výpočty množství jednotlivých složek emulzí byly provedeny podle kap. 6.2. V Tab. 3–10 jsou potom uvedeny veškeré hodnoty, které byly následně použity pro přípravu emulzí.

Tab. 3: Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při poměru fází O/V 5/95, HLB 11, velikost částic po přípravě

emulgát. [%]	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]	Z-avg [nm]
2,0	2,450	0,455	46,550	0,545	132
2,5	2,438	0,568	46,313	0,682	73
3,0	2,425	0,682	46,075	0,818	69
3,5	2,413	0,795	45,838	0,955	53
4,0	2,400	0,909	45,600	1,091	98
4,5	2,388	1,023	45,363	1,227	112
5,0	2,375	1,364	45,125	1,364	112

Tab. 4: Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při poměru fází O/V 10/90, HLB 11, velikost částic po přípravě

emulgát. [%]	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]	Z-avg [nm]
2,0	4,900	0,455	44,100	0,545	207
2,5	4,875	0,568	43,875	0,682	182
3,0	4,850	0,682	43,650	0,818	159
3,5	4,825	0,795	43,425	0,955	142
4,0	4,800	0,909	43,200	1,091	121
4,5	4,775	1,023	42,975	1,227	60
5,0	4,750	1,364	42,750	1,364	84

Tab. 5. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (3,5 %),
hodnota HLB=11

poměr O/V	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]
5/95	2,413	0,795	45,838	0,955
10/90	4,825	0,795	43,425	0,955
15/85	7,238	0,795	41,013	0,955
20/80	9,650	0,795	38,600	0,955
25/75	12,063	0,795	36,188	0,955
30/70	14,475	0,795	33,775	0,955

Tab. 6. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (4,5 %),
hodnota HLB=11

poměr O/V	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]
5/95	2,388	1,023	45,363	1,227
10/90	4,775	1,023	42,975	1,227
15/85	7,163	1,023	40,588	1,227
20/80	9,550	1,023	38,200	1,227
25/75	11,938	1,023	35,813	1,227
30/70	14,325	1,023	33,425	1,227

Tab. 7. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (3,5 %),
hodnota HLB=11,5

poměr O/V	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]
5/95	2,413	0,597	45,838	1,153
10/90	4,825	0,597	43,425	1,153
15/85	7,238	0,597	41,013	1,153
20/80	9,650	0,597	38,600	1,153
25/75	12,063	0,597	36,188	1,153
30/70	14,475	0,597	33,775	1,153

Tab. 8. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (4,5 %),
hodnota HLB=11,5

poměr O/V	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]
5/95	2,388	0,767	45,363	1,483
10/90	4,775	0,767	42,975	1,483
15/85	7,163	0,767	40,588	1,483
20/80	9,550	0,767	38,200	1,483
25/75	11,938	0,767	35,813	1,483
30/70	14,325	0,767	33,425	1,483

Tab. 9. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (3,5 %),
hodnota HLB=12

poměr O/V	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]
5/95	2,413	0,398	45,838	1,352
10/90	4,825	0,398	43,425	1,352
15/85	7,238	0,398	41,013	1,352
20/80	9,650	0,398	38,600	1,352
25/75	12,063	0,398	36,188	1,352
30/70	14,475	0,398	33,775	1,352

Tab. 10. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (4,5 %),
hodnota HLB=12

poměr O/V	undekan [g]	Span 20 [g]	voda [g]	Triton X-100 [g]
5/95	2,388	0,511	45,363	1,739
10/90	4,775	0,511	42,975	1,739
15/85	7,163	0,511	40,588	1,739
20/80	9,550	0,511	38,200	1,739
25/75	11,938	0,511	35,813	1,739
30/70	14,325	0,511	33,425	1,739

6.3 Příprava emulzí

Pro výrobu emulzí typu O/V byl jako olejová složka použit n-undekan a jako složka vodná destilovaná voda. Dále byly použity emulgátory Span 20 a Triton X-100, Span 20 je surfaktant rozpustný v olejové složce s hodnotou HLB 8,6, Triton X-100 je surfaktant hydrofilní povahy s hodnotou HLB 13. Byly připraveny emulze se dvěma různými koncentracemi emulgátorů v systému (3,5 a 4,5 %) při HLB 11; 11,5; 12 v poměru O/V (5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70).

Jednotlivé emulze byly připravovány tak, že bylo nejdříve naváženo s přesností na 0,001 g vypočtené množství destilované vody, n-undekanu a jednotlivých emulgátorů do 250ml kádínek (Tab. 3–10). Celkové množství emulze bylo vždy 50 g.

Pro přípravu emulzí byl zvolen emulgační postup, kdy voda, která obsahovala ve vodě rozpustný surfaktant (Triton X-100), byla postupně přidávána rychlostí 1ml/1min do olejové fáze s lipofilním surfaktantem (Span 20). Během přidávání vodné fáze do fáze olejové byla směs míchána rychlostí 1050 ot./min za použití míchadla HEIDOLPH RZR 2020. Všechny emulze byly připravovány stejným způsobem při laboratorní teplotě (24 °C), pouze s tím rozdílem, že se měnily poměry olejové a vodné fáze (5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70), procentuální obsah emulgátorů a hodnota HLB systému.

6.4 Vizuální pozorování

Vyrobené emulze byly ihned po jejich přípravě přelity do 100ml odměrného válce, a byla změřena výška jejich pěny, dále byla sledována barva pěny a emulze, a také byl změřen čas odpěnění emulze. Po jejich odpěnění byly emulze rozděleny na 3 stejné díly z důvodu jejich uchování při různých podmínkách skladování (4 °C, 24 °C, 37 °C).

6.5 Měření velikosti částic

K měření velikosti částic byl použit přístroj Zetasizer Nano SZ od společnosti Malvern Instruments, tato metoda je založena na dynamickém rozptylu světla (viz. kap. 4). K měření velikosti částic byly použity vzorky emulzí, které byly odebrány ihned po jejich přípravě. Dále byly připravené emulze skladovány při teplotě 4, 24 a 37 °C, a po dobu 10 dní byl z každé emulze odebrán vzorek, který byl každý den změřen, následně jejich další měření probíhalo 14., 21., 28. a 35. den od jejich přípravy.

Vzorek emulze pro měření byl připraven tak, že do polystyrenové kyvety byl napipetován 1 ml dvakrát přefiltrované destilované, ve které byly následně rozptýleny 3 μl vzorku emulze. Voda byla filtrována přes filtr o velikosti pórů 0,22 μm . Kyveta byla zakryta víčkem kvůli zajištění teplotní stability vzorku, dále byla očištěna z důvodu případných nečistot či vlhkosti, které by mohly mít za následek chyby v měření. Po nastavení parametrů a spuštění měření, přístroj Zetasizer Nano SZ a příslušný software zpracoval a vyhodnotil naměřená data.

6.6 Mikroskopie

K mikroskopickému pozorování emulzí byl použit laboratorní mikroskop OLYMPUS CX41, ke kterému byl připojen fotoaparát značky OLYMPUS, tato sestava byla propojena s počítačem pomocí programu Quick PHOTO PRO 2.0, pomocí kterého byly získány fotografické záznamy připravených emulzí.

Mikroskopické pozorování bylo provedeno tak, že na podložní sklíčko bylo nanášeno plastovou pasteurovou pipetou malé množství vzorku emulze ze zkumavky, poté bylo podložní sklíčko se vzorkem překryto sklíčkem krycím, na které byl následně nanášen imerzní olej. Takto připravený preparát byl pozorován imerzním objektivem (zvětšení 10 x 1000 a Ph3).

U všech připravených emulzí byla pořízena fotografie v den přípravy, a poté každý den po dobu 10 dní a dále 14., 21., 28. a 35. den, a byl pozorován vliv teploty na jejich stabilitu.

6.7 Podmínky skladování emulzí

Po přípravě emulzí a jejich odpěnění, byla každá emulze rozdělena na tři stejné díly. Pro sledování stability emulzí byla každá část skladována při různé teplotě, byly vybrány tři teploty, a to konkrétně 4 °C, 24 °C a 37 °C.

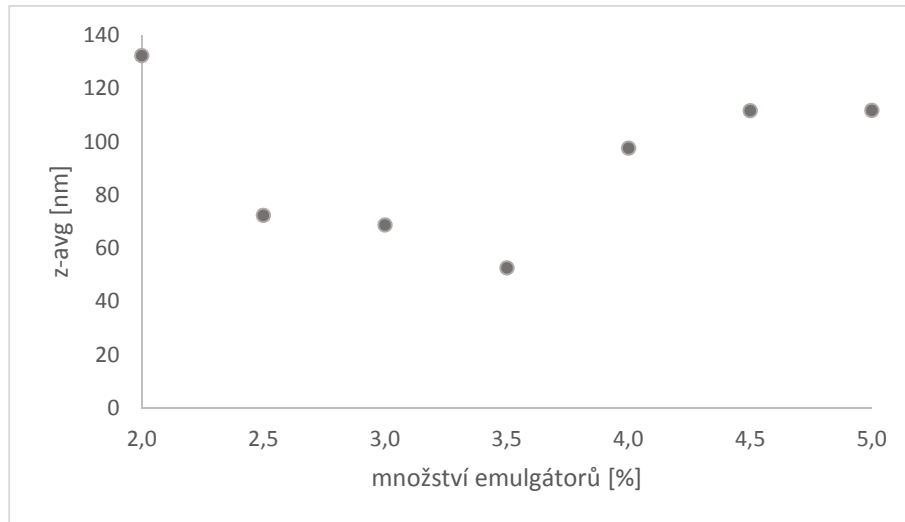
7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Na základě předchozích zkušeností a experimentů byla zvolena příprava emulzí pomocí systému dvou emulgátorů, neboli metoda studené emulzifikace. Poměry olejových a vodných složek byly u jednotlivých emulzí měněny v rozsahu O/V 5/95 až 30/70. Olejovou složku tvořil vždy n-undekan a vodnou fází destilovaná voda. Dále byly použity emulgátory Span 20 a Triton X-100, jejichž procentuální zastoupení bylo zvoleno na základě provedeného preexperimentu, který bude popsán níže. Byly také zvoleny různé hodnoty HLB systému, tzn. hodnoty 11; 11,5 a 12. Všechny takto připravené emulze byly připraveny při rychlosti otáčení 1050 ot./min. Připravené emulze byly pozorovány vizuálně i mikroskopicky a dále byla měřena velikost jejich částic.

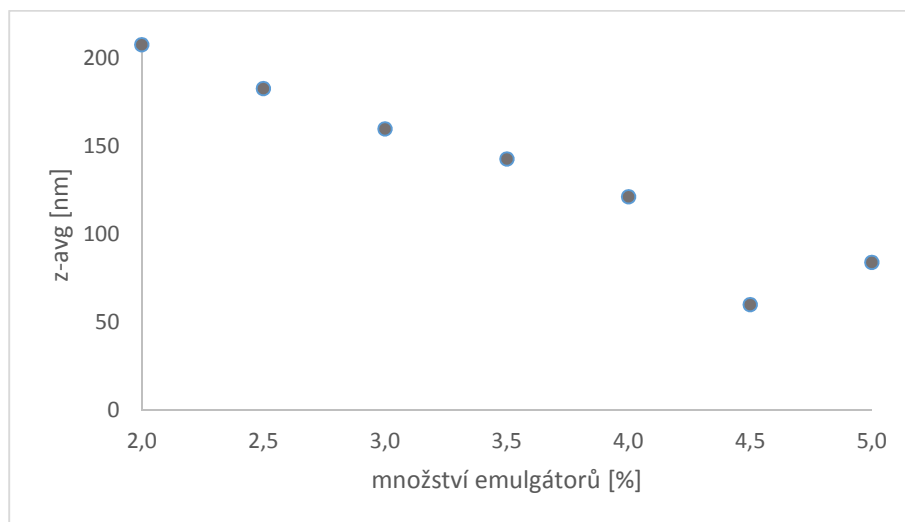
7.1 Preexperiment

První volbou systému emulgátorů byla kombinace Span 20 a Tween 85, ale po přípravě emulzí s poměry fází O/V 5/95 a 10/90, koncentrací emulgátorů 2 a 3 % a HLB 10,5, vznikly velmi viskózní emulze se špatnou stabilitou. U těchto emulzí již po pár hodinách pozorování nastal jejich rozpad, proto byl tento systém shledán jako nevhodný. Na základě těchto nevyhovujících výsledků byla vybrána kombinace emulgátorů Span 20/Triton X-100.

Procentuální zastoupení použitých emulgátorů bylo vybráno v souladu s výsledky preexperimentu, kdy byly připraveny emulze pomocí systému 2 emulgátorů s hodnotou HLB systému 11 o 2 poměrech O/V (5/95 a 10/90) a koncentrace emulgátorů 2 %; 2,5 %; 3 %; 3,5 %; 4 %; 4,5 %; 5 %. K přípravě emulzí byly použity vypočtené hodnoty uvedené v Tab. 3 a 4. Po přípravě emulzí byla u každé z nich změřena jejich velikost částic. Na základě naměřených dat (Obr. 12 a 13), a podle nejmenší velikosti částic emulzí vybrány dvě koncentrace emulgátorů 3,5 % a 4,5 %, se kterými byly dále připraveny emulze se třemi různými hodnotami HLB (11; 11,5 a 12) a různými poměry olejové a vodné fáze (5/95–30/70).



Obr. 12. Z-average částic emulzí o poměru fází 5/95 a HLB 11



Obr. 13. Z-average částic emulzí o poměru fází 10/90 a HLB 11

7.2 Příprava a vzhled emulzí

Na základě provedeného preexperimentu byly tedy pro přípravu emulzí vybrány 2 koncentrace emulgátorů v systému (3,5 a 4,5 %). Všechny emulze byly opět připravovány metodou studené emulzifikace za přítomnosti 2 emulgátorů. Ihned po jejich přípravě byly emulze přelity do 100ml odměrných válců, kde proběhlo jejich vizuální pozorování.

Byla tedy hodnocena přítomnost pěny a rychlost odpěnění, dále barva vzniklé pěny a emulze a jejich vzájemný poměr.

U všech připravených emulzí byla po jejich emulgaci přítomna na emulzi pěna. Rychlost odpěnění, poměr pěny a emulze a jejich barva se lišily v závislosti na hodnotě HLB systému, koncentraci emulgátorů a poměru olejové a vodné fáze. Téměř všechny emulze s poměrem fází O/V 5/95, bez ohledu na množství emulgátorů (3,5 a 4,5 %) a hodnotě HLB systému (11–12) byly polotransparentní a jejich pěna po přípravě byla bílá. Výjimku tvořila emulze s hodnotou HLB 12 a koncentrací emulgátorů 3,5 %, která měla mléčně bílé zabarvení, čímž se od výše uvedených emulzí lišila. Všechny ostatní emulze se sledovanými poměry olejové a vodné fáze (10/90 až 30/70), obsahem emulgátorů 3,5 a 4,5 % a hodnotami HLB 11 až 12 měly mléčně bílé zabarvení a jejich pěna po přípravě byla taktéž bílá. Poměr pěny a emulze ihned po její přípravě se většinou lišil v závislosti na poměru olejové a vodné fáze. Poměr pěny k emulzi klesal s rostoucím poměrem olejové fáze k fázi vodné. Také rychlost odpěnění emulze byla závislá na hodnotě HLB emulze a poměru olejové a vodné fáze. Nejpomaleji byly odpěněny emulze s hodnotou HLB 11 a obsahem emulgátorů 3,5 %, odpěnění se zrychlovalo s rostoucím podílem olejové fáze, kdy odpěnění emulze s poměrem fází O/V 5/95 trvalo 70 minut a odpěnění emulze s poměrem O/V 30/70 se zkrátilo na 40 minut. Nejrychleji byly odpěněny emulze s hodnotou HLB systému 12 a koncentrací emulgátorů 4,5 %, kdy emulze O/V 5/95 byla odpěněna za 40 minut a emulze s poměrem fází 30/70 pouze za 25 minut. V Tab. 11–16 je u každé připravené emulze uvedena barva pěny a emulze, jejich vzájemný poměr, naměřená velikost částic v den jejich přípravy, dále pak den, kdy došlo k jejich rozpadu a velikost částic změřená před jejich rozpadem (den měření je údaj uvedený v závorce).

Tab. 11. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11

HLB 11				4 °C		24 °C	
poměr fází	emul. [%]	pěna/emulze barva	poměr	Z-avg [nm] den 0	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]
5/95	3,50	bílá/polotr.	90/10	75	42 48 (35)	40	234 (35)
10/90		bílá/bílá	90/10	133	20 251 (14)	6	227 (3)
15/85		bílá/bílá	80/20	183	20 428 (14)	6	274 (3)
20/80		bílá/bílá	80/20	235	20 472 (14)	6	373 (3)
25/75		bílá/bílá	75/25	276	19 660 (14)	5	413 (2)
30/70		bílá/bílá	70/30	286	19 1441 (14)	5	478 (2)

Pozn.: Údaj uvedený v závorce je den, kdy byla změřena velikost částic.

Tab. 12. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11

HLB 11				4 °C		24 °C	
poměr fází	emul. [%]	pěna/emulze barva	poměr	Z-avg [nm] den 0	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]
5/95	4,50	bílá/polotr.	90/10	101	40 238 (35)	35	219 (28)
10/90		bílá/bílá	90/10	86	20 182 (14)	5	211 (2)
15/85		bílá/bílá	90/10	105	35 289 (28)	6	340 (6)
20/80		bílá/bílá	75/25	152	28 478 (21)	7	433 (4)
25/75		bílá/bílá	85/15	195	14 864 (10)	7	495 (4)
30/70		bílá/bílá	85/15	193	14 520 (10)	7	521 (4)

Pozn.: Údaj uvedený v závorce je den, kdy byla změřena velikost částic.

Tab. 13. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11,5

HLB 11,5				4 °C		24 °C	
poměr fází	emul. [%]	pěna/emulze barva	poměr	Z-avg [nm] den 0	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]
5/95	3,50	bílá/polotr.	95/5	75	28 156 (21)	4	146 (3)
10/90		bílá/bílá	95/5	151	14 274 (10)	7	256 (4)
15/85		bílá/bílá	90/10	190	13 440 (9)	6	371 (3)
20/80		bílá/bílá	95/5	231	13 566 (9)	6	627 (3)
25/75		bílá/bílá	90/10	277	13 623 (9)	6	840 (3)
30/70		bílá/bílá	80/20	433	13 1076 (9)	6	991 (3)

Pozn.: Údaj uvedený v závorce je den, kdy byla změřena velikost částic.

Tab. 14. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11,5

HLB 11,5				4 °C		24 °C	
poměr fází	emul. [%]	pěna/emulze barva	poměr	Z-avg [nm] den 0	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]
5/95		bílá/polotr.	90/10	70	41 176 (35)	6	146 (3)
10/90		bílá/polotr.	90/10	83	33 171 (28)	12	235 (8)
15/85	4,50	bílá/bílá	90/10	137	33 253 (28)	12	314 (8)
20/80		bílá/bílá	95/5	195	28 688 (21)	5	364 (2)
25/75		bílá/bílá	90/10	228	21 1500 (14)	7	433 (4)
30/70		bílá/bílá	90/10	416	6 833 (3)	7	1129 (4)

Pozn.: Údaj uvedený v závorce je den, kdy byla změřena velikost částic.

Tab. 15. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 12

HLB 12				4 °C		24 °C	
poměr fází	emul. [%]	pěna/emulze barva	poměr	Z-avg [nm] den 0	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]
5/95		bílá/bílá	85/15	120	32 173 (28)	7	172 (4)
10/90		bílá/bílá	95/5	225	7 350 (4)	4	270 (2)
15/85	3,50	bílá/bílá	95/5	308	7 497 (4)	7	543 (4)
20/80		bílá/bílá	95/5	238	7 1201 (4)	7	974 (4)
25/75		bílá/bílá	95/5	324	4 1349 (3)	6	1333 (3)
30/70		bílá/bílá	90/10	498	3 1245 (2)	3	1595 (1)

Pozn.: Údaj uvedený v závorce je den, kdy byla změřena velikost částic.

Tab. 16. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 12

HLB 12				4 °C		24 °C	
poměr fází	emul. [%]	pěna/emulze barva	poměr	Z-avg [nm] den 0	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]	rozpad [den] Z-avg [nm]
5/95		bílá/polotr.	95/5	92	20 133 (14)	4	136 (3)
10/90		bílá/bílá	95/5	163	12 215 (9)	3	180 (2)
15/85	4,50	bílá/bílá	95/5	262	12 673 (9)	3	488 (2)
20/80		bílá/bílá	95/5	427	3 577 (2)	2	363 (1)
25/75		bílá/bílá	95/5	341	3 811 (2)	3	522 (2)
30/70		bílá/bílá	95/5	277	3 1929 (2)	3	1762 (2)

Pozn.: Údaj uvedený v závorce je den, kdy byla změřena velikost částic.

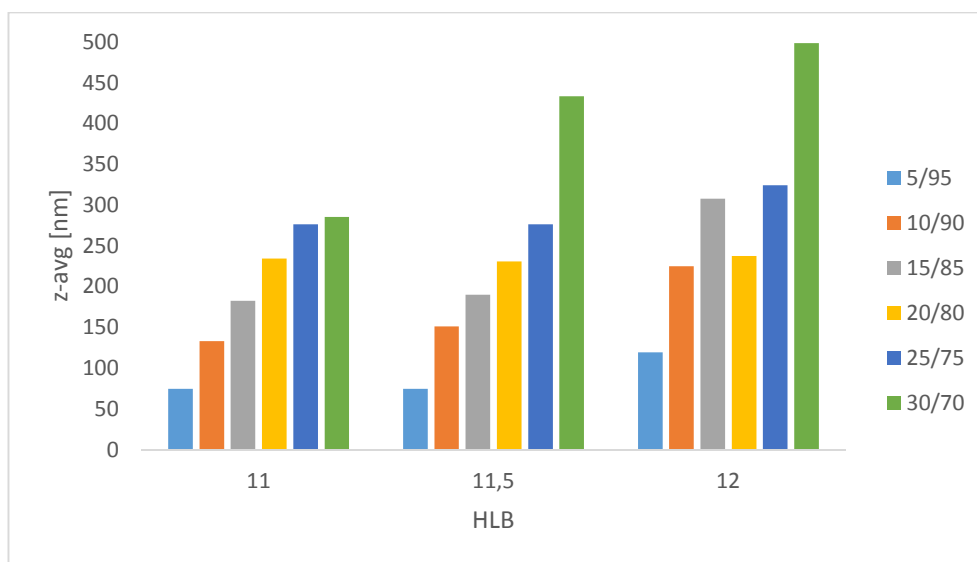
7.3 Velikost částic a stabilita emulzí

Po přípravě všech emulzí byla ihned změřena velikost jejich částic. Naměřené hodnoty velikosti částic jsou uvedeny v Tab. 11–16, kde je také u každé emulze uvedena i hodnota Z-average velikosti částic v den jejich přípravy.

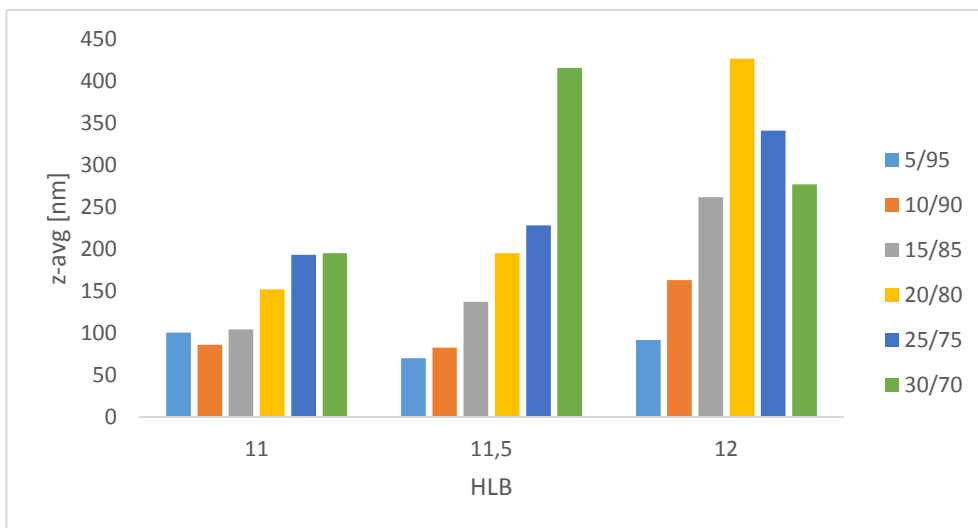
Z výsledků je patrné, že velikost částic v emulzích je ovlivněna několika faktory, především jde o hodnotu HLB systému emulgátorů, množství emulgátorů a poměr olejové a vodné fáze.

7.3.1 Vliv HLB hodnoty systému na stabilitu emulzí

Stabilita emulzí a velikost částic jsou závislé na mnoha parametrech, jedním z nich je HLB hodnota systému. Díky závislosti stability emulze na HLB hodnotě systému byla tato hodnota měněna v rozmezí 11–12. Vyrobené emulze byly skladovány při různých teplotách, a to jak teplotě laboratorní (24 °C), tak i teplotě nižší (4 °C) a vyšší (37 °C). Závislost mezi hodnotou HLB a velikostí částic emulze ihned po přípravě je znázorněna pro různé poměry O/V na Obr. 14 pro koncentraci emulgátorů 3,5 % a na Obr. 15 pro koncentraci 4,5 % emulgátorů.



Obr. 14. Vliv hodnoty HLB na velikost částic v emulzích při různých poměrech O/V pro koncentraci emulgátorů 3,5 %



Obr. 15. Vliv hodnoty HLB na velikost částic v emulzích při různých poměrech O/V pro koncentraci emulgátorů 4,5 %

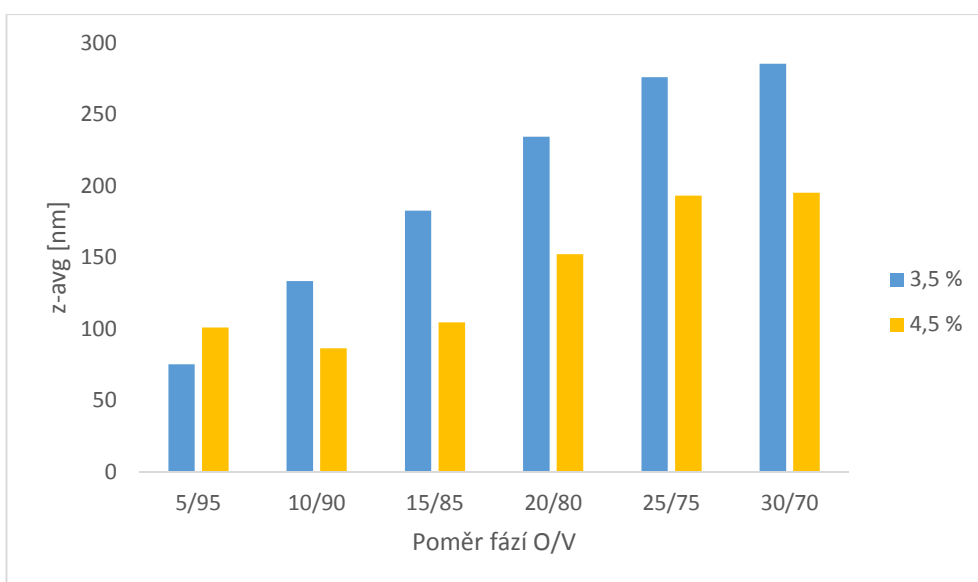
Obecně lze tedy říci, že s rostoucím poměrem olejové fáze se zvyšuje také velikost částic emulzí, a to až na výjimku u systému s HLB 12, kdy u emulze s poměrem fází O/V 20/80 a koncentrací emulgátoru 3,5 % byla průměrná velikost částic menší než u poměru O/V 15/85 a naopak u emulze s množstvím emulgátorů 4,5 % a poměrem O/V 20/80 byla naměřena nejvyšší průměrná velikost částic.

Je také možné pozorovat, že se zvyšující se hodnotou HLB systému byla průměrná velikost částic větší, což je v dobré shodě s publikovanými výsledky [55, s. 7183–7188], [56], [57, s. 3009–3017]. Jedinou výjimkou bylo chování emulze s poměrem fází O/V 5/95 připravené se 4,5 % emulgátorů, kdy byla velikost částic emulze menší u systému s HLB 11,5 než u systému s HLB 11. Jako nejvhodnější HLB hodnoty pro přípravu emulzí s daným systémem emulgátorů byly hodnoty HLB 11 a 11,5, kdy emulze byly i déle stabilní než emulze se stejným poměrem emulgátorů (Tab. 11–16), jejichž hodnota HLB byla 12 a byly uchovávány za stejných podmínek.

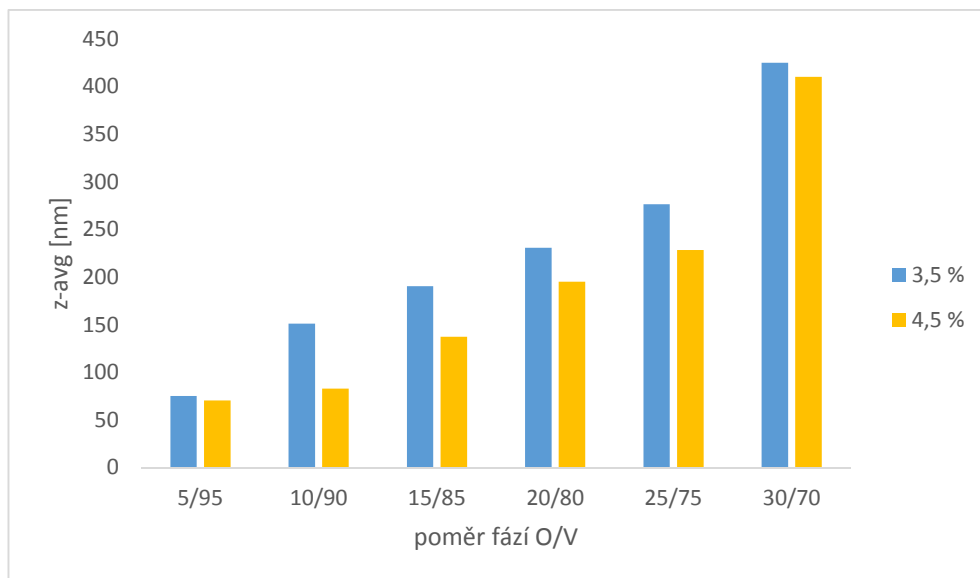
7.3.2 Vliv procentního zastoupení emulgátorů na velikost částic a stabilitu emulzí

Další faktor, který má vliv na velikost částic a stabilitu emulzí je procentuální zastoupení daných emulgátorů v emulzích. Proto byly připravovány emulze jak s 3,5% obsahem emulgátorů v systému, tak s množstvím emulgátorů 4,5 %, při jinak stejných podmínkách přípravy emulzí i následného skladování. Bylo očekáváno, že se vzrůstajícím množstvím přítomných emulgátorů by měla velikost částic klesat. Jak vyplývá z Obr. 16–18, je možné

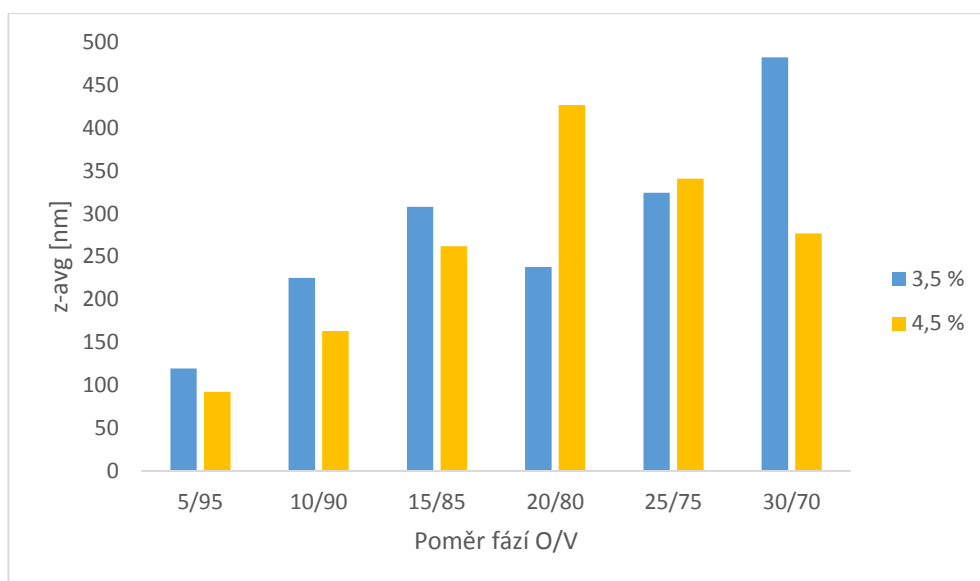
tento trend potvrdit, protože jak je viditelné například na Obr. 16 (emulze s HLB 11), kde je porovnávána velikost částic ($Z\text{-avg}$) mezi emulzemi s obsahem emulgátorů 3,5 a 4,5 %, je u všech poměrů O/V, kromě emulze s poměrem O/V 5/95, velikost částic menší u emulzí s koncentrací emulgátorů 4,5 %. Což se potvrdilo i u emulzí s HLB 11,5 (Obr. 17) i když není rozdíl mezi naměřenými hodnotami velikosti částic emulzí s odlišnou koncentrací emulgátorů tak markantní, jako tomu bylo u předcházejícího případu. U emulzí s HLB hodnotou systému 12 (Obr. 18) nemůže být tento trend zcela potvrzen, jelikož u poměru fází O/V 20/80 je velikost částic emulze s koncentrací emulgátoru 3,5 % menší než u emulze s koncentrací 4,5 %.



Obr. 16. Vliv procenta emulgátorů na velikost částic emulzí o hodnotě HLB 11, ihned po přípravě



Obr. 17. Vliv procenta emulgátorů na velikost částic emulzí o hodnotě HLB 11,5, ihned po přípravě

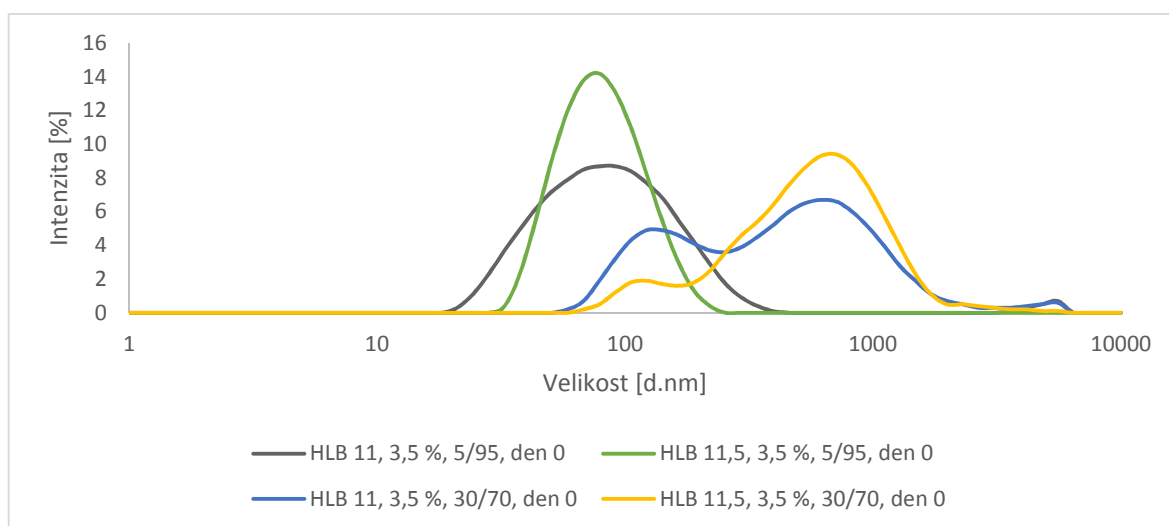


Obr. 18. Vliv procenta emulgátorů na velikost částic emulzí o hodnotě HLB 12, ihned po přípravě

Dále bylo očekáváno, že větší množství emulgátorů v emulzi by mělo mít za následek vznik stabilnějšího systému, ve skutečnosti nebyla tato teorie potvrzena. Jak je zřejmé z Tab. 11–16, ve většině případů (emulze s HLB 11 a 12) byla stabilita emulzí delší při 3,5% obsahu emulgátorů, pouze u emulzí s HLB 11,5 byly emulze s koncentrací emulgátorů 4,5 % stabilnější než emulze s obsahem 3,5 %.

7.3.3 Vliv poměru O/V na velikost částic

Poměr olejové a vodné fáze emulze je faktor, který také ovlivňuje velikost kapek emulze a tím také stabilitu emulzí. Proto byly připraveny emulze s poměry O/V = 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70, u kterých byla následně sledována velikost částic a jejich stabilita. Růst velikosti částic se zvyšujícím se poměrem olejové fáze v emulzi je dobře viditelný z Obr. 19, který znázorňuje distribuci velikosti částic. Z průběhu křivek je zřetelné, že se zvyšujícím se poměrem olejové fáze dochází k posunu distribučních křivek k vyšším hodnotám velikosti částic, jak shodně uvádí ve své práci Ševčíková a kol. [58, s. 135]. Je možné si také všimnout rozdílu v šířce distribuce velikosti částic, kdy emulze s poměrem fází O/V 5/95 má mnohem užší distribuci než emulze s poměrem fází O/V 30/70, jejíž distribuce je mnohem širší. Což se nejspíše odráží i na stabilitě emulzí, protože k destabilizaci emulzí s vyšším podílem olejové fáze dochází mnohem dříve než v opačném případě.



Obr. 19. Distribuce velikosti částic pro emulze s 3,5 % emulgátorů o HLB 11 a 11,5, poměru O/V 5/95 a 30/70, změřená ihned po přípravě

7.4 Dlouhodobá stabilita emulzí

Dlouhodobá stabilita emulzí byla rozdělena do dvou následujících kroků, a to konkrétně na vizuální pozorování emulzí v určených časových intervalech a na sledování vlivu teploty a doby skladování na stabilitu a velikost částic emulzí.

7.4.1 Vizuální pozorování emulzí

Jak již bylo uvedeno výše, vzhled emulzí byl hodnocen ihned po jejich přípravě, dále byly emulze vizuálně pozorovány v průběhu jejich skladování v různých teplotních režimech (4, 24 a 37 °C) a v určitých časových intervalech. Byl sledován především zákal emulzí, počet fází, přítomnost shluků či krémování, které by poukazovaly na destabilizaci emulze.

Rozpad emulzí probíhal gravitační separací, přesněji řečeno tzv. krémováním, kdy se dispergovaná olejová fáze emulze shromažďovala v horní části emulze, jako důsledek její nižší hustoty oproti vodné fázi. Jak bylo řečeno, došlo k separaci emulze na dvě fáze, kdy se vytvořila mléčné bílá vrstva nad transparentní/polotransparentní vrstvou v dolní části.

Aby mohly být vzorky emulzí skladovány při teplotě 4 °C, byly umístěny v chladničce. Tato teplota uchování emulzí byla hodnocena z hlediska stability jako nejlepší. Ke gravitační separaci emulze na jednotlivé fáze sice docházelo, ale pomaleji než při ostatních teplotách skladování. Naopak u emulzí skladovaných při teplotě 37 °C, které byly umístěny v termostatu, probíhala separace fází velmi rychle, rozpad emulze proběhl do druhého dne od její přípravy. Při laboratorní teplotě (24 °C) nastala separace fází u emulzí rychleji než u emulzí skladovaných při 4 °C. U emulzí s poměrem fází O/V 5/95 a HLB 11 nebyl rozdíl v rychlosti rozpadu tak markantní jako u ostatních poměrů O/V. Rozpad emulze O/V 5/95, HLB 11 a 3,5 % emulgátorů skladované při teplotě 4 °C nastal 42. den od přípravy a u této emulze skladované při 24 °C proběhl rozpad po 40 dnech. Se zvyšující se hodnotou HLB systému se zvyšoval také rozdíl v rychlosti separace fází mezi emulzemi skladovanými při 4 a 24 °C. Nejrychlejší rozpady emulzí byly zaznamenány u emulzí s hodnotou HLB 12 a 24 °C. Doba, po které nastala destabilizace připravených emulzí, je uvedena v Tab. 11–16.

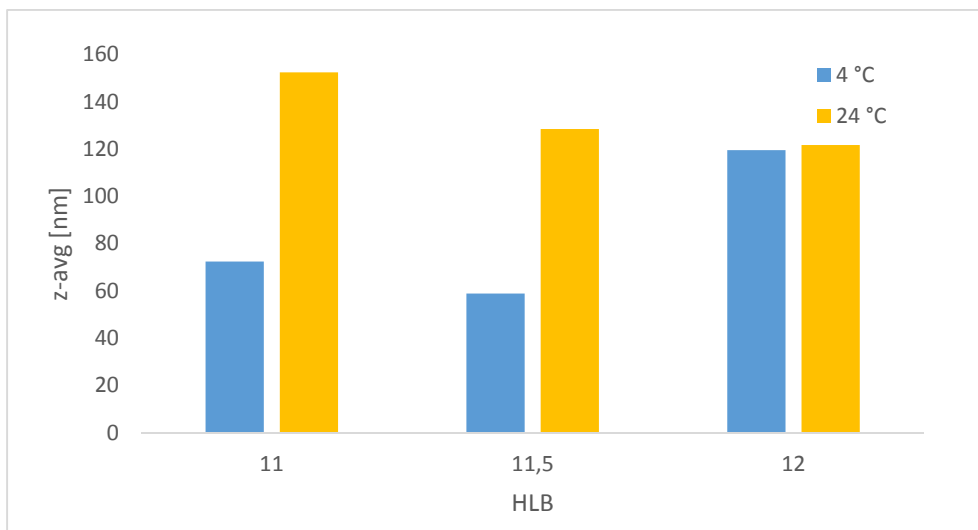
7.4.2 Vliv teploty a doby skladování velikost částic emulzí a jejich stabilitu

Teplota je jeden z dalších parametrů, který ovlivňuje stabilitu emulzí, a proto byly všechny vyrobené emulze skladovány při třech různých teplotách.

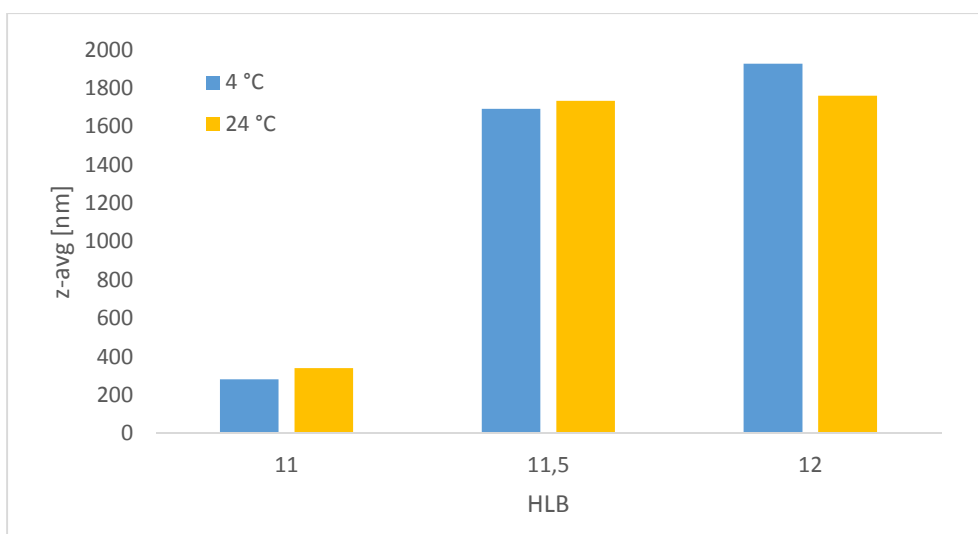
Samotná příprava emulzí typu O/V probíhala při laboratorní teplotě (24 °C), u takto vyrobených emulzí proběhlo po jejich emulgaci rozdělení každého připraveného poměru O/V (5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70) na 3 stejné díly z důvodu jejich uchování při různých podmínkách skladování. Pro testování byly zvoleny tři teplotní režimy (4, 24 a 37 °C).

Jak bylo uvedeno výše, nejméně stabilní byly emulze skladované v termostatu při teplotě 37 °C, kdy rozpad emulzí nastal již po prvním dni od jejich přípravy a to bez ohledu na jejich složení. Dále proto budou diskutovány pouze emulze skladované při teplotě 24 a 4 °C.

Teplota neměla vliv pouze na stabilitu emulzí, ale také na velikost částic, což je patrné z Obr. 20 a 21, kde je zobrazeno srovnání velikosti částic emulze s poměrem fází 5/95 a 30/70 a HLB systému 11, 11,5 a 12 a 4,5 % emulgátorů v systému. U poměru fází O/V 5/95 je viditelné, že při HLB 11 a 11,5 má teplota velký vliv na velikost částic, při teplotě 4 °C dochází ke snížení Z-průměru (Z-avg) částic (cca o 60 nm) oproti stejné emulzi, ale skladované při vyšší teplotě (24 °C). U emulzí s hodnotou HLB 12 a emulzí s poměrem fází O/V 30/70 (HLB 11–12) není rozdíl ve velikosti částic tak markantní, jelikož je Z-průměr částic u těchto emulzí několikrát vyšší než u emulze O/V 5/95 (HLB 11 a 11,5). Naměřené hodnoty velikosti částic emulzí O/V (5/95–30/70) skladovaných při teplotách 4 a 24 °C, které byly změřeny 2. den od přípravy, jsou uvedeny v Tab. 17.



Obr. 20. Vliv teploty na velikost částic u emulzí O/V 5/95, 2. den od přípravy, 4,5 % emulgátorů

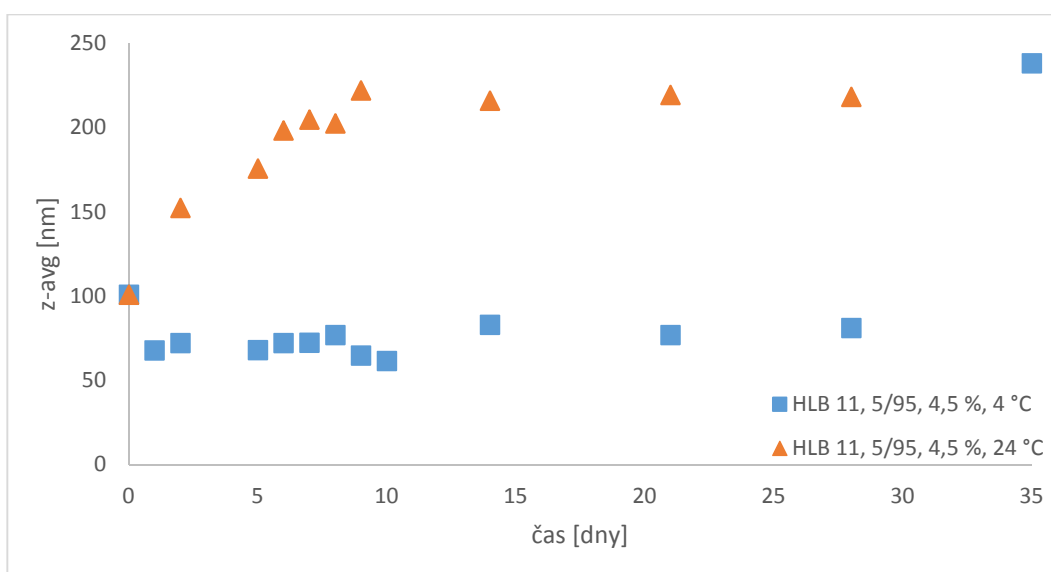


Obr. 21. Vliv teploty na velikost částic u emulzí O/V 30/70, 2. den od přípravy, 4,5 % emulgátorů

Tab. 17. Velikost částic emulzí s obsahem emulgátorů 4,5 % naměřená 2. den od přípravy

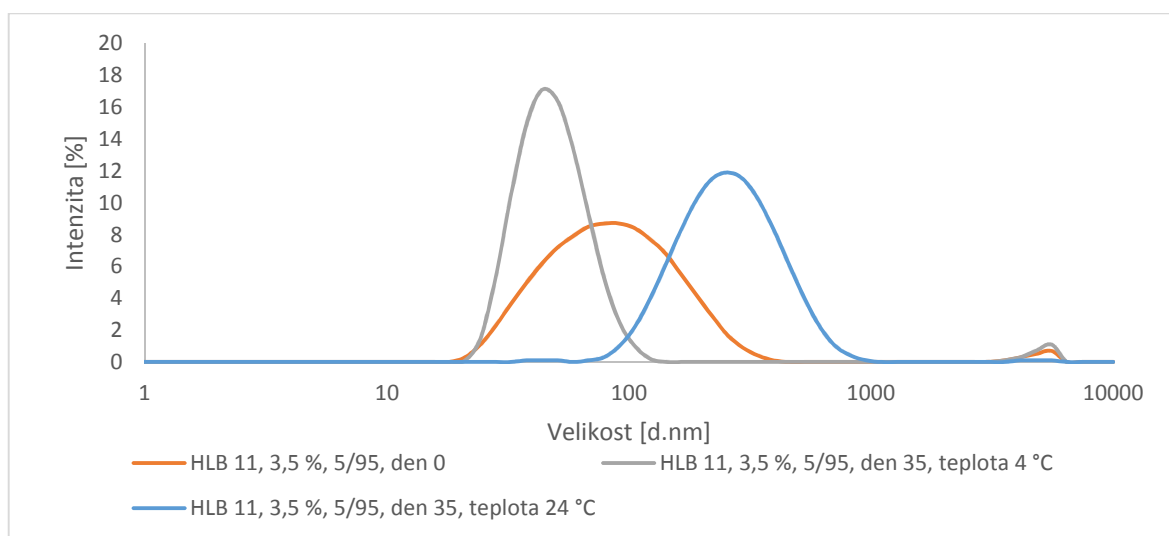
HLB	velikost částic (Z-avg) [nm]						
	11		11,5		12		
	poměr O/V	4 °C	24 °C	4 °C	24 °C	4 °C	24 °C
5/95		72	153	59	128	120	122
10/90		114	211	113	142	184	180
15/85		123	191	170	198	412	488
20/80		191	248	278	364	577	-
25/75		361	303	381	439	811	522
30/70		283	342	1693	174	1929	1762

U vzorků emulzí skladovaných při 24 °C byly pozorovány větší změny ve velikosti částic než u emulzí skladovaných při 4 °C. Změna velikosti částic během skladování (Z-average) pro emulzi o složení O/V 5/95 (HLB 11; 4,5 % emulgátorů) je znázorněna pro srovnání při teplotách 4 a 24 °C na Obr. 22, ze kterého je zřejmé, že v průběhu skladování u emulze uchovávané při 24 °C se velikost částic postupně během prvních 9 dní navyšovala, a posléze se až do jejího rozpadu výrazně neměnila. U emulze uchovávané při teplotě 4 °C nastalo po prvním dnu skladování mírné snížení velikosti částic, která se v průběhu 4 týdnů výrazně neměnila, ale v 5. týdnu měření nastal prudký nárůst velikosti částic následovaný separací emulze na 2 fáze.



Obr. 22. Změna velikosti částic během skladování pro emulzi O/V 5/95 HLB 11 a 4,5 % emulgátorů při teplotě 4 a 24 °C

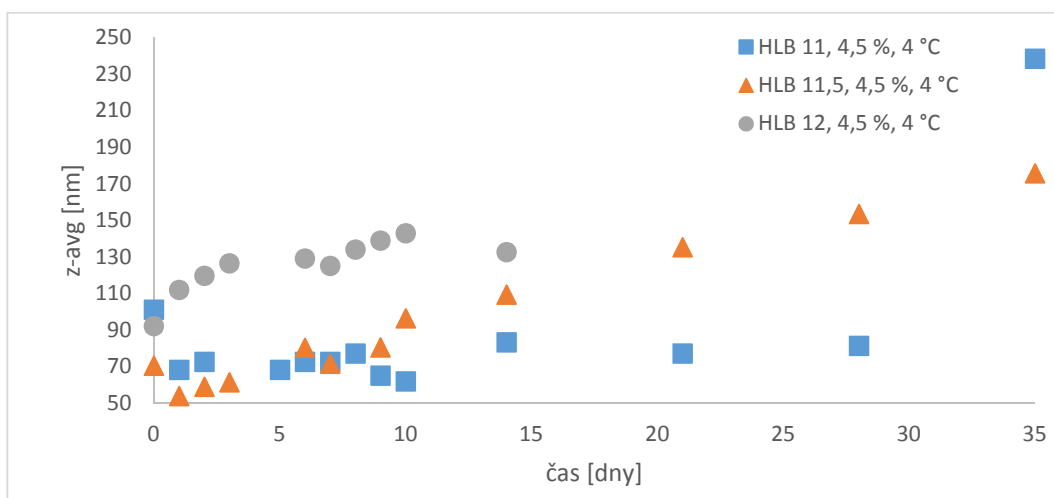
Růst velikosti částic je dobře patrný i z Obr. 23, který znázorňuje distribuci velikosti částic pro emulzi O/V 5/95 s 3,5 % emulgátorů a HLB 11. Z průběhu křivek je patrné, že s prodlužující se dobou skladování při teplotě 24 °C dochází k posunu distribuční křivky k vyšším hodnotám velikosti částic. Naopak u emulze skladované při teplotě 4 °C byla v průběhu skladování distribuce velikosti částic užší než v den přípravy emulze a také došlo ke snížení velikosti částic emulze.



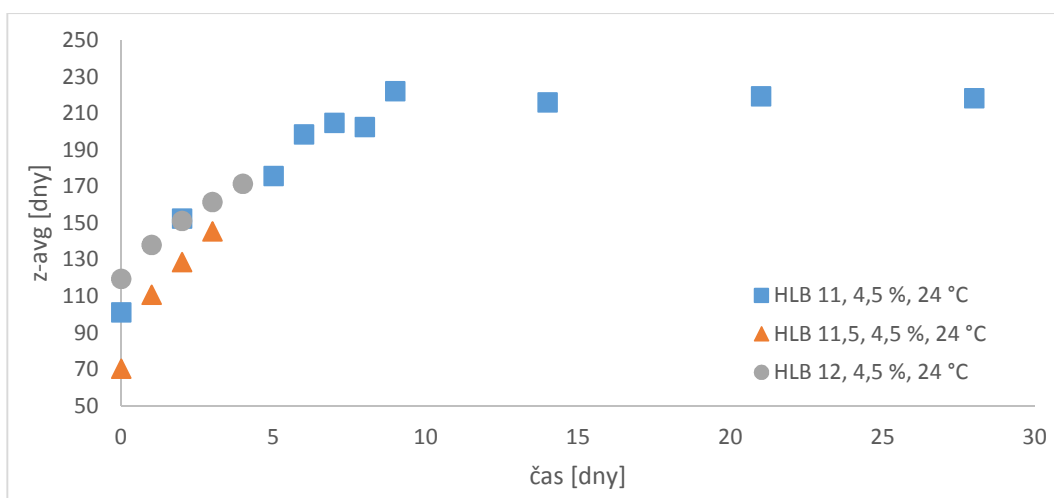
Obr. 23. Distribuce velikosti částic pro emulze O/V 5/95 s 3,5 % emulgátorů a HLB 11

Na Obr. 24 je znázorněn průběh závislosti změny velikosti částic emulzí s poměrem fází O/V 5/95 během skladování emulzí při 4 °C. Z průběhů křivek je zřejmé, že během skladování jsou emulze o HLB 11 poměrně stabilní a jejich velikost částic se v průběhu skladování podstatně nemění. Naopak u emulze se systémem emulgátorů HLB 11,5 je možné pozorovat, že po jejich přípravě a umístění do nižší teploty, nastalo v prvním dnu testování snížení velikosti částic na hodnotu cca 54 nm, a poté následovalo postupné zvyšování velikosti částic v průběhu skladování až na velikost částic cca 176 nm, ale i přesto byla tato emulze jednou z nejvíce stabilních. Při zvýšení HLB systému na hodnotu 12 je patrné, že velikost částic emulze se v průběhu skladování zvyšuje a její rozpad nastává mnohem dříve než u nižších hodnot HLB (14. den), což platí i pro ostatní poměry fází oleje a vody (10/90–30/70) a koncentraci emulgátorů 3,5 a 4,5 %. Nízká stabilita emulzí s hodnotou HLB 12 může být způsobena tím, že hodnota HLB 12 je již poměrně vzdálena od HLB n-undekanu (10,5). Pro srovnání je na Obr. 25 uveden

průběh závislosti změny velikosti částic emulzí s poměrem O/V 5/95, ale skladovaných při teplotě 24 °C. Průběh závislosti změny velikosti částic emulze O/V 5/95 o HLB 11 při teplotě 4 a 24 °C byl popsán výše (Obr. 22). U emulzí o O/V 5/95, HLB 11,5 a 12 je možné si všimnout, že ke zvýšení velikosti částic dochází v průběhu prvních 4 dní skladování, kdy posléze nastává rozpad emulzí. Například u emulze s HLB 11,5 se velikost částic změnila během třech dnů dvojnásobně, z velikosti cca 70 nm na velikost cca 146 nm.

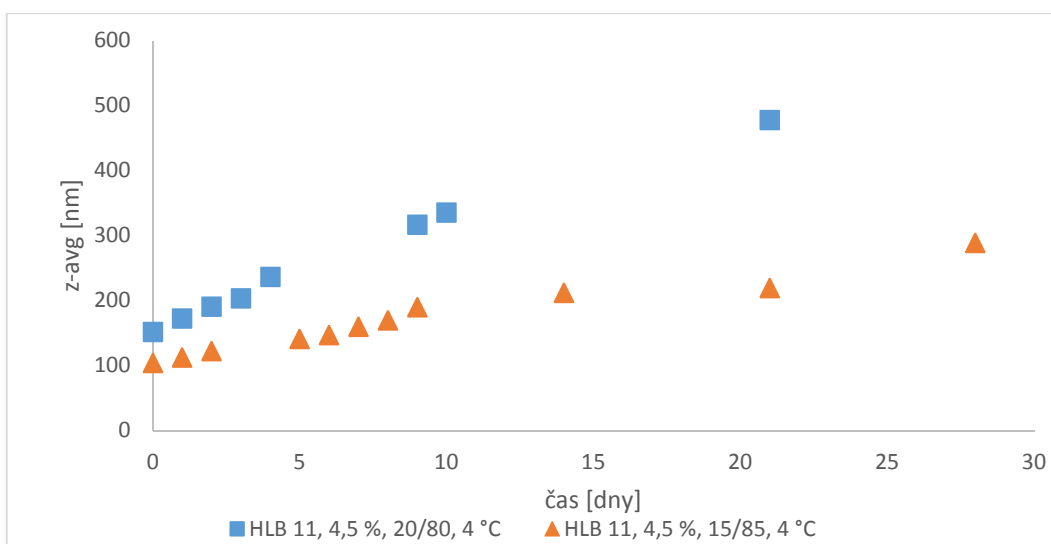


Obr. 24. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 5/95 a HLB 11–12 s 4,5 % emulgátoru, skladovaných při 4 °C



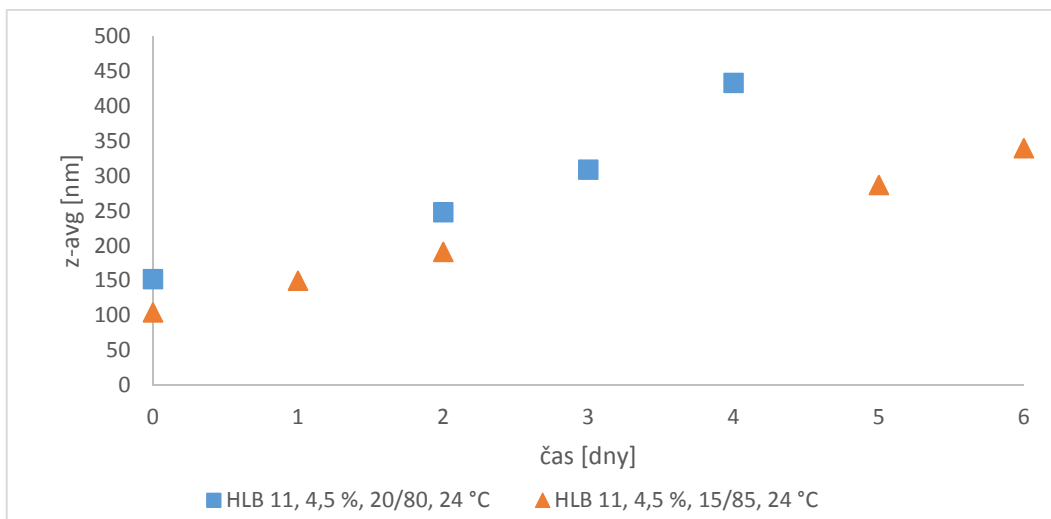
Obr. 25. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 5/95 a HLB 11–12 s 4,5 % emulgátoru, skladovaných při 24 °C

U emulzí s vyšším podílem olejové fáze, např. O/V 15/85 a 20/80 připravených při HLB 11 a s obsahem emulgátorů 4,5 % byly oproti emulzi O/V 5/95 změny ve velikosti částic během skladování při 4 °C výraznější, jak je znázorněno na Obr. 26. Taktéž je viditelný rozdíl mezi velikostí částic emulze s nižším podílem olejové fáze (15/85) a emulze s vyšším podílem olejové fáze (20/80). U emulze O/V 15/85 se velikost částic během skladování zvýšila z hodnoty cca 105 nm na hodnotu cca 289 nm a u emulze O/V 20/80 se velikost částic změnila v průběhu skladování během 21 dní z hodnoty cca 152 nm na hodnotu cca 478 nm. I přesto byla ale stabilita těchto emulzí poměrně uspokojivá, separace fází nastala u emulze O/V 15/85 35. den od její přípravy a u emulze O/V 20/80 nastala 28. den od přípravy.



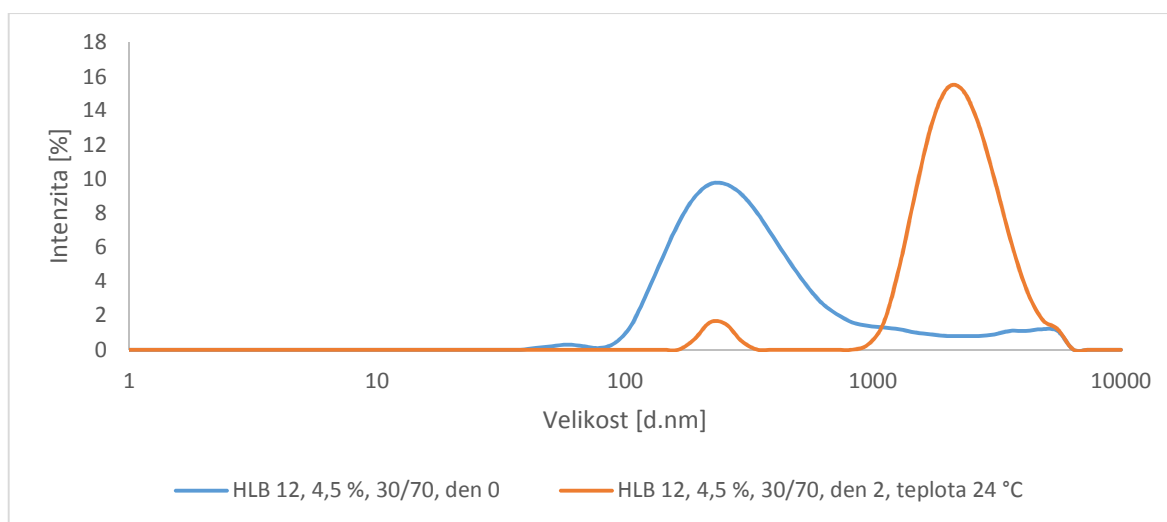
Obr. 26. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 15/85 a 20/80 pro HLB 11 a koncentraci emulgátorů 4,5 %

Na Obr. 27 je zobrazen průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 15/85 a 20/80 při teplotě 24 °C. Jak je z obrázku zřejmé, u emulze s poměrem fází O/V 15/85 dochází během skladování ke změně velikosti částic z hodnoty cca 105 nm na hodnotu cca 340 nm v průběhu 6 dní, posléze nastal její rozpad. U emulze O/V 20/80 nastala změna velikosti částic z hodnoty cca 152 nm na hodnotu cca 433 nm v průběhu 4 dní, kdy následně došlo k destabilizaci emulze.



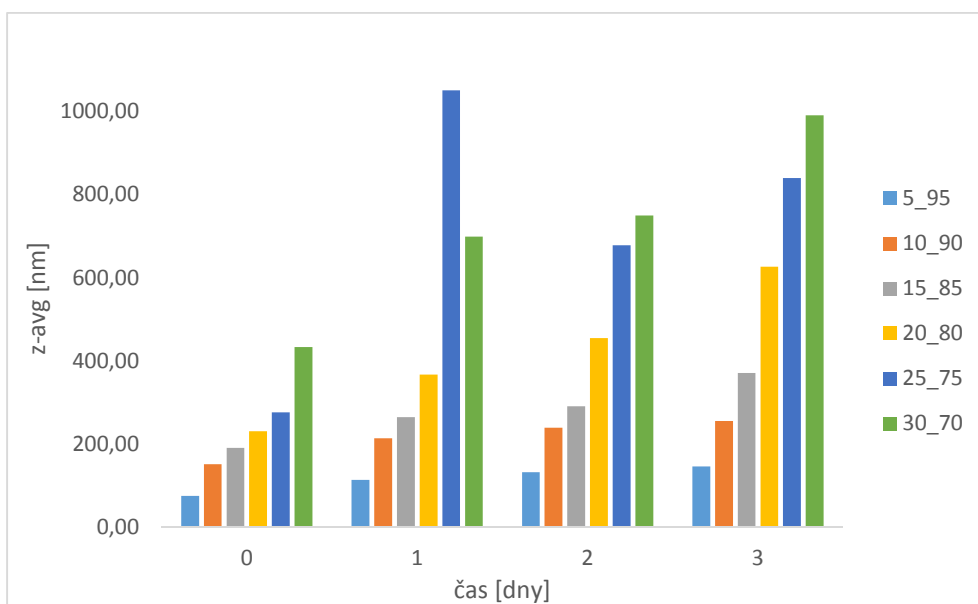
Obr. 27. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 15/85 a 20/80 pro HLB 11 a koncentraci emulgátorů 4,5 %

Na Obr. 28 je znázorněna distribuce velikosti částic emulze O/V 30/70, HLB 12 a koncentraci emulgátorů 4,5 %, kde je patrný velký posun distribuční křivky směrem k vyšším hodnotám velikosti částic po pouhých dvou dnech skladování emulze při teplotě 24 °C.



Obr. 28. Distribuce velikosti částic pro emulzi O/V 30/70 s 4,5 % emulgátorů a HLB 12

Na Obr. 29 je zase znázorněno, jak se měnila velikost částic všech připravovaných poměrů O/V emulzí při jejich skladování při 24 °C v průběhu tří dní od jejich přípravy. Je patrné, že k nejvyšší změně velikosti částic došlo u emulzí s vyššími poměry olejové fáze, jedná se zejména o emulze se složením O/V 20/80, 25/75 a 30/70.



Obr. 29. Změna velikosti částic emulzí s HLB 11 a 3,5 % emulgátorů při teplotě skladování 24 °C

Lze tedy říci, že jako nejstabilnější se jeví emulze skladované při teplotě 4 °C, jejich životnost byla mnohdy i čtyřikrát delší, než u emulzí skladovaných při teplotě 24 °C. Nejhorší stabilita byla zjištěna u emulzí skladovaných při teplotě 37 °C, jejich rozpad nastal do druhého dne od jejich přípravy. Obecně nejlepší stabilita byla prokázána u emulzí s nízkým podílem olejové fáze, tedy s poměrem O/V 5/95, dále pak 10/90 a v některých případech i s poměrem O/V 15/85.

Za velmi stabilní je možné považovat emulze s HLB systému 11, 3,5 i 4,5 % emulgátorů, poměrem O/V 5/95, u kterých nebyla pozorován destabilizace ani 35. den od jejich přípravy, výjimku tvořila emulze se 4,5 % emulgátorů skladována při teplotě 24 °C, u které byl pozorován rozpad emulze 35. den od přípravy. U emulzí (O/V = 10/90–30/70) skladovaných při teplotě 4 °C a koncentrací emulgátorů 3,5 % nebyla separace fází pozorována ani 14. den měření, k rozpadu emulzí došlo v průběhu dalšího týdne skladování, tedy 19. nebo 20. den měření. U emulzí (O/V = 10/90–30/70) skladovaných

při teplotě 24 °C a koncentrací emulgátorů 3,5 % byla stabilita shledána jako velmi nízká, jelikož destabilizace emulzí nastala během prvních 2–3 dnů měření. Taktéž u emulzí (O/V = 10/90–30/70) skladovaných při teplotě 24 °C a koncentrací emulgátorů 4,5 % nastalo krémování v průběhu prvního týdne měření. Poměrně stabilní byly také emulze s O/V 15/85 a 20/80 a koncentrací emulgátorů 4,5 % skladované při teplotě 4 °C, které byly stabilní i 21. a 28. den po přípravě.

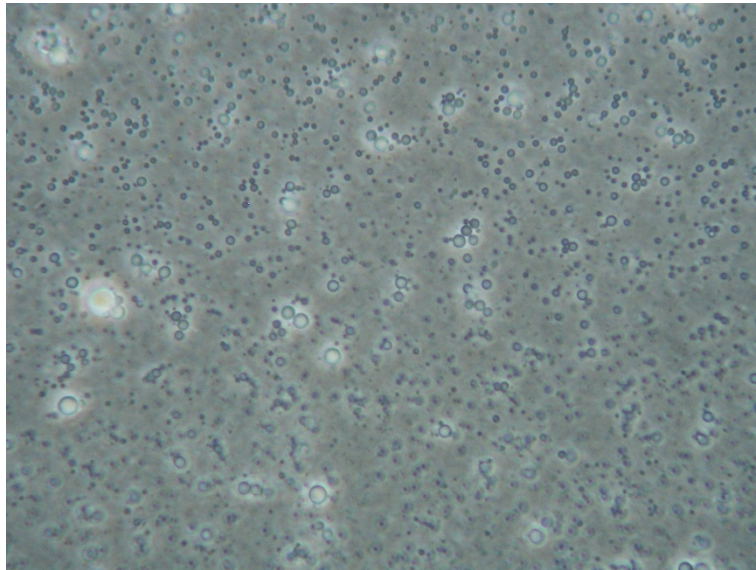
U emulzí s HLB systému 11,5 je možné považovat za emulze s dobrou stabilitou pouze ty emulze, které byly skladovány při teplotě 4 °C. Právě u této hodnoty HLB systému se prokázal lepší stabilizující efekt u vyšší koncentrace emulgátorů (4,5 %), kdy u teploty 4 °C nebyl pozorován rozpad u emulze O/V 5/95 ani 35. den měření, u emulzí O/V 10/90 a 15/85 nedošlo k separaci fází ani 28. den měření, nejméně byla stabilní emulze s poměrem O/V 30/70, jejíž rozpad nastal 6. den měření. U všech emulzí se systémem emulgátorů o HLB 11,5, které byly skladovány při teplotě 24 °C, byl sledován jejich rozpad v průběhu prvního týdne od jejich přípravy.

Emulze připravované s HLB systému 12 byly shledány jako nejméně stabilní. Ani teplota 4 °C stabilitu těchto emulzí příliš neprodloužila, při této teplotě byly nejstabilnější emulze s poměrem O/V 5/95 a poté ještě emulze s O/V 10/90 a 15/85 s koncentrací emulgátorů 4,5 %. Emulze s poměrem fází 20/80 a koncentrací emulgátorů 4,5 % skladována při laboratorní teplotě byla vůbec nejméně stabilní emulzí, protože k jejímu rozpadu došlo již 2. den po její přípravě.

7.5 Mikroskopické pozorování emulzí

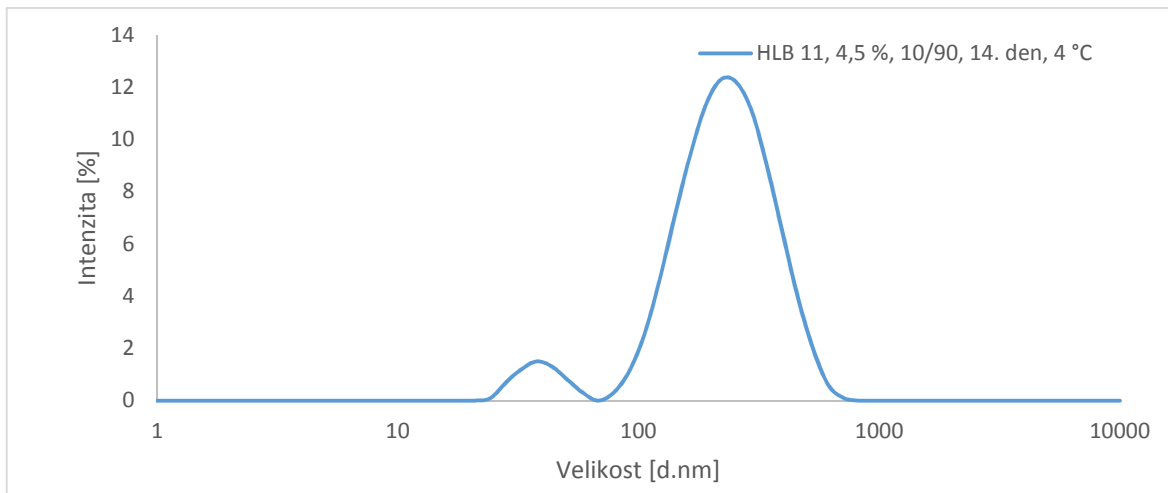
Kromě měření velikosti částic přístrojem Zeta Nano ZS a vizuálního pozorování bylo provedeno i mikroskopické pozorování, které probíhalo ve stejných intervalech jako měření velikosti částic, u každého vzorku emulze byly po celou dobu pozorování pořizovány fotografické záznamy. K tomuto pozorování byl použit mikroskop Olympus s připojeným fotoaparátém stejné značky, za pomoci programu Quick PHOTO PRO 2.0 byly pořizovány zmíněné fotografie. Pozorování emulzí mikroskopem bylo provedeno pouze v případě, pokud velikost částic emulzí nebyla pod rozlišovací schopností mikroskopu. Vzhledem k rozsahu diplomové práce byly vybrány jen některé fotografie vystihující výše zmíněnou problematiku.

Na Obr. 30 je uveden příklad emulze s poměrem fází 10/90, koncentrací emulgátorů 4,5 % a hodnotou HLB 11, fotografie této emulze byla pořízena 14. den po její přípravě, tato emulze byla skladována při teplotě 4 °C. Při mikroskopování byl viditelný Brownův pohyb, byla také pozorována počínající flokulace částic, čehož je možné si všimnout na obrázku.



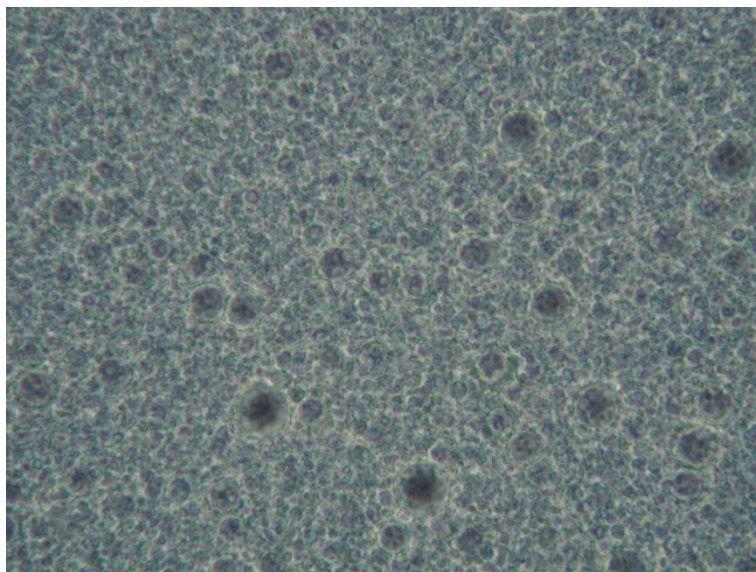
*Obr. 30. Emulze HLB 11, 4,5 %, 10/90, 4 °C, den 14.,
Brownův pohyb, flokulace*

Na Obr. 31 je znázorněno měření velikosti částic stejné emulze na přístroji Zeta Nano ZS, které stejně jako fotografie z mikroskopu poukazuje na přítomnost dvou populací částic, což je nejspíše důsledek počínající flokulace.

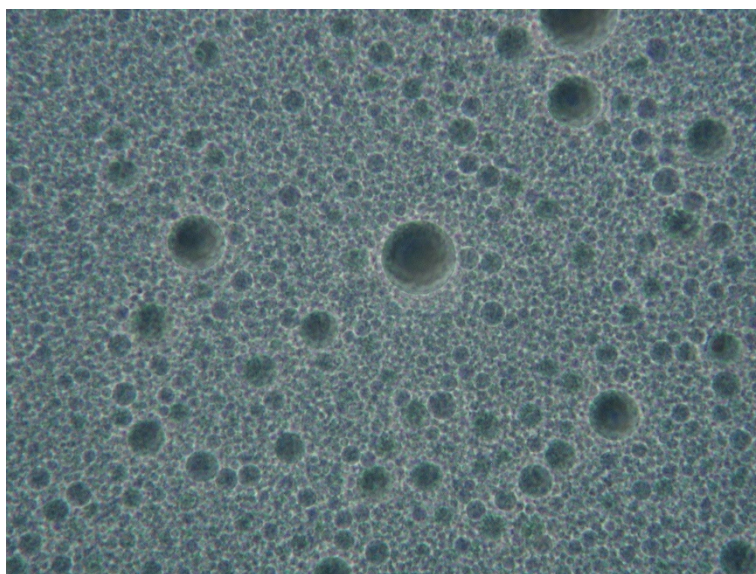


Obr. 31. Distribuce velikosti částic emulze O/V 10/90, koncentrací emulgátorů 4,5 % a HLB 11, 14. den po přípravě

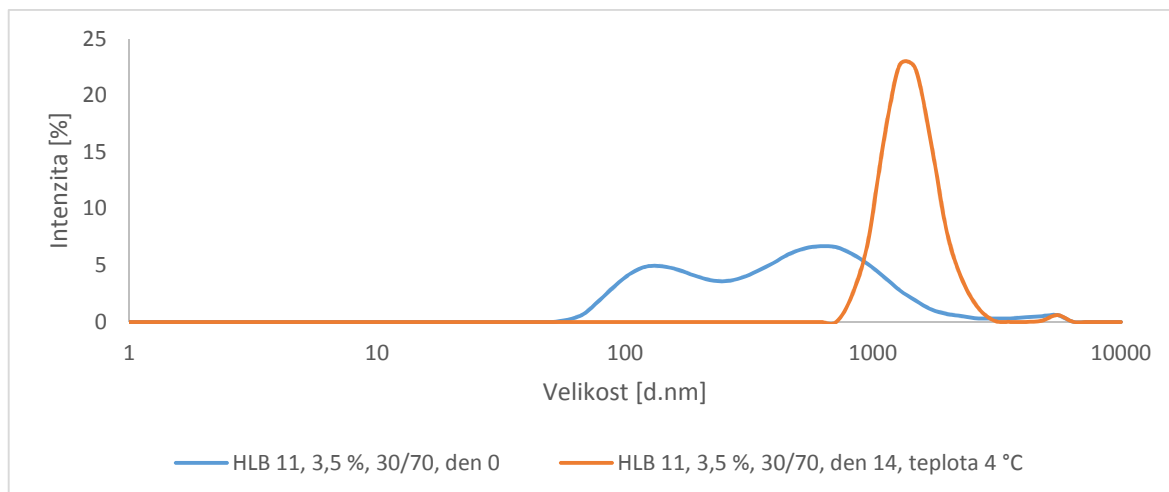
Na Obr. 32 lze vidět emulze s poměrem O/V 30/70, obsahem emulgátorů 3,5 % a hodnotou HLB 11 v den její přípravy a na Obr. 33 je zobrazena stejná emulze, ale 14. den jejího skladování při 4 °C. Na Obr. 32 si lze všimnout, že emulze ihned po přípravě obsahovala částice různých velikostí, což je potvrzeno i na Obr. 34, kde je zobrazena poměrně široká distribuční křivka velikosti částic této emulze. Je zde také viditelné, že po 14 dnech skladování se zvětšila velikost částic, distribuční křivka se posunula do vyšších hodnot, ale její distribuce je mnohem užší než u měření provedeného ihned po přípravě.



Obr. 32. Emulze s 3,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 30/70, v den přípravy

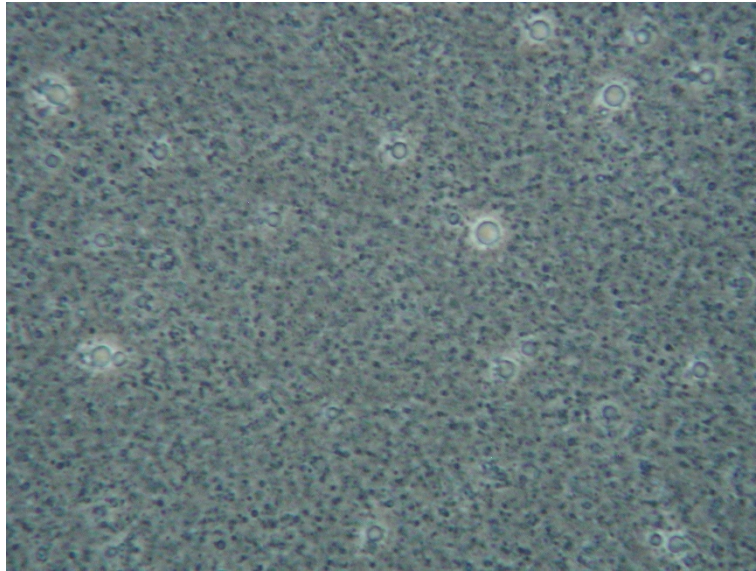


Obr. 33. Emulze s 3,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 30/70, 14. den od přípravy, skladování při teplotě 4 °C

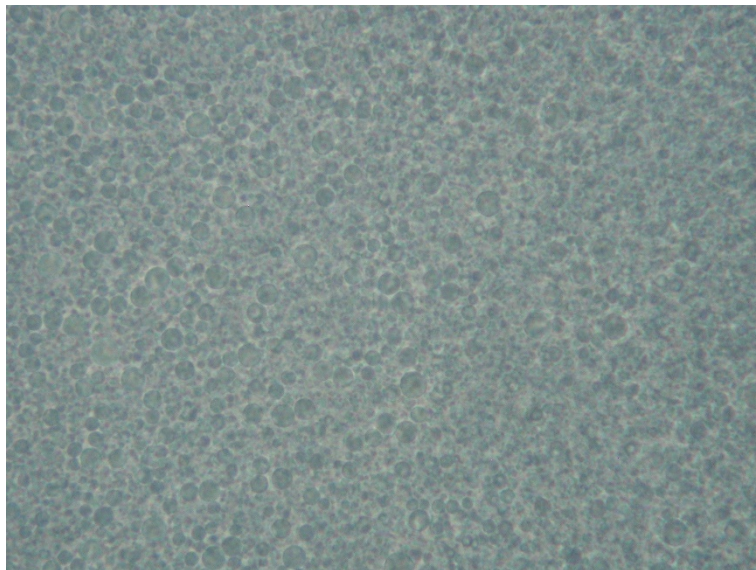


Obr. 34. Distribuce velikosti částic emulze O/V 30/70 (HLB 11, 3,5 %) v den přípravy a 14. den od přípravy

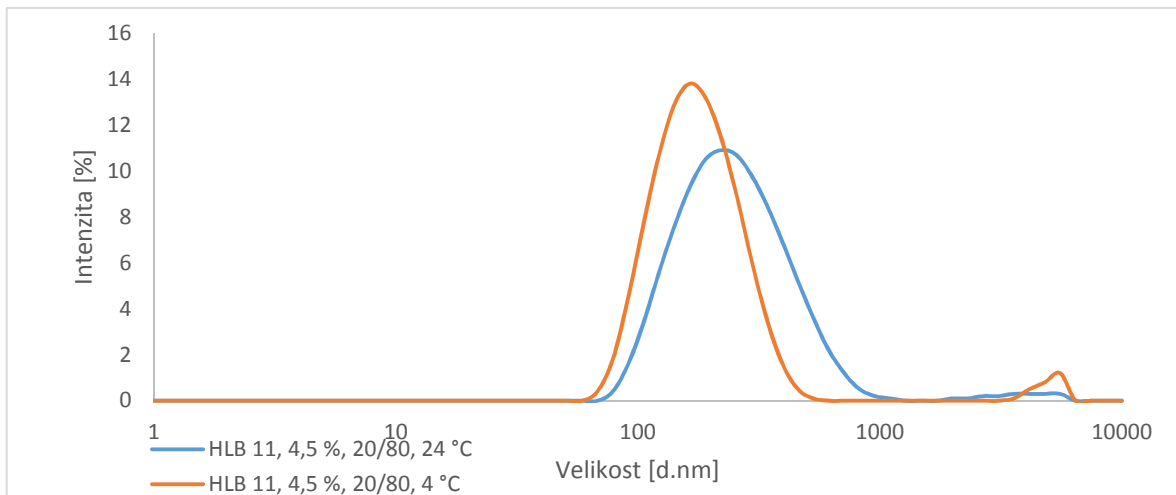
Pro srovnání vlivu teploty na velikost částic a vzhled emulze byla vybrána emulze s poměrem O/V 20/80, koncentrací emulgátorů 4,5 % a HLB 11. Na Obr. 35 a 36 jsou zobrazeny fotografie pořízené 1. den po přípravě emulzí, které byly skladovány při rozdílných teplotách. U emulze skladované při teplotě 4 °C je viditelné, že tato emulze obsahovala mírně menší částice (měřením Z-avg to bylo cca 173 nm) než emulze skladovaná při teplotě 24 °C (220 nm), což je viditelné i na Obr. 37, na kterém jsou zobrazeny distribuční křivky velikosti částic obou zmíněných emulzí, i přesto je ale rozdíl ve velikosti částic minimální. U emulze skladované při 4 °C byl taktéž pozorován Brownův pohyb.



Obr. 35. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 20/80, 1. den od přípravy, skladováno při 4 °C

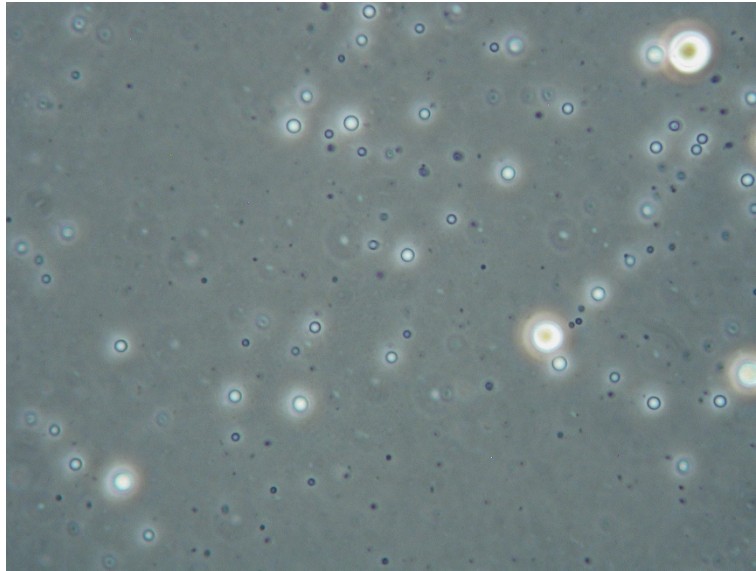


Obr. 36. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 20/80, 1. den od přípravy, skladováno při 24 °C

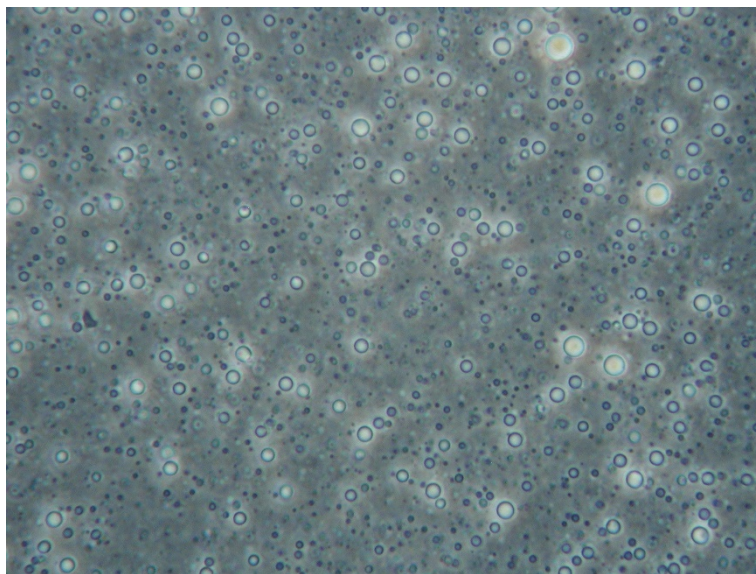


Obr. 37. Distribuce velikosti částic emulze O/V 20/80, s koncentrací emulgátorů 4,5 % a HLB 11, 1. den od přípravy

Na následujících obrázcích (Obr. 38 a 39) je jako příklad jedné z nejstabilnějších emulzí zobrazena emulze s poměrem fází O/V 5/95 s obsahem emulgátorů 4,5 % a HLB 11,5, která byla skladována při teplotě 4 °C. Na prvním obrázku je pořízen snímek emulze 9. den po přípravě, na dalším obrázku je snímek pořízen v 35. den od přípravy emulze. Tyto snímky se významně liší počtem viditelných částic. U snímku pořízeného 35. den od přípravy lze vidět mnohem větší množství částic, než je tomu u emulze pozorované 9. den. Předpokladem je, že u snímku emulze pořízeném 9. den je mnohem větší počet částic v oblasti jednotek nanometrů, což jsou částice, které nejsou viditelné světelným mikroskopem. To potvrzuje i fakt, že při měření velikosti částic přístrojem Zeta Nano ZS byla velikost částic 9. den skladování cca 83 nm a po 35 dnech od přípravy se velikost částic emulze zvýšila na hodnotu cca 176 nm.

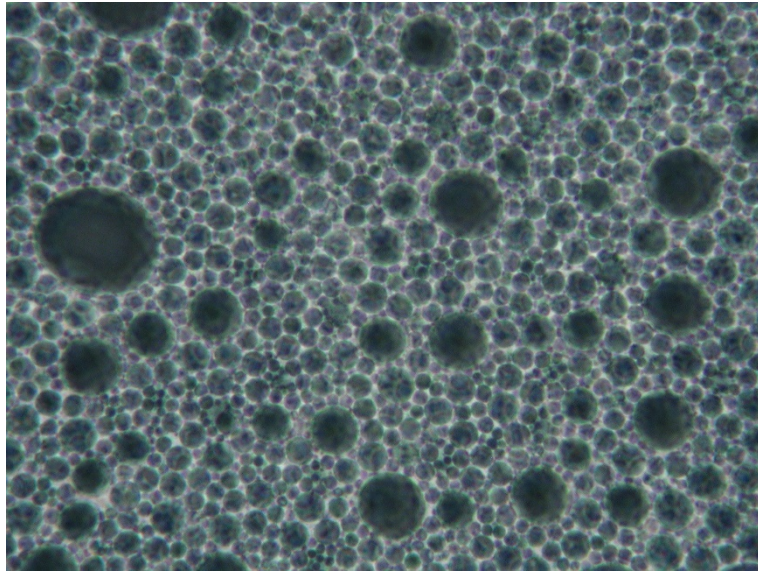


Obr. 38 Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11,5 a poměrem O/V 5/95, 9. den od přípravy, skladováno při 4 °C

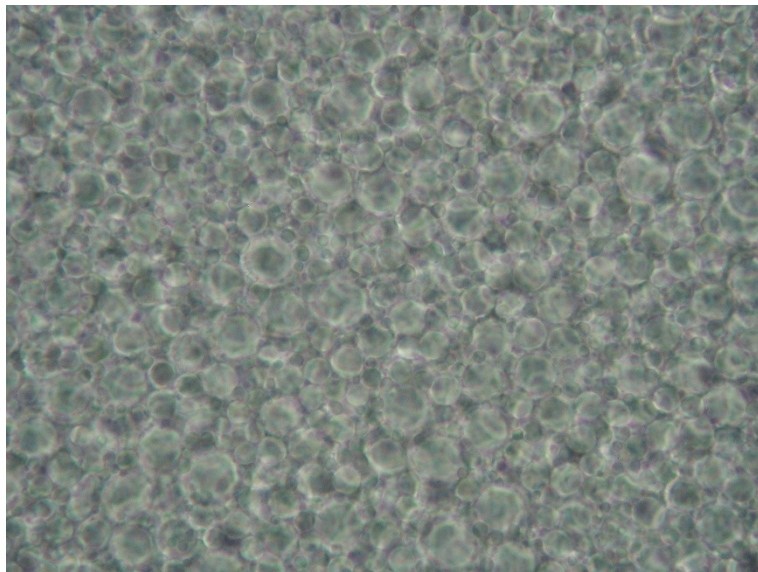


Obr. 39. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11,5 a poměrem O/V 5/95, 35. den od přípravy, skladováno při 4 °C

Jedny z nejméně stabilních emulzí byly emulze s poměrem fází O/V 25/75 a 30/70, s koncentrací emulgátorů 4,5 % a hodnotou HLB 12, jejich rozpad nastal po 2 dnech skladování. Jejich snímky, které byly pořízeny ihned po přípravě, jsou zobrazeny na Obr. 40 a 41. Je zřetelně viditelné, že velikost jejich částic je mnohem větší než u ostatních prezentovaných emulzí, což se odrazilo i na jejich malé stabilitě.



Obr. 40. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 12 a poměrem O/V 25/75, v den přípravy



Obr. 41. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 12 a poměrem O/V 30/70, v den přípravy

ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce byla příprava emulzí metodou tzv. studené emulzifikace za použití systému dvou neionických emulgátorů. Tato metoda přípravy emulzí byla zvolena na základě předchozích zkušeností na pracovišti a také z důvodu nižší náročnosti jak energetické, tak i praktické.

Všechny připravované emulze byly typu olej ve vodě, kde olejová fáze byla tvořena n-undekanem a vodnou fází tvořila destilovaná voda. Systém emulgátorů byl tvořen dvěma neionickými emulgátory, jedním z nich byl lipofilní Span 20, jako druhý emulgátor byl zvolen Triton X-100, který je rozpustný ve vodné fázi. První volbou systému emulgátorů byla kombinace Span 20/Tween 85, ale po přípravě emulze O/V 5/95 a 10/90 s koncentrací emulgátorů 2 a 3 % a HLB 10,5, byl tento systém shledán jako nevhodný, jelikož vznikly velmi viskózní emulze se špatnou stabilitou, po pár hodinách pozorování byl také zřetelný jejich rozpad. S ohledem na tyto výsledky byla zvolena kombinace emulgátorů Span 20/Triton X-100. Procentuální zastoupení emulgátorů bylo vybráno jako výsledek preexperimentu, kdy byly připraveny emulze s poměrem fází O/V 5/95 a 10/90 se zvyšující se koncentrací emulgátorů (2–5 %), na základě nejmenší naměřené velikosti částic byly vybrány koncentrace 3,5 a 4,5 %.

U připravovaných emulzí byl zvolen rozsah hodnot HLB v rozmezí 11; 11,5 a 12. Byla připravena také emulze s hodnotou HLB 10,5, která byla příliš viskózní, což nebylo pro naše testování vhodné, z důvodu komplikovanosti při měření částic a mikroskopického pozorování.

Další proměnnou veličinou byl poměr mezi olejovou a vodnou fází, který byl 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75 a 30/70. Poměr olejové a vodné fáze emulze je parametr, který také významně ovlivňuje stabilitu emulzí. Nejstabilnější byly jednoznačně emulze s poměrem O/V 5/95, dále pak emulze s poměrem O/V 10/90. Na druhou stranu, nejméně stabilní byly emulze s nejvyšším testovaným podílem olejové fáze, tzn. 30/70. U těchto emulzí byly sledovány i další vlivy s ohledem na jejich stabilitu. Jako první byl sledován vliv HLB hodnoty na stabilitu emulzí, kdy byly tyto hodnoty měněny při jinak konstantních podmínkách. Nejlepších výsledků v rámci stability, bylo dosaženo při hodnotě HLB 11 a 11,5, protože u nejstabilnější emulze nebyl sledován rozpad ani po 35 dnech skladování.

Dalším sledovaným parametrem byl vliv procentního zastoupení emulgátorů na stabilitu emulzí, kdy byly připravovány emulze s 3,5 a 4,5% koncentrací emulgátorů v emulzi. I přes očekávání, že větší obsah emulgátorů v emulzi bude mít za následek vznik stabilnějšího systému, nemůže být tato teorie potvrzena, jelikož rozdíly v délce skladování u jednotlivých emulzí nejsou jednoznačné, přestože o něco lepších výsledků bylo dosaženo u vyšší koncentrace emulgátorů. Bylo prokázáno, že vyšší obsah emulgátorů má také za následek vznik menší velikosti částic testovaných emulzí.

Faktorem, který zásadně ovlivňuje stabilitu emulzí, jsou podmínky skladování, tedy teplota, při které byly emulze uchovávány. Emulze byly skladovány při teplotě 4, 24 a 37 °C a v průběhu skladování byla v pravidelných intervalech sledována jejich stabilita. Z dosažených výsledků je zřejmé, že nejméně stabilní byly emulze skladované v termostatu při teplotě 37 °C, které se všechny rozpadly již po prvním dni testování. Uspokojivějších výsledků bylo dosaženo při laboratorní teplotě skladování, kdy emulze s poměrem fází O/V 5/95 (HLB 11) byly stabilní i 4 týdny po jejich přípravě v případě koncentrace 4,5 % emulgátorů a 5 týdnů od jejich výroby v případě 3,5 % emulgátorů. Při teplotě 24 °C rozpad nejrychleji nastával u emulzí s HLB 12 a vyšším podílem olejové fáze (O/V 25/75, 30/70). Nejlepší stabilita byla prokázána u emulzí skladovaných při teplotě 4 °C. U emulzí s poměrem fází O/V 5/95 nebyl pozorován až tak velký rozdíl ve stabilitě mezi teplotami 4 a 24 °C, ale u emulzí s ostatními poměry fází a především HLB 11 a 11,5 byla stabilita emulzí při skladovací teplotě 4 °C mnohem delší než v případě emulzí se stejným složením, ale vyšší teplotou skladování.

Další částí práce bylo měření velikosti částic emulzí pomocí přístroje Zeta Nano ZS, kde bylo možné sledovat velikost částic ihned po přípravě emulzí a následně sledovat změnu velikosti částic emulze během jejich skladování. Bylo zjištěno, že velikost částic závisí zejména na poměru olejové a vodné fáze, dále pak na HLB systému a také na procentním zastoupení emulgátorů. Nejmenší velikost částic měly vždy emulze s poměrem O/V 5/95. Částice s nejmenší naměřenou velikostí 70 nm obsahovala emulze s hodnotou HLB 11,5, 4,5 % emulgátorů a poměrem fází O/V 5/95, největší částice byly naměřeny u emulze s HLB 12, koncentrací emulgátorů 4,5 % a poměru fází O/V 30/70, kdy velikost po dvou dnech skladování dosáhla hodnoty 2 μm, přičemž ihned po emulgaci byla 277 nm.

Připravené emulze byly kromě vizuálního pozorování sledovány i mikroskopicky. Z mikroskopického pozorování emulzí byly pořízeny fotografické snímky, které potvrzují

například přítomnost flokulace. Je také možné všimnout si rozdílů ve velikosti částic jednotlivých emulzí. Mikroskopicky byla také u některých emulzí pozorována přítomnost Brownova pohybu.

Závěrem lze tedy říct, že na stabilitu emulzí má vliv celá řada faktorů, mezi ně patří hlavně ty, které se týkají samotné přípravy emulzí, jako je HLB hodnota systému, procentní zastoupení emulgátorů v emulzích a poměr olejové a vodné fáze, zejména teplota skladování emulzí má velký vliv na jejich stabilitu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TADROS, Tharwat F. *Emulsion Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, XVIII. ISBN 35-273-2525-5.
- [2] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 244 s. ISBN 80-708-0579-X.
- [3] Emulsion. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001–2015 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion>
- [4] MYERS, Drew. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N. J.: J. Wiley, ©2006, XVI. ISBN 04-716-8024-9.
- [5] KORAC, Radava et al. A new class of emulsion systems – Fast inverted o/w emulsions: Formulation approach, physical stability and colloidal structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 461, s. 101-165. DOI: 10.1007/3-540-44473-4_2.
- [6] Macroemulsion. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001–2015 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Macroemulsion>
- [7] Microemulsion. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001–2015 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Microemulsion>
- [8] HEUSCHKEL, Sandra et al. Microemulsions - modern colloidal carrier for dermal and transdermal drug delivery. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2008, vol. 97, issue 2, s. 603–631. DOI: 10.1002/jps.20995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jps.20995>
- [9] SOLANS, C. et al. Nano-emulsions. *Current Opinion in Colloid*. 2005, vol. 10, s. 102–110. DOI: 10.1016/j.cocis.2005.06.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359029405000348>
- [10] MASON, T. G. et al. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006-10-18, vol. 18, issue 41, s. 635–666. DOI: 10.1088/0953-8984/18/41/R01. Dostupné

- z: <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=41/a=R01?key=crossref.6bcb5e402d8c940fbe9d9ad59ca40dee>
- [11] TADROS, Tharwat et al. Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2004, 108-109, s. 303–318 [cit. 2015-01-28]. DOI: 10.1016/j.cis.2003.10.023. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000186860300157X>
- [12] SCHRAMM, Laurier Lincoln. *Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005, XV, 448 p. ISBN 35-273-0743-5.
- [13] Konduktivita. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001–2015 [cit. 2015-04-30]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Konduktivita>
- [14] MCCLEMENTS, D. *Food emulsions: principles, practices, and techniques*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2005, 609 s. ISBN 08-493-2023-2.
- [15] PERRIER-CORNET, J. M. et al. Comparison of emulsification efficiency of protein-stabilized oil-in-water emulsions using jet, high pressure and colloid mill homogenization. *Journal of Food Engineering*. 2005, vol. 66, issue 2, s. 211–217. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.03.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877404001244>
- [16] JAFARI, Seid Mahdi et al. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids*. 2008, vol. 22, issue 7, s. 1191–1202. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2007.09.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0268005X07002147>
- [17] LIN, T. Joseph. *Manufacturing cosmetic emulsions: pragmatic troubleshooting and energy conservation*. Carol Stream, IL: Alluredbooks, ©2010, IX, 187 s. ISBN 19-326-3361-8.
- [18] MAINDARKAR, Shashank et al. Prediction of emulsion drop size distributions in colloid mills. *Chemical Engineering Science*. 2014, vol. 118, s. 114–125. DOI: 10.1016/j.ces.2014.07.032.
- [19] Wikimedia commons: Schematic diagram of colloid mill (Torrey Hills Tech). [online]. 31. 5. 2012. [cit. 2015-04-22]. Dostupné z: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_diagram_of_colloid_mill.jpg

- [20] CALLIGARIS, Sonia et al. Milk pre-treatment by high pressure homogenization in the manufacturing of “queso fresco” fortified with omega-3 fatty acids. *LWT - Food Science and Technology*. 2013, vol. 50, issue 2, s. 629–633. DOI: 10.1016/j.lwt.2012.07.035.
- [21] LEONG, T. S. H. et al. Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009, vol. 16, issue 6, s. 721–727. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.02.008.
- [22] PURWANTI, Nanik et al. Stability of monodisperse clove oil droplets prepared by microchannel emulsification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, vol. 466, s. 66–74. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.10.058.
- [23] REN, Yanjun et al. Phase inversion pathways of emulsions stabilized by ethoxylated alkylamine surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 452, s. 95–102. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.081.
- [24] SHINODA, Kōzō a Hiroshi SAITO. The Stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1969, vol. 30, issue 2, s. 258–263. DOI: 10.1016/s0021-9797(69)80012-3.
- [25] ANTON, Nicolas et al. Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates - A review. *Journal of Controlled Release*. 2008, vol. 128, issue 3, s. 185–199. DOI: 10.1016/j.jconrel.2008.02.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365908001016>
- [26] OSTERTAG, Felix et al. Low-energy formation of edible nanoemulsions: Factors influencing droplet size produced by emulsion phase inversion. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, vol. 388, issue 1, s. 95–102. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.089.
- [27] ANTON, Nicolas et al. Nano-emulsions and nanocapsules by the PIT method: An investigation on the role of the temperature cycling on the emulsion phase inversion. *International Journal of Pharmaceutics*. 2007, vol. 344, 1-2, s. 44–52. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2007.04.027. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517307003663>

- [28] FERNANDEZ, Patrick et al. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, vol. 251, 1-3, s. 53–58. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.09.029.
- [29] ANTON, Nicolas a Thierry F. VANDAMME. The universality of low-energy nano-emulsification. *International Journal of Pharmaceutics*. 2009, vol. 377, 1-2, s. 142–147. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2009.05.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517309003068>
- [30] EGGER, Holger et al. Aging of oil-in-water emulsions: The role of the oil. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, vol. 299, issue 2, s. 890–899. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.03.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979706002207>
- [31] ROBINS, Margaret et al. Emulsions - creaming and rheology. *Current Opinion in Colloid*. 2002, vol. 7, 5-6, s. 208–208. DOI: 10.1007/978-3-642-20665-8_100043.
- [32] JIAO, Jim et al. Ostwald ripening of water-in-hydrocarbon emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, vol. 264, issue 2, s. 509–516. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00276-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979703002765>
- [33] CHEBIL, Asma et al. Ostwald ripening of nanoemulsions stopped by combined interfacial adsorptions of molecular and macromolecular nonionic stabilizers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013, vol. 425, s. 24–30. DOI: 10.1002/9780470114735.hawley12137.
- [34] TAYLOR, P. Ostwald ripening in emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998, vol. 75, issue 2, s. 107–163. DOI: 10.1016/s0001-8686(98)00035-9.
- [35] SHARMA, Tushar et al. Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.07.026.
- [36] BINKS, B. P et al. Temperature-dependent stability of water-in-undecanol emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, vol. 224, 1-3, s. 241–249. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00329-7. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775703003297>

- [37] KUNDU, Partha et al. Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature. *Chemical Engineering Science*. 2013, vol. 102, s. 176–185. DOI: 10.1016/j.ces.2013.07.050.
- [38] NESTERENKO, Alla et al. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 457, s. 49–57. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.044.
- [39] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin 3*. 2. upr. vyd. Tábor: OSSIS, 2002. 331 s. ISBN 80-866-5903-8.
- [40] DICKINSON, Eric et al. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*. 2009, vol. 23, issue 6, s. 2077-2080. DOI: 10.1016/b0-12-227055-x/00402-8.
- [41] MAINDARKAR, Shashank N. et al. Predicting the effects of surfactant coverage on drop size distributions of homogenized emulsions. *Chemical Engineering Science*. 2013, vol. 89, s. 102–114. DOI: 10.1016/j.ces.2012.12.001.
- [42] DAVIS, H. T. Factors determining emulsion type: Hydrophile - lipophile balance and beyond. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1994, vol. 91, s. 9–24. DOI: 10.1016/0927-7757(94)02929-6.
- [43] BAREL, A. et al. *Handbook of cosmetic science and technology*. 3rd ed. New York: Informa Healthcare, ©2009, XVI, 869 p. ISBN 14-200-6963-2.
- [44] ŠEVČÍKOVÁ, Petra. *Příprava emulzí*. Zlín, 2010. Diplomová. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [45] HOFFMANN, H. et al. Emulsions with unique properties from proteins as emulsifiers. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, vol. 205, s. 94–104. DOI: 10.1016/j.cis.2013.08.007. Dostupné z:<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868613000961>
- [46] TRAPANI, G. et al. Determination of hydrophile-lipophile balance of some polyethoxylated non-ionic surfactants by reversed-phase thin layer chromatography. *International Journal of Pharmaceutics*. 1995, vol. 116, issue 1, s. 95-99. DOI: 10.1016/0378-5173(94)00279-e.
- [47] SAJJADI, S. et al. Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span

- 20/Tween 20). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, vol. 218, 1-3, s. 241–254. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00596-4. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775702005964>
- [48] LV, Guojun et al. Characterization of the addition of lipophilic Span 80 to the hydrophilic Tween 80-stabilized emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, vol. 447, s. 8–13. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.066.
- [49] FU, Zhisheng et al. Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems. *Fuel*. 2010, vol. 89, issue 10, s. 2838–2843. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.05.031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236110002565>
- [50] GOLOUB, Tanya et al. The role of the surfactant head group in the emulsification process: Single surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, vol. 257, issue 2, s. 337–343. DOI: 10.1016/s0021-9797(02)00047-4.
- [51] Uživatelská příručka: *Technical note, Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*. (Malvern Instruments Ltd, Enigma Business Park, Grovewood Road, Malvern, Worcestershire, UK, WR14 1XZ.
- [52] Dynamic light scattering. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001–2015 [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering
- [53] Dynamický rozptyl světla. [online]. [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfkl-osa/eng/zetasizer/dls.htm>
- [54] ŠEVČÍKOVÁ, Petra et al. Dynamický rozptyl světla v analýze koloidních systémů. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2014. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_05_479-482.pdf
- [55] YAMAGUCHI, Shigehiro. 1998. Correlation between the Mixing Ratio of Surfactants and the Water/Oil Ratio in Middle Microemulsions in Water/Mixed Surfactant/Hydrocarbon Systems. *Langmuir*. 14(25): 7183-7188. DOI: 10.1021/la980768l.
- [56] FLORENCE, A et al. 1988. *Physicochemical principles of pharmacy*. 4th ed. London: Pharmaceutical Press, X, 485 s.

- [57] SAJJADI, Shahriar. 2006. Effect of mixing protocol on formation of fine emulsions. *Chemical Engineering Science*. 61(9): 3009-3017. DOI: 10.1016/j.ces.2005.10.071.
- [58] ŠEVČÍKOVÁ, Petra, et al. 2012. On the preparation and characterization of nanoemulsions produced by phase inversion emulsification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 410: 130-135. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.06.031.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

cmc	Kritická micelární koncentrace.
DAG	Diacylglycerol.
DLS	Dynamický rozptyl světla.
DPC	n-dodecylpyridinium chlorid.
EIP	Emulsion inversion point (inverzní bod emulze).
HLB	Hydrophile-lipophile balance (hydrofilně-lipofilní rovnováha).
MAG	Monoacylglycerol.
NaCl	Chlorid sodný.
O/O	Emulze typu olej v oleji.
O/V	Emulze typu olej ve vodě.
O/V/O	Emulze typu olej/voda/olej.
PIC	Phase inversion composition (fázová inverze složení).
PIT	Phase inversion temperature (teplota fázové inverze).
SDS	Dodecylsulfát sodný.
SiO ₂	Oxid křemičitý.
SWOP	Emulze SWitch Oil Phase.
V/O	Emulze typu voda v oleji.
V/O/V	Emulze typu voda/olej/voda.
Z-avg	Z-average (Z-průměr velikosti částic).

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Dvojité emulze [4, s. 316]</i>	13
<i>Obr. 2. Emulze (a) zředěné, (b) koncentrované, (c) vysoce koncentrované [2, s. 173].....</i>	14
<i>Obr. 3. Průběh emulzifikace [14, s. 234].....</i>	17
<i>Obr. 4. Vysokorychlostní mixér [14, s. 250].....</i>	23
<i>Obr. 5. Koloidní mlýn [19]</i>	24
<i>Obr. 6. Mechanismy rozpadu emulze [1, s. 2]</i>	34
<i>Obr. 7. Adsorpce emulgátoru a stabilizace kapek</i>	42
<i>Obr. 8. Orientace surfaktantu na rozhraní olej/voda [44, s. 31]</i>	44
<i>Obr. 9. Relativní tloušťka vrstvy mezi kapkami [40, s. 1477]</i>	46
<i>Obr. 10. Orientace dvou emulgátorů na rozhraní fází [4, s. 299].....</i>	48
<i>Obr. 11. Optická konfigurace systému pro měření dynamického rozptylu světla [51, s. 6].....</i>	53
<i>Obr. 12. Z-average částic emulzí o poměru fází 5/95 a HLB 11</i>	64
<i>Obr. 13. Z-average částic emulzí o poměru fází 10/90 a HLB 11</i>	64
<i>Obr. 14. Vliv hodnoty HLB na velikost částic v emulzích při různých poměrech O/V pro koncentraci emulgátorů 3,5 %.....</i>	68
<i>Obr. 15. Vliv hodnoty HLB na velikost částic v emulzích při různých poměrech O/V pro koncentraci emulgátorů 4,5 %.....</i>	69
<i>Obr. 16. Vliv procenta emulgátorů na velikost částic emulzí o hodnotě HLB 11, ihned po přípravě</i>	70
<i>Obr. 17. Vliv procenta emulgátorů na velikost částic emulzí o hodnotě HLB 11,5, ihned po přípravě</i>	71
<i>Obr. 18. Vliv procenta emulgátorů na velikost částic emulzí o hodnotě HLB 12, ihned po přípravě</i>	71
<i>Obr. 19. Distribuce velikosti částic pro emulze s 3,5 % emulgátorů o HLB 11 a 11,5, poměru O/V 5/95 a 30/70, změřená ihned po přípravě.....</i>	72
<i>Obr. 20. Vliv teploty na velikost částic u emulzí O/V 5/95, 2. den od přípravy, 4,5 % emulgátorů.....</i>	75
<i>Obr. 21. Vliv teploty na velikost částic u emulzí O/V 30/70, 2. den od přípravy, 4,5 % emulgátorů.....</i>	75
<i>Obr. 22. Změna velikosti částic během skladování pro emulzi O/V 5/95 HLB 11 a 4,5 % emulgátorů při teplotě 4 a 24 °C</i>	76

<i>Obr. 23. Distribuce velikosti částic pro emulze O/V 5/95 s 3,5 % emulgátorů a HLB 11</i>	77
<i>Obr. 24. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 5/95 a HLB 11–12 s 4,5 % emulgátoru, skladovaných při 4 °C</i>	78
<i>Obr. 25. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 5/95 a HLB 11–12 s 4,5 % emulgátoru, skladovaných při 24 °C</i>	78
<i>Obr. 26. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 15/85 a 20/80 pro HLB 11 a koncentraci emulgátorů 4,5 %</i>	79
<i>Obr. 27. Průběh závislosti změny velikosti částic emulzí O/V 15/85 a 20/80 pro HLB 11 a koncentraci emulgátorů 4,5 %</i>	80
<i>Obr. 28. Distribuce velikosti částic pro emulzi O/V 30/70 s 4,5 % emulgátorů a HLB 12</i>	80
<i>Obr. 29. Změna velikosti částic emulzí s HLB 11 a 3,5 % emulgátorů při teplotě skladování 24 °C</i>	81
<i>Obr. 30. Emulze HLB 11, 4,5 %, 10/90, 4 °C, den 14., Brownův pohyb, flokulace</i>	83
<i>Obr. 31. Distribuce velikosti částic emulze O/V 10/90, koncentrací emulgátorů 4,5 % a HLB 11, 14. den po přípravě</i>	84
<i>Obr. 32. Emulze s 3,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 30/70, v den přípravy</i>	85
<i>Obr. 33. Emulze s 3,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 30/70, 14. den od přípravy, skladování při teplotě 4 °C</i>	85
<i>Obr. 34. Distribuce velikosti částic emulze O/V 30/70 (HLB 11, 3,5 %) v den přípravy a 14. den od přípravy</i>	86
<i>Obr. 35. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 20/80, 1. den od přípravy, skladováno při 4 °C</i>	87
<i>Obr. 36. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11 a poměrem O/V 20/80, 1. den od přípravy, skladováno při 24 °C</i>	87
<i>Obr. 37. Distribuce velikosti částic emulze O/V 20/80, s koncentrací emulgátorů 4,5 % a HLB 11, 1. den od přípravy</i>	88
<i>Obr. 38. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11,5 a poměrem O/V 5/95, 9. den od přípravy, skladováno při 4 °C</i>	89
<i>Obr. 39. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 11,5 a poměrem O/V 5/95, 35. den od přípravy, skladováno při 4 °C</i>	89
<i>Obr. 40. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 12 a poměrem O/V 25/75, v den přípravy</i>	90

Obr. 41. Emulze s 4,5 % emulgátorů, HLB 12 a poměrem O/V 30/70, v den přípravy..... 90

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Srovnání homogenizérů</i>	30
<i>Tab. 2. Přehled HLB surfaktantů a jejich aplikace</i>	47
<i>Tab. 3: Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při poměru fází O/V 5/95, HLB 11, velikost částic po přípravě</i>	58
<i>Tab. 4: Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při poměru fází O/V 10/90, HLB 11, velikost částic po přípravě</i>	58
<i>Tab. 5. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (3,5 %), hodnota HLB=11</i>	59
<i>Tab. 6. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (4,5 %), hodnota HLB=11</i>	59
<i>Tab. 7. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (3,5 %), hodnota HLB=11,5</i>	59
<i>Tab. 8. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (4,5 %), hodnota HLB=11,5</i>	60
<i>Tab. 9. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (3,5 %), hodnota HLB=12</i>	60
<i>Tab. 10. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů (4,5 %), hodnota HLB=12</i>	60
<i>Tab. 11. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11</i>	66
<i>Tab. 12. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11</i>	66
<i>Tab. 13. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11,5</i>	66
<i>Tab. 14. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 11,5</i>	67

<i>Tab. 15. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 12</i>	<i>67</i>
<i>Tab. 16. Vzhled emulzí po jejich přípravě, naměřená velikost částic po přípravě, den rozpadu emulze a velikost částic před jejich rozpadem pro emulze s hodnotou HLB 12</i>	<i>67</i>
<i>Tab. 17. Velikost částic emulzí s obsahem emulgátorů 4,5 % naměřená 2. den od přípravy</i>	<i>76</i>