

Příprava emulzí

Bc. Petra Ševčíková



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav biochemie a analýzy potravin

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra ŠEVČÍKOVÁ**

Osobní číslo: **T08822**

Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**

Studijní obor: **Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin**

Téma práce: **Příprava emulzí**

Zásady pro vypracování:

- Provedte literární rešerži na téma emulze, jejich klasifikace a příprava, zaměřte se také na jejich vlastnosti -- obecně. Získané poznatky kriticky zodnoťte.
- Připravte různé typy emulzí tak, že budete měnit jejich jednotlivé parametry. U vyrobených emulzí proveďte základní charakteristiku.
- Dosažené výsledky diskutujte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] LINFIELD, W. N., et al.: Anionic Surfactants, Vol I., Vol. II. M. Dekker, NewYork, 1976.

[2] JUNGEMANN, E.: Cationic Surfactants. M. Dekker, NewYork, 1994.

[3] BLAŽEJ, A. A KOL.: Tenzidy. Bratislava, 1977.

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

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavlína Vltavská, Ph.D.

Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce:

4. ledna 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2010

Ve Zlíně dne 8. dubna 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na přípravu emulzí a studium vlivu různých faktorů na stabilitu emulzí. K přípravě emulzí byla použita metoda emulgace systémem dvou emulgátorů. U vyrobených emulzí byla měněna hodnota HLB, podmínky skladování, koncentrace emulgátorů a poměr olejové a vodné fáze. Pomocí vizuálního pozorování a mikroskopie byla u těchto emulzí provedena základní charakteristika. Bylo zjištěno, že všechny zmíněné faktory mají nesporný vliv na stabilitu emulze. Nejlepších výsledků stability bylo dosaženo u emulzí při hodnotě HLB = 11,5, koncentraci emulgátorů 5 % a teplotě skladování 4 °C. Při těchto podmínkách se nám podařilo vyrobit stabilní mléčně bílé emulze o poměru olejové a vodné fáze (o/v) 5/95, 20/80 a 25/75, u nichž jejich stabilita přetrvala i po 5 dnech testování. Dále pak emulzi o poměru o/v = 30/70, která byla stabilní i po 12 dnech testování.

Klíčová slova: emulgátor, emulze, hodnota HLB, stabilita, undekan

ABSTRACT

This thesis is focused on the preparation of emulsions and study of effects of various factors on the stability of emulsions. Emulsification method with system of two emulsifiers was used for the preparation of emulsions. HLB value, storage conditions, the concentrations of emulsifiers and the ratio of oil and aqueous phase were changed in produced emulsions. Thanks to a visual observation and microscopy was performed the basic characteristic of emulsions. It was found that all these factors have an undeniable influence on the stability of emulsion. The best results of emulsions stability were achieved with the HLB value = 11,5, 5 % concentration of emulsifiers and storage temperature at 4°C. With these conditions, we were able to produce a milky white stable emulsion with the ratio of oil and aqueous phase (o/w) 5/95, 20/80 and 25/75, where their stability had persisted even after 5 days of testing. Then the emulsion with the ratio o/w = 30/70, which was stable even after 12 days of testing.

Keywords: emulsifier, emulsion, HLB value, stability, undecane

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce, kterou byla Ing. Pavlína Vltavská, Ph.D., za odborné vedení, poskytnuté rady, čas a pozornost, které mi věnovala při vypracování mé diplomové práce.

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

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 obhajoby ¹⁾;
- 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. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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

.....

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 nevydělečně 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 nahlížení 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 EMULZE	12
1.1 KLASIFIKACE EMULZÍ.....	12
1.2 SLOŽENÍ EMULZÍ	14
1.3 INTERAKCE ČÁSTIC V EMULZÍCH	14
1.4 PŘÍPRAVA EMULZÍ	15
1.5 CHARAKTERISTIKA EMULZÍ.....	16
1.5.1 Barva a vzhled.....	16
1.5.2 Elektrické vlastnosti	17
1.5.3 Sedimentace	17
1.5.4 Viskozita	17
1.5.5 Mezipovrchové vlastnosti	18
1.6 STABILITA EMULZÍ	18
1.6.1 Termodynamická a kinetická stabilita emulzí.....	19
1.6.2 Separace pomocí gravitačních sil.....	20
1.6.3 Koalescence.....	21
1.6.4 Flokulace	21
1.6.5 Ostwald ripening	22
1.6.6 Fázová inverze	22
2 EMULGÁTORY	30
2.1 HISTORIE EMULGÁTORŮ	30
2.2 EMULGÁTORY A STABILIZÁTORY	30
2.3 HYDROFILNĚ-LIPOFILNÍ ROVNOVÁHA	32
2.4 ÚČINKY EMULGÁTORŮ	33
2.5 KLASIFIKACE EMULGÁTORŮ.....	34
2.6 MONO- A DIACYLGLYCEROLY	35
2.6.1 Monoacylglyceroly	35
2.6.1.1 Vlastnosti monoacylglycerolů	36
2.7 LEGISLATIVA A PŘEDPISY PRO POUŽÍVÁNÍ EMULGÁTORŮ	36
3 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	38
II PRAKTICKÁ ČÁST	39
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	40
4.2 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	40
4.3 POUŽITÉ METODIKY.....	41
4.3.1 Příprava emulzí	41

4.3.1.1	Výpočet množství jednotlivých emulgátorů pro systém dvou emulgátorů	42
4.3.2	Mikroskopie	46
5	VÝSLEDKY A DISKUSE	47
5.1	VLIV HODNOTY HLB NA TVORBU A STABILITU EMULZE	47
5.2	VLIV PROCENTA EMULGÁTORŮ NA TVORBU A STABILITU EMULZE	55
5.3	VLIV TEPLoty NA STABILITU	63
5.4	MIKROSKOPICKÉ POZOROVÁNÍ.....	64
	ZÁVĚR.....	69
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	71
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	81
	SEZNAM TABULEK.....	82

ÚVOD

Emulze jsou v současné době hojně využívány jak v potravinářském, tak především v kosmetickém průmyslu. V praxi se setkáváme s přirozenými i uměle připravenými emulzemi. V některých průmyslových odvětvích mohou být emulze dokonce nevídaným jevem např. při zpracování ropy, neboť znemožňují dělení kapalných fází a často zvyšují její viskozitu.

Existuje několik způsobů jak emulze vyrobit. Jedním z nich je i emulgace systémem dvou emulgátorů, jehož největší výhodou je to, že vlastní emulgace probíhá při běžné teplotě a nevyžaduje žádné vyšší nároky jak na energii, tak na použité zařízení.

Nevýhodou emulzních systémů je, že ne všechny tyto systémy jsou ihned po své výrobě stabilní. Proto je nutno hledat takové systémy a nastavit jejich jednotlivé parametry a podmínky skladování tak, aby nedocházelo k jejich rozpadu.

Proto i cílem této diplomové práce je připravit emulze metodou emulgace systémem dvou emulgátorů, přičemž budou měněny jejich jednotlivé parametry a podmínky skladování tak, aby bylo dosaženo stabilních emulzních systémů.

TEORETICKÁ ČÁST

1 EMULZE

Emulze jsou heterogenní disperzní soustavy (hydrofobní koloidy). Vznikají dispergováním vzájemně nemísitelných kapalin. Jedna z kapalin tvoří tedy disperzní podíl rozptýlený na drobné částice (kapky) v kapalném disperzním prostředí druhé kapaliny. [1]

Velikost kapiček závisí na stupni homogenizace a na povaze jednotlivých kapalin. Obvykle jde o kapaliny s různou hustotou a polaritou. [2]

Pro vznik emulzí platí podmínka, že kapaliny, které spolu vytvářejí emulzi, musí být navzájem nemísitelné nebo jen omezeně mísitelné. [3]

1.1 Klasifikace emulzí

Emulzní systémy bývají obvykle klasifikovány podle [4]:

- A) polárnosti disperzního prostředí;
- B) koncentrace disperzního podílu;
- C) velikosti rozptýlených částic.

A) Podle polárnosti disperzního podílu a prostředí na:

- **emulze přímé** (tzv. prvního druhu) - označované jako o/v (olej ve vodě), ve kterých je disperzním prostředím polárnější kapalina (např. mléko);
- **emulze obrácené** (tzv. druhého druhu) - označované jako v/o (voda v oleji), ve kterých je disperzním prostředím nepolární kapalina (např. máslo). [4]

B) Podle koncentrace disperzního podílu na:

- **zředěné emulze** - dispergovaná fáze zaujímá max. 2 % z celkového objemu, průměr kapiček je řádově 10^{-7} m (blízký rozměru koloidních částic);
- **koncentrované emulze** - obsahují nedeformované sférické kapky, které v monodisperzním systému mohou dosáhnout koncentrace disperzního podílu až 74 obj. %;
- **vysoce koncentrované (gelovité) emulze** s kapkami disperzního podílu uloženými tak těsně, že se vzájemně deformují, nabývají tvarů mnohostěnů, oddělených od sebe tenkými filmy koloidních rozměrů vrstvičkami disperzního prostředí a emulgátoru. [4]

Zředěné emulze až po vysoce koncentrované, vykazují velmi rozdílné vnitřní dynamické a mechanické vlastnosti. Když je emulze silně zředěná, jsou částice zmitány Brownovým pohybem a chová se jako viskózní Newtonovská kapalina. Když je emulze více koncentrovaná, jsou vnitřní dynamiky silně omezeny a emulze se chová jako viskoelastická látka. [5]

C) Podle velikosti rozptýlených částic na:

- **makroemulze** s velikostí částic > 100 nm (zpravidla v rozsahu 100 - 1000 nm), jsou to kalné, mléčně zbarvené a termodynamicky nestabilní disperze vzájemně nemísitelných kapalin. [1] Jsou stabilizovány kineticky. V důsledku toho závisí jejich stabilita na složení emulze a na velikosti částic. V závislosti na způsobu přípravy může být dosaženo různé distribuce velikosti kapek, tzn., že i způsob přípravy může mít vliv na stabilitu emulze [6];
- **mikroemulze** s velikostí částic 10 - 100 nm, jsou to čiré a termodynamicky stabilní disperze [1];
- **nanoemulze** - jejich význam roste v posledních letech především v oblasti kosmetiky a zdravotnictví. Nanoemulze jsou transparentní (průhledné) systémy s velikostí částic v rozmezí 50 - 200 nm. [7, 8] Nanoemulze jsou také označovány jako tzv. mini-emulze. [9, 10]

Zvláštním druhem emulzí jsou tzv. kritické emulze, což jsou soustavy tvořící se obvykle ze dvou omezeně mísitelných kapalin při teplotě blízké kritické teplotě rozpouštění, kdy mezifázové napětí na rozhraní fází je velmi malé (10^{-5} N.m⁻¹) a k dispergování jedné kapaliny druhou stačí jen tepelný pohyb molekul. Kritická emulze může existovat jen ve velmi úzkém teplotním intervalu a vyznačuje se nestálostí disperzního podílu (kapičky kritické emulze se v soustavě neustále tvoří a zanikají). [4]

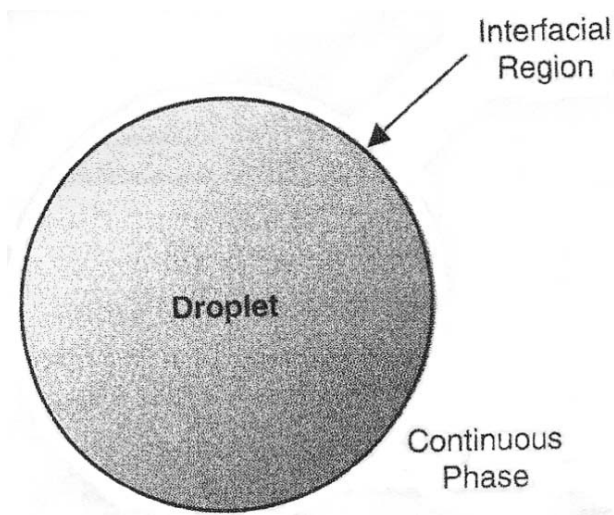
Kromě základních typů emulzí o/v nebo v/o je možné připravit také různé typy složených emulzí, tzv. multiple emulze, (např. o/v/o nebo v/o/v). Emulze typu v/o/v je tvořena dispergovanými částicemi vody ve větších částicích oleje, které jsou samy dispergovány v kontinuální vodné fázi. [11]

Tyto emulze jsou obvykle připravovány disperzací ve dvou krocích a za použití dvou typů emulgátorů (hydrofilního a hydrofobního), popř. mohou vznikat v důsledku nerovnoměrného rozdělení emulgátoru v různých mikroskopických oblastech soustavy při inverzi fází.

Vzhledem k velké ploše fázového rozhraní je stabilita těchto systémů ještě menší než u jednoduchých emulzí. [4]

1.2 Složení emulzí

Většina potravinových emulzí se skládá ze tří různých oblastí, které mají odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti. Jsou to částice, kontinuální fáze a rozhraní, jak můžeme vidět na Obr. 1. Molekuly v emulzi se na tyto tři oblasti rozdělí podle jejich koncentrace a polarity. Nepochopitelně mají tendenci být umístěny převážně v olejové fázi, molekuly polární ve fázi vodné a amfifilní molekuly na rozhraní. Je třeba poznamenat, že i v rovnováze neustále probíhají výměny molekul mezi jednotlivými oblastmi, k nimž dochází v míře, která závisí na hmotnosti přepravovaných molekul skrz různé oblasti v systému. [11]



Obr. 1. Schéma složek emulze

1.3 Interakce částic v emulzích

Mnoho fyzikálně-chemických a sensorických vlastností emulzí je silně ovlivněno přitažlivými a odpuzivými interakcemi působícími mezi částicemi. Existuje mnoho různých druhů koloidních interakcí, které mohou působit v emulzích, např. Van der Waalsovy síly, elektrostatické, hydrofobní interakce a řada dalších. Celkové charakteristiky interakcí mezi částicemi v určité emulzi jsou určovány relativním podílem různých druhů koloidních interakcí, působících v tomto systému. Jestliže částice ovládnou přitažlivé síly, mají částice tendenci se spolu sdružovat, zatímco když je ovládnou síly odpuzivé, mají tendenci zůstat

jako jednotlivé subjekty. Interakce mezi částicemi emulze mohou vést k velkým změnám ve stabilitě, reologii, vzhledu a chuti emulzí. [11]

1.4 Příprava emulzí

Proces, při kterém dochází k rozptylování jedné fáze (kapalně či tuhé) do druhé (většinou kapalně) se nazývá dispergace. Jestliže se disperguje jedna kapalina do druhé, kdy jedna tvoří spojitě prostředí a druhá je dispergována ve formě relativně malých kapek, vzniká emulze. [12] Proces, při kterém je jedna kapalina dispergována ve druhé se nazývá emulzifikace. Často se provádí dvoustupňově. Na primární emulzifikaci, při které se tvoří hrubá emulze s relativně velkými částicemi dispergované fáze, navazuje sekundární emulzifikace, při které dochází k úpravě velikosti částic. Druhý krok, nebo-li úprava původní přirozené emulze, se označuje též jako homogenizace. [13]

Schéma výrobního procesu emulze [14]:

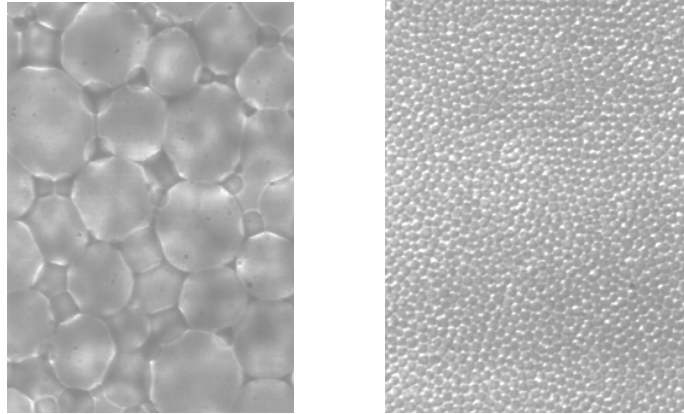
1. pre-emulzifikace;
2. emulzifikace;
3. stabilizace.

Při pre-emulzifikaci jsou fáze vody a oleje spojovány za zvýšené teploty mícháním za tvorby hrubé emulze (premix) s velkými částicemi. Ty jsou v následném kroku emulzifikace deformovány externími smykovými silami a velikost částic se tím snižuje. [14] Tyto síly musí být dostatečně velké, aby překonaly soudržnou sílu původní částice a musí působit dostatečně dlouhou dobu. [13] Nově vytvořené rozhraní je pak ve stabilizačním kroku chráněno proti koalescenci (shlukování) emulgátory [14], které vytváří na povrchu dispergovaných částic ochrannou vrstvu. Emulgátory současně snižují mezipovrchové napětí (snižují tedy volnou energii) a usnadňují tak emulzifikaci. [13]

Důležitým faktorem ovlivňujícím účinnost emulzifikace je teplota. Minimální teplota je dána bodem tání olejové fáze, při emulzifikaci musí být olejová fáze v tekutém stavu. Při vyšší teplotě se snižuje mezipovrchové napětí a snižuje se i viskozita obou fází, emulgace se tedy usnadňuje. Maximální teplota je dána vlastnostmi emulgátoru, např. tepelnou stabilitou bílkovin. [13]

S cílem kvantifikovat dopady jak na velikost, tak na šířku velikostí distribuce může být emulze charakterizována průměrem d a jednotností U (vyjádřená v procentech, odpovídá

šířce velikosti distribuce). Příklad premixu je znázorněn na Obr. 2, kde vlevo je emulze o průměru $d = 10\mu\text{m}$ a jednotností $U = 40\%$ a vpravo, kde je znázorněná emulgovaná emulze o průměru $d = 1\mu\text{m}$ a jednotností $U = 15\%$ po aplikaci smykových sil. [15]



Obr. 2. Premix (vlevo) a emulgovaná emulze (vpravo)

1.5 Charakteristika emulzí

Mezi základní charakteristiky emulzí patří především barva, vzhled, elektrické vlastnosti, sedimentace, viskozita, mezipovrchové vlastnosti a fázová inverze.

1.5.1 Barva a vzhled

Barva a vzhled emulzí závisí na koncentraci a velikosti částic disperzního podílu a na indexu lomu obou kapalných fází. [4]

Koncentrace částic je obvykle popisována v podmínkách objemového zlomku dispergované fáze ϕ , který je dán vztahem:

$$\phi = \frac{V_D}{V_E} \quad (1.1)$$

kde: V_D - objem emulgované fáze;

V_E - celkový objem emulze.

Disperzní fáze objemového zlomku emulze je často známa, protože koncentrace složek použitých k přípravě je pečlivě kontrolována. [11]

Emulze jsou většinou zakalené. Zákal emulze je tím intenzivnější, čím více se indexy lomu obou složek emulze od sebe liší. Látky o stejném indexu lomu poskytují emulze čiré. Zákal

emulze je tím silnější, čím je emulze koncentrovanější a čím jemněji je vnitřní fáze rozptýlena ve fázi vnější. [16]

1.5.2 Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti zředěných emulzí jsou podobné jako vlastnosti zředěných solí. [4]

Částice emulzí mohou mít elektrický náboj, který závisí na typu přítomných povrchově aktivních molekul a pH vodné fáze. Elektrický náboj částic lze charakterizovat několika různými způsoby, a to jak povrchovou hustotou náboje (σ), elektrickým povrchovým potenciálem (ψ_0), tak zeta potenciálem (ζ). [11]

Náboj kapky je také důležitý, protože určuje povahu jejich interakcí s jinými nabitými druhy nebo jejich chování v přítomnosti elektrického pole. Dvě částice, které mají náboje s opačným znaménkem jsou přitahovány k sobě, zatímco dvě částice, které mají stejné znaménko, jsou odpuzovány. Všechny částice emulze jsou obvykle pokryty stejným typem emulgátoru, a tak mají stejný elektrický náboj (pokud je emulgátor ionizovaný). Když je tento náboj dostatečně velký, jsou částice chráněny proti agregaci (shlukování) z důvodu elektrostatického odpuzování mezi nimi. [11]

1.5.3 Sedimentace

Sedimentace disperzní fáze závisí na poměru hustot obou kapalin. Může docházet jak k sedimentaci směrem dolů, tak k sedimentaci směrem vzhůru, tzv. krémování, kdy na hladině vzniká koncentrovanější vrstva disperzní fáze. [4]

Hustota většiny jedlých olejů je nižší než u vody, a tak má olej tendenci hromadit se v horní části emulze a voda na dně. Proto mají částice v emulzi typu o/v tendenci ke krémování, zatímco částice v emulzi typu v/o k sedimentaci. [11]

1.5.4 Viskozita

Viskozita zředěných emulzí se často řídí Einsteinovou rovnicí (1.2). Rovnice vyjadřuje závislost viskozity zředěných disperzních systémů na koncentraci disperzního podílu [3]:

$$\eta = \eta_o (1 + 2,5 \cdot \phi) \quad (1.2)$$

kde: η_o - viskozita vnější fáze;

ϕ - objemový zlomek dispergované fáze.

Poněkud obtížnější je popis koncentrovaných emulzí, ve kterých dochází k interakcím mezi emulgovanými částicemi. Pro jednoduchý systém pevných látek je často využívána upravená Einsteinova rovnice (1.3) ve tvaru:

$$\eta = \eta_o (1 + a\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + \dots) \quad (1.3)$$

Kde a , b , c jsou konstanty, které lze vypočítat nebo experimentálně stanovit. [17]

1.5.5 Mezipovrchové vlastnosti

Rozhraní částice se skládá z úzké oblasti (obvykle několik nm silné), která obsahuje směs oleje, vody a povrchově aktivních molekul a obklopuje každou částici emulze. Složení a struktura mezipovrchové vrstvy je určena typem a koncentrací povrchově aktivních látek. Tloušťka a reologie mezipovrchové vrstvy může ovlivnit stabilitu emulzí. [11]

1.6 Stabilita emulzí

Veškeré emulze podléhají při delší době stání více anebo méně odměšování emulgované fáze. Následkem rozdílu ve specifické hmotě nastává oddělování fází. Částice kapaliny specificky lehčí vystupují vzhůru a spojují se přes odpor ochranné vrstvy ve větší celky, až vytvoří na povrchu tekutiny souvislou vrstvu. Tento pohyb lehčích částíček je tím snadnější, čím menší viskozitu má kapalina, která tvoří souvislou fázi emulze. [16]

Emulze se může stát nestabilní vzhledem k množství různých typů fyzikálních a chemických vlivů. Je třeba poznamenat, že vlastnosti emulzí mohou být také měněny v průběhu času v důsledku mikrobiologických změn, např. růst určitých typů bakterií nebo plísní. Fyzikální nestabilita má za následek pozměnění prostorového rozložení nebo organizační struktury molekul, zatímco chemická nestabilita vede ke změně v druhu přítomných molekul. Krémování, flokulace, koalescence, fázová inverze, Ostwald ripening jsou příklady fyzikálních nestabilit, zatímco oxidace a hydrolyza patří mezi nestability chemické. Rychlost, kterou se emulze rozpadá a mechanismus, kterým tento proces probíhá závisí na jejím složení a mikrostruktuře, jakož i na okolních podmínkách během její existence, např. změně teploty, mechanickém míchání a skladovacích podmínkách. [11]

1.6.1 Termodynamická a kinetická stabilita emulzí

Stabilitu emulze lze posuzovat jak z hlediska termodynamického, tak kinetického. Termodynamická stabilita emulze je v přímé souvislosti s pravděpodobností, že daný proces, tj. rozpad emulze, proběhne, zatímco kinetická stabilita je vyjadřována rychlostí rozpadu dané emulze. [17]

Zhodnocení rozdílu mezi termodynamickou stabilitou systému a jeho kinetickou stabilitou má rozhodující význam pro pochopení vlastností emulzí. Existuje systém, který se skládá z velkého počtu molekul, které mohou zaujmout pouze dva stavy s rozdílnou velikostí volné energie G_{low} (nižší obsah energie) a G_{high} (vysoký obsah energie). Stav s nižším obsahem energie je termodynamicky příznivější, a proto tento stav molekuly s největší pravděpodobností obsadí. Termodynamická rovnováha těchto dvou stavů je popsána Boltzmannovým rozdělovacím zákonem (1.4):

$$\frac{n_{high}}{n_{low}} = \exp \left(- \frac{(G_{high} - G_{low})}{kT} \right) \quad (1.4)$$

kde: n_{low} , n_{high} - počet molekul;

G_{low} , G_{high} - energetické hladiny;

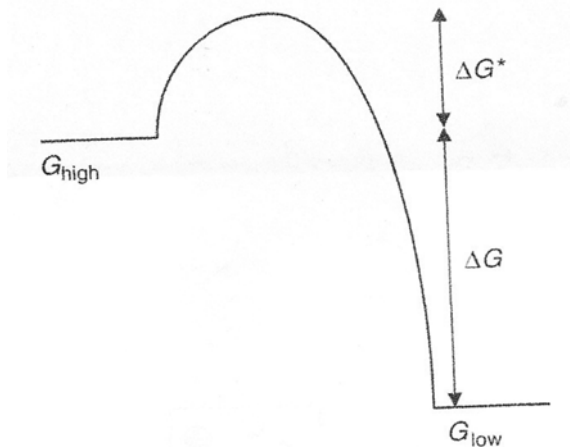
k - Boltzmannova konstanta ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$);

T - absolutní teplota.

Součin $k.T$ lze považovat za tepelnou energii systému. [11]

Čím je větší rozdíl mezi G_{high} a G_{low} ve srovnání s tepelnou energií systému, tím větších hodnot dosahuje n_{low} , tedy tím více částic o nižší volné energii se v systému objeví. [17]

Ve skutečnosti není systém schopen v reálném čase dosáhnout rovnováhy kvůli existenci bariéry volné energie ΔG^* . Jak můžeme vidět na Obr. 3 [11], pokud má přejít systém ze stavu o vyšší volné energii do stavu o nižší volné energii, musí přijmout větší energii než je ΔG^* . Rychlost přechodu z jednoho stavu do druhého se zvětšuje se snižováním hodnoty aktivační energie ΔG^* . [17]



Obr. 3. Schematické znázornění rozdílu mezi termodynamickou a kinetickou stabilitou

1.6.2 Separace pomocí gravitačních sil

Na disperzní částice působí kromě sil usilujících o vyrovnání koncentrací i síla gravitační. Síla gravitační působí kolmo k povrchu země a vede k usazování (sedimentaci) částic na dně nádoby. Rychlost usazování částic je dána Stokesovým zákonem (1.5):

$$v = \frac{2}{9} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\eta} \cdot g r^2 \quad (1.5)$$

kde: v - rychlost sedimentace;

ρ_1 - hustota sedimentující částice;

ρ_2 - hustota disperzního prostředí;

g - gravitační zrychlení;

r - poloměr částice;

η - dynamická viskozita disperzního prostředí. [18]

Krémování a sedimentace jsou založeny na separaci pomocí gravitačních sil. Krémování lze charakterizovat jako shromažďování dispergovaných částic v horní části systému z důvodu jejich nižší hustoty, zatímco sedimentace je opačný děj zapříčiněný vyšší hustotou částic, než je hustota spojité fáze. [17]

Separace pomocí gravitačních sil způsobuje problémy, protože částice spolu přijdou do blízkého kontaktu na delší dobu, což může vést ke zvýšení flokulace nebo koalescence a nakonec k olejování (vytvoření vrstvy čistého oleje na povrchu emulze). [11]

1.6.3 Koalescence

Koalescenci můžeme chápat jako proces, při němž se dvě nebo více částic spojují v celek o větším průměru, ale menším celkovém povrchu a tedy menší povrchové energii. [19]

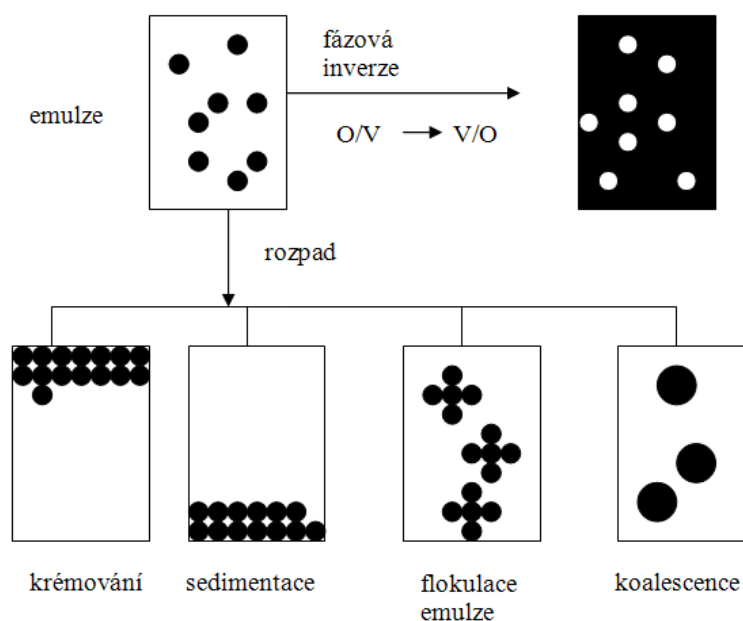
Koalescence způsobuje, že částice emulzí se ustalují nebo sedimentují rychleji, a to kvůli zvětšování jejich velikostí. V emulzním typu o/v nakonec koalescence vede ke vzniku olejové vrstvy v horní části, což je označováno jako olejování. U emulzního typu v/o to vede k hromadění vody v dolní části materiálu. [11]

1.6.4 Flokulace

Flokulace je popsána jako slučování jednotlivých rozptýlených částic do větších celků, přičemž jednotlivé kapky neztrácí svou identitu (svůj individuální charakter). [20]

Flokulaci urychluje stupeň (míra) gravitační separace ve zředěných emulzích, což je obvykle nežádoucí, protože snižuje jejich trvanlivost. Způsobuje také výrazné zvýšení viskozity a může dokonce vést až k tvorbě gelu. [11]

Mechanismy rozpadu emulze znázorňuje Obr. 4. [17]



Obr. 4. Mechanismy rozpadu emulze

1.6.5 Ostwald ripening

Tento typ rozpadu emulze je způsoben difúzí dispergované fáze skrz fázi kontinuální, kdy dochází ke zvětšení průměru částic, při současném snižování počtu těchto částic.[5]

1.6.6 Fázová inverze

Fázová inverze je proces, při kterém dochází k výměně fází, tzn., že emulze typu o/v přecházejí na emulze typu v/o a naopak. [17]

Příčinou změny může být buď změna fyzikální nebo chemická, převádějící emulgátor na látku stabilizující opačný typ. Přitom se mění poměr rozpustnosti emulgátoru v obou fázích. Tyto změny jsou vratné, zvláště jsou-li vyvolány změnami fyzikálními. Inverzi fází lze za určitých podmínek vyvolat i dlouhodobým mechanickým působením. [4]

Fázová inverze je základním krokem při výrobě řady významných potravinových výrobků, včetně másla a margarínu. V jiných potravinách je fázová inverze nežádoucí, protože má nepříznivý vliv na jejich vzhled, konzistenci, stabilitu a chuť. [11]

Existují dva typy inverzí. První z nich je katastrofická (CPI - Catastrophic phase inversion) a druhá přechodová (TPI - Transitional phase inversion). [21]

K přechodové fázové inverzi (TPI) dochází tehdy, když afinita povrchově aktivní látky (PAL) vodné fáze se vyrovná s afinitou k fázi olejové. Změny v afinitě nebo hodnotě hydrofilně-lipofilní rovnováhy systému (HLB) je možné vyvolat např. změnami teploty. [22-24] Dále tyto změny můžeme vyvolat přidavkem PAL s různými hodnotami HLB. [25-27]

Katastrofická fázová inverze (CPI) je navozena zvýšením podílu dispergované fáze. [28]

CPI je okamžitý děj, kdy dispergovaná fáze vytlačuje fázi kontinuální, zatímco TPI je ve skutečnosti postupný proces, kdy k posunu kontinuální fáze dochází difúzí v důsledku neustálých změn a afinitě PAL k dispergované fázi. [29, 30] Tato teorie [28] byla úspěšně použita Vaessenem a Steinem [31] k reprodukci kvalitativních vlastností katastrofické fázové inverze na základě prvotního návrhu Dickinsona. [32]

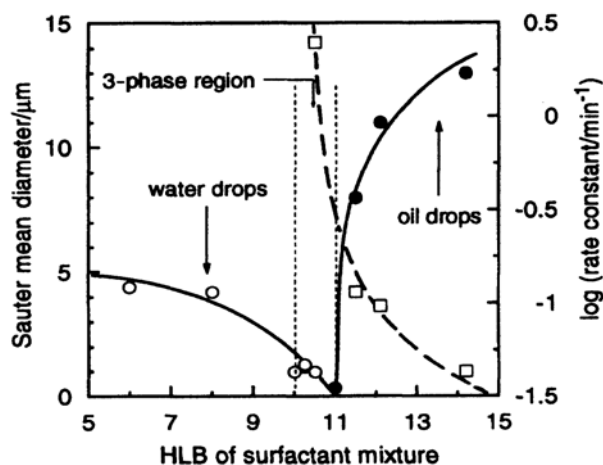
TPI je proces mezi dvěma kineticky stabilními tzv. normálními emulzemi, zatímco CPI je proces mezi jednou tzv. normální a jednou tzv. abnormální emulzí. TPI je reverzibilní proces (původní emulze může být obnovena) [33, 34], zatímco u CPI bylo prokázáno, že je ireverzibilní. [26]

Tzv. normální emulze jsou ty, které dodržují Bancroftovo pravidlo, zatímco tzv. abnormální emulze se od tohoto pravidla odchyľují. Abnormální emulze jsou nestabilní a mohou být zachovány pouze na poměrně krátkou dobu, a to pomocí intenzivního míchání. Nakonec obvykle invertují k opačné normální emulzi v čase. [35, 36]

U TPI velikost částic klesá, až dosáhne minima v bodě inverze v důsledku extrémně nízkého mezipovrchového napětí. [37] U CPI normální a abnormální emulze se velikost částice před inverzí zvyšuje s objemovým zlomkem vody (f_w) v důsledku zvýšené koalescence (shlukování) částic. [38]

Podle provedené studie na dynamiku přechodové a katastrofické inverze v emulzích, které byly stabilizovány neionickými PAL, byla v prvním případě inverze způsobena změnou HLB systému pomocí směsi PAL při konstantní teplotě. [37]

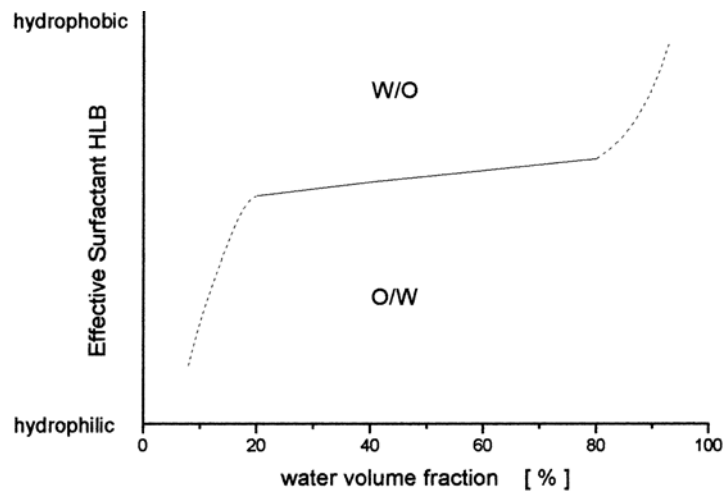
Jak je z Obr. 5 patrné, průměrná velikost částic emulze se snižuje a rychlost emulzifikace (def. jako doba potřebná k dosažení stabilní velikosti částic) se zvyšuje. Dále bylo také zjištěno, že emulze vytvořené přechodovou inverzí byly jemnější a vyžadovaly menší vstup energie než ty, které se vyrobily přímou emulzifikací. [37]



Obr. 5. Závislost velikosti částice na rychlosti emulzifikace

Vztah mezi typem emulze, poměrem fáze a vlastnostmi surfaktantů lze popsat pomocí diagramu vytvořeného Salangerem. [39] Tato mapa fázové inverze je zobrazena na Obr. 6. Plná čára znázorňuje přechodovou inverzi a přerušovaná čára katastrofickou. Tato klasifikace je založena především na práci s emulzemi, které invertují přes trojfázový systém

a není jasné do jaké míry dochází k přechodovým inverzím bez tvorby fáze bohaté na surfaktanty.



Obr. 6. Schematická mapa fázové inverze

Přes širokou škálu změn poměrů v/o, je tato fázová inverze způsobená změnou hydrofilně/lipofilních vlastností surfaktantů. V inverzi je obvykle pozorována minimální viskozita a rychlé oddělení fází v případě, kdy se systém nechá stát. Tento typ fázové inverze se používá v emulgaci PIT (Phase inversion temperature), kde fáze surfaktantů může být bicontinuální mikroemulzí nebo tekutým krystalem. [40]

Fázová inverze způsobená změnami vlastností surfaktantů, může rovněž pokračovat bez tvorby třetí fáze v rovnováze. Toto chování je pozorováno při nízkých koncentracích surfaktantů nebo pokud kombinace oleje a surfaktantu nemá dostatečnou rozpustnost. [41]

V extrémních poměrech v/o (přerušované čáry na Obr. 6) inverze zahrnuje přechod mezi normální a abnormální emulzí. Normální emulze (ty co dodržují Bacroftovo pravidlo) jsou typem upřednostňujícím hydrofilně-lipofilní vlastnosti, abnormální emulze jsou typem opačným. Při velmi vysokých objemech vnitřní fáze se normální emulze stane nestabilní a invertuje. Při inverzi je obvykle viskozita maximální. Jestliže jsou porovnávány přechody normální emulze na abnormální a abnormální emulze na normální emulzi je u nich pozorována značná hystereze. [42]

Metoda emulzifikace fázovou inverzí prostřednictvím přechodové fázové inverze (TPI) je velmi energeticky účinná. Využívá kombinaci sníženého mezipovrchového napětí a formování krystalů surfaktantu k tvorbě a stabilizaci jemných kapek. Ve skutečnosti je veli-

kost kapek z TPI především určena fyzikálně-chemickými vlastnostmi systému surfaktantu než intenzitou mechanického míchání. [43]

Přechodová fázová inverze je spojena s tvorbou trojfázových mikroemulzí a velmi nízkou hodnotou mezipovrchového napětí. [24,44-47] Tato technika byla hojně využívána pro přípravu nanoemulzí. [43]

Přechodové fázové inverze (TPI) může být dosaženo 2 způsoby:

- A) PIT (Phase inversion temperature)
- B) Systémem dvou emulgátorů

A) Teplota fázové inverze (PIT – Phase inversion temperature)

Nejvíce studovanou emulgační metodou je PIT emulzifikace. [48-53] Tato metoda je založena na fázovém chování neionických surfaktantů, které upřednostňují zakřivení, jež silně závisí na teplotě. Nicméně, v některých případech může být zakřivení surfaktantů měněno různými metodami: chemická reakce může převést surfaktanty z lipofilních na hydrofilní [54], přidavek přesně definovaného množství hydrofilních emulgátorů může převrátit emulzi typu v/o na emulzi typu o/v. [55] Změna zakřivení může být také způsobena proměnným složením. [56, 57]

Systém je upraven tak, aby PIT byla vysoko nad okolní teplotou, protože stabilita se snižuje, pokud je fázová inverze příliš blízko teplotě skladování. [55]

Tato technika může být použita k přípravě buď emulze typu v/o [58] nebo vysoce koncentrované emulze typu o/v [52]. Získané emulze jsou docela jemné (od 50 nm do 1 μ m) a dobře kalibrované [50]. Tato metoda je široce používaná v kosmetice. Největší nevýhodou emulzifikace metodou PIT je její omezení při použití neionických surfaktantů ethoxylovaného typu. [5] Ethoxylované surfaktanty totiž nevykazují dostatečně velké změny ve svých vlastnostech v závislosti na teplotě jako jiné typy surfaktantů. [55]

Změny ve stabilitě emulzí lze přičíst různým faktorům. Jsou to změny v rozpustnosti emulgátoru a jeho distribučním koeficientu mezi fázemi, molekulárním interakcím, viskozitě disperzního prostředí, fázovým změnám emulgátoru. Pokud nejsou žádné výrazné změny v rozpustnosti nebo fázovém stavu (tzv. phase state) surfaktantu nebo emulgované fáze,

pak obvykle stabilita emulze s rostoucí teplotou klesá. Tato závislost je poměrně slabá pro přímé emulze stabilizované ionickými surfaktanty, ale je podstatně výraznější pro inverzní emulze nebo přímé emulze, které jsou stabilizované neionickými surfaktanty. Záhřev emulzí typu o/v stabilizovaných neionickými surfaktanty je doprovázen nejen snížením stability, ale také změnou typu emulze. [59]

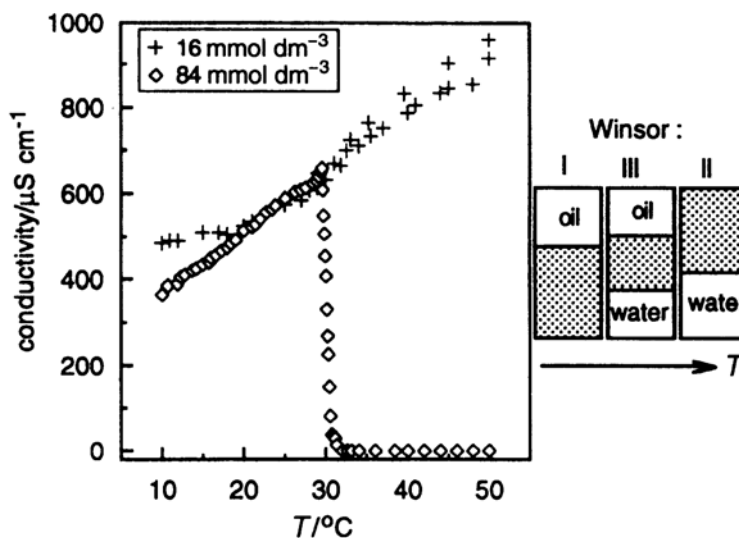
Bylo zjištěno, že když jsou emulze připraveny z roztoku neionických surfaktantů mícháním, jsou emulze typu v/o tvořeny při vyšších teplotách a emulze typu o/v při nižších teplotách. Toto chování je obvykle vysvětlováno tím, že změna teploty vede k větším rozdílům v hydrofilně-lipofilní rovnováze surfaktantu v důsledku změn v energetických interakcích mezi oxyethylenovými řetězci a vodou. Podle Shinody je teplota, která odpovídá fázové inverzi (PIT) teplota, při které jsou vyvážené hydrofilní a lipofilní části surfaktantu, a proto může být PIT považována jako HLB teplota (T_{HLB}). [59]

Metoda přechodové fázové inverze byla zkoumána Shinodou a kol. [60, 61] za použití neionických surfaktantů ethoxylového typu. Tyto surfaktanty jsou silně závislé na teplotě. S rostoucí teplotou se tyto surfaktanty stávají lipofilními díky dehydrataci polyethylenoxidového řetězce. Je-li emulze typu o/v připravena pomocí neionických surfaktantů ethoxylového typu zahříváním, pak nad kritickou teplotou (PIT) emulze invertuje na emulzi typu v/o. V PIT dosahuje velikost částic minima a mezipovrchové napětí je také minimální. Nicméně, malé částice jsou nestabilní a velmi rychle splývají. Rychlým zchlazením emulze, která je připravena při teplotě blízké PIT, mohou být vyrobeny velmi stabilní emulze. [62]

Při nízké teplotě, než je v oblasti Winsor I, mohou být tvořeny makroemulze, které jsou velmi stabilní. Se zvýšením teploty se snižuje stabilita emulze typu o/v a makroemulze se nakonec rozloží, když systém dosáhne fázové oblasti Winsor III (oba typy emulze o/v a v/o jsou nestabilní). Při vyšší teplotě, než je oblast Winsor II, se emulze typu v/o stane stabilní. [62]

Příkladem je neionický surfaktant typu polyoxyethylenglykoléter ($C_{12}E_5$). Uvažujme rovnováhy systémů heptanu a vody (stejně objemy) obsahující $C_{12}E_5$ (viz. Obr. 7). [63] Rozdělovací koeficient (def. jako molární koncentrace v heptanu/molární koncentrace ve vodě) se zvyšuje od ~130 při 10°C do ~1500 při 50°C. Při nízkých teplotách (< 28°C) jsou souhrny částecek mikroemulze typu o/v tvořeny ve vodné fázi v rovnováze s přebytečným olejem obsahujícím monomerní surfaktant (systém Winsor I). Přednostní zakřivení monomo-

lekulární vrstvy surfaktantu je kolem oleje a lze jej označit jako pozitivní. Při vysokých teplotách ($> 30^{\circ}\text{C}$) se agregace vyskytuje v olejové fázi v podobě částic mikroemulzí typu v/o, které jsou v rovnováze s monomerním surfaktantem ve vodné fázi (systém Winsor II). Zakřivení monomolekulární vrstvy je nyní negativní. Při středních teplotách ($28\text{-}30^{\circ}\text{C}$) se tvoří tři fáze (systém Winsor III), které se skládají z fáze bohaté na surfaktanty a přebytečných fází oleje a vody. Zde má monomolekulární vrstva v průměru nulové zakřivení. [64]



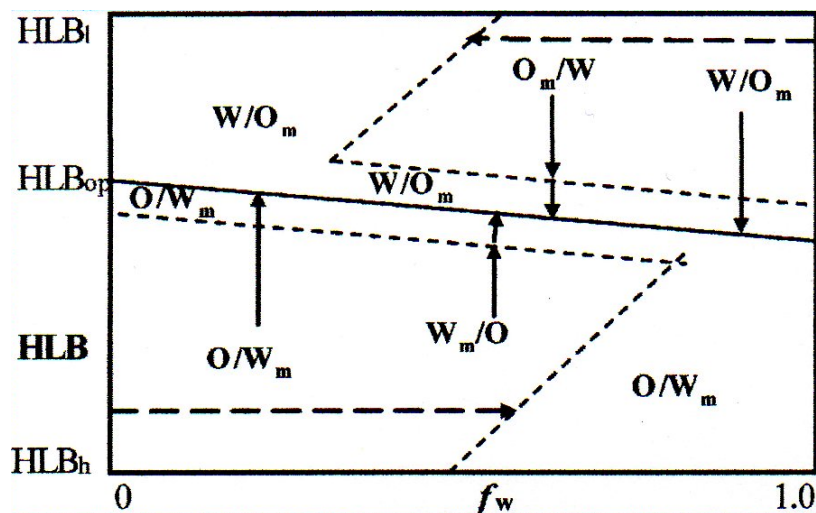
Obr. 7. Vodivost emulze oproti teplotě pro dva počáteční surfaktanty v systému C_{12}E_5 v heptanu – $0,01 \text{ M NaCl}$. Šrafované plochy představují mikroemulze

Shinoda a kol. zjistili, že mnoho emulzí typu o/v, které byly stabilizovány neionickými surfaktanty prošly procesem inverze při kritické teplotě (PIT). Také se ukázalo, že PIT je ovlivněna hodnotou HLB surfaktantu. Dále bylo zjištěno, že velikost částic emulze závisí na teplotě a HLB emulgátoru a že částice méně inklinují ke koalescenci poblíž PIT. Relativně stabilní emulze typu o/v byly získány, pokud PIT systému byla o $20\text{-}60^{\circ}\text{C}$ vyšší než teplota skladování. Tato stabilní emulze byla získána rychlým ochlazením emulze, která byla připravena metodou PIT. Shinoda dále zjistil, že stabilita proti koalescenci se výrazně zvýšila, jakmile vzrostla molární hmotnost lipofilních a hydrofilních skupin. Také bylo zjištěno, že maximální stabilita nastala, když distribuce hydrofilních skupin byla široká. Sherman a kol. navrhli použít měření hodnoty PIT jako rychlý způsob posuzování stability emulze. [65]

B) Systémem dvou emulgátorů

Existují různé typy surfaktantů pro výrobu emulzí. Volba správného emulgátoru pro emulze jakéhokoliv systému je zásadně důležitá. Významnou předností neionických surfaktantů je schopnost provádět systematické a řízené změny v polaritě surfaktantu. Toho lze dosáhnout pouze v omezeném rozsahu s ionickými surfaktanty. Obecně, jediný surfaktant nemůže produkovat požadovanou stabilitu a použití směsi surfaktantů může stabilitu emulze zvýšit. [66]

Jak již bylo zmíněno výše, k přechodové fázové inverzi dochází tehdy, když se afinita surfaktantu vodné fáze rovná jeho afinitě k fázi olejové. Změny v afinitě surfaktantu lze provádět např. změnami HLB hodnot surfaktantu. Změna hodnoty HLB může být provedena smícháním surfaktantu s nízkou hodnotou HLB a surfaktantu s vysokou hodnotou HLB, jak můžeme vidět na Obr. 8. [43] Spodní úsečka v tomto obrázku popisuje objemový zlomek vody (f_w). Šikmá plná čára znázorňuje místo optimální hodnoty HLB (HLB_{op}) a zároveň i stav přechodové inverze. Tato čára je obvykle šikmá díky selektivnímu rozdělování neionických surfaktantů v olejové fázi. V některých případech se také může přechodová inverze objevit při změnách HLB, ale v konstantním poměru olej-voda. [27] Přechodová čára rozdělí tyto domény na emulze typu o/v_m a v/o_m , emulze typu o/v_m pod přechodovou čárou ($HLB > HLB_{op}$) a emulze typu v/o_m nad přechodovou čárou. Index m označuje fáze obsahující micely, a proto emulze o/v_m a v/o_m jsou tzv. normální emulze, zatímco v_m/o a o_m/v jsou tzv. abnormální emulze. Normální emulze jsou termodynamicky stabilní, zatímco abnormální emulze jsou stabilní kineticky. [67]



Obr. 8. Schematické znázornění zjednodušené dynamické mapy

Podle Obr. 8 abnormální emulze v_m/o vznikají, když je voda přidávána do oleje při HLB hodnotě vyšší než je optimum. Přerušované čáry na obrázku 8 naznačují hranice katastrofické inverze mezi abnormální emulzí a normální emulzí. Abnormální emulze nemohou existovat v blízkosti místa přechodové inverze, a to díky extrémní nestabilitě. [27] Šipky ukazují původní typy emulzí a jejich transformace na opačné typy emulzí po fázové inverzi. Podle této mapy, normální emulze typu o/v_m jsou jediným možným typem morfologie pro vysoké hodnoty HLB a f_w . Podobně, emulze typu v/o_m jsou jediným možným typem morfologie pro nízké hodnoty HLB a f_w . V ostatních částech mapy, oba typy těchto morfologií (jak normální, tak abnormální) jsou možné pro vlastní formulaci v závislosti na podmínkách. [67]

Optimální složení lze získat tím, že se mění složení všech proměnných, které ovlivňují rovnováhu afinity surfaktantu pro olejovou a vodnou fázi. Proměnné jako je teplota, obsah soli a alkoholu slouží k poskytování žádaných informací. [33] Změna těchto parametrů umožňuje surfaktantům, aby se systematicky pohybovaly od převážně v oleji rozpustných do převážně rozpustných ve vodě. V určitém bodě jsou vlastnosti vyrovnané. To koreluje s nízkým mezipovrchovým napětím, nízkým zakřivením vrstvy surfaktantů a zhruba stejným dělením surfaktantů mezi olejovou a vodnou fázi. [68]

Formulace, které obsahují směs neionických surfaktantů s vysokou a nízkou hodnotou HLB, mají rovněž potenciál dosáhnout optimálního složení a vyvolat velmi nízké mezipovrchové napětí, které je nezbytným předpokladem pro TPI. Hranice mezi TPI a CPI není přesně určena. [34]

2 EMULGÁTORY

2.1 Historie emulgátorů

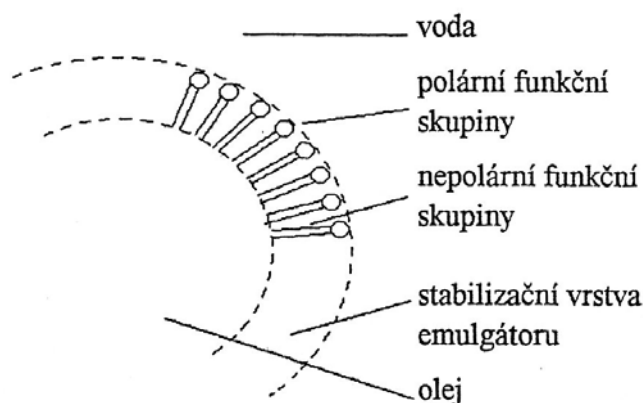
Již staří Řekové využívali emulgační schopnosti včelího vosku v kosmetických prostředcích. Vaječný žloutek byl patrně první emulgátor, který byl používán při výrobě potravin již počátkem 19. stol. Vzhledem k tomu, že žloutky nezajišťovaly dlouhodobou stabilitu výrobků, výrobci začali používat lecitin ze sojových bobů, který se ve 20. letech 20. století stal důležitým potravinářským emulgátorem. O deset let později došlo v této oblasti k důležitému průlomům zavedením derivátů některých mastných kyselin (mono- a diacylglycerolů). V roce 1936 bylo patentováno jejich použití při výrobě zmrzliny. [69]

V současné době hrají emulgátory důležitou úlohu při výrobě potravinářských produktů jako jsou např. rostlinné tuky (margaríny), majonézy, smetanové omáčky, bonbóny, balené zpracované potraviny a celá řada pekárenských výrobků. [69]

Emulgátory běžně používané při výrobě potravin jsou buď přečištěné přírodní produkty nebo syntetické chemické látky, které mají strukturu velmi podobnou struktuře přírodní. [69, 70]

2.2 Emulgátory a stabilizátory

Emulgátory jsou povrchově aktivní látky umožňující vznik emulzí. [71] Jejich molekuly se skládají z části hydrofobní a z části hydrofilní. V disperzích se proto molekuly emulgátoru orientují na rozhraní mezi nepolární fází (olej nebo vzduch) a fází polární (voda) tak, že hydrofobní konce molekul tvořené převážně řetězcí mastných kyselin směřují do fáze hydrofobní, zatímco hydrofilní (polární) části molekul směřují do vodné fáze. Molekuly tak vytvoří mezi fázemi orientovaný monomolekulární nebo vícemolekulární film (stabilizační vrstvu), který usnadňuje dispergaci a stabilizuje disperzi. [72] Obr. 9 nám znázorňuje příklad emulze typu o/v. [17]



Obr. 9. Schematické znázornění kapky oleje
v emulzi typu olej ve vodě

Hydrofilní část emulgátoru může mít charakter aniontu, kationu nebo může být neionizovaná. Potravinářské emulgátory jsou z velké většiny neionizované. Použitelnost neionogenních emulgátorů pro přípravu emulzí značně závisí na jejich složení, zejména na poměru hydrofilní a lipofilní části molekuly. [72]

První kvantitativní měření rovnováhy mezi hydrofilní a hydrofobní částí určité PAL bylo provedeno v roce 1949 Griffinem, v němž byl představen koncept HLB (hydrofilně - lipofilní rovnováhy), který dokázal předvídat typ emulze na základě molekulárního složení použitého surfaktantu. [73] Problémem tohoto konceptu byl však fakt, že přiřazená HLB hodnota surfaktantu nebrala v úvahu HLB hodnotu efektivní adsorbovanou *in situ* v místě rozhraní olej-voda. Například neionické surfaktanty s nízkou hodnotou HLB (tvořící obvykle emulze typu v/o) mohou při dostatečně nízkých teplotách tvořit emulze typu o/v. Je tedy jasné, že za daných teplotních podmínek, koncentraci elektrolytů, typu olejové fáze a délce řetězce může dojít ke změně geometrie surfaktantu na rozhraní, a tím se i změnit zakřivení monomolekulární vrstvy surfaktantu, která určitým způsobem ovlivňuje preferovaný typ emulze. [74, 75]

Jedno z prvních empirických pravidel popisující typ emulze stabilizovaný daným emulgátorem navrhl Bancroft. Toto pravidlo říká, že fáze ve které je emulgátor nejvíce rozpustný, tvoří kontinuální fázi dané emulze. Proto emulgátor ve vodě rozpustný stabilizuje emulze typu o/v, zatímco emulgátor rozpustný v oleji stabilizuje emulze typu v/o. [76, 77]

Mezi emulgátory je nutno zařadit i různé rostlinné gummy, pektin, škrob a dextriny. Tyto látky patří do tzv. dispezních emulgačních látek. Mají význam především z hlediska stabilizace emulzí, protože umožňují vytvoření silných ochranných vrstev. Lze jich též použít v kombinaci s jinými emulgátory jako stabilizátory.

Patří sem také různé bílkoviny, které mají význam pro stabilizaci čtených přírodních a potravinářských emulzí. [78]

2.3 Hydrofilně-lipofilní rovnováha

Konceptem HLB je semiempirická metoda pro výběr vhodného emulgátoru nebo kombinace emulgátorů ke stabilizaci emulze. HLB je popsána hodnotou, která vypovídá o celkové afinitě emulgátoru k olejové nebo vodné fázi. Každému emulgátoru je přiřazena HLB hodnota podle jeho chemické struktury. Molekuly s vysokou HLB hodnotou mají vysoký podíl hydrofilních skupin ke skupinám lipofilním a naopak. Hodnotu HLB emulgátoru lze vypočítat ze znalosti počtu a druhu hydrofilních a lipofilních skupin které obsahuje nebo ji lze odhadnout z experimentálních měření. Široce používaný semiempirický způsob výpočtu HLB hodnot emulgátorů znázorňuje rovnice (1.6):

$$HLB = 7 + \sum (\text{počet hydrofilních skupin}) - (\text{počet lipofilních skupin}) \quad (1.6)$$

Emulgátor s nízkou hodnotou HLB (tzn. HLB = 4-6) je převážně hydrofobní, přednostně se rozpouští v oleji, stabilizuje tedy emulze typu v/o. Emulgátor s vysokou hodnotou HLB (HLB = 8-18) je převážně hydrofilní, přednostně se rozpouští ve vodě, stabilizuje emulze typu o/v. Emulgátor se střední hodnotou HLB (HLB = 6-8) nemá žádnou zvláštní přednost pro olej nebo vodu. Neionické molekuly s HLB hodnotami pod 4 a nad 18 jsou méně povrchově aktivní, a proto je méně pravděpodobné, že se přednostně hromadí na rozhraní olej-voda. [76] Vybrané hodnoty HLB uvádí Tab. 1. [75]

Tab. 1. Vybrané skupiny hodnot HLB

Hydrofilní skupina	HLB	Lipofilní skupina	HLB
-SO ₄ Na ⁺	38,7	-CH-	0,475
-COOH ⁺	21,2	-CH ₂ -	0,475
Terciární amin	9,4	-CH ₃	0,475
-COO-R (sorbitan)	6,8		
-COOH	2,1		
-O-	1,3		

Teplota nebo elektrolyty mohou výrazně ovlivnit rozpustnost neionických PAL, která se může měnit od vodorozpustnostných až téměř k výhradně olejorozpustným surfaktantům. Pro tyto PAL, kterými se zabýval Shinoda a kol. [60, 61, 79, 80], je stabilita emulzí stále v souladu s Bancroftovým pravidlem, i když se kontinuální fáze může částečně rozpouštět v dispergované fázi, což vede ke vzniku mikroemulzí.

Částice emulze jsou zvláště náchylné ke opalescenci pokud jsou stabilizovány emulgátory, které mají extrémní nebo střední HLB hodnoty. Při velmi vysoké nebo velmi nízké hodnotě HLB, má neionický emulgátor tak nízkou povrchovou aktivitu, že nemá znatelnou akumulaci na povrchu částice, a proto neposkytuje ochranu proti koalescenci. Při středních HLB hodnotách jsou emulze nestabilní proti koalescenci, protože mezipovrchové napětí je tak nízké, že jen velmi málo energie je nutné k narušení membrány. Maximální stabilita emulzí je dosažena pro emulze typu o/v použitím emulgátoru s hodnotou HLB = 10-12 a pro emulze typu v/o s HLB = 3-5. Je to proto, že emulgátory jsou dostatečně povrchově aktivní, ale nemají natolik nižší mezipovrchové napětí, že jsou částice snadno narušeny. Je možné nastavit efektivní hodnotu HLB pomocí kombinace dvou nebo více emulgátorů s různými hodnotami HLB. [76]

2.4 Účinky emulgátorů

Emulgátory podporují vznik a stálost emulzí tuku s vodou, jež se vyskytují ve většině pečivařských těst. Účinný emulgátor i při malé dávce tuku dokáže výrazně zvětšit objem, pro-

dloužit vláčnost výrobku a zpomalit stárnutí pečiva. [78] V moukách působí jako kondicionér změkčující kůrku pečiva a v cukrovinkách jako modifikátor krystalizace tuků. [71]

Emulgátory zvyšují i další užitečné vlastnosti, např. stabilitu tukových emulzí, majonézových omáček nebo margarínů a pěnotvorné látky udržují stálost pěny u našlehaných potravin. [81]

2.5 Klasifikace emulgátorů

Potravinářské emulgátory se dělí z několika hledisek podle:

- A) struktury polární části molekuly;
- B) původu;
- C) vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly;
- D) schopnosti tvořit nebo netvořit ionty. [71]

A) Podle struktury polární části molekuly se emulgátory dělí na:

- estery glykolů (např. s 1,2-propandiolem);
- estery glycerolu a jejich deriváty (např. parciální estery glycerolu);
- estery sorbitanů (estery produktů dehydratace sorbitolu);
- estery sacharosy (parciální estery);
- estery hydroxykyselin (např. mléčné, vinné);
- lecitin a jeho deriváty. [71]

B) Podle původu se emulgátory obvykle dělí na:

- přírodní (lecitin, parciální estery glycerolu);
- syntetické (ostatní emulgátory). [71]

C) Podle vlastností hydrofilní a lipofilní části molekuly se emulgátory dělí na:

- hydrofilní;

- lipofilní. [71]

D) Podle schopnosti tvořit nebo netvořit ionty se emulgátory dělí na:

- ionické (ionogenní) - hydrofilní část molekuly může být aniontem, kationtem nebo mít amfoterní charakter;
- neionické (neionogenní) - hydrofilní část molekuly je neionizovaná. [71]

Mezi moderní emulgátory patří molekulárně destilované mono- a diacylglyceroly, v odborné literatuře jsou nazývány také jako monoglyceridy. [81]

2.6 Mono- a diacylglyceroly

První mono- a diacylglyceroly byly syntetizovány v roce 1853 Francouzem Berthelotem. Hlavní průlom v jejich používání byl však zaznamenán až v roce 1930 v tzv. margarínovém průmyslu. V roce 1936 bylo patentováno použití mono- a diacylglycerolů pro zmrzlinu. Dnes se celková světová produkce emulgátorů odhaduje řádově ve výši 300 000 tun. Mono- a diacylglyceroly a jejich deriváty tvoří přibližně 70 % celkové produkce potravinových emulgátorů, a proto jsou považovány za nejvýznamnější skupinu emulgátorů. Největší uplatnění mají v pekárenství. [82]

V posledních letech se zvýšil zájem o studium monoacylglycerolů (MAG) z hlediska jejich přípravy, vlastností a aplikací. Rozsáhlé je zejména jejich využití v průmyslu potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém. Roste i jejich použití v průmyslu plastikářském a textilním. Největším producentem a také spotřebitelem MAG je v současné době potravinářský průmysl. [83]

2.6.1 Monoacylglyceroly

Monoacylglyceroly (MAG) jsou neionogenní povrchově aktivní látky. Chemicky jsou to parciální estery glycerolu s vyššími mastnými kyselinami. [84] Vznikají substitucí atomu vodíku hydroxylové skupiny acylem (zbytkem masné kyseliny). Podle počtu vázaných zbytků mastných kyselin (MK) rozeznáváme tři typy acylglycerolů. [85]

Na molekulu glycerolu může být vázána jen jedna MK, pak vznikají 1-monoacylglyceroly nebo 2-monoacylglyceroly. Pokud se na molekulu glycerolu naváží dvě MK, vznikají 1,2- nebo 1,3-diacylglyceroly. Nejvíce se v přírodě vyskytují triacylglyceroly, tzn. že na molekulu glycerolu jsou esterově vázány tři MK. [86]

Mezi hojně využívané emulgátory v potravinářské praxi patří bezesporu monoacylglyceroly, tedy 1-monoacylglyceroly, 2-monoacylglyceroly, popř. jejich směsi. V potravinářství se aplikují například jako emulgační činidla při výrobě směsných emulgovaných tuků a mražených krémů. Existují zmínky o použitelnosti monoacylglycerolů v produkci masných výrobků, a to tepelně opracovaných i neopracovaných. [87]

Vlastnosti monoacylglycerolů značně závisí na MK, která je na glycerol esterově navázána. [87] Podle Faura [88] se emulgační schopnosti monoacylglycerolů zvyšují s rostoucí délkou uhlíkového řetězce MK, esterově vázané na glycerol. Pro zvýšení emulgační kapacity systému je třeba využívat monoacylglyceroly s delšími MK.

2.6.1.1 Vlastnosti monoacylglycerolů

Estery glycerolu s nasycenými MK jsou většinou tuhé, krystalické látky, které jsou polymorfni. Při krystalizaci vznikají nejdříve nestálé γ - a α - modifikace s nízkou hustotou, z nich metastabilní β' -forma a posléze β -forma, která je stabilní a má nejvyšší bod tání a hustotu. Tyto přeměny mají za následek částečné změny konzistence tuhých tuků při skladování. Body tání MAG jsou blízké bodu tání přítomné MK a zvyšují se s rostoucí délkou řetězce zbytků MK. Bod varu je značně vysoký, takže estery glycerolu mohou být předestilovány jen molekulární destilací. MAG jsou rozpustné v alkoholu a nerozpustné v petroletheru. Důležitou vlastností MAG je vznik gelu v přítomnosti vody. [85]

Monoacylglyceroly mají lipofilní charakter, a proto jsou jim přiděleny nízké hodnoty HLB (HLB = 3-6). Jsou rozpuštěny v oleji a stabilizují emulze typu v/o. [82]

2.7 Legislativa a předpisy pro používání emulgátorů

Stejně jako jiné aditivní látky podléhají i emulgátory přísným legislativním předpisům EU, které zajišťují bezpečnost jejich používání i označování výrobků podle Směrnice 95/2/EC Evropského parlamentu a rady z 20. února 1995 *O potravinářských aditivních látkách* jiných než jsou barviva a sladidla. Tato směrnice vyžaduje, aby všechny přidané emulgátory stejně tak i ostatní aditivní látky užití při výrobě, byly uvedeny na obalu výrobku, buď jménem nebo tzv. E kódy. [89]

Vyhláška 304/2004 Sb. Ministerstva zdravotnictví definuje emulgátory jako látky, které umožňují tvorbu stejnorodé směsi dvou nebo více nemísitelných kapalných fází nebo které tuto směs udržují. [90]

Přídavné látky smějí být používány jen při výrobě potravin uvedených ve výčtu u jednotlivých látek, a to nejvýše do hodnoty stanoveného nejvyššího povoleného množství (NPM). Potraviny určené k dalšímu zpracování smějí obsahovat přídavné látky pouze v případě, že přítomnost těchto přídavných látek je touto vyhláškou povolena v potravinách, které jsou z nich vyráběny. Hodnoty NPM se vztahují na potraviny ve stavu, v jakém jsou uváděny do oběhu, pokud dále není výslovně stanoveno jinak. [90]

Kontrolou nad dodržováním českých právních předpisů pro používání přídavných látek je pověřena Státní zemědělská a potravinářská inspekce a Státní veterinární správa. [91]

Používání přídavných látek odpovídající předpisům ČR je bezpečné při dodržení stanovených limitních hodnot, neohrožuje zdraví spotřebitelů a odpovídá současným světovým poznatkům. [91]

Mono- a diacylglyceroly MK jsou obecně považovány za bezpečné v rámci EU a jsou obecně přístupné pro použití v potravinách. Mono- a diacylglyceroly nemají žádné omezení v ADI [88] (ADI - acceptable daily intake = hodnoty přípustného denního příjmu podle SZU – Státní zdravotní ústav, který je srovnatelný s TDI - tolerable daily intake = tolerovaný denní příjem). [92]

3 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo provést literární rešerši na téma emulze, jejich klasifikace, příprava a vlastnosti. Dále charakterizovat přípravu emulzí vzhledem k použité metodě a také se zaměřit na základní charakteristiku emulzí, jako je barva a vzhled, elektrické vlastnosti, sedimentace atd. Popsat různé typy fyzikálních vlivů, působících na stabilitu emulzí a na základě jejich znalostí vizuálně vyhodnotit emulze námi vyrobené. Vyhledat druhy, účinky a použití emulgátorů nutných pro jejich přípravu.

Cílem diplomové práce je tedy připravit různé typy emulzí systémem dvou emulgátorů, přičemž měněny budou jejich základní parametry, tj. poměr olejové a vodné fáze, koncentrace emulgátorů a HLB hodnota systému a současně bude provedena i jejich základní charakterizace (vizuální pozorování a mikroskopie).

PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

- Igepal CA 520 (Sigma-Aldrich)
- Igepal CA 720 (Sigma-Aldrich)
- Undekan, p.a. (Reachim)
- Destilovaná voda
- Imerzní cedrový olej (Merci)

4.2 Použitá zařízení

- digitální váhy – OHAUS (Made in Switzerland)
- běžné laboratorní sklo
- míchadlo – sestava míchadla RZR 2020 (Made in Germany)
- byreta 50 ml
- kovový stojan
- alobal
- podložní sklička
- krycí sklička (22 x 22 mm)
- mikroskop - OLYMPUS CX41 (Made in Japan)
- počítač s programem - Quick PHOTO PRO 2.0
- fotoaparát – OLYMPUS (Made in Japan)
- plastové pasteuery pipety
- chladnička (Ardo)
- termostat (Laboratorní přístroje Praha)

4.3 Použité metodiky

4.3.1 Příprava emulzí

Pro vlastní přípravu emulzí byla použita sestava míchadla HEIDOLPH RZR 2020. Při samotné výrobě byl zvolen emulgační postup, kdy voda obsahující ve vodě rozpustný surfaktant byla postupně přidávána rychlostí 10ml/10min. do složky olejové se surfaktantem rozpustným v olejové fázi. Rychlost míchání při emulgaci byla udržována na konstantní hodnotě 1050 ot./min. Emulze byly vyráběny při laboratorní teplotě (22°C), a to u všech emulzí stejným způsobem, pouze s tím rozdílem, že se měnily poměry olejové a vodné fáze, procentuální zastoupení emulgátorů a HLB hodnota. U takto vyrobených emulzí proběhlo rozdělení každého připraveného poměru o/v (5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70) na 3 díly, a to z důvodu jejich uchování při různých podmínkách skladování. Pro testování jsme zvolili teplotu sníženou – chladničkovou (4 °C), teplotu laboratorní (22 °C) a teplotu zvýšenou – termostatu (35 °C). Ihned po emulgaci a dále pak po jedné hodině byla u všech vyrobených emulzí provedena základní charakteristika (vizuální pozorování – vzhled a stabilita emulzí). Totéž bylo prováděno i v časovém horizontu 2., 3., 4., 5., 8., 10., 12. den, kdy bylo ještě navíc provedeno mikroskopování všech vyrobených emulzí při dané koncentraci emulgátoru, teplotě skladování a hodnotě HLB.

Pro výrobu emulzí typu o/v byl použit jako olejová složka undekan a destilovaná voda jako složka vodná. Dále byly použity emulgátory Igepal 520 a Igepal 720 (viz. Tab. 2). Byly vyrobeny emulze s 3 a 5 % emulgátoru při HLB hodnotách 10,5; 11 a 11,5 s poměry o/v, které jsou uvedeny v Tab. 3.

Samotné emulze byly připravovány tak, že nejprve bylo naváženo s přesností na 0,001 g vypočtené množství destilované vody, undekanu a jednotlivých emulgátorů do 250 ml kádinek. Celkové množství emulze tvořilo vždy objem 50 ml.

Tab. 2. Použité emulgátory, jejich HLB hodnota a rozpustnost

Emulgátor	HLB	Rozpustnost
IGEPAŁ 720	14,2	vodná fáze
IGEPAŁ 520	10	olejová fáze

Tab. 3. Poměry olejové a vodné fáze

Poměr o/v	5/95	10/90	20/80	25/75	30/70
------------------	------	-------	-------	-------	-------

4.3.1.1 Výpočet množství jednotlivých emulgátorů pro systém dvou emulgátorů

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

$$HLB = x_1 \cdot HLB_1 + x_2 \cdot HLB_2 \quad (1.7)$$

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 $HLB = 10,5$ a celkového množství 3 % emulgátorů v systému:

$$HLB = x_1 \cdot HLB_1 + x_2 \cdot HLB_2$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m_s} \quad x_2 = \frac{m_2}{m_s} \quad m_1 = 3 - m_2$$

$$10,5 = \left(\frac{3 - m_2}{3} \right) \cdot HLB_1 + \left(\frac{m_2}{3} \right) \cdot HLB_2$$

$$10,5 = \left(1 - \frac{m_2}{3} \right) \cdot 10 + \left(\frac{m_2}{3} \right) \cdot 14,2$$

$$10,5 = 10 - 3,33m_2 + 4,733m_2$$

$$m_2 = 0,356 \text{g (Igepal 720)/100ml}$$

$$m_1 + m_2 = 3$$

$$3 - 0,356 = 2,644 \text{g (Igepal 520)/100 ml}$$

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 (o/v)

HLB = 10,5

Celkové množství emulgátorů v systému: 3 %

3g směs emulgátorů

97g směs (o+v) o: $97 \cdot 0,05 = 4,85 : 2 = 2,425\text{g} + 1,322\text{g}$ (Igepal 520)

v: $97 \cdot 0,95 = 92,15 : 2 = 46,075\text{g} + 0,178\text{g}$ (Igepal 720)

Vypočtená množství jednotlivých složek emulzí při určitých procentech emulgátorů uvádí Tab. 4-9.

Tab. 4. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 10,5

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 10,5			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	3	2,425	46,075	1,322	0,178
10/90	3	4,850	43,650	1,322	0,178
15/85	3	7,275	41,225	1,322	0,178
20/80	3	9,700	38,800	1,322	0,178
25/75	3	12,125	36,375	1,322	0,178
30/70	3	14,550	33,950	1,322	0,178

Tab. 5. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 11

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 11			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	3	2,425	46,075	1,1435	0,3565
10/90	3	4,850	43,650	1,1435	0,3565
15/85	3	7,275	41,225	1,1435	0,3565
20/80	3	9,700	38,800	1,1435	0,3565
25/75	3	12,125	36,375	1,1435	0,3565
30/70	3	14,550	33,950	1,1435	0,3565

Tab. 6. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 11,5

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 11,5			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	3	2,425	46,075	0,966	0,535
10/90	3	4,850	43,650	0,966	0,535
15/85	3	7,275	41,225	0,966	0,535
20/80	3	9,700	38,800	0,966	0,535
25/75	3	12,125	36,375	0,966	0,535
30/70	3	14,550	33,950	0,966	0,535

Tab. 7. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 10,5

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 10,5			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	5	2,375	45,125	2,2024	0,2976
10/90	5	4,750	42,750	2,2024	0,2976
15/85	5	7,125	40,375	2,2024	0,2976
20/80	5	9,500	38,000	2,2024	0,2976
25/75	5	11,875	35,625	2,2024	0,2976
30/70	5	14,250	33,250	2,2024	0,2976

Tab. 8. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 11

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 11			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	5	2,375	45,125	1,9045	0,5950
10/90	5	4,750	42,750	1,9045	0,5950
15/85	5	7,125	40,375	1,9045	0,5950
20/80	5	9,500	38,000	1,9045	0,5950
25/75	5	11,875	35,625	1,9045	0,5950
30/70	5	14,250	33,250	1,9045	0,5950

Tab. 9. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 11,5

Poměr o/v	Emulgátor [%]	HLB 11,5			
		Olejová fáze [g]	Vodná fáze [g]	Igepal 520 [g]	Igepal 720 [g]
5/95	5	2,375	45,125	1,607	0,893
10/90	5	4,750	42,750	1,607	0,893
15/85	5	7,125	40,375	1,607	0,893
20/80	5	9,500	38,000	1,607	0,893
25/75	5	11,875	35,625	1,607	0,893
30/70	5	14,250	33,250	1,607	0,893

4.3.2 Mikroskopie

Pro mikroskopické pozorování byl použit běžný laboratorní mikroskop OLYMPUS CX41, na který byl připojen fotoaparát OLYMPUS, který byl propojen s počítačem. Pomocí programu Quick PHOTO PRO 2.0 byly získány fotografické záznamy.

Před vlastním měřením byla vždy každá emulze nejprve ručně protřepána. Poté bylo na podložní sklíčko nanášeno plastovou pasteurovou pipetou malé množství vzorku emulze ze zkumavky. Následně bylo na podložní sklo se vzorkem emulze dáno sklíčko krycí, na které byl nanášen imerzní (cedrový) olej. Vzorek byl mikroskopován za použití imerzního objektivu (zvětšení 10 x 100 a Ph3).

U takto připraveného vzorku byla pozorována přítomnost či absence Brownova pohybu, dále pak velikost a chování částic emulzí. Stejný postup byl proveden u všech vzorků emulzí a výsledky byly zaznamenány do tabulek a současně byly zhotoveny příslušné fotografie. Pomocí počítačového programu Quick PHOTO PRO 2.0 byla u vybraných emulzí i přibližně určena velikost částic.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Před vlastním měřením byla provedena série pre-experimentů, kde byly jednak vyzkoušeny různé emulgační cesty, a to jak PIT (Phase Inversion Temperature), tak také emulgace pomocí dvou emulgátorů a jednak byly testovány různé olejové fáze (cyklohexan, parafin, undekan). Jelikož emulgace pomocí PIT je nejenom energeticky, ale i prakticky náročnější na přípravu než emulgace systémem dvou emulgátorů, rozhodli jsme se při další práci využít cestu emulgace pomocí dvou emulgátorů. Jako olejovou složku jsme zvolili undekan, a to z toho důvodu, že je to na rozdíl od parafinu daleko lépe definovaná látka a samotný undekan není tak těkavý, tzn. má daleko vyšší bod varu (196 °C) než cyklohexan (80 °C).

Jak již bylo uvedeno výše, příprava emulzí probíhala metodou užitím systému dvou emulgátorů, a to vždy stejným způsobem, pouze s tím rozdílem, že byly vždy měněny poměry olejové a vodné fáze, hodnoty HLB systému a koncentrace emulgátorů. HLB hodnoty byly zvoleny v rozmezí od 10,5, což je hodnota vhodná pro undekan, který byl použit jako olejová složka, do hodnoty 11,5. Jako emulgátory byly zvoleny Igepal 520 a Igepal 720, abychom byli schopni nastavit námi zvolené HLB hodnoty.

Všechny emulze byly rovněž připravovány při stejných poměrech olejové a vodné složky, a to vždy v poměrech 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75 a 30/70 podle postupu viz. kap. 4.3.1. Tyto poměry byly zvoleny tak, abychom pak byli schopni nastavit optimální podmínky při různých HLB hodnotách a procentu emulgátorů.

Rovněž bylo u všech připravených emulzí provedeno vizuální pozorování a mikroskopie.

5.1 Vliv hodnoty HLB na tvorbu a stabilitu emulze

Literární zdroje uvádí, že výrazný vliv na tvorbu a stabilitu emulzí může mít HLB hodnota systému. [76] Proto jedním z hlavních parametrů, které byly měněny byly právě hodnoty HLB systému.

Jako první byly připraveny emulze při koncentraci emulgátorů 3 % v poměrech o/v 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75 a 30/70 a hodnotě HLB = 10,5. Jednotlivé emulze byly podrobeny různým skladovacím podmínkám, a to laboratorní teplotě, teplotě snížené (chladničkové) a teplotě zvýšené (termostatu) z důvodů zjištění jejich stability a chování.

Ihned po vyrobení každé emulze bylo provedeno vizuální pozorování, tzn. že byla sledována přítomnost či absence pěny, rychlost jejího odpěnění, barva emulze, popř. pěny a její vzhled. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 10.

Jak je zřejmé z tabulky, ve všech případech byla pozorována přítomnost pěny. Rychlost odpěnění emulzí závisí na množství olejové složky tak, že s rostoucím poměrem olejové fáze tato rychlost klesá. Dále byla pozorována i barva jak pěny, tak i samotné emulze, a to bezprostředně po přípravě i po hodině od její výroby. Téměř ve všech případech byla barva emulze mléčně bílá, s výjimkou emulze v poměru o/v 5/95, která byla už od přípravy polotransparentní.

Tab. 10. Vizuální pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 3 %

Poměr o/v	HLB = 10,5				
	Přít. pěny	Rychlost odpěnění [min]	Poměr pě- na/emulze [%]	Barva pě- na/emulze	Vzhled emulze po 1 hod.
5/95	+	3	70/30	bílá/polotra.	polotrans.
10/90	+	3	60/40	bílá/bílá	bílá
15/85	+	15	60/40	bílá/bílá	bílá
20/80	+	15	60/40	bílá/bílá	bílá
25/75	+	15	50/50	bílá/bílá	bílá
30/70	+	15	50/50	bílá/bílá	bílá

(+) - přítomnost pěny; (-) - absence pěny

Při laboratorní teplotě, tzn. při teplotě 22 °C, byly emulze ve všech poměrech o/v nestabilní, jelikož již druhý den byl pozorován jejich rozpad (odloučení olejové – undekanové vrstvičky). Tento trend pokračoval po celou dobu sledování, tzn. i 10. den, kdy se olejová vrstvička neustále zvětšovala.

Emulze, které byly ponechány v termostatu, tzn. při teplotě 35 °C, vykazovaly podobné chování jako emulze uchovávané při laboratorní teplotě, s tím rozdílem, že odloučená vrstva nebyla pouze jedna, ale dvě.

Z vyrobených emulzí se nejlépe jeví ty, které byly uskladněny při teplotě chladničky (4 °C), a to pouze v poměru o/v = 5/95, které byly stabilní téměř po celou dobu pozorování, tj. 12 dnů (viz. Tab. 11). U ostatní poměrů emulzí (10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70) bylo již druhý den sledováno odloučení olejové vrstvy.

Tab. 11. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 10,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	transparentní
4	3.	ano (0,9:0,1)	polotransparentní/transparentní
4	4.	ne	transparentní
4	5.	ne	transparentní
4	8.	ne	transparentní
4	10.	ne	transparentní
4	12.	ne	transparentní

Vzhledem k tomu, že stabilita emulzí při nastavené hodnotě HLB = 10,5 nebyla dostatečná, přistoupili jsme k jejímu zvýšení na hodnotu HLB = 11, při zachování ostatních parametrů (procenta emulgátorů a poměru o/v, podmínek skladování). Výsledky jsou shrnuty v Tab. 12.

Při zvýšení HLB o 0,5 bylo u všech poměrů o/v pozorováno mléčně bílé zbarvení a rychlost odpěnění emulzí opět klesala se zvyšujícím se množstvím olejové fáze. I po hodině pozorování byly emulze zbarveny mléčně bíle.

Tab. 12. Vizualní pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 3 %

Poměr o/v	HLB 11				
	Přít. pěny	Rychlost odpěnění [min]	Poměr pě- na/emulze [%]	Barva pě- na/emulze	Vzhled emulze po 1 hodině
5/95	+	3	70/30	bílá/bílá	bílá
10/90	+	10	70/30	bílá/bílá	bílá
15/85	+	10	80/20	bílá/bílá	bílá
20/80	+	15	70/30	bílá/bílá	bílá
25/75	+	15	70/30	bílá/bílá	bílá
30/70	+	20	70/30	bílá/bílá	bílá

(+) - přítomnost pěny; (-) - absence pěny

Emulze s HLB = 11 a poměru o/v = 5/95, skladované v termostatu zůstaly i po 5-ti dnech pozorování stabilní, na rozdíl od emulzí uchovávaných při laboratorních a chladničkových teplotách, které se začaly rozpadat po druhém dni od jejich přípravy. Výjimku tvořily emulze v poměrech o/v = 25/75 a 30/70, které byly stabilní i po pátém dni pozorování a byly skladovány při chladničkové teplotě, jak můžeme vidět v Tab. 13, 14, 15.

Tab. 13. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
35	2.	ne	transparentní
35	3.	ne	transparentní
35	4.	ne	transparentní
35	5.	ne	transparentní

Tab. 14. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	vzhled(barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní

Tab. 15. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 30/70 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní

Ze stejného důvodu, jak bylo uvedeno výše, byla v dalších experimentech rovněž posunuta hodnota HLB systému, a to na hodnotu 11,5.

Opět byla provedena vizuální charakteristika připravených emulzí, a to ihned po jejich výrobě, ale i po hodině od jejich přípravy. Dále pak v časových intervalech dvou až dvanácti dnů. Výsledky pozorování uvádí Tab 16.

Tab. 16. Vizuální pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 3 %

Poměr o/v	HLB = 11,5				
	Přít. pěny	Rychlost odpěnění [min]	Poměr pě- na/emulze [%]	Barva pě- na/emulze	Vzhled emulze po 1 hodině
5/95	+	10	80/20	bílá/bílá	bílá
10/90	+	15	60/40	bílá/bílá	bílá
15/85	+	15	80/20	bílá/bílá	bílá
20/80	+	20	70/30	bílá/bílá	bílá
25/75	+	20	80/20	bílá/bílá	bílá
30/70	+	20	70/30	bílá/bílá	bílá

(+) - přítomnost pěny; (-) - absence pěny

Posunutí HLB na hodnotu 11,5 mělo za následek zvýšení stability u emulze o poměru o/v = 5/95 a skladované při laboratorní teplotě, jelikož i v 5. dni po výrobě byla tato emulze bez zjevných známek rozpadu. Obdobných výsledků bylo dosaženo i u stejné emulze skladované při teplotě chladničky (Tab. 17, 18).

Tab. 17. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
22	1.	ne	bílá emulze
22	2.	ne	bílá emulze
22	3.	ne	bílá emulze
22	4.	ne	bílá emulze
22	5.	ne	bílá emulze
22	8.	-	-
22	10.	ano (0,9:0,1)	bílá/polotransparentní

Tab. 18. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	-	-
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní

Pozitivní vliv zvýšení hodnoty HLB se projevil i u emulzí o poměru o/v = 20/80 a 25/75, ponechaných při snížené teplotě, tj, teplotě 4 °C. Stabilita těchto systémů přetrvala až do pátého dne testování. Další den se emulze opět rozpadly (Tab. 19, 20).

Tab. 19. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 20/80 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	-	-
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní

Tab. 20. Vizuelní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 3 %

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	-	-
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní

Z dosažených výsledků je patrné, že vliv na stabilitu emulze má hodnota HLB systému, kdy nejstabilnější emulze se nám podařilo vyrobit při HLB = 11,5.

5.2 Vliv procenta emulgátorů na tvorbu a stabilitu emulze

Jelikož výsledky týkající se stability připravených emulzí nebyly dostatečně uspokojivé, rozhodli jsme se v dalším kroku zachovat poměr olejové a vodné fáze a hodnoty HLB a upravit procento přidaných emulgátorů v systému, což by mohlo pozitivně ovlivnit nejenom tvorbu emulzí, ale především jejich vlastnosti a celkovou stabilitu.

Jako první byly připraveny emulze o HLB = 10,5, poměrech o/v = 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70 a 5 % emulgátorů.

Opět bylo provedeno vizuelní pozorování, a to jak bezprostředně po přípravě, tak i v námi zvolených časových intervalech.

Jak je patrné z Tab. 21, zvýšení procenta směsi emulgátorů a HLB = 10,5 nevedlo ke zvýšení stability systému, jelikož v poměrech o/v = 20/80, 25/75 a 30/70 došlo už po 1. hodině po přípravě k rozpadu emulzí.

Tab. 21. Vizuální pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 5 %

Poměr o/v	HLB 10,5				
	Přít. pěny	Rychlost odpěnění [min]	Poměr pě- na/emulze [%]	Barva pě- na/emulze	Vzhled emulze po 1 hodině
5/95	+	30	90/10	bílá/polotra.	polotrans.
10/90	+	1	80/20	bílá/polotra.	polotrans.
15/85	+	1	60/40	bílá/polotra.	polotrans.
20/80	+	1	90/10	bílá/bílá	polotra.+bílá (rozpad emulze)
25/75	+	3	90/10	bílá/bílá	polotra.+bílá (rozpad emulze)
30/70	+	5	90/10	bílá/bílá	polotra.+bílá (rozpad emulze)

(+) - přítomnost pěny; (-) - absence pěny

Emulze o poměru o/v = 5/95, testovaná při teplotě laboratoře, se rozpadla již po první dni testování a tento trend pokračoval i následující dny. Emulze stejného poměru uchovávaná při teplotě chladničky se taktéž rozpadla, a to již po prvním dni pozorování, avšak třetí den testování vznikla v emulzi polotransparentní sraženina, jejíž tvar ani velikost se v průběhu pozorování již dále neměnil. U vzorku ponechaného v termostatu byl po prvním dnu pozorován rovněž rozpad. Po protřepání emulze a vrácení do termostatu, byla následující den i další dny testování tato emulze stabilní, tzn. že již malá mechanická síla přispěla k její vyšší stabilitě.

Podobný trend vykazovala i emulze o poměru o/v = 10/90 uchovávaná při snížené teplotě chladničky, s tím rozdílem, že v tomto případě tato mechanická síla nebyla dostatečná na to, aby tato emulze byla stabilní déle než dva dny a pak se opět nerozpadla. Vzorky testované při teplotě laboratoře a termostatu se rozpadly již druhý den testování a tento stav se po celou dobu jejich testování už nezměnil.

Při zvýšení HLB na hodnotu 11 byly emulze ve všech poměrech o/v bezprostředně po přípravě i po hodině od přípravy stabilní. Při poměru o/v = 5/95 byla emulze polotransparentní a ostatní emulze mléčně bílé (Tab. 22). Z toho můžeme usuzovat na velikost částic jednotlivých emulzí, jelikož emulze s částicemi >100 nm jsou většinou kalné až bílé, přičemž emulze s částicemi <100 nm jsou polotransparentní až čiré. [1]

Tab. 22. Vizualní pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 5 %

Poměr o/v	HLB 11				
	Přít. pěny	Rychlost odpěnění [min]	Poměr pě- na/emulze [%]	Barva pě- na/emulze	Vzhled emulze po 1 hodině
5/95	+	10	80/20	bílá/polotra.	polotrans.
10/90	+	10	90/10	bílá/bílá	bílá
15/85	+	15	90/10	bílá/bílá	bílá
20/80	+	20	90/10	bílá/bílá	bílá
25/75	+	20	90/10	bílá/bílá	bílá
30/70	+	30	70/30	bílá/bílá	bílá

(+) - přítomnost pěny; (-) - absence pěny

Z této série byly nejstabilnější emulze v poměru o/v = 5/95 a to pouze ty, které byly testované při teplotě laboratoře. Stabilní byly i 10. den testování. Při tomto poměru o/v se nám podařilo vyrobit transparentní nanoemulze (Tab. 23). Emulze o poměrech o/v = 10/90, 15/85 a 20/80 nebyly stabilní ani při jedné z testovaných teplot.

Tab. 23. Vizuelní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 5 %

HLB 11			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
22	1.	ne	transparentní emulze
22	2.	ne	transparentní emulze
22	3.	ne	transparentní emulze
22	4.	ne	transparentní emulze
22	5.	ne	transparentní emulze
22	8.	ne	transparentní emulze
22	10.	ne	transparentní emulze

Další emulze, tj. emulze v poměrech o/v = 25/75 a 30/70, byly stabilní pouze při teplotě skladování 4°C, a to emulze o poměru o/v = 25/75 jenom do 5. dne testování, na rozdíl od emulze o/v = 30/70, která byla stabilní po celou dobu testování, tj. 12 dnů (Tab. 24, 25). Ostatní emulze se již po prvním dnu testování rozpadly.

Tab. 24. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 5 %

HLB 11			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	ano (0,95:0,05)	bílá/transparentní
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/transparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/transparentní

Tab. 25. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 30/70 a koncentraci emulgátorů 5 %

HLB 11			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	ano (0,95:0,05)	bílá/transparentní
4	10.	ne	bílá emulze
4	12.	ne	bílá emulze

V dalším kroku jsme opět posunuli hodnotu HLB, tzn. že všechny emulze byly nastaveny na hodnotu $HLB = 11,5$. Poměry o/v i procento emulgátorů v systému bylo zachováno, tak jako v předešlých případech.

I v tomto případě se nám podařilo připravit nanoemulzi o poměru $o/v = 5/95$, jelikož to byla emulze polotransparentní barvy, na rozdíl od ostatních emulzí o poměrech $o/v = 10/90$, $15/85$, $20/80$, $25/75$ a $30/70$, kdy byly všechny emulze mléčně bílé, tzn. že velikost jejich částic byla řádově vyšší (Tab. 26).

Tab. 26. Vizuelní pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 5 %

Poměr o/v	HLB 11,5				
	Přít. pěny	Rychlost odpěnění [min]	Poměr pě- na/emulze [%]	Barva pě- na/emulze	Vzhled emulze po 1 hodině
5/95	+	5	80/20	bílá/polotra.	polotransparentní
10/90	+	20	80/20	bílá/bílá	bílá
15/85	+	20	80/20	bílá/bílá	bílá
20/80	+	20	80/20	bílá/bílá	bílá
25/75	+	20	70/30	bílá/bílá	bílá
30/70	+	20	70/30	bílá/bílá	bílá

(+) - přítomnost pěny; (-) - absence pěny

Zvýšením HLB hodnoty systému jsme docílili nejenom větších částic emulzí (mléčně bílá barva), ale i větší stability připravených emulzí. Emulze o poměrech $o/v = 5/95$, $25/75$ a $30/70$ byly stabilní, jak při snížené teplotě chladničky, tak i při teplotě laboratoře, tj. $22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při obou teplotách byly tyto emulze stabilní po 5 testovacích dnech, s výjimkou emulze o poměru $30/70$, která byla při snížené teplotě stabilní po celých 12 dnech testování. Emulze o poměru $o/v = 20/80$ vykazovala stabilitu pouze 5 dnů testování a pouze při teplotě chladničkové. Ostatní poměry o/v , tzn. $10/90$ a $15/85$, testované při 3 různých teplotních

podmínkách se rozpadly již po prvním dni testování. Příklady stabilních emulzí jsou uvedeny v Tab. 27, 28 a 29.

Tab. 27. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 5 %, skladovaných při laboratorní teplotě

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
22	1.	ne	bílá emulze
22	2.	ne	bílá emulze
22	3.	ne	bílá emulze
22	4.	ne	bílá emulze
22	5.	ne	bílá emulze
22	8.	ano (0,05:0,85:0,1)	bílá/mléčná/transparentní
22	10.	ano (0,15:0,8:0,05)	bílá/mléčná/transparentní

Tab. 28. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 5 %, skladovaných při chladničkové teplotě

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
4	2.	ne	bílá emulze
4	3.	ne	bílá emulze
4	4.	ne	bílá emulze
4	5.	ne	bílá emulze
4	8.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní
4	12.	ano (0,95:0,05)	bílá/polotransparentní

Tab. 29. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 5 %

HLB 11,5			
Teplota [°C]	Počet dnů	Rozvrstvení [ml]	Vzhled (barva)
22	1.	ne	bílá emulze
22	2.	ne	bílá emulze
22	3.	ne	bílá emulze
22	4.	ne	bílá emulze
22	5.	ne	bílá emulze
22	8.	ano (0,95:0,05)	bílá/transparentní
22	10.	ano (0,95:0,05)	bílá/transparentní

5.3 Vliv teploty na stabilitu

Jak již bylo zmíněno výše, na stabilitu emulzí má vliv nejen HLB hodnota, procento emulgátorů a poměr o/v, ale i teplota skladování připravených emulzí.

Samotná příprava emulzí typu o/v probíhala při laboratorní teplotě, tzn. 22 °C. U takto vyrobených emulzí proběhlo rozdělení každého připraveného poměru o/v (5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 25/75, 30/70) na 3 díly, a to z důvodu jejich uchování při různých podmínkách skladování. Pro testování byly zvoleny tyto teplotní podmínky: teplota snížená - chladničková (4 °C), laboratorní (22 °C) a teplota zvýšená – termostatu (35 °C).

Z dosažených výsledků je zřejmé, že nejméně stabilní byly emulze uchovávané při teplotě termostatu, kdy se většina emulzí rozpadla již po prvním dni testování. Výjimku tvořila pouze transparentní emulze o poměru o/v = 5/95 vyrobená při hodnotě HLB = 11 a koncentraci emulgátorů 3 %, která zůstala stabilní po celých 5-ti dnech sledování.

Poněkud lepší stabilita byla pozorována u emulzí, které byly ponechány při teplotě laboratoře, kdy se nám podařilo vytvořit několik stabilních emulzí, a to nejčastěji v poměrech o/v = 5/95, jak pro koncentraci emulgátorů 3 %, tak i pro koncentraci emulgátorů 5 % a HLB hodnotu = 11,5. Nejčastěji byly tyto emulze mléčně bílé barvy a byly stabilní i po 5-ti dnech od jejich výroby. Výjimku tvořila emulze o poměru o/v = 5/95, hodnotě HLB = 11 a koncentraci emulgátorů 5 %, která byla transparentní a stabilní po celých 10 dnů jejího testování. Další emulze, tj. emulze o poměrech o/v = 25/75 a 30/70, hodnotě HLB = 11,5 a 5 % emulgátorů byly mléčně bílé a stabilní i po 5-ti dnech jejich pozorování.

Nejlepší výsledky stability byly dosaženy při teplotě chladničkové, jelikož emulze o HLB hodnotách 11 a 11,5 byly stabilní téměř ve všech jejich poměrech, a to při obou přídavcích emulgátorů (3 a 5 %) a emulze v poměru o/v = 5/95, HLB = 10,5 a 3 % emulgátorů.

Obecně lze tedy říct, že nejvhodnější teplota pro lepší udržitelnost námi vyrobených emulzí je teplota snížená, tj. teplota chladničky.

5.4 Mikroskopické pozorování

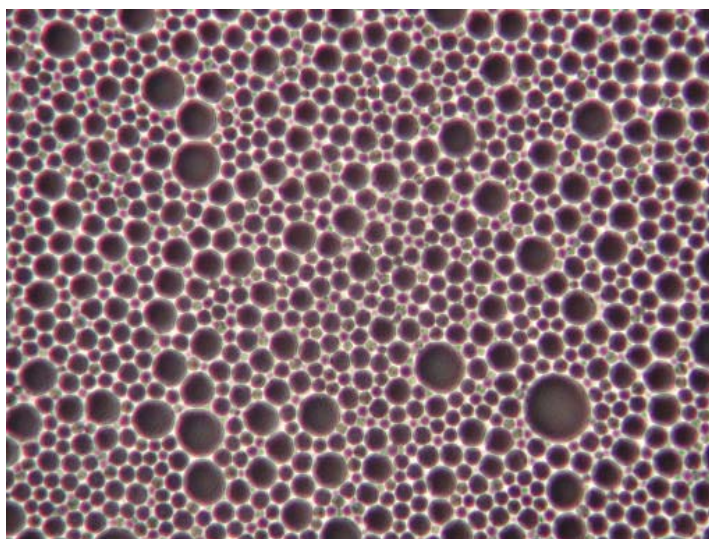
Současně s vizuálním pozorováním bylo u všech připravených emulzí provedeno i pozorování mikroskopické, jak je již popsáno v kap. 4.3.2.

Jak již bylo zmíněno výše, bylo u všech emulzí před mikroskopickým pozorováním vždy provedeno ruční protřepání. Následně byly pomocí počítačového programu Quick PHOTO PRO 2.0 zhotoveny fotografické záznamy. U vybraných fotografií emulzí byla pomocí stejného počítačového programu určena i přibližná velikost částic emulzí, přičemž jako výsledek byl brán průměr z 5 měření. Vybrané fotografie slouží jako ukázky případů jak už rozpadu emulzí, tak i emulzí stabilních.

Mikroskopickým pozorováním byly sledovány tyto typy rozpadu emulze:

A) Krémování

Na Obr. 10 je znázorněná horní fáze rozpadlé emulze o poměru $o/v = 25/75$, hodnotě $HLB = 10,5$ a koncentraci emulgátorů 3 %, skladovaná při laboratorní teplotě. Na tomto obrázku je patrný jeden z případů rozpadu emulze – krémování. Průměrná velikost částic horní fáze této emulze byla 4290 nm. U této emulze byla pozorována přítomnost mírného Brownova pohybu. Průměry z naměřených velikostí částic udává Tab. 30.



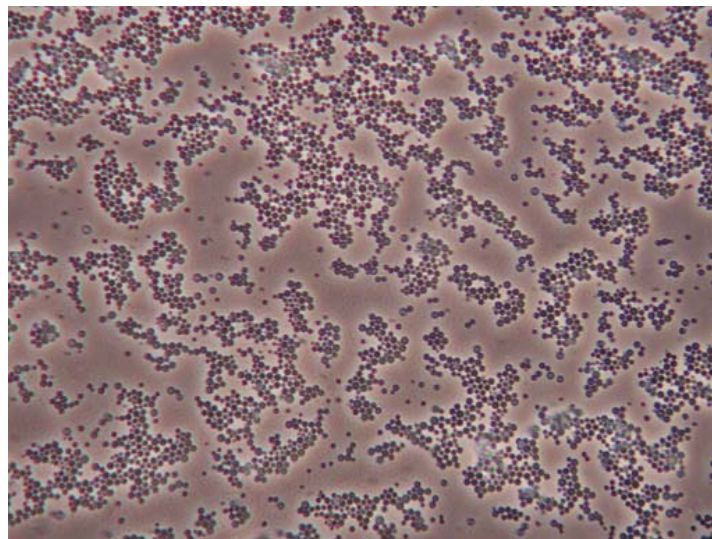
Obr. 10. Horní fáze emulze o poměru $o/v = 25/75$

Tab. 30. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze
o poměru o/v = 25/75

Měření č.	Velikost částic (nm)
1	3800
2	2420
3	5180
4	8350
5	1730
ϕ velikost	4290
směrodatná odchylka	1980

B) Flokulace

Flokulace, jako jeden z případů rozpadu emulze, je zachycena na Obr. 11. Tato fotografie znázorňuje emulzi o poměru o/v = 10/90, hodnotě HLB = 11 a koncentraci emulgátorů 5 %, skladovanou při laboratorní teplotě. Průměrná velikost částic je 1080 nm, i v tomto případě byla pozorována přítomnost mírného Brownova pohybu. Průměry z naměřených velikostí částic udává Tab. 31.

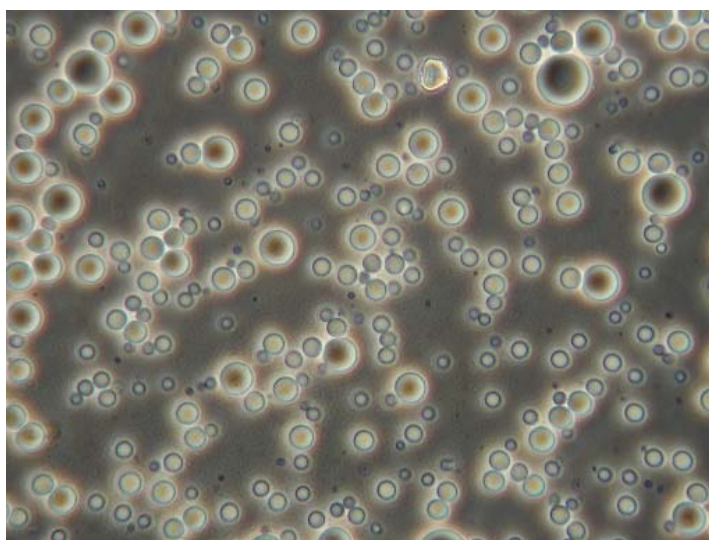


Obr. 11. Emulze o poměru o/v = 10/90

Tab. 31. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze o poměru o/v = 10/90

Měření č.	Velikost částic (nm)
1	550
2	1520
3	1800
4	900
5	620
ϕ velikost	1080
směrodatná odchylka	460

Na Obr. 12 je zobrazena emulze o poměru o/v = 20/80, hodnotě HLB = 11 a koncentraci emulgátorů 3 %, skladovaná v termostatu. Průměrná velikost částic této emulze byla 3080 nm. Na základě pořízené fotografie se domníváme, že se v tomto případě jedná o tzv. Oswald ripenig. Rovněž i zde byla pozorována přítomnost mírného Brownova pohybu, průměrné hodnoty velikostí částic jsou uvedeny v Tab. 32.

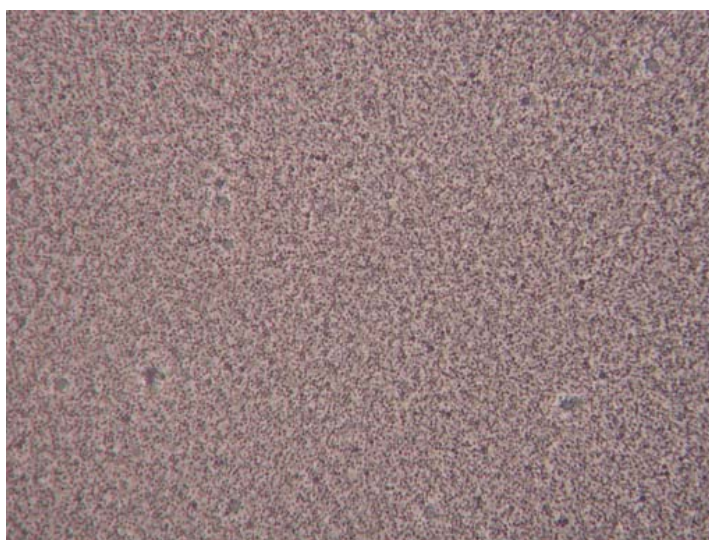


Obr. 12. Emulze o poměru o/v = 20/80 skladovaná v termostatu

Tab. 32. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze o poměru o/v = 20/80

Měření č.	Velikost částic (nm)
1	1170
2	3660
3	2140
4	7320
5	1100
ϕ velikost	3080
směrodatná odchylka	1930

Poslední ukázkou je Obr. 13, který znázorňuje emulzi stabilní, a to emulzi o poměru o/v = 25/75, hodnotě HLB = 11 a koncentraci emulgátorů 5 %, skladovanou při chladničkové teplotě. Průměrná velikost částic směsi této stabilní emulze byla 570 nm. Taktéž v tomto případě, byla u této emulze pozorována přítomnost mírného Brownova pohybu. Velikosti jejich částic uvádí Tab. 33.



Obr. 13. Stabilní emulze o poměru o/v = 25/75 skladovaná při chladničkové teplotě

Tab. 33. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze
o poměru o/v = 25/75

Měření č.	Velikost částic (nm)
1	350
2	640
3	640
4	350
5	900
ϕ velikost	570
směrodatná odchylka	180

ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce byla příprava emulzí. Jako nejvhodnější metoda výroby emulzí byla po řadě provedených pre-experimentů vybrána metoda pomocí systému dvou emulgátorů, a to nejen z důvodu nižší energetické náročnosti, ale hlavně i náročnosti praktické.

U připravených emulzí byla testována jejich stabilita s ohledem na působení různých faktorů. Jedním z parametrů, které byl u emulzí měněn, byla hodnota HLB systému. Při testování stability emulzí ve stanoveném rozsahu HLB hodnot, tj. 10,5; 11; 11,5, bylo zjištěno, že s rostoucí hodnotou HLB se stabilita emulzí zvyšovala, přestože literatura uvádí, že optimální hodnota HLB pro undekan je 10,5.

Nejlepších výsledků, co se týče stability připravených emulzí, bylo dosaženo při hodnotě HLB = 11,5, jelikož tyto emulze byly stabilní i po 5-ti dnech jejich testování při snížené teplotě.

Jelikož dosažené výsledky testování nebyly plně uspokojivé, rozhodli jsme se v dalším kroku změnit jiný parametr, který by mohl mít pozitivní vliv na stabilitu emulze, tj. zvýšit procento emulgátorů z 3 % na 5 %, přičemž ostatní parametry zůstaly nezměněny (tj. poměr o/v, podmínky skladování). Testování prokázalo, že zvýšení koncentrace emulgátorů na stabilitu emulzí nemělo příliš velký vliv. I když o něco lepších výsledků bylo dosaženo u vyšší koncentrace emulgátorů, tzn. 5-ti %.

Další parametr ovlivňující stabilitu emulze byly podmínky skladování, tzn. teplota. Jelikož vyrobené emulze byly uchovávány při teplotě laboratorní (22 °C), teplotě chladničky (4 °C) a teplotě termostatu (35 °C). Z dosažených výsledků je zřejmé, že nejméně stabilní byly emulze skladované v termostatu, které se obvykle rozpadly již po prvním dni testování. Lepších výsledků bylo dosaženo u emulzí skladovaných při laboratorní teplotě, kdy v některých případech byly tyto emulze stabilní i 5 dní od jejich přípravy. Jako nejlépe zvolená teplota pro uchování emulzí se jevila teplota chladničková, kdy většina připravených emulzí byla stabilní i po 5 dnech testování. Nejvíce stabilní emulze skladované při teplotě chladničky byly vyhodnoceny emulze o poměru o/v = 5/95, koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 10,5, dále emulze o poměru o/v = 30/70, koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 11 a konečně emulze o poměru o/v = 30/70 o stejné koncentraci emulgátorů jako

předchozí, tedy 5 % a HLB = 11,5. Všechny zmíněné emulze byly stabilní po celou dobu jejich testování, tj. po 12 dní.

Součástí práce bylo i mikroskopické pozorování emulzí, při kterém byly pořízeny i fotografické záznamy, ze kterých je patrné hned několik typů rozpadu emulzí, např. krémování, flokulace a pravděpodobně se nám podařilo zachytit i tzv. Ostwald ripening. Dále byly určovány i přibližné velikosti částic jednotlivých emulzí, kdy se jednotlivé velikosti částic pohybovaly ve stovkách nm.

Závěrem lze tedy říct, že na přípravu a stabilitu emulzí má vliv celá řada faktorů, mezi něž můžeme zařadit jak samotný způsob přípravy, tak i změnu parametrů (HLB hodnota, podmínky skladování, procento a typ emulgátorů).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [2] VELÍŠEK J.: *Chemie potravin 2*. Vydala firma OSSIS, 1999, ISBN 80-902391-4-5
- [2] Emulze. Dostupný z
<http://www.wikipedie.cz> [cit. 10.10.2009]
- [3] Emulze. Dostupný z
<http://web.vscht.cz> [cit. 25.9.2009]
- [4] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vydalo VŠCHT Praha, 2005, ISBN 80-7080-579-x
- [5] BIBETTE J.: *Emulsion science*, 2002, [elektronický zdroj]. Dostupný z
<http://herkules.knihovna.utb.cz> [cit. 28.10.2009]
- [6] EL-AASSER M., LACK C., VANDERHOFF J., FOWKES F.: *The mini emulsion process-different of spontaneous emulsification*. *Colloid Surf.* 29 (1988) 103
- [7] NAKAJIMA H., TOMOMOSSA S., OKABE M.: *First Emulsion Konference*, Paris (1993) France
- [8] NAKAJIMA H., SOLANS C., KONIEDA H.: *Industrial Applications of Microemulsions*, Marcel Dekker, 1997
- [9] UGELSTADT J., EL-AASSER M., VANDERHOFF J.: *Emulsion polymerization: Industrial of polymerization in monomer droplets*. *J. Polym Sci.* 11 (1973) 503
- [10] EL-AASSER M.: *Overview of Polymer Colloids: Preparation, Characterization, and Applications*. *Polymeric Dispersions*, 1997
- [11] McCLEMENTS D. J.: *Food emulsion*. Vydalo CRC Press N.Y., 2000, ISBN 0-8493 2023-2
- [12] Povrchově aktivní látky. Dostupný z
<http://skripta.ft.tul.cz> [cit. 28.10.2009]
- [13] Laboratoř vybraných procesů a fyzikálních vlastností potravin: Homogenizace a

- pasterace emulze. Dostupný z
<http://web.vscht.cz> [cit. 11.11.2009]
- [14] BRUMMER R.: *Rheology essentials of cosmetics and food emulsions*. Vydalo Springer Laboratory, 2006, ISBN 3-540-25553-2
- [15] MABILLE C., SCHMITT V., GORRIA P., LEAL-CALDERON F., FAYE V., DEMINIÈRE B., BIBETTE J.: *Rheological and shearing conditions for the preparation of monodisperse emulsions*, Langmuir 16 (2000)
- [16] KUBELKA V.: *Tuky oleje a emulze v koželužství*. Vydavatelství Slovenské akademie věd Bratislava, 1954
- [17] KREJČÍ J.: *Chemie a technologie tuků a detergentů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007, [elearningový text]. Dostupný z
<http://elearning.cepac.cz/utb> [cit. 28.10.2009]
- [18] Sedimentace. Dostupný z
<http://fzp.ujep.cz> [cit. 10.10.2009]
- [19] CHUCHVALEC P., SVOBODA O.: *Fyzikálně chemické aspekty umělého vyvolání deště*. Chemické listy 103 (2009)
- [20] Encyclopedia of chemistry, analytics and pharmaceuticals – flocculation. Dostupný z
<http://www.chemoeurope.com> [cit. 28.11.2009]
- [21] SALAGER J. L., MINANAPEREZ M., PEREZSANCHEZ M., RAMIREZGOUVEIA M., ROJAS C. I.: *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion part III: the two kinds of emulsion inversion*. J. Dispersion Sci. Technol. 4 (1983) 313
- [22] FRIBERG S., SOLANS C.: *Emulsification and the HTB-temperature*. J. Colloid Interface Sci. 66 (1978) 367
- [23] SHINODA K., HANRIN M., KUNIEDA H., SAITO H.: *Principles of attaining ultra-low interfacial tension: The role of hydrophile-lipophile-balance of surfactant*

- at oil/water interface. Colloids Surf. 2 (1981) 301*
- [24] SHINODA K., FRIBERG S.: *Emulsion and Solubilization*. John Wiley, New York, 1986
- [25] SMITH D. H., LIM K. H.: *An experimental test of catastrophe and critical-scaling theories of emulsion inversion*. *Langmuir* 6 (1990) 1071
- [26] BROOKS B. W., RICHMOND H. N.: *Dynamics of liquid-liquid phase inversion using non-ionic surfactants*. *Colloids Surf.* 58 (1991) 131
- [27] SAJJADI S., JAHANZAD F., YIANNESKIS M.: *Catastrophic phase inversion of abnormal emulsions in the vicinity of the locus of transitional inversion*. *Colloids Surf. A* 240 (2004) 149
- [28] BINKS B. P.: *Modern aspects of emulsion science* [online]. 1998. Dostupný z <http://www.ebook.rsc.org> [cit. 28.11.2009]
- [29] SALAGER J. L.: *Encyclopedia of emulsion Technology*. Vydal M. Dekker, New York, 1988
- [30] MILLER C. A.: *Spontaneous emulsification produced by diffusion*. *Colloids Surf.* 29 (1988) 89
- [31] VAESSEN G. E., STEIN H. N.: *The applicability of Catastrophe Theory to Emulsion Phase Inversion*. *J. Colloid Interface Sci.* 176 (1995)
- [32] DICKINSON E.: *Interpretation of emulsion phase inversion as a cusp catastrophe*. *J. Colloid Interface Sci.* 84 (1981)
- [33] SALAGER J. L., FORGIARINI A., MARQUEZ L., PENA A., PIZZINO A., RODRIGUEZ M. P., RONDON-GONZALES M.: *Using Emulsion Inversion in Industrial Processes*. *Adv. Colloid Interface Sci.* 108 (2004) 259
- [34] SAJJADI S., ZERFA M., BROOKS B. W.: *Phase inversion in p-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate*. *Colloids Surf., A* 218 (2003) 223

- [35] ZERFA M., SAJJADI S., BROOKS B. W.: *Phase behaviour of polymer emulsions during the phase inversion process in the presence of non.ionic surfactants.* Collois Surf., A 178 (2001) 41
- [36] SAJJADI S., ZERFA M., BROOKS B. W.: *Dynamics behaviour of drops in oil/water/oil dispersions.* Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 663
- [37] BROOKS B. W., RICHMOND H. N.: *Phase inversion in non-ionic surfactant-oil-water-systems-I. The effect of transitional inversion on emulsion drop sizes.* Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 1053
- [38] SAJJADI S., JAHANZAD F., BROOKS B. W.: *Phase inversion in Abnormal O/W/O Emulsions: I. Effect of Surfactant concentration.* Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 6033
- [39] SALANGER J. L., PEREZ-SANCHEZ M., GARCIA Y.: *Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size.* Colloids and Surfaces 274 (1996) 81
- [40] FORSTER T., SHAMBIL F., TESMANN H.: *Emulsification by the phase inversion temperature Method: the role of self-bodying agents and the influence of oil polarity.* Int. J. Cosm. Sci. 12 (1990) 217
- [41] BINKS B. P.: *Relationship between Microemulsion Phase Behavior and Macroemulsion Type in Systems Containing Nonionic Surfactant.* Langmuir 9 (1993) 25
- [42] SALAGER J. L.: *Applications of Catastrophe Theory to Surfactant-Oil-Brine Equilibrated and Emulsified Systems.* Surfactants in Solution 4 (1986) 439
- [43] SAJJADI S.: *Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension.* Colloids Surfaces A 73 (2007)
- [44] SALAGER J. L., MORGAN J., SCHECHTER R. S., WADE W. H., VASQUEZ E.: *Optimum Formation of Surfactant-Oil-Water Systems for Minimum Tension and Phase Behavior.* Soc. Pet. Eng. J. 19 (1979) 107
- [45] SOTTMANN T., STREY R.: *Ultra-low interfacial tensions in water-n-alkane-surfactant systems.* J. Phys. Chem. 90 (1986) 1000

- stant systems*. J. Chem. Phys. 106 (1997) 8606
- [46] MILLER C. A., HWAN R. N., BENTON W., FORT T. Jr.: *Ultralow interfacial tensions and their relation to phase separation in micellar solutions*. J. Colloid Interface Sci. 61 (1997) 554
- [47] BINKS B. P., MEUNIER J., ABILLON O., LANGEVIN D.: *Measurement of film rigidity and interfacial tensions in several ionic surfactant-oil-water microemulsion systems*. Langmuir 5 (1989) 415
- [48] SHINODA K.: *The Correlation between the Dissolution State of nonionic Surfactant and the Type of Dispersion Stabilized with the Surfactant*. J. Colloid Interface Sci. 244 (1967) 80
- [49] KUNIEDA H., SHINODA K.: *Phase Behavior in Systems of nonionic Surfactant/Water/Oil around the Hydrophilic-Lipophilic-Balance-Temperature*. J. Dispersion Sci Technology 3 (1982) 233
- [50] FORSTER T., Von RYBINSKI W., WADLE A.: *Influence of microemulsion phases and the preparation of fine-disperse emulsions*. Adv. Colloid Interface Sci. 58 (1995) 119
- [51] KUNIEDA H., FUKUI Y., UCHIYAMA H., SOLANS C.: *Spontaneous formation of highly concentrated water-in-oil emulsions (gel emulsions)*. Langmuir 12 (1996)
- [52] OZAWA K., SOLANS C., KUNIEDA H.: *Spontaneous formation of highly concentrated water-in-oil emulsions*. J. Colloid Interface Sci. 188 (1997) 275
- [53] TAISNE L., CABANE B.: *Emulsification and ripening following a temperature quench*. Langmuir 14 (1998) 4744
- [54] NISHIMI T., MILLER C. A.: *Spontaneous emulsification produced by chemical reaction*. J. Colloid Interface Sci. 237 (2001) 259
- [55] MILLER D. J., HENNING T., GRUNBEIN W.: *Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant – a technique for making cosmetics products*.

- Colloid Surf. 183 (2001) 681
- [56] VOLLMER D., STREY R., VOLLMER J.: *Oscillating phase separation in microemulsions. Description by a bending free energy*. J. Chem. Phys. 107 (1997) 3627
- [57] FUKUDA K., SODERMAN O., LINDMAN B.: *Microemulsions formed by alkyl polyglucosides and an alkyl glycerol ether*. Langmuir 9 (1993) 2921
- [58] PONS R., CARREZA J., ERRA P., KUNIEDA H., SOLANS C.: *Novel preparation methods for highly concentrated water – in - oil emulsions*. Colloids Surf. A 91 (1994)
- [59] KRUGLYAKOV P. M.: *Hydrophile – Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles*. Vydalo Elsevier, 2000, ISBN 0 444 50257 2
- [60] SHINODA K., SAITO H.: *The Stability of O/W type emulsions as functions of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method*. J. Colloid Interface Sci. 30 (1969) 258
- [61] SHINODA K., SAITO H.: *The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and non-ionic surfactant*. J. Colloid Interface Sci. 26 (1968) 70
- [62] TADROS T., IZQUIERDO P., ESQUENA J., SOLANS C.: *Formation and stability of nanoemulsions*. Colloid Surface Sci. 108 (2004)
- [63] AVEYARD R., BINKS B. P., CLARK C., FLETCHER P. D. I.: *Effects of temperature on the partitioning and adsorption of $C_{12}E_5$ in heptane+water mixtures*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 (1990) 3111
- [64] AVEYARD R., BINKS B. P., FLETCHER P. D. I.: *Interfacial tensions and aggregate structure in $C_{12}E_5$ /oil/water microemulsion systems*. Langmuir 5 (1989) 1210
- [65] TADROS T. F.: *Surfactants in Agrochemical*. Vydal M. Dekker, 1995, ISBN 0-8247-9100-2
- [66] BECHER P.: *Emulsions: Theory and Practice*. A. Chem. Soc (2001) Washington

- [67] SAJJADI S.: *Nanoemulsions Formation by Phase Inversion Emulsification: On the Nature of Inversion*. Langmuir 22 (2006)
- [68] SALAGER J. L., LOPEZ-CASTELLANOS G., MINANA-PEREZ M., PARRA C., CUCUPHAT C., GRACIAA A., LACHAISE J.: *Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part VII. Phase behavior and emulsions with polar oils*. J. Disp. Sci. Techn. 12 (1991) 59
- [69] Emulgátory. Dostupný z <http://www.eufic.org> [cit. 10.10.2009]
- [70] Emulgátory. Dostupný z <http://www.agronavigator.cz> [cit. 17.11.2009]
- [71] VELÍŠEK J.: *Chemie potravin 3*. Vydala firma OSSIS, 1999, ISBN 80-902391-5-3
- [72] DAVIDEK J., JANÍČEK G., POKORNÝ J.: *Chemie potravin*. Vydalo SNTL, 1983, ISBN 04-815-83
- [73] GRIFFIN W. C.: *Classification of Surface-Active Agents by HLB*. J. Soc. Cosmet. Chem. (1949)
- [74] GRACIAA A., LACHAISE J., MARION G., SCHECHTER R. S.: *A study of the required hydrophile-lipophile balance for emulsification*. Langmuir 5 (1989)
- [75] DAVIS H. T.: *Factors determining emulsion type: Hydrophile-Lipophile Balance and beyond*. Colloid Surf. A 91 (1994)
- [76] AKOH C. C., MIN D. B.: *Food Lipids*. Vydalo CRC Press, 2008, ISBN-13: 978-1-4200-4663-2
- [77] BANCROFT W. D.: *The Theory of Emulsification, V*. J. Phys. Chem. 17 (1913)
- [78] PEČIVOVÁ P.: *Vliv definovaných přídatných látek na pekárenské vlastnosti pšeničného těsta*. [Diplomová práce], 2006
- [79] SAITO H., SHINODA K.: *Stability of O/W type emulsions as a function of temperature and of the hydrophilic chain length of the emulsifier*. J. Colloid Interface Sci.

- 32 (1970)
- [80] SHINODA K., SAGITANI H.: *Emulsifier selection in water/oil type emulsions by the hydrophile-lipophile balance temperature system*. J. Colloid Interface Sci. 64 (1978)
- [81] Emulgátory. Dostupný z <http://aditiva.sweb.cz> [cit. 10.10.2009]
- [82] WHITEHURST R. J.: *Emulsifiers in food technology*. Vydalo Blackwell, 2004, ISBN 1-4051-1802-4
- [83] ČECHOVÁ L., JANALÍKOVÁ M., KALEDOVÁ L., MIKULCOVÁ M., KREJČÍ J.: *Vliv MAG na inhibici nežádoucí mikroflóry potravin*. Chemické listy 100 (2006)
- [84] MAHÚŠKOVÁ D.: *Příprava chromatografických standardů 1-monoacylglycerolů*. [Diplomová práce], 2003
- [85] GALÁŘOVÁ B.: *Vliv přídavku 1-monoacylglycerolů na jakost tavených sýrů*. [Diplomová práce], 2006
- [86] HOZA I., KRAMÁŘOVÁ D.: *Potravinářská Biochemie I*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006
- [87] BUŇKA F., BUŇKOVÁ L., KRÁČMAR S.: *Monoacylglyceroly jako významné emulgátory v potravinářském průmyslu*. Acta fytotechnica et zootechnica, Nitra, 2009
- [88] FAUR L.: *Margarine technology - Oils and Fats Manual*. 967 (1996)
- [89] Directive 95/2/EC of the European Parliament and the Council of 20 February 1995 On Food Additives other than Colours and Sweeteners. Dostupný z <http://europa.eu.int> [cit. 10.10.2009]
- [90] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 304/2004 Sb. Dostupný z <http://web.mvcr.cz> [cit. 3.11.2009]
- [91] Legislativní východiska pro hodnocení výrobků z hlediska zdravotní nezávadnosti.

Dostupný z

<http://www.szu.cz> [cit. 3.11.2009]

[92] Zdravotní důsledky a rizika znečištění pitné vody. Odborná zpráva za rok 2003,

Státní zdravotní ústav Praha, ISBN 80-7071-233-3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ADI	Acceptable Daily Intake (akceptovatelný/přijatelný denní příjem)
C ₁₂ E ₅	Polyoxyethylenglykoléter
CPI	Catastrophic phase inversion (Katastrofická fázová inverze)
f _w	Objemový zlomek vody
HLB	Hydrophile-lipophile balance (Hydrofilně-lipofilní rovnováha)
HLB _{op}	Optimum Hydrofilně-lipofilní rovnováhy
M	Molární hmotnost
MAG	Monoacylglyceroly
MK	Mastná kyselina
NaCl	Chlorid sodný
NPM	Nejvyšší přípustné množství
o/v	Typ emulze olej ve vodě
o/v/o	Typ emulze olej/voda/olej
PAL	Povrchově aktivní látky
PIT	Phase inversion temperature (Teplota fázové inverze)
SZU	Státní zdravotní ústav
TDI	Tolerable daily intake (tolerovaný denní příjem)
T _{HLB}	Teplota Hydrofilně-lipofilní rovnováhy
TPI	Transitional phase inversion (Přechodová fázová inverze)
v/o	Typ emulze voda v oleji
v/o/v	Typ emulze voda/olej/voda

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma složek emulze.....	14
Obr. 2. Premix (vlevo) a emulgovaná emulze (vpravo)	16
Obr. 3. Schematické znázornění rozdílu mezi termodynamickou a kinetickou stabilitou.....	20
Obr. 4. Mechanismy rozpadu emulze	21
Obr. 5. Závislost velikosti částice na rychlosti emulzifikace	23
Obr. 6. Schematická mapa fázové inverze.....	24
Obr. 7. Vodivost emulze oproti teplotě pro dva počáteční surfaktanty v systému $C_{12}E_5$ v heptanu – 0,01 M NaCl. Šrafované plochy představují mikroemulze	27
Obr. 8. Schematické znázornění zjednodušené dynamické mapy	28
Obr. 9. Schematické znázornění kapky oleje v emulzi typu olej ve vodě	31
Obr. 10. Horní fáze emulze o poměru o/v = 25/75	64
Obr. 11. Emulze o poměru o/v = 10/90	65
Obr. 12. Emulze o poměru o/v = 20/80 skladovaná v termostatu	66
Obr. 13. Stabilní emulze o poměru o/v = 25/75 skladovaná při chladničkové teplotě.....	67

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vybrané skupiny hodnot HLB.....	32
Tab. 2. Použité emulgátory, jejich HLB hodnota a rozpustnost.....	41
Tab. 3. Poměry olejové a vodné fáze.....	42
Tab. 4. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 10,5	43
Tab. 5. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 11	44
Tab. 6. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 3 % a HLB = 11,5	44
Tab. 7. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 10,5	45
Tab. 8. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 11	45
Tab. 9. Vypočtená množství olejové a vodné fáze a emulgátorů při koncentraci emulgátorů 5 % a HLB = 11,5	46
Tab. 10. Vizualní pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 3 %.....	48
Tab. 11. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %	49
Tab. 12. Vizualní pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 3 %.....	50
Tab. 13. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %	50
Tab. 14. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 3 %	51
Tab. 15. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 30/70 a koncentraci emulgátorů 3 %	51
Tab. 16. Vizualní pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 3 %.....	52
Tab. 17. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %	53
Tab. 18. Vizualní pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 3 %	53

Tab. 19. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 20/80 a koncentraci emulgátorů 3 %	54
Tab. 20. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 3 %	55
Tab. 21. Vizuální pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 5 %.....	56
Tab. 22. Vizuální pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 5 %.....	57
Tab. 23. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 5 %	58
Tab. 24. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 5 %	59
Tab. 25. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 30/70 a koncentraci emulgátorů 5 %	59
Tab. 26. Vizuální pozorování vyrobených emulzí při koncentraci emulgátorů 5 %.....	60
Tab. 27. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 5 %, skladovaných při laboratorní teplotě	61
Tab. 28. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 5/95 a koncentraci emulgátorů 5 %, skladovaných při chladničkové teplotě.....	62
Tab. 29. Vizuální pozorování vyrobených emulzí o poměru o/v = 25/75 a koncentraci emulgátorů 5 %	62
Tab. 30. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze o poměru o/v = 25/75	65
Tab. 31. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze o poměru o/v = 10/90	66
Tab. 32. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze o poměru o/v = 20/80	67
Tab. 33. Naměřené hodnoty velikostí částic emulze o poměru o/v = 25/75	68

