

Emulze stabilizované částicemi v přípravcích na ochranu proti UV záření

Bc. Dita Moricová

Diplomová práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Dita Moricová**
Osobní číslo: **T20136**
Studijní program: **N0711A130011 Biomateriály a kosmetika**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Emulze stabilizované částicemi v přípravcích na ochranu proti UV záření**

Zásady pro vypracování

I. Teoretická část

V teoretické části zpracujete literární rešerši na zadané téma. Věnujte se disperzním systémům, jejich typům, vlastnostem, přípravě a charakterizaci. Zaměřte se na emulze stabilizované částicemi (Pickeringovy emulze) a zmapujte jejich možné využití ve farmacii a kosmetice s ohledem na ochranu proti UV záření.

II. Praktická část

V praktické části připravte emulze stabilizované částicemi celulózy a oxidu titaničitého. Jako enkapsulovanou látku využijte neutrální lipofilní nosič, případně jeho kombinaci s vhodným typem filtru UV záření. Stanovte vliv formulace na fyzikálně-chemické vlastnosti připravených emulzí. Získané výsledky zpracujte, přehledně uspořádejte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] McClements, D.J., Nanoparticle- and microparticle-based delivery systems: encapsulation, protection and release of active compounds. 2014, Boca Raton, FL: CRC Press. DOI.org/10.1201/b17280
- [2] Wang, J et al. Emulsions stabilized by highly hydrophilic TiO₂ nanoparticles via van der Waals attraction. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE (2021), 58, 378-387
- [3] Jiang, H. et al. Pickering emulsions: Versatility of colloidal particles and recent applications. CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE (2020), 49, 1-15
- [4] Marto, J. et al. Design of novel starch-based Pickering emulsions as platforms for skin photoprotection. JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY B-BIOLOGY (2016), 162, 56 – 64

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Věra Kašpárková, CSc.**
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Datum zadání diplomové práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práce se věnuje emulzím a různým způsobům jejich stabilizace. Důraz byl pak kladen zvláště na emulze stabilizované pevnými částicemi a možnost jejich aplikace v přípravcích na ochranu proti UV záření. Ke stabilizaci těchto typů přípravků se běžně používají surfaktanty, které však mohou negativně ovlivnit pokožku i životní prostředí. Cílem práce tak bylo připravit emulze stabilizované částicemi karboxylované nanokrystalické celulózy v kombinaci s částicemi oxidu titaničitého, které by mohly být k surfaktantům účinnou a bezpečnou alternativou. Připravené emulze byly charakterizovány měřením velikosti emulzních kapek, zeta potenciálu a pomocí fázových studií, ve kterých byl sledován vliv složení emulzí, způsobu přípravy a pH na jejich stabilitu.

Klíčová slova: emulze stabilizované částicemi, karboxylovaná nanokrystalická celulóza, oxid titaničitý, stabilita

ABSTRACT

The thesis deals with emulsions and different approaches to their stabilization. Emphasis was placed especially on emulsions stabilized by solid particles and the possibility of their application in UV protection products. Surfactants are commonly used to stabilise these types of products, however they can have a negative effect on the skin and the environment. Thus, the aim of this work was to prepare emulsions stabilized by carboxylated cellulose nanocrystals in combination with titanium dioxide particles, which could present an effective and safe alternative. The prepared emulsions were characterized by measuring the emulsion droplet size, zeta potential and phase studies to investigate the effect of different emulsion composition, preparation method and pH on their stability.

Keywords: particle-stabilized emulsions, carboxylated cellulose nanocrystals, titanium dioxide, stability

Můj upřímný dík patří vedoucí mé diplomové práce doc. Ing. Věře Kašpárkové, CSc., nejen za rady, ochotu a trpělivost, bez kterých by tato práce nemohla být napsána, ale i za podporu a zájem během celé doby studia. Ráda bych také poděkovala i paní laborantce a pracovníkům Centra polymerních systémů. Velké díky také všem mým blízkým a hlavně rodičům.

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

OBSAH

ÚVOD.....	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 DISPERZNÍ SYSTÉMY V KOSMETICE	11
1.1 KLASIFIKACE DISPERZÍ PODLE POČTU FÁZÍ	11
1.2 KLASIFIKACE DISPERZÍ PODLE VELIKOSTI ČÁSTIC DISPERZNÍHO PODÍLU	11
1.3 KLASIFIKACE DISPERZÍ PODLE SKUPENSTVÍ DISPERZNÍHO PROSTŘEDÍ A DISPERZNÍHO PODÍLU	12
2 EMULZE.....	13
2.1 KLASIFIKACE EMULZÍ.....	13
2.1.1 Klasifikace podle polarit y disperzního prostředí a disperzního podílu.....	13
2.1.2 Klasifikace podle velikosti emulzních kapek.....	14
2.2 STABILITA EMULZÍ	15
2.2.1 Rozpad emulzí.....	16
2.2.2 Vliv energetické bariéry na stabilitu emulze.....	16
2.2.3 Projevy nestability.....	18
2.3 SLOŽKY STABILIZUJÍCÍ EMULZE.....	19
2.3.1 Emulgátory	20
3 EMULZE STABILIZOVANÉ ČÁSTICEMI	24
3.1 MECHANISMUS STABILIZACE.....	24
3.2 PARAMETRY OVLIVŇUJÍCÍ STABILITU PICKERINGOVÝCH EMULZÍ	24
3.2.1 Smáčivost	25
3.2.2 Velikost částic	26
3.2.3 Koncentrace částic	27
3.2.4 Morfologie částic	28
3.2.5 Drsnost povrchu částic	29
3.2.6 Typ oleje a poměr olej/voda.....	29
3.2.7 Povrchový náboj částic, pH a iontová síla disperzního prostředí	29
3.3 TYPY ČÁSTIC	29
3.3.1 Anorganické částice	30
3.3.2 Organické částice	30
4 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	33
5 CÍL PRÁCE	36
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	37
6 MATERIÁLY A VYBAVENÍ.....	38
6.1 MATERIÁLY	38
6.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE, ZAŘÍZENÍ A POMŮCKY	38
7 PRACOVNÍ POSTUP A METODY.....	39

7.1	PŘÍPRAVA EMULZÍ	39
7.1.1	Příprava emulzí s přídavkem elektrolytů	41
7.2	CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH EMULZÍ	41
7.2.1	Měření velikosti emulzních kapek	41
7.2.2	Měření zeta potenciálu	42
7.2.3	Fázové studie.....	43
7.2.4	Morfologie.....	44
8	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	46
8.1.1	Částice karboxylované nanokrystalické celulózy	46
8.1.2	Částice TiO ₂	47
8.1.3	Stabilizace emulzí kombinací cCNC aTiO ₂	49
8.2	EMULZE PŘIPRAVENÉ PŘI PH 3	52
8.2.1	První fáze – vliv poměru O/V a poměru cCNC:TiO ₂	52
8.2.2	Druhá fáze – vliv celkového obsahu emulgátorů	58
8.2.3	Třetí fáze – vliv metody přípravy.....	66
8.3	EMULZE PŘIPRAVENÉ PŘI PH 5	74
8.3.1	Vliv elektrolytů na vlastnosti suspenzí cCNC aTiO ₂	75
8.3.2	Emulze s přídavkem elektrolytů.....	77
	ZÁVĚR	85
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	87
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	93
	SEZNAM OBRÁZKŮ	95
	SEZNAM TABULEK.....	97

ÚVOD

Ultrafialové záření je elektromagnetické záření o vlnové délce 190–380 nm. Je součástí spektra slunečního světla, a proto je jeho kontakt s pokožkou nevyhnutelný. Podle vlnové délky je obvykle klasifikováno do tří kategorií, kdy v rámci fotoprotekce kůže jsou pak důležité zejména UVA (320–400 nm) a UVB (290–320 nm) záření, protože UVC paprsky jsou absorbovány atmosférou. UV záření vyvolává metabolické a biologické reakce v kůži. Některé z nich jsou žádoucí např. tvorba vitamínu D, určitá dávka UV záření je tedy nutná pro správné fungování organismu, avšak překročení této dávky má značný negativní dopad [1]. Povědomí o rizicích spojenými s nadměrnou expozicí UV záření v posledních desítkách let stále stoupá. To má za následek nárůst používání přípravků na ochranu proti UV záření (také označovaných jako sunscreensy), které díky přítomnosti UV filtrů poskytují ochranu proti solárnímu erytému, předčasnému stárnutí pokožky, a v neposlední řadě také rakovině kůže. Ze strany spotřebitelů i kontrolních orgánů je kladen čím dál větší tlak, aby tyto přípravky splňovaly širokou škálu požadavků. Formulace přípravků na ochranu proti UV záření by tak měla zaručovat jejich bezpečnost, vysokou účinnost, stabilitu a ekologickou udržitelnost, avšak měla by také zohledňovat příjemnost jejich aplikace, estetický efekt po nanesení a cenu. Formulace sunscreensů a technologie jejich výroby se proto neustále vyvíjí, tak aby bylo možné všem těmto požadavkům vyhovět [2]. Své uplatnění v této oblasti tak mohou najít i emulze stabilizované pevnými částicemi (tzv. Pickeringovy emulze), které se stále více používají ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu. Nevyžadují totiž surfaktanty jako emulgátory, čímž snižují iritační potenciál přípravku, a naopak zvyšují jeho ekologičnost [3; 4].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DISPERZNÍ SYSTÉMY V KOSMETICE

Kosmetické přípravky, tedy i přípravky určené k ochraně proti UV záření, běžně obsahují velké množství ingrediencí. Ty spolu mohou být navzájem různě mísitelné, vyskytovat se v různých skupenstvích a tvořit tak složité soustavy [5]. Z fyzikálně-chemického hlediska pak lze kosmetické přípravky označit jako disperzní systémy (disperze), tedy systémy složené minimálně ze dvou fází nebo složek, kdy je disperzní podíl (rozptýlená část soustavy) dispergován v disperzním prostředí (spojité části soustavy) [6]. Důležitým prvkem vícefázových systémů je pak fázové rozhraní, které od sebe odděluje jednotlivé fáze soustavy a ovlivňuje vlastnosti celého systému, a to tím víc, čím je plocha rozhraní větší. Energie molekul v oblasti styku fází je odlišná od energie molekul v objemové fázi, což má za následek specifické termodynamické vlastnosti této oblasti. Na rozhraní dochází k adsorpci povrchově aktivních látek či pevných částic a probíhají tak jevy, jako je emulpace či smáčení, což má velký význam pro kosmetické aplikace [5; 6].

Disperzní systémy mohou být klasifikovány podle různých hledisek. Pro přesnou charakterizaci jednoho systému pak může být využito několik klasifikací najednou.

1.1 Klasifikace disperzí podle počtu fází

Na základě počtu fází jsou disperzní systémy rozdělovány do dvou skupin, a to na homogenní disperze a heterogenní disperze. V případě homogenních disperzních systémů disperzní prostředí i disperzní podíl tvoří jednu fázi. U heterogenních disperzních soustav se disperzní podíl a disperzní prostředí liší svým složením a jsou od sebe odděleny fázovým rozhraním [6; 7].

1.2 Klasifikace disperzí podle velikosti částic disperzního podílu

Mezi nejčastější dělení se řadí klasifikace na základě velikosti dispergovaných částic, a to na analytické ($d < 1 \text{ nm}$), koloidní ($1 \text{ nm} < d < 1 \text{ }\mu\text{m}$) a hrubě disperzní soustavy ($d > 1 \text{ }\mu\text{m}$). Hranice skupin od sebe nejsou ostře oddělené a plynule mezi sebou přechází [5; 6].

- **Analytické disperze** – Jejich disperzní podíl je tvořen jednotlivými molekulami, ionty nebo dočasnými asociáty několika molekul. Patří mezi homogenní systémy a obsah více složek je u nich prokazatelný jen chemickou analýzou. Vznikají samovolným rozpouštěním a označují se také jako pravé roztoky [5; 6].

- **Koloidní disperze** – Vzhledem k větší velikosti částic, oproti analytickým disperzím, je možné pozorovat koloidní částice disperzního podílu pod elektronovým mikroskopem. Dalším efektem koloidních rozměrů částic je velká plocha fázového rozhraní mezi disperzním prostředím a disperzním podílem k objemu disperzního podílu [6; 7].
- **Hrubé disperze** – Jedná se většinou o polydisperzní systémy s částicemi různých velikostí, které jsou viditelné ve světelném mikroskopu nebo i pouhým okem. To se projevuje pozorovatelným zákalem těchto disperzních systémů. Z hlediska stability jsou považovány za soustavy velmi nestálé, náchylné k samovolnému zániku [5; 6].

1.3 Klasifikace disperzí podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu

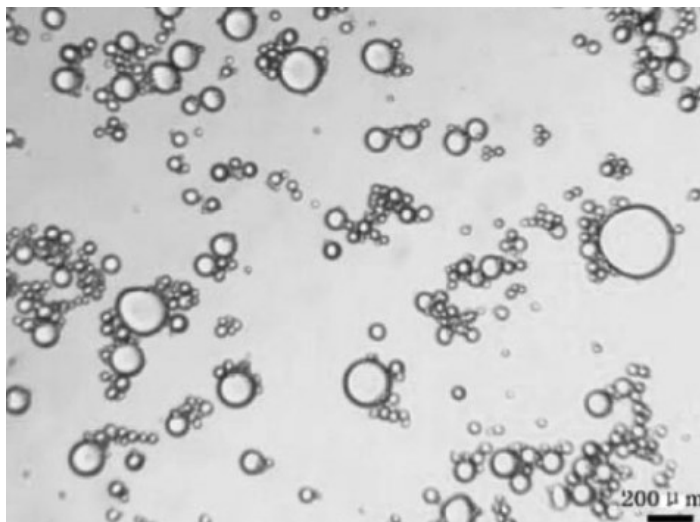
Nejen v kosmetickém průmyslu je pak často používáno rozdělení podle skupenství jednotlivých fází disperzních systémů (Tabulka 1). Tato klasifikace je již z dříve zmíněných důvodů možná pouze u heterogenních systémů [6].

Tabulka 1 Klasifikace disperzí podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu, převzato z [6]

Disperzní prostředí	Disperzní podíl	Označení disperze	
		Koloidní	Hrubé
Plynné	Plynný	–	–
	Kapalný	Aerosol	Děšť, mlha
	Tuhý	Aerosol	Prach, dým
Kapalné	Plynný	Pěna	Pěna
	Kapalný	Emulze	Emulze
	Tuhý	Lyosol	Suspenze
Tuhé	Plynný	Tuhá pěna	Tuhá pěna
	Kapalný	Tuhá emulze	Tuhá emulze
	Tuhý	Tuhý sol	Tuhá směs

2 EMULZE

Emulze je disperzní systém dvou vzájemně nemísitelných či omezeně mísitelných kapalin, z nichž jedna je ve formě tzv. emulzních kapek rozptýlená v druhé [6]. V kosmetických přípravcích se využívá i jejich schopnosti enkapsulovat účinnou látku uvnitř emulzních kapek, což zajišťuje její ochranu před degradací a působením prostředí. Enkapsulace účinných látek také umožňuje jejich řízené uvolňování [8].



Obrázek 1 Emulzní kapky, upraveno podle [9]

V roce 2014 tvořily emulzní přípravky na ochranu proti UV záření největší podíl ze všech sunscreenů uvedených na trh jak v Evropě, Severní a Jižní Americe tak i v Asijsko-pacifickém regionu. Mezi výhody emulzních sunscreenů lze zařadit snadnou roztíratelnost a dávkování, které umožňují vytvoření rovnoměrného, hustého ochranného filmu na pokožce. Dále tento typ disperze slouží jako vhodné vehikulum pro dosažení vysokého SPF a minimalizuje nežádoucí interakce mezi aktivními složkami přípravku. Jejich nevýhodou je však obtížná stabilizace, zejména při vysokých teplotách [10]. Problémy se stabilizací vychází z později popsané fyzikálně-chemické podstaty emulzí.

2.1 Klasifikace emulzí

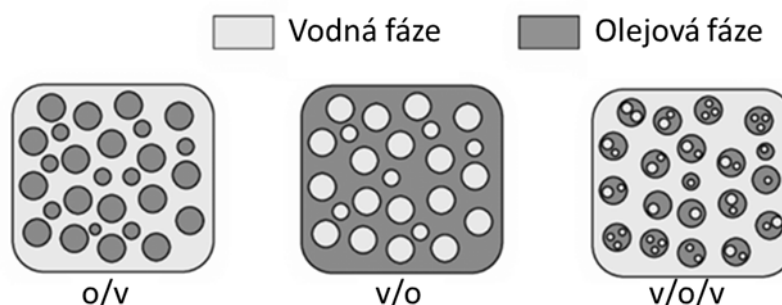
Emulze se mohou klasifikovat podle různých kritérií v rámci diplomové práce jsou pak zmíněny jen některé z nich.

2.1.1 Klasifikace podle polaritý disperzního prostředí a disperzního podílu

Fáze emulzních systémů se obvykle vyznačují rozdílnou polaritou. Podle polaritý disperzního prostředí a disperzního podílu, je tak můžeme rozdělit do dvou základních

skupin. První tvoří emulze olej ve vodě (O/V), také označovány jako emulze přímé, či emulze prvního druhu, kdy je disperzní podíl polárního charakteru a disperzní prostředí kapalinou nepolární. U druhé skupiny, emulze voda v oleji (V/O), známé i jako obrácené emulze, nebo emulze druhého druhu, je polarita disperzní prostředí a disperzního podílu opačná oproti první zmíněné skupině. Existují však i složitější systémy například tzv. dvojité emulze, kdy jsou v emulzních kapkách dispergovány ještě kapičky kapaliny opačné fáze, ta může být stejná s kapalinou tvořící disperzní prostředí systému, ale může se také lišit. Vznikají pak systémy “olej ve vodě v oleji“ (O/V/O) a analogicky (V/O/V) [6].

Označení voda, v případě emulzí znamená obecně polárnější charakter dané kapaliny (v kosmetických přípravcích (KP) nejčastěji voda a nižší alkoholy), oproti pojmu olej, který značí nepolárnější kapalinu (v KP kromě olejů např. tekuté parafíny) [11].



Obrázek 2 Typy emulzí, upraveno podle [12]

2.1.2 Klasifikace podle velikosti emulzních kapek

Kvůli heterogenitě emulzních systémů, mohou zasahovat pouze do oblasti koloidních a hrubých disperzních soustav. Podle velikosti dispergovaných částic se emulze dělí na tři skupiny – makroemulze, mikroemulze a nanoemulze. Velikost emulzních kapek dosahuje 1–100 μm u makroemulzí, 10–100 nm u mikroemulzí a 20–500 nm u nanoemulzí [13]. Rozmezí velikostí emulzních kapek u jednotlivých skupin se může lehce lišit, v závislosti na literárním zdroji, ze kterého jsou informace čerpány.

- **Mikroemulze** – Transparentní, termodynamicky i kineticky stabilní soustavy. Je pro ně typický spontánní vznik, bez nutnosti dodávání energie, a to pouhým smísením fází a vhodné stabilizační složky (surfaktantu a kosurfaktantu). Mikroemulze jsou jak kineticky, tak i termodynamicky stabilní, což zaručuje jejich dlouhou životnost. Ze všech tří skupin jsou také nejméně polydisperzní [13; 14].

- **Nanoemulze** – Velikostí emulzních kapek i transparentním vzhledem jsou podobné mikroemulzím, liší se však svou stabilitou a složením, jelikož jejich příprava nevyžaduje přítomnost kosurfaktantu. Nanoemulze jsou také kineticky stabilní, avšak oproti mikroemulzím se jedná o termodynamicky nestabilní systémy, k jejich rozkladu dochází typicky v řádu týdnů a měsíců. Pro jejich přípravu je většinou nutné použít vysokoenergetické metody. Polydisperzita těchto systému se nachází mezi mikro a makroemulzemi [13; 14].
- **Makroemulze** – Velký rozměr emulzních kapek způsobuje jejich mléčné zbarvení a termodynamickou nestabilitu (k jejich rozpadu dochází zpravidla v řádu minut nebo hodin). Obvykle se vyznačují velkou polydisperzitou. Pro jejich výrobu lze využít i nízkoenergetické metody. Oproti ostatním skupinám projevují pouze nízkou kinetickou stabilitu, což má za následek větší citlivost makroemulzí k fyzikálním a chemickým změnám oproti ostatním typům emulzí [13; 14].

2.2 Stabilita emulzí

Kosmetické přípravky uvedené na trh by si měly po dobu expirace zachovat mimo jiné i svou stabilitu, jejíž ztráta by vedla ke změně vlastností, a tedy znehodnocení daného přípravku. Stabilita emulzí je určena jejich schopností odolávat rozpadu způsobenému povrchovým přebytkem energie (termodynamická stabilita) a poměrem mezimolekulových přitažlivých a odpudivých sil (kinetická stabilita). Termodynamická stabilita určitého disperzního systému (v tomto případě emulze) je dána rozdílem v hodnotách volné energie mezi touto disperzní soustavou a příslušným referenčním stavem (v tomto případě volné energii oddělených fází oleje a vody). U termodynamicky stabilních emulzí je volná energie emulze nižší než volná energie oddělených fází [15; 16]. Termodynamicky stabilní systémy by tak měly existovat neomezeně dlouho za předpokladu, že podmínky (teplota, složení, koncentrace) zůstanou nezměněny nebo změněny jen v přijatelném rozmezí. Většina emulzí je však termodynamicky nestabilní (volná energie emulze je vyšší než volná energie oddělených fází), systém tak má vždy tendenci vrátit se do stavu s nejnižší volnou energií a za dostatečně dlouhou dobu vždy dojde k rozpadu emulzí [16]. V rámci této diplomové práce je termín kinetická stabilita používán v souladu s anglickou literaturou, kde v sobě pojem “kinetic stability“ zahrnuje sedimentační stabilitu (stálost, s jakou je disperzní soustava schopna vzdorovat gravitačním nebo odstředivým silám při nezměněném stupni disperzity) i agregátní stabilitu (stálost, s jakou disperzní soustava zachovává svůj stupeň

disperzity) [17]. Termodynamicky nestabilní emulzi lze učinit metastabilní, tj. časově rozpad zpomalit a zvýšit tak kinetickou stabilitu emulze [16].

2.2.1 Rozpad emulzí

Proces rozpadu emulze jde rozdělit do tří fází které zahrnují různé mechanismy [18]. První fáze spočívá v přiblížení emulzních kapek na velkou vzdálenost, tj. na vzdálenost v řádu mikrometrů. Toto přibližování je důsledkem gravitace nebo Brownova pohybu a je zpomalováno např. vysokou viskozitou disperzního prostředí a malou velikostí emulzních kapek. Úpravou těchto parametrů se však rozpad emulze zcela nezastaví, ale pouze zpomalí (i když někdy výrazně). Výsledkem této první fáze je obvykle segregace emulzních kapek ve směru gravitačního pole a jejich nahromadění. Pokud tento proces není spojen s koalescencí kapek, stabilita emulze není ovlivněna a pomalé míchání emulzní kapky opět rozptýlí [16; 18]. Druhá fáze spočívá v přiblížení emulzních kapek na krátkou vzdálenost, a tedy přiblížení dvou rozhraní. Mezi emulzními kapkami tak začnou působit van der Waalsovy přitažlivé síly [19]. Pokud je na mezifázovém rozhraní olej-voda přítomen emulgátor působí spolu s těmito silami i mechanismy podporující odvodnění mezifázového filmu (např. kapilární efekty způsobené zploštěním kapek). Proti odvodňování a přiblížení působí především odpudivé síly a další faktory, které s nimi souvisí jako například viskozitní efekt nebo gradient mezifázového napětí, který má za následek Gibbs-Marangoniho elasticitu filmu [18]. Tento druhý krok je nejčastěji rozhodující, protože poslední fáze, tj. koalescence po roztržení mezifázového filmu, a tedy zánik emulze, je v podstatě okamžitá [18; 19]. Stojí za povšimnutí, že jediné, co je společné všem jevům, které se účastní tohoto druhého kroku, je přítomnost energetické bariéry. V důsledku toho lze předpokládat, že právě její přítomnost nebo nepřítomnost bude hrát velkou roli při stabilitě emulzí [18; 20].

2.2.2 Vliv energetické bariéry na stabilitu emulze

Kinetická stabilita emulzních systémů je komplexní problematikou a je podmíněna mnoha faktory od složení a struktury emulze až k podmínkám skladování. Konkrétně mezi tyto faktory můžeme řadit například: poměr objemu vodné a olejové fáze, velikost a koncentraci emulzních kapek, pohyb částic nebo rozdíl hustoty disperzního podílu a disperzního prostředí [21; 22].

Jedním z nejdůležitějších parametrů je pak již zmíněná energetická bariéra mezi emulzními kapkami. Čím vyšší je energetická bariéra, tím déle emulze odolává projevům nestability. Bariéra je zajištěna především odpudivými silami, které brání tomu, aby se k sobě emulzní

kapky přiblížily. Ke zvýšení odpudivých sil, a tedy dosažení vyšší kinetické stability lze využít stérické a elektrostatické stabilizace [16; 20].

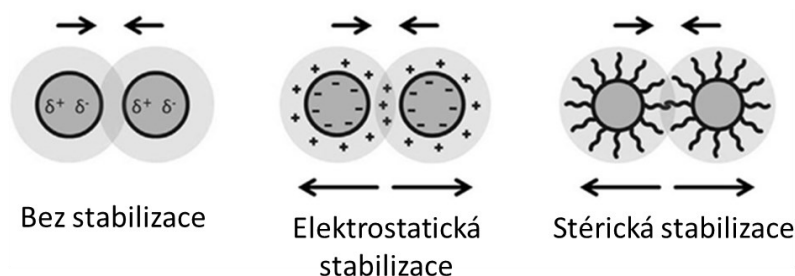
Stérická stabilizace

Stérická stabilizace je proces založený na adsorpci polymeru případně neiontové povrchově aktivní látky na povrch emulzní kapky [20]. Adsorpce těchto látek vede k tvorbě adsorbované vrstvy, která vyvolává silné odpuzování po přiblížení dvou emulzních kapek v důsledku stlačování a překryvu těchto vrstev, což má za následek pokles entropie [15]. Aby byla stérická stabilizace účinná je třeba splnit několik podmínek. Zásadním požadavkem je, aby disperzní prostředí bylo dobrým rozpouštědlem pro polymerní řetězce, které do něj vyčnívají. Pokud tato podmínka není splněna, nedochází k odpuzování emulzních kapek ale k opačnému procesu. Dále by emulze měla obsahovat dostatečné množství látky, která sterickou stabilizaci zajišťuje. Povrch emulzních kapek totiž musí být polymerem zcela pokryt, protože případná nepokrytá místa mohou způsobit flokulaci buď Van der Waalsovými přitažlivými silami nebo tzv. můstkovou flokulaci (kdy se molekula polymeru současně adsorbuje na dvě nebo více kapek). Polymer by měl být také pevně ukotven na povrchu kapek, aby se zamezilo jeho jakémukoli posunu při přibližování kapek, což hraje důležitou roli zejména u koncentrovaných systémů [15; 20].

Elektrostatická stabilizace

Elektrostatická stabilizace probíhá na základě odpudivých elektrostatických interakcí, které vznikají po přiblížení emulzních kapek se souhlasných elektrickým nábojem. Difúzní dvojvrstvy kolem kapek se začnou překrývat, což vede ke zvýšení koncentrace iontů, vzrůstá Gibbsova energie a výsledkem je vznik repulzních sil, čímž je docíleno opětovného vzdálení kapek [20]. Je tedy opět vytvořena energetická bariéra, kterou je nutné překonat, aby došlo k destabilizaci emulze. Velikost této bariéry záleží na tloušťce elektrické dvojvrstvy a na hodnotě náboje [15]. Elektrostatická stabilizace iontovými (zejména aniontovými) povrchově aktivními látkami má však své nevýhody, a to především citlivost k přidavku elektrolytů, které při dostatečné koncentraci elektrickou dvojvrstvu narušují [20]. Konkurence mezi elektrostatickým odpuzováním a van de Waalsovými přitažlivými silami byla popsána teorií DLVO (Derjagin, Landau, Verwey a Overbeek) nejdříve pro koloidní částice a později rozšířena na emulze. Podle této teorie vede přidavek elektrolytu ke stlačení elektrické dvojvrstvy a usnadnění přiblížení emulzních kapek [7].

Pro dosažení vyšší stability emulzních systémů se často stérická i elektrostatická stabilizace kombinuje a jedná se pak o tzv. elektrostérickou stabilizaci [15].



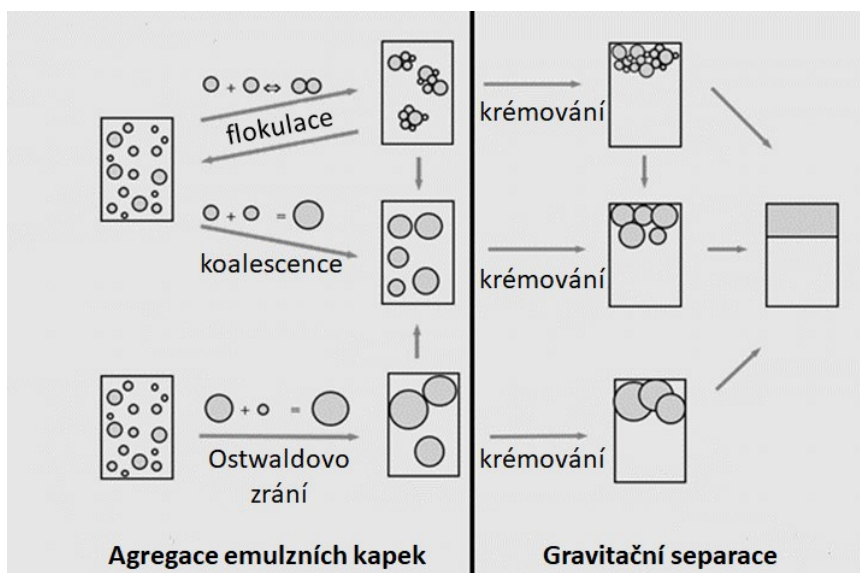
Obrázek 3 Znázornění elektrostatické a stérické stabilizace, upraveno podle [23]

2.2.3 Projevy nestability

Existuje celá řada fyzikálně-chemický procesů, kterými se může nestabilita emulze projevit. Na základě mechanismu jejich průběhu mohou být klasifikovány do tří základních skupin:

- **Projevy nestability založené na mechanismu gravitační separace** – Po vystavení gravitačním (případně odstředivým) silám mají emulzní kapky při procesu sedimentace tendenci pohybovat směrem dolů v důsledku jejich vyšší hustoty v porovnání s disperzním prostředím, krémování je pak děj opačný, kdy má disperzní podíl tendenci hromadit se v horní části systému [19; 24].
- **Projevy nestability založené na agregaci emulzních kapek** – Při flokulaci dochází ke spojení alespoň dvou kapek do agregátu, avšak při stálém zachování jejich individuální integrity a jedná se tedy o vratný proces. Při koalescenci se naopak menší kapky spojují do kapek větších. Výsledkem je tedy systém obsahující menší počet emulzních kapek, ale s většími rozměry. K zvětšení průměru emulzních kapek dochází i při procesu nazývaném Ostwaldovo zrání, které je založeno na přenosu látky z menších kapek na kapky větších rozměrů, tento efekt je vyvolaný rozdílnou rozpustností malých a velkých kapek [19; 24].
- **Projevy nestability založené na fyzikální nebo chemické změně** – Fázová inverze je jev, při kterém emulze jednoduché emulze typu O/V přechází na emulzi V/O nebo naopak. Fázová inverze může být dvojího typu: 1) přechodová inverze vyvolaná změnou faktorů, které ovlivňují afinitu emulgátoru k dispergované fázi, např. změna teploty a 2) katastrofická inverze, která je vyvolána změnou objemového poměru olejové a vodné fáze v emulzi [25; 26].

Všechny výše uvedené destabilizační procesy jsou vzájemně propojeny a mohou se během skladování emulze vzájemně ovlivňovat. Například krémování, stejně jako flokulace, nemění distribuci velikosti kapek, která je naopak ovlivněna koalescencí a Ostwaldovým zráním, ale během krémování mají emulzní kapky tendenci se shlukovat a v důsledku toho se procesy flokulace a koalescence mohou urychlit [24].



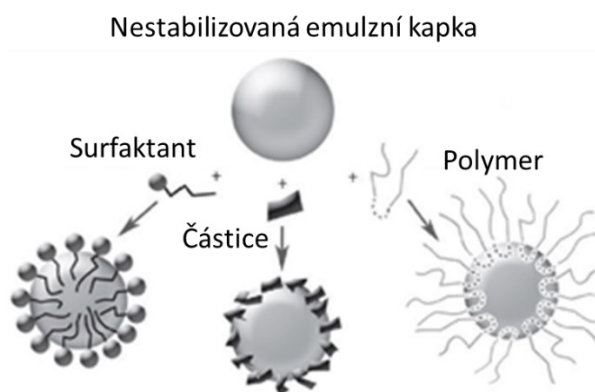
Obrázek 4 Schéma hlavních destabilizačních mechanismů emulzí, upraveno podle [24]

2.3 Složky stabilizující emulze

Zvýšení kinetické stability emulzí je nejčastěji dosaženo přidáním stabilizační složky do její formulace. Různé sloučeniny s odlišnou strukturou a fyzikálně-chemickými vlastnostmi mohou ke stabilizaci emulze přispívat různými cestami [26; 27]. Emulgátor, chrání nově vzniklé kapky před různými destabilizačními mechanismy tvorbou ochranné mezifázové vrstvy, když se adsorbuje na povrch kapek a zabraňuje jejich vzájemnému slučování. Na druhé straně "stabilizátor" má tendenci udržovat fyzikálně-chemický stav emulze především tím, že působí jako zahušťovadlo, zvyšuje viskozitu kontinuální fáze a následně snižuje rychlost setkávání kapek a rychlost sedimentace [28]. Emulgátory se však v některých zdrojích označují také termínem stabilizátory [29]. V souvislosti s tímto faktem pak v rámci diplomové práce pro její větší přehlednost bude používáno následující označení: stabilizační složka – tedy termín, zahrnující všechny látky zvyšující stabilitu emulze bez ohledu na mechanismu stabilizace; emulgátor – označení pro sloučeniny zvyšující stabilitu primárně adsorpcí na rozhraní kapalina-kapalina (kde tvoří energetickou bariéru); stabilizátor – modifikátor reologických vlastností. Dále je důležité zmínit, že jedna látka může působit zároveň jako emulgátor i stabilizátor.

2.3.1 Emulgátory

Jak již bylo zmíněno úkolem emulgátoru je vytvářet ochrannou vrstvu prostřednictvím adsorpce na povrchu kapek a snižovat mezifázové napětí, čímž usnadňuje tvorbu emulzních kapek, ale také zabraňuje jejich opětovné agregaci. Mezi klíčové parametry účinnosti emulgátoru patří schopnost přednostní adsorpce a setrvání na mezifázové rozhraní, stejně jako rychlost tohoto procesu. Stabilní emulze se dosáhne při optimalizaci jak koncentrace emulgátoru, tak podmínek emulgace (doba míchání, rychlost) [27; 30]. Pro výrobu emulzí pro kosmetické aplikace lze použít celou řadu emulgátorů a jejich kombinací, na které jsou kladeny ještě další požadavky, jako je nezávadnost pro lidský organismus a životní prostředí a v neposlední řadě i ekonomická výhodnost [3]. V rámci diplomové práce, je pak větší pozornost věnována surfaktantům, polymerům a částicím.

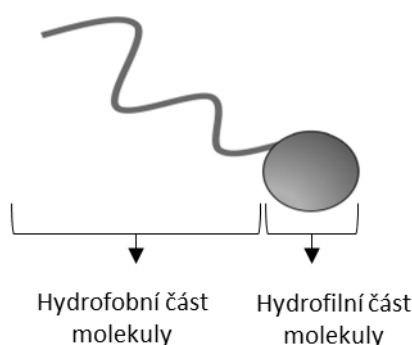


Obrázek 5 Stabilizace emulzních kapek pomocí surfaktantu, částice a polymerů, upraveno podle [18]

2.3.1.1 Surfaktanty

Termín surfaktant obvykle značí nízkomolekulární amfifilní povrchově aktivních látky. Jejich úkolem v disperzních systémech je snížit mezifázové napětí, čímž se minimalizuje volná energie systému a dochází tak stabilizaci rozhraní. Tento proces je umožněn jejich strukturou, která obsahuje jak hydrofilní, tak hydrofobní část a umožňuje jim tak adsorpci na fázové rozhraní olej-voda (Obrázek 6). Hydrofobní část je obvykle tvořena uhlovodíkovým řetězcem, který může být lineární nebo větvený, hydrofilní část povrchově aktivní látky pak může být ionická nebo neionická [20; 29]. Proces difúze a adsorpce na mezifázové rozhraní je velmi rychlý, což způsobuje jejich velkou efektivitu, navíc podpořenou vznikem elastického filmu na povrchu emulzních kapek [27]. Ačkoli ionické i neionické povrchově aktivní látky snižují povrchové napětí na rozhraní, jako emulgátory

se v kosmetických přípravcích používají převážně neionické surfaktanty. Jsou totiž méně ovlivněny iontovou silou a pH prostředí [20; 26]. Téměř všechny dnes komerčně využívané surfaktanty jsou syntetické [31]. Mezi nejčastěji používané nízkomolekulární povrchově aktivní látky v kosmetických emulzích patří polyoxyetylen sorbitan monooleát (Tween 80), sorbitan monooleát (Span 80), laurethsulfát sodný (SLES), laurylsulfát sodný (SLS), dodecylsulfát sodný (SDS) nebo kokamidopropylbetain [20; 3]. Ačkoli je přítomnost nízkomolekulárních povrchově aktivních látek v kosmetických přípravcích zcela běžná, výsledky různých studií prokázaly, že surfaktanty vykazují nežádoucí účinky [32; 33]. Příkladem může být podráždění kůže, způsobené interakcí surfaktantů s ochrannou kožní bariérou, které vede k její větší propustnosti, čímž dochází denaturaci proteinů a narušení kožních membrán. Kromě toho vykazuje většina komerčně používaných surfaktantů nepříznivý vliv na životní prostředí [3]. Poptávka po udržitelnějších možnostech tak stále roste. Možným řešením je nahrazení těchto konvenčních surfaktantů za příznivější biosurfaktanty nebo za úplně jiný typ emulgátoru [27; 33].

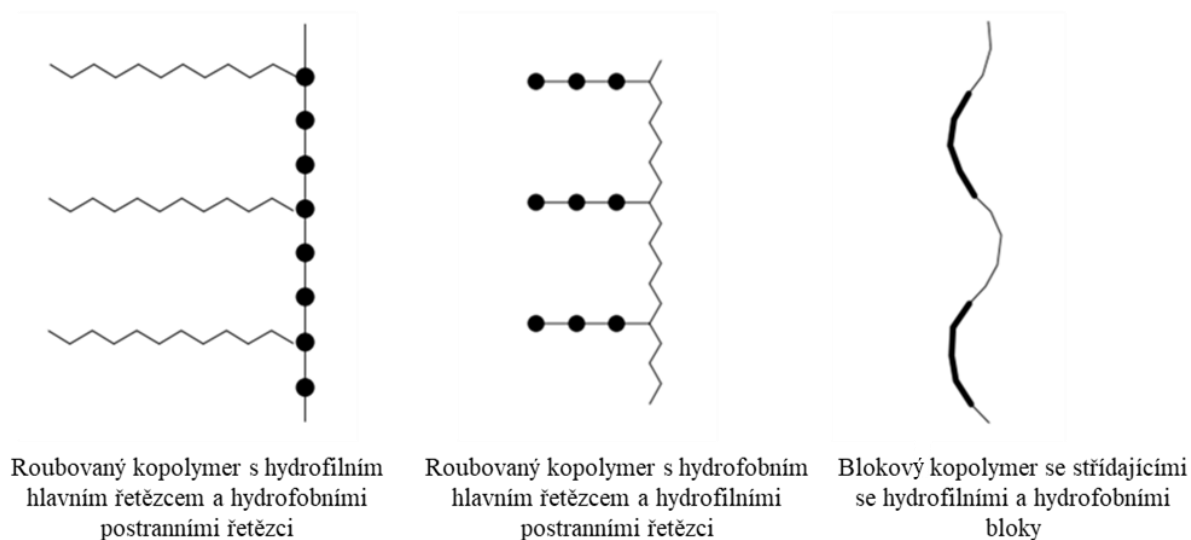


Obrázek 6 Typická struktura molekuly surfaktantu, upraveno podle [18]

2.3.1.2 Polymery

Polymery jsou tvořeny velkým počtem opakujících molekulárních jednotek, které jsou navzájem spojeny kovalentními vazbami. Přesný mechanismus stabilizace závisí na hmotnosti a molekulární struktuře polymeru ale i na povaze disperzní fáze [20]. Pokud polymer není povrchově aktivní, je k jeho začlenění na fázové rozhraní nutná interakce s jinou povrchově aktivní látkou nebo polymerní vrstvou, která je již na rozhraní přítomná. Při použití amfifilních polymerů jako emulgátorů se tyto látky adsorbují přímo na rozhraní, obdobně jako již zmíněné nízkomolekulární povrchově aktivní látky [28]. Povrchově aktivní polymery jsou jak syntetického, tak přírodního (rostlinného i živočišného) původu a podle své struktury mohou být rozděleny na tři základní typy [34; 35]:

- **Roubované kopolymery s hydrofilním hlavním řetězcem a hydrofobními postranními řetězci.** Tento typ polymerů je hojně zastoupen v přírodě, a to konkrétně ve formě lipopolysacharidů. Přírodní polysacharidy mohou být také chemicky modifikovány na ekvivalenty lipopolysacharidů, a to připojením dlouhých alkylových nebo alkylarylových řetězců. Mezi čistě syntetické zástupce pak patří alkyl-substituované polyuretany [35].
- **Roubované kopolymery s hydrofobním hlavním řetězcem a hydrofilními postranními řetězci.** Nejvíce a zcela běžně se z této skupiny využívají kopolymery s postranními polyentyenglykolovými (PEG) řetězci. Mezi přírodní zástupce lze pak zařadit glykoproteiny, i když jejich polypeptidová kostra není zcela hydrofobní. Tento typ látek se také často používá jako dispergační činidlo pro pigmenty [34; 35].
- **Blokové kopolymery se střídajícími se hydrofilními a hydrofobními bloky.** Mnoho proteinů obsahuje oblasti s odlišnými hydrofilními a hydrofobními bloky např. kasein, nebo proteiny vyskytující se ve slinách. Existuje i celá řada synteticky povrchově aktivních blokových kopolymerů. Nejběžnější jsou hydrofilní segmenty tvořeny PEG jednotkami, získávané polymerací ethylenoxidu a hydrofobní blok je obvykle tvořen polypropylenglykolem [35].



Obrázek 7 Schématické znázornění struktur jednotlivých typů povrchově aktivních polymerů, upraveno podle [35]

Z fyzikálně-chemického hlediska je pro všechny tři uvedené skupiny důležité, že je jejich řetězec schopen orientace tak, aby vystavil své hydrofilní oblasti do polárního prostředí a hydrofobní segmenty do lipofilní fáze, čímž se sníží mezifázové napětí. Mezi atraktivní vlastnosti polymerních povrchově aktivní látek je jejich silná afinita k fázovému rozhraní,

přičemž tendence shromažďovat se na rozhraních není tak závislá na fyzikálních proměnných jako u běžných nízkomolekulárních povrchově aktivních látek. To znamená, že polymery jsou účinné při nízkých celkových koncentracích a že obvykle vykazují nižší citlivost ke změnám teploty. Jejich další výhodou je, že jejich řetězce mohou být velmi dlouhé, a přesto mají tendenci zůstat na rozhraní a tato vlastnost jim umožňuje zajistit účinnou stericou stabilizaci emulzí. Celou řadu polymerů (i povrchově neaktivních) lze také využít jako stabilizátory, čímž dále přispívají k větší stabilitě emulzí. Naopak jejich nedostatkem může být jejich pomalejší rychlost adsorpce (v porovnání se surfaktanty), kvůli velké velikosti jejich molekul. V posledních letech jde stále více do popředí výzkum biopolymerů jako emulgátorů. Jsou odbouratelné, dobře snášené pokožkou a v porovnání s biosurfaktanty většinou i cenově dostupné, což z nich činí cenné kandidáty pro roli emulgátorů nejen v kosmetickém průmyslu [20; 28; 35].

3 EMULZE STABILIZOVANÉ ČÁSTICEMI

Emulze stabilizované částicemi přitahují v posledních letech velkou pozornost. Vyznačují se totiž dlouhodobou stabilitou a zároveň, díky absenci konvenčních emulgátorů (především syntetických nízkomolekulárních povrchově aktivních látek), odpovídají současným trendům směřujícím k používání udržitelných technologií s nízkou toxicitou a iritačním potenciálem pro lidský organismus [36; 37]. Tyto jejich vlastnosti z nich dělají atraktivní složky využitelné v různých odvětvích, zejména v potravinářském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu [36]. Své využití však našly i při získávání ropy či přípravě nových materiálů [37; 38]. Na počátku 20. století vydal Pickering práci, kde tento druh emulzí popsal a odtud vychází alternativní označení Pickeringovy emulze [39]. Na rozdíl od jiných typů emulzí se v Pickeringových emulzích používají jako emulgátory pevné mikročástice nebo nanočástice, které ke stabilizaci emulzí nepotřebují amfifilní strukturu s hydrofilními a hydrofobními částmi [37].

3.1 Mechanismus stabilizace

Mechanismus stabilizace Pickeringovy emulze je založen na adsorpci částic na rozhraní olej/voda. Pevné částice mohou být adsorbovány na toto rozhraní pouze při částečném smáčení oběma fázemi. Tato dvojí smáčivost je zodpovědná za spontánní akumulaci částic na rozhraní vodné a olejové fáze. Síla adsorpce může být vyjádřena pomocí minimální desorpční energie ΔG_d , která představuje energii potřebnou k odstranění sférické částice o poloměru r a kontaktním úhlu θ z rozhraní olej/voda s mezifázovým napětím γ_{ow} a je definována rovnicí (1) [28]:

$$\Delta G_d = \pi r^2 \gamma_{ow} (1 - |\cos \theta|)^2 \quad (1)$$

Hodnota této energie je v rámci emulze stabilizované částicemi velmi vysoká a adsorpce částic na rozhraní je tak téměř nevratná. Z energetického hlediska lze tedy částice považovat za nevratně ukotvené na fázovém rozhraní. Proto bývají Pickeringovy emulze stabilnější než běžné emulze [28]. Důležitá je také rychlost adsorpce částic, protože pokud není rychlejší než rychlost koalescence, mohou se emulzní kapky shlukovat dříve, než jsou stabilizovány částicemi [40].

3.2 Parametry ovlivňující stabilitu Pickeringových emulzí

Principem stabilizace pomocí pevných částic je primárně stericá bariéra (může se podílet i elektrostatická) mezi emulzními kapkami, vytvořená právě adsorbovanými částicemi [41].

Stabilita Pickeringových emulzí souvisí jak s vlastnostmi samotných částic použitých pro stabilizaci (např. smáčivost, morfologie částic, jejich velikost a koncentrace), tak i s vlastnostmi olejové a vodné fáze (např. druh oleje, poměr olej/voda, pH, iontová síla) [37; 42].

Všechny parametry, které jsou v této kapitole popsány jsou vzájemně propojeny a mohou ovlivňovat typ připravené emulze a její stabilitu. Úpravou uvedených faktorů je možné přizpůsobit vlastnosti emulze tak, aby splňovala požadavky konkrétních aplikací [37; 42].

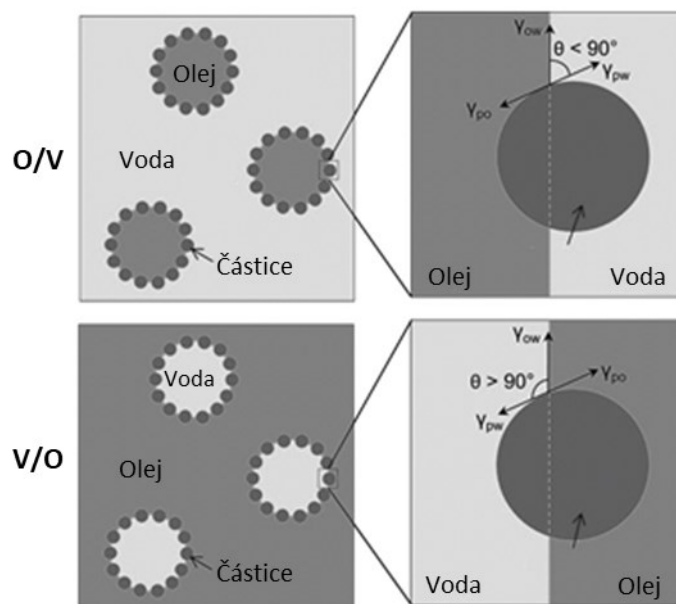
3.2.1 Smáčivost

Smáčivost pevných částic je označována za klíčový parametr pro stabilizaci tohoto druhu emulzí a lze ji charakterizovat podle úhlu, který vzniká na rozhraní tří fází (olej, voda, částice) označovaného jako kontaktní úhel (θ). Ten je měřen ve vodné fázi a je definován Youngovou rovnicí (2) [42]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{po} - \gamma_{pw}}{\gamma_{ow}} \quad (2)$$

Kde γ_{po} , γ_{pw} a γ_{ow} značí mezifázové napětí na rozhraní částice-olej, částice-voda a olej-voda v uvedeném pořadí.

Velikost kontaktního úhlu pak určuje typ stabilizované emulze. Pokud je kontaktní úhel v rozmezí od 15° do 90° , jsou pevné částice převážně hydrofilní a vzniká emulze typu olej ve vodě (O/V). Naopak, když je kontaktní úhel v rozmezí od 90° do 165° , pevné částice jsou převážně hydrofobní a vzniká emulze voda v oleji (V/O) [37].



Obrázek 8 Schématické znázornění O/V a V/O Pickeringovy emulze, upraveno podle [42]. Toto pravidlo však není bez výjimek. Změnou dalších parametrů, které budou popsány dále, jsou i částice s počátečním $\theta < 90^\circ$ schopny stabilizovat emulze O/V, a naopak částice s $\theta > 90^\circ$ jsou schopny stabilizovat emulze V/O [42]. Aby se dosáhlo trvalé stabilizace emulze, a tedy její maximální stability, měla by se smáčivost částic blížit hodnotě 90° . Energie potřebná k desorpci částic z rozhraní je při této hodnotě nejvyšší, což vysvětluje již zmíněnou maximální stabilitu v této oblasti kontaktního úhlu [28; 43]. Je možné připravit rovněž vícenásobné Pickeringovy emulze, a to například použitím více typů pevných částic, ale možná i překvapivě jen s využitím jednoho typu částic. Smáčivost částic lze také přizpůsobit modifikací jejich povrchových funkčních skupin [37; 42].

Významnou roli pro typ získané emulze hraje fáze, ve které jsou částice rozptýleny jako první, před samotným procesem emulgace. Interakce mezi částicemi a danou kapalinou mohou vyvolat změnu hydrofobicity částic a částice s původně stejnou smáčivostí pak mohou vykazovat různé smáčivosti podle toho, s jakou kapalinou navázaly kontakt jako první. Částice předem dispergované ve vodné fázi často vedou k emulzím O/V, zatímco v opačném případě se často přednostně vytvoří emulze V/O [42].

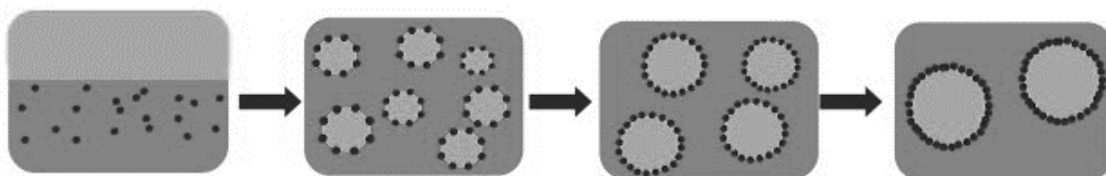
3.2.2 Velikost částic

Rozměry částic použitých pro stabilizaci musí být menší než emulzní kapky, které stabilizují. Pevné částice v nano nebo submikronové oblasti umožňují stabilizaci emulzních kapek o průměru několika mikrometrů. Pevné částice mikronové velikosti mohou stabilizovat i větší emulzní kapky, jejichž průměr může dosahovat několika milimetrů. Čím

větší je velikost částic, tím pomalejší je jejich adsorpční kinetika na rozhraní, což vede k nárůstu konečné velikosti kapek. Částice s větším poloměrem potřebují vyšší adsorpční energii ve srovnání s menšími částicemi se stejným kontaktním úhlem a emulze jsou tak lépe stabilizovány velkými částicemi, avšak stabilita částic vůči sedimentaci se při zvětšení průměru částic naopak zmenšuje (u stejného materiálu) [42; 43].

3.2.3 Koncentrace částic

Koncentrace částic přímo ovlivňuje stabilitu a velikost emulzních kapek. Obecně lze říci, že stabilita emulze má tendenci stoupat se zvyšující se koncentrací částic, protože tak může více částic přejít na rozhraní a stabilizovat emulzi. Tato teorie je podpořena častým pozorováním nestability u systému s nízkou koncentrací částic v porovnání s velikostí plochy mezifázového rozhraní, u kterých dochází dříve ke koalescenci a zániku emulze než k její stabilizaci [37]. Avšak nedostatečné pokrytí povrchu emulzních kapek pevnými částicemi nemusí nutně způsobit špatnou stabilitu emulze. Při střední koncentraci částic je sice množství částic pořád nedostačující na pokrytí celé plochy mezifázového rozhraní, ale dostatečné na její parciální stabilizaci [42]. Výsledkem je stále proces koalescence těchto částečně chráněných emulzních kapek, kterým se však zmenšuje celková plocha rozhraní v daném systému a původní množství částic se tak stává dostatečné k jejímu pokrytí. Toto zastavení koalescence je umožněno nevratnou adsorpcí částic na rozhraní a celý proces se nazývá jako omezená/limitovaná koalescence. Emulze vzniklé tímto způsobem mají typicky úzkou distribuci velikostí emulzních kapek, což může být žádoucí pro mnohé aplikace, proto se tento proces často používá pro cílené řízení velikosti emulzních kapek při jejich přípravě [42; 43].



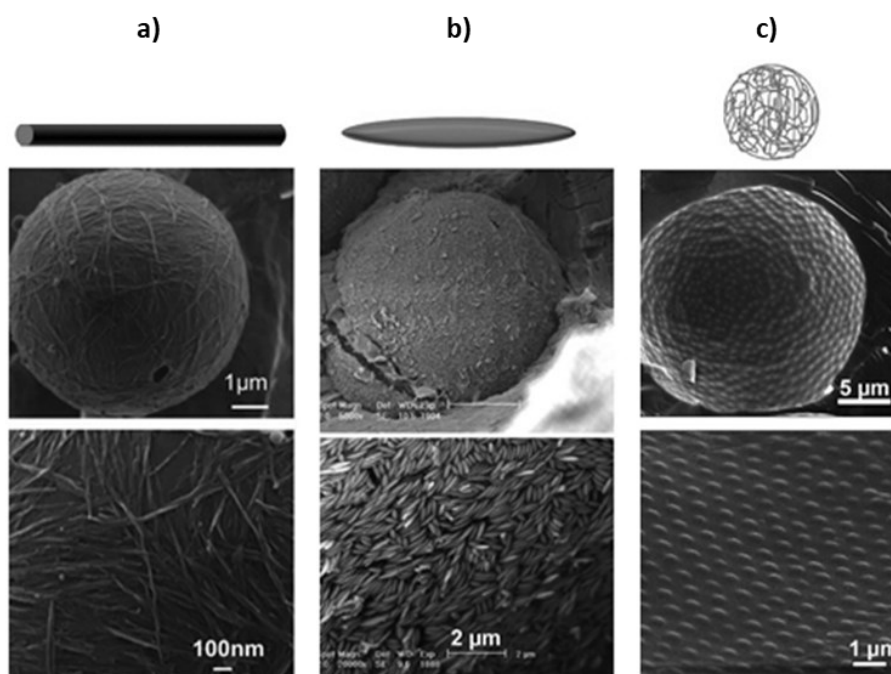
Obrázek 9 Průběh procesu limitované koalescence, upraveno podle [43]

Pokud je koncentrace částic dostatečně vysoká nastávají dvě možné situace. Při první z nich dochází ke stabilizaci emulzních kapek ihned po vytvoření bez ohledu na jejich velikost a výsledkem je pak vysoká polydisperzita vzniklé emulze. V druhém případě dosáhne systém větší monodisperzity, ale částic je ve spojitě fázi nadbytek, což může vést v disperzním prostředí ke vzniku sítě, která může případně zlepšit stabilitu emulze. Změna

v koncentraci stabilizujících částic, ať už jakýmkoliv směrem, může způsobit také fázovou inverzi nebo přechod z jednoduché na vícenásobnou emulzi [42].

3.2.4 Morfologie částic

Dalším důležitým faktorem s vlivem na tvorbu Pickeringových emulzí je i morfologie částic. Ta například ovlivňuje uspořádání částic na fázovém rozhraní a tím ovlivňuje stabilitu emulzních kapek [37]. Ke stabilizaci emulzí byly nejprve používány sférické částice, avšak s rozvojem znalostí o Pickeringových emulzích bylo zjištěno, že lze použít částice s různými tvary (například elipsoidní částice, vlákna, vločky nebo tyčinky), které mohou být pro stabilizaci dokonce výhodnější. Různé tvary vedou k různým stabilizačním mechanismům, avšak mechanismy stabilizačních účinků nesférických částic jsou stále málo prozkoumané [42; 43]. U nesférických částic je totiž složitější určit energii desorpce, protože rovnice (1) již neplatí. Z dosavadních studií například vyplývá, že důležitou roli hraje poměr výšky a šířky nesférických částic, jejich orientace a anizotropie. Pokrytí fázového rozhraní částicemi může být také dále zvýšeno, pokud jsou částice deformovatelné jako tyčinkovité nanokrystaly celulózy nebo mikrogely. Pokud jsou totiž dostatečně pružné, mohou se na povrchu kapky ohýbat, což vede k účinnější mezifázové adsorpci [37; 42; 43].



Obrázek 10 Mikroskopie emulzních kapek stabilizovaných částicemi s různou morfologií: a) tyčinky b) elipsoidu c) mikrogely, upraveno podle [42]

3.2.5 Drsnost povrchu částic

Drsnost povrchu částic hraje významnou roli při jejich smáčivosti. Vliv drsnosti na stabilitu emulze však vyžaduje další výzkum, protože bylo zjištěno, že drsnost může způsobit snížení, ale i zvýšení kontaktního povrchu částic s rozhraním [37; 42].

3.2.6 Typ oleje a poměr olej/voda

Typ oleje použitý k přípravě emulze a poměr mezi disperzní a kontinuální fází jsou další důležité faktory, které ovlivňují stabilitu a typ emulze. Typ olejové fáze je zásadní, protože podle Youngovy rovnice (2) je přímo spojen s hodnotou kontaktního úhlu, a to prostřednictvím mezifázové napětí na rozhraní olej-voda a olej-částice [37; 42]. Důležitým parametrem je například jeho polarita, kdy bylo dokázáno, že nanočástice oxidu křemičitého jsou hydrofilnější v přítomnosti nepolárních olejů a hydrofobnější v přítomnosti polárních olejů a mohou tak stabilizovat emulze O/V nebo V/O. Viskozita olejové fáze může také ovlivňovat velikost kapek, protože zpomaluje rychlost difúze a adsorpce částic [42].

Poměr olejové a vodné fáze může ovlivnit velikost kapiček a změnit typ získaných emulzí. Při konstantní velikosti kapky totiž vede zvýšení množství dispergované fáze ke zvětšení mezifázové plochy. Pokud však množství částic zůstává konstantní, není možné stabilizovat větší mezifázovou plochu, což vyvolává tvorbu větších kapek. Některé studie naznačují, že po zvýšení množství dispergované fáze může následovat fázová inverze [37; 42].

3.2.7 Povrchový náboj částic, pH a iontová síla disperzního prostředí

Povrchový náboj částic může u systémů vykazujících pouze slabou adsorpci částic na rozhraní snižovat stabilitu emulzí kvůli elektrostatického odpuzování mezi částicemi a kapkami, protože zpomaluje rychlost adsorpce částic na rozhraní. Bylo prokázáno, že snížení povrchového náboje částic vede ke zlepšení stability emulze. Změny koncentrace solí nebo pH významně ovlivňují jak povrchový náboj částic, tak jejich kontaktní úhel. Změna koncentrace soli nebo pH může změnit odpudivé interakce mezi částicemi na přitažlivé. Kromě toho mohou změny pH působit ionizaci povrchových skupiny částic a modifikovat tak jejich hydrofobitu. [37; 42; 43].

3.3 Typy částic

V literatuře je uváděno obrovské množství typů částic schopných stabilizovat emulze a jejich počet s pokračujícím výzkumem neustále roste. Nejčastěji jsou tyto částice tvrdé pevné

a nedeformovatelné, ale v poslední době je velká pozornost věnována také měkkým deformovatelným částicím, jako jsou například mikrogely. Částice mohou být jak přírodního původu, tak syntetického, avšak nejčastěji jsou klasifikovány podle chemické povahy na organické nebo anorganické [32; 42].

3.3.1 Anorganické částice

Anorganické částice stály na úplném počátku práce s Pickeringovými emulzemi a sloužily jako modelové částice pro pochopení mechanismu vzniku a stability těchto emulzí [44]. Různé typy částic na anorganické bázi jsou účinnými emulgátory pro topické aplikace; zde lze jmenovat např. oxid křemičitý, jíly, oxid titaničitý nebo oxid zinečnatý [32]. Anorganické částice jsou zajímavé vzhledem k širokému spektru komerčně dostupných částic s přesně definovanými parametry (velikost, tvar, hydrofobnost povrchu), které lze dále upravit jejich povrchovou modifikací [44]. Jelikož je v diplomové práci použit TiO_2 , je mu věnován text v následující kapitole.

Oxid titaničitý

TiO_2 se již přes dvě desítky let používá jako UV filtr v kosmetických prostředcích na ochranu proti slunečnímu záření, a to kvůli jeho bezpečnosti, účinnosti a nízkému iritačnímu potenciálu [32]. V nedávné době pak bylo schváleno použití TiO_2 v nano formě, což otevřelo nové možnosti jeho aplikacím. Jednou z nich je využití TiO_2 částic jako stabilizační složky emulzí, čímž se z něj stává multifunkční ingredience spojující stabilizaci KP se zvýšením jejich ochranného faktoru [4]. Vykytuje ve třech polymorfních formách: rutil, anatas a brookit, kdy první dvě zmiňované formy jsou schváleny pro použití v kosmetických přípravcích [32; 45]. Anatas je chemicky reaktivnější než rutil a po ozáření UV zářením generuje více ROS. V kosmetickém průmyslu je proto častá modifikace povrchu částic TiO_2 , a to oxidem hlinitým, čímž se snižuje produkce ROS a fotokatalytická aktivita TiO_2 . Častá je také modifikace povrchu pomocí silanu, kyseliny stearové nebo dimetikonu, která umožňuje začlenit na povrch částic hydrofobní skupiny [32].

3.3.2 Organické částice

Do skupiny organických částic lze zařadit celou řadu molekul, od syntetických polymerů a cyklodextrinů až po částice odvozené z biopolymerů [32; 41]. Částice syntetických molekul prokázaly sice schopnost stabilizovat emulze (např. částice polystyrenu), avšak stále rozšířenějším trendem je jejich náhrada udržitelnými, ekologickými a přírodními složkami

[27; 32]. Existují sice biodegradabilní polymery, avšak tyto polymery jsou považovány za biologicky rozložitelné pouze při přísném průmyslovém kompostování [32]. To motivovalo rozvoj použití částic na bázi materiálů získaných z rostlin, zvířat nebo mikroorganismů, tj. z obnovitelných zdrojů, a to hlavně biopolymerů (proteinů a polysacharidů). Je také třeba zmínit, že většina částic biologického původu diskutovaných v literatuře je pro použití jako Pickeringových emulgátorů modifikována pomocí chemické/fyzikální úpravy nebo prostřednictvím tvorby komplexů s jinými povrchově aktivními látkami, což zvyšuje jejich účinnost [27]. V experimentální části diplomové práce je pracováno i s celulóзовými částicemi, a proto je jim v dalším textu věnováno více pozornosti.

Celulóзовé částice

Celulóza je nejrozšířenějším biopolymerem v přírodě. Je biologicky odbouratelná a obnovitelná a díky své struktuře má zajímavé chemické a fyzikální vlastnosti vhodné pro stabilizaci emulzí [27; 46]. V nativním stavu se celulóza skládá z dlouhých řetězců D-glukózových jednotek vázaných β -(1,4) glykosidickými vazbami [27]. Vzhledem k velkému počtu hydroxylových skupin v molekule celulózy dochází ke vzniku intra i intermolekulárních vodíkových vazeb a mohou tak vznikat různé typy supramolekulárních semikrystalických struktur. Předpokládá se, že intramolekulární vodíkové vazby jsou zodpovědné za konformaci a tuhost jednoho řetězce, zatímco intermolekulární vodíkové vazby zodpovídají za uspořádání nativního polymeru [47]. Na trojrozměrné krystalické supramolekulárních struktuře se pak významně podílí hydrofobní interakce, které však způsobují, že v krystalickém stavu je celulóza nerozpustná ve vodě. Rozpustnosti lze dosáhnout např. ionizací celulózy, k níž dochází při extrémních hodnotách pH, nebo modifikací její struktury [27; 47].

Za použití různých typů celulóзовých částic byla v poslední době připravena řada emulzí, a role těchto částic v problematice Pickeringových emulzí je tak nezpochybnitelná. Obecně lze říct, že za vhodných podmínek celulóзовé částice tvoří na rozhraní olej-voda silnou mechanickou bariéru, která působící proti koalescenci. Neadsorbované částice celulózy jsou schopny vytvářet v kontinuální fázi emulze 3D síť, která omezuje pohyb emulzních kapek, což také přispívá ke zvýšení kinetické stability emulze [27; 47].

Různé mikro- a nanočástice celulózy lze připravit rozkladem celulóзовých vláken, ke kterému se se obvykle používá hydrolýza v kyselém prostředí nebo mechanické úpravy [28; 47]. Částečnou kyselou hydrolýzou celulóзовých vláken se získává prášková mikrokrytalická celulóza (MCC), která stále obsahuje jak amorfni, tak krystalickou část.

Naproti tomu nanokrystalická celulóza (CNC) získávaná silnou kyselou hydrolyzou je vysoce krystalická. Během chemického procesu jsou snadněji přístupné amorfni oblasti celulózy zcela rozrušeny a vznikají tyčinkovité krystalické úseky, jejichž velikost závisí na době a teplotě reakce, ale také stupni krystalinity původní celulózy, který je zase závislý na přírodním zdroji. CNC jsou pokryty aniontovými sulfátovými skupinami vznikajícími při kyselé hydrolyze, čímž se stávají hydrofilními a dispergovatelnými ve vodě. Bez ohledu na velikost, tvar a povrchový náboj nanokrystalů umožňují volné hydroxylové skupiny přítomné na povrchu celulózy také různé chemické reakce (např. oxidaci), kterými lze upravit jejich hydrofilitu, a tím jim propůjčit požadované smáčecí parametry, které jsou nezbytné pro stabilní tvorbu Pickeringových emulzí [27; 47].

4 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Pickeringovy emulze jsou stále častěji používány ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, zejména v případě topických aplikací. V přípravcích slouží jako náhrada konvenčních surfaktantů, čímž snižují iritační potenciál daného přípravku, a navíc často snižují i jeho negativní ekologický dopad [3]. Jak již bylo zmíněno, velká většina přípravků na ochranu proti UV záření má formu emulze [10]. V souvislosti se sunscreeny na bázi emulzí jsou však Pickeringovy emulze obzvláště zajímavé v případě použití částic oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého. Ty se totiž řadí mezi fyzikální UV filtry se schopností rozptylovat UV záření a jsou uvedené v seznamu filtrů povolených Nařízením Evropského parlamentu a Rady 1223/2009 k použití v kosmetice [45]. Částice TiO_2 se hojně používají v přípravcích na ochranu proti slunečnímu záření jako UVB filtr, zatímco částice ZnO jsou účinné v UVB i UVA oblasti. Minerální filtry si získávají oblibu i u spotřebitelů, což zvyšuje počet komerčních formulací s jejich obsahem. V letech 2018 až 2019 bylo na trh uvedeno 36 % opalovacích krémů s tvrzením, že obsahují minerální složku, proti 23 % v letech 2014 až 2018 [4]. Schválení (v rámci EU) možnosti použití nanočástic těchto oxidů v rámci KP pak otevřelo další možnosti jejich aplikací. Nejen že částice TiO_2 a ZnO , pokud jsou dostatečně malých rozměrů UV záření rozptylují, ale také je absorbují, a navíc je lze také využít jako emulgátory. Působí tedy jako multifunkční ingredience, což odpovídá současným trendům, kdy je cílem uspokojit spotřebitele, pokud jde o bezpečnost a účinnost přípravků, ale zároveň se také vyhnout velkému počtu ingrediencí. ZnO navíc může přípravkům dodat antibakteriální a antimykotické vlastnosti. Souhrnně lze tedy konstatovat, že použití částic TiO_2 a ZnO jako stabilizačních přísad má v emulzích s ochranným faktorem proti UV záření tyto výhody: emulze jsou stabilizovány částicemi, které mají fotoprotektivní účinky, Pickeringovy emulze jsou obecně považovány za vysoce odolné vůči koalescenci, a to v rámci širokého rozsahu teplot) a v neposlední řadě se jejich využitím dá omezit iritace pokožky. UV filtry na bázi částic mají i celou řadu dalších potenciálních výhod, avšak k jejich ověření v rámci použití jako stabilizačních přísad ještě nebylo provedeno dostatek odborných studií [4]. Například studie Frelichowské a kol. naznačují, že Pickeringovy emulze mají oproti systémům stabilizovaným povrchově aktivními látkami lepší adhezi k pokožce [48]. U přípravků na ochranu proti UV záření by pak tato vlastnost znamenala lepší ochranu pokožky. Obecně lze říci, že tematika výzkumu emulzí na ochranu proti UV záření stabilizovaných částicemi je teprve na svém začátku, avšak publikované studie slibují dobré budoucí uplatnění těchto systémů. Například Lee a kolektiv připravili stabilní O/V

Pickeringovy emulze stabilizované hydrofobně modifikovanými celulóзовými nanovláknými hybridizovanými nanočásticemi oxidu zinečnatého (HCNFZnO) a prokázali zvýšení účinnosti blokování UV záření vlivem HCNFZnO díky synergii tohoto komplexu s chemickým UV filtrem avobenzonem. Vzniklé emulze také vykazovaly více jak šestkrát vyšší voděodolnost ve srovnání se systémy stabilizovanými nízkomolekulárními povrchově aktivní látkami [49]. I Marto a kolektiv byli úspěšní v přípravě stabilní emulze stabilizované částicemi s fotoprotektivními účinky. Jako stabilizační složky byly použity v první formulaci částice Triethoxykaprylylsilanu TiO_2 a nemodifikováno ZnO a v případě druhé formulace byly navíc kombinovány s částicemi modifikovaného škrobu (škrobový oktenylsukcinát hlinitý). Obě připravené emulze vykazovaly vysoké hodnoty SPF s vhodným poměrem UVA/UVB ochrany. Ačkoli škrob sám o sobě neměl žádné fotoprotektivní vlastnosti, při kombinaci s fyzikálními filtry došlo k synergickému zvýšení hodnoty SPF (přibližně dvakrát) [50]. Bordes a kolektiv připravili Pickeringovy emulze, u kterých jako olejovou fází použili C12-15 alkylbenzoát (ingredience často přítomná v komerčních sunscreech). Při použití nanočástic ZnO jako emulgátoru (0,5 % hm. až 7 % hm.) došlo v určitých formulacích ke stabilizaci emulzí, avšak částice TiO_2 modifikovaných oxidem křemičitým byly jako emulgátor neúčinné. Kombinace částic TiO_2 s částicemi ZnO v určitých poměrech však umožnila získat stabilní Pickeringovy emulze. Tato práce prokázala potenciál směsi nanočástic ZnO/ TiO_2 pro přípravu stabilních Pickeringových emulzí při současném zajištění vysoké ochrany proti UV záření [4]. Wang se svými kolegy připravil emulze stabilizované částice TiO_2 bez jakékoliv povrchové modifikace. Ve studii prokázali, že lze použít jako emulgátor i vysoce hydrofilní nanočástice TiO_2 . Stabilita těchto emulzí byla přisuzována spíše van der Waalových silám mezi nanočásticemi TiO_2 a kapkami hexadekanu než typické dvojí smáčivosti částic. Autoři dále využili tyto poznatky pro vytvoření pevných lipidových částic vhodných pro topickou aplikaci [51]. Terescenco a kol. zkoumali texturní a sensorické vlastnosti emulzí pro topické použití, které byly stabilizovány buď povrchově aktivní látkou, nebo částicemi TiO_2 a SiO_2 . Výsledkem konvenčního systému emulgátorů byl lesklý, mastný a obtížně roztíratelný systém. Systém stabilizovaný částicemi přinesl zlepšení sensorických a texturních vlastností, ovšem ve formulaci se vyskytovaly i povrchově aktivní látky. Přídavek SiO_2 pak snížil mastnost, zatímco TiO_2 usnadnil roztíratelnost, ale způsobil bílé zbarvení emulze [52]. Pickeringovy emulze stabilizované ZnO a TiO_2 částicemi se tedy v různých studiích ukázaly být slibným řešením pro vývoj sunscreechů. V rámci této problematiky by mohly přispět k dosažení kompromisu mezi

stabilitou, UV ochranou, účinností, bezpečností a senzorickými vlastnostmi těchto přípravků.

5 CÍL PRÁCE

V teoretické části diplomové práce bylo cílem vypracovat literární rešerši týkající se tématu emulzí stabilizovaných částicemi v přípravcích na ochranu proti UV záření. Konkrétně byla zpracována problematika disperzních systémů, jejich stability a využití různých složek pro jejich stabilizaci. Větší pozornost pak byla věnována právě emulzím stabilizovaným částicemi a parametrům ovlivňujícím jejich stabilitu. Představeny byly rovněž možnosti využití těchto systémů v přípravcích na ochranu proti UV záření. Úkolem praktické části práce byla příprava Pickeringových emulzí stabilizovaných částicemi karboxylované nanokrystalické celulózy v kombinaci s částicemi oxidu titaničitého a následná charakterizace jejich fyzikálně-chemických vlastností vhodnými analytickými metodami.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 MATERIÁLY A VYBAVENÍ

6.1 Materiály

- Vodná disperze karboxylované nanokrystalické celulózy s koncentrací nanokrystalů 2,2 % (cCNC), připraveno laboratoří UTB ve Zlíně
- Oxid titaničitý (TiO_2), směs rutil anatas, velikost částic <100 nm (BET), molekulová hmotnost 79,87 g/mol (Sigma Aldrich, Německo)
- Olej trikaprylin/trikaprin Saboderm (TOPVET – GREEN IDEA s.r.o., Česká republika)
- Demineralizovaná voda
- Chlorid vápenatý (Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod)
- Chlorid sodný (Mikrochem Trade, spol. s r.o., Slovenská republika)
- Kyselina chlorovodíková (Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod)
- Hydroxid sodný (Ing. Petr Lukeš, Uherský Brod)

6.2 Použité přístroje, zařízení a pomůcky

- Laserový analyzátor velikosti částic Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, Ltd., UK)
- Zetasizer Nano ZS 90 (Malvern Instruments, Ltd., UK)
- Kyveta DTS1070 (Malvern Instruments, Ltd., UK)
- Ultrazvukový sonikátor UP400St novější i starší typ (Hielscher, Německo)
- Analytické váhy AS 220.R2 (RADWAG, Polsko)
- pH metr PHM 230 (Dostmann Electronic GmbH, Německo)
- Magnetická míchačka Color Squid (IKA, Německo)
- Mikrostříkačka (Hamilton Bonaduz AG, Švýcarsko)
- Mikroskop atomárních sil Dimension Icon se sondou ScanAsyst-AIR (Bruker, USA)
- Optický mikroskop (Olympus IX51, Japonsko)
- Běžné laboratorní plasty a pomůcky

7 PRACOVNÍ POSTUP A METODY

7.1 Příprava emulzí

V rámci diplomové práce byly připraveny Pickeringovy emulze, jejichž disperzní podíl byl tvořen olejem trikaprylin/trikaprin a disperzním prostředním byla demineralizovaná voda. Ke stabilizaci pak byla použita kombinace částic karboxylované nanokrystalické celulózy a částic oxidu titaničitého. Hmotnost připravených Pickeringových emulzí byla pevně stanovena na 10 g, avšak ostatní parametry složení jednotlivých emulzí se měnily a jsou uvedeny v Tabulce 2.

Tabulka 2 Složení formulací připravených emulzí

Celkový obsah emulgátoru 0,3 %			
Poměr O/V	Poměr cCNC:TiO ₂		
10/90	1:1	3:2	4:1
20/80			
30/70			
Celkový obsah emulgátoru 0,5 %			
Poměr O/V	Poměr cCNC: TiO ₂		
20/80	3:2	4:1	
30/70			
Celkový obsah emulgátoru 0,7 %			
Poměr O/V	Poměr cCNC:TiO ₂		
20/80	3:2	4:1	
30/70			

Prvním krokem přípravy studovaných emulzních systémů byl výpočet množství jednotlivých složek v dané formulaci. Výpočet množství emulgátorů probíhal podle rovnic (3), (4) a (5) a byl vztažen k množství vodné části emulze. Aby byl zachován poměr olejové a vodné fáze, byla vždy navážka demineralizované vody snížena o vypočítanou hmotnost emulgátorů. Pro větší názornost je demonstrován výpočet množství cCNC pro formulaci: Celkové množství emulgátoru: 0,5 %; poměr O/V: 20/80; poměr cCNC:TiO₂: 4:1. Výpočet množství TiO₂ probíhal analogicky.

$$f_1 = \frac{o_{stab. celk}}{n} = \frac{0,5}{(4 + 1)} = 0,1 \quad (3)$$

f_1 faktor vyjadřující jeden díl v poměru [–]

$o_{stab. celk}$ celkový obsah emulgátorů [%]

n součet dílů cCNC a TiO₂ [–]

$$f_{cCNC} = f_1 \cdot díl_{cCNC} = 0,1 \cdot 4 = 0,4 \quad (4)$$

f_{cCNC} faktor vyjadřující zastoupení cCNC ve směsi cCNC sTiO₂ [–]

$díl_{cCNC}$ díly cCNC z celkového množství emulgátorů [–]

$$m_{cCNC} = \frac{m_{vodná fáze} \cdot f_{cCNC}}{c_{cCNC}} = \frac{8 \cdot 0,4}{2,2} = 1,4545 \text{ g} \quad (5)$$

m_{cCNC} množství cCNC/TiO₂ [g]

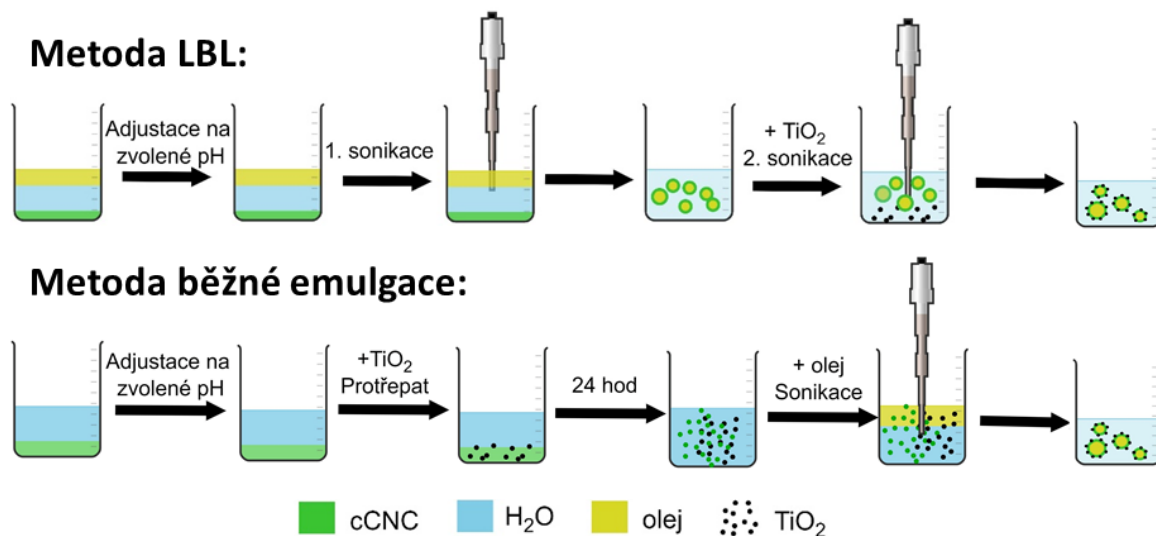
$m_{vodná fáze}$ množství vody [g]

c_{cCNC} koncentrace cCNC [g]

Další krok již spočíval v samotné experimentální přípravě emulzí, která probíhala dvěma metodami:

- Metoda layer-by-layer (LBL) – Zahrnovala navázení složek emulze podle vypočítané formulace a vlastní emulgaci, při které byl vždy dodržen následující postup: disperze cCNC, demineralizovaná voda a olej byly smíchány, následně byla tato směs adjustována pomocí 0,1M HCl a/nebo 0,1 M NaOH na požadované pH a sonikována po dobu 2 minut. Po tomto kroku vznikla primární emulze, ke které bylo přidáno zvolené množství TiO₂ a opět proběhla 2 minutová sonikace, jejímž výsledkem již byla finální Pickeringova emulze.
- Metoda běžné emulgace (BE) – Spočívala v navázení požadovaného množství disperze cCNC a demineralizované vody pro konkrétní formulaci. Následně proběhla adjustace této disperze na požadované pH (opět pomocí 0,1M HCl a 0,1 M NaOH). K takto připravené cCNC disperzi bylo přidáno vypočítané množství TiO₂ a následně směs byla ručně protřepána. Poté byla tato disperze ponechána 24 hodin ekvilibrovat a po uplynutí této doby k ní bylo naváženo potřebné množství oleje a následovala sonikace trávající 2 minuty.

Parametry sonikace byly vždy stejné bez ohledu na metodu přípravy a to amplituda 30 % a cyklus 0,6. Tyto zvolené hodnoty vycházely z předchozích experimentů provedených na pracovišti. Schéma jednotlivých metod přípravy je možné vidět na Obrázku 11.



Obrázek 11 Schéma přípravy emulzí použitými metodami

7.1.1 Příprava emulzí s přidavkem elektrolytů

Jelikož je známo, že přítomnost elektrolytů pozitivně ovlivňuje emulgační schopnosti cCNC, experimenty také zahrnovaly přípravu emulzí s obsahem solí. Konkrétně byl k emulzi přidán NaCl, a to v takovém množství, aby jeho koncentrace dosahovala 27 mmol/l ve vodné fázi emulze. V druhém případě byl přidáván CaCl₂, a to v množství odpovídající koncentraci 3 mmol/l ve vodné fázi. Hodnoty přidavků byly opět zvoleny na základě zkušeností pracoviště z předešlých experimentů.

Samotná příprava emulzí s přidavkem solí byla analogická k přípravě emulzí popsané v kapitole 7.1 s tím rozdílem, že v rámci určitého kroku bylo přidáno dané množství konkrétní soli. V rámci metody LBL byl testován přidavek soli před první sonikací, po první sonikaci a po druhé sonikaci. Při metodě BE byla sůl přidána vždy po adjustaci na zvolené pH a před přidáním částic TiO₂.

7.2 Charakterizace připravených emulzí

7.2.1 Měření velikosti emulzních kapek

Jedním ze studovaných parametrů byla velikost emulzních kapek v jednotlivých emulzích. Jak již bylo zmíněno, tento faktor je velmi důležitý, protože zásadně ovlivňuje vlastnosti

dané emulze. K analýze velikosti emulzních kapek byl využit přístroj Mastersizer 3000, který využívá metodu laserové difrakce a měření intenzity rozptylu světla, díky čemuž dokáže analyzovat velikosti částic od 10 nm do 3500 μm . Principem metody je měření intenzity rozptýleného světla částicí a úhlu, pod kterým k rozptýlení laserového paprsku dochází. S klesající velikostí částic roste úhel rozptylu a intenzita rozptýleného světla naopak klesá. Po vyhodnocení dat detektorem se získává objemově vážený průměr velikosti částic D [4;3]. Samotné měření pak probíhalo v dispergační jednotce Hydro, která byla naplněna demineralizovanou vodou, do které byla Pasteurovou pipetou dávkována konkrétní nezředěná emulze, tak aby obskurance dosahovala doporučené hodnoty 10–24 %. Analýza pak probíhala při 25 °C a nastavení otáček míchadla v dispergační jednotce 2220 ot./min. Hodnoty indexu lomu byly nastaveny na 1,410 pro disperzní podíl a 1,330 pro disperzní médium. Měření každého vzorku se skládalo ze třech opakování, z nichž byla vyjádřena průměrná hodnota a podle Dean-Dixonova testu vypočtena směrodatná odchylka. Velikost emulzních kapek u každé z emulzí byla měřena v den přípravy a dále jedena dva týdny po jejich přípravě.

7.2.2 Měření zeta potenciálu

Další analyzovanou veličinou byla hodnota zeta potenciálu. Znalost tohoto parametru umožňuje odhad možné agregace emulzí, a tedy stabilitu emulzních kapek. ζ potenciál lze definovat, jako potenciál na tzv. rovině skluzu, tedy na hranici oddělující ionty elektrické dvojvrstvy pohybující se spolu s částicí od iontů, které se již s částicí nepohybují. V rámci diplomové práce byl zeta potenciál emulzí stanoven pomocí přístroje Zetasizer Nano ZS90, který byl temperován na teplotu 25 °C. Příprava vzorků pro analýzu zeta potenciálu pak zahrnovala smíchání 15 μm emulze s 4 ml disperzního prostředí. Disperzní prostředí bylo v rámci experimentu tvořeno demineralizovanou vodou, jejíž hodnota pH byla určena průměrem tří měření na pH $6,8 \pm 0,1$, demineralizovanou vodou adjustovanou na pH 3 nebo pH 5 (adjustace pomocí 0,1M NaOH a 0,1M NaCl). U výsledků prezentovaných dále v textu je tak vždy uveden typ daného disperzního prostředí. Takto připravená disperze byla pomocí injekční stříkačky nadávkována do kyvety typu DTS1070 a třikrát podrobena analýze. I v tomto případě byl z naměřených hodnot stanoven průměr spolu se směrodatnou odchylkou a měření probíhalo ve stejných časových intervalech jako měření velikosti.

7.2.3 Fázové studie

Nejjednodušší, avšak efektivní metodou k hodnocení stability emulzí je jejich vizuální pozorování a analýza případných změn jejich vzhledu v čase. V experimentální části diplomové práce byl tento postup využit při zjišťování emulzního indexu (EI), indexu krémování (CI) a enkapsulační účinnosti (EE), pomocí kterých byly sledovány různé destabilizační mechanismy probíhající v připravených emulzích. Zaznamenání hodnot EI, CI a EE probíhalo vždy ve stejném časovém intervalu, a to v den přípravy, den po přípravě a jeden a dva týdny od přípravy emulzí.

Emulzní index

Měření emulzního indexu zahrnovalo odečtení objemu emulzní vrstvy a celkového objemu emulze (Obrázek 12) pomocí stupnice na plastových zkumavkách, ve kterých byly emulze uchovávány. Samotná hodnota indexu pak byla vypočítána podle rovnice (6).

$$EI = \frac{V_{emulze}}{V_{total}} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

V_{emulze} objem emulzní vrstvy [ml]
 V_{total} celkový objem emulze [ml]

Index krémování

Na základě poměru výšky krémovací vrstvy k celkové výšce emulze (obrázek 12), byl podle rovnice (7) vypočítán index krémování. Výška jednotlivých částí byla změřena pravítkem.

$$CI = \frac{H_{sérum}}{H_{total}} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

$H_{sérum}$ výška krémovací vrstvy [mm]
 H_{total} celková výška emulze [mm]

Enkapsulační účinnost

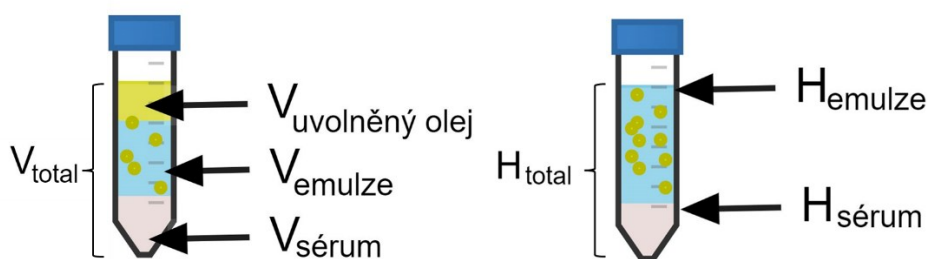
Enkapsulační účinnost emulzí byla sledována podle dvou parametrů, a to objemu celkového oleje a objemu uvolněného oleje. Celkové množství oleje bylo vždy známo z formulace jednotlivých emulzí, avšak k výpočtu na základě rovnice (8), bylo nutné nejprve zohlednit hustotu oleje podle rovnice (9). Odečtení hodnoty uvolněného oleje poté probíhalo jeho pečlivým odebráním z povrchu emulze pomocí mikrostríkačky Hamilton.

$$EE = \frac{V_{\text{celkový olej}} - V_{\text{uvolněný olej}}}{V_{\text{celkový olej}}} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

$V_{\text{celkový olej}}$ objem celkového množství oleje [ml]
 $V_{\text{uvolněný olej}}$ objem uvolněného množství oleje [ml].

$$V_{\text{celkový olej}} = \frac{m}{\rho} \quad (9)$$

m hmotnost oleje v emulzi [g]
 ρ hustota oleje [g/cm^3].



Obrázek 12 Schématické znázornění odečítání hodnot pro výpočet EI, CI a EE

7.2.4 Morfologie

Morfologie emulzních kapek byla u nejstabilnějších emulzí studována pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). AFM je druhem mikroskopie, která analyzuje povrch vzorku pomocí jeho skenování sondou s hrotem. Přiblížení hrotu vyvolává atomární síly, které jsou po jejich zmapování vyhodnoceny detekčním zařízením a následně je tak získán snímek povrchu vzorku. K provedení AFM byl v rámci práce využit mikroskop atomárních sil Dimension Icon se sondou ScanAsyst-AIR. Prvním krokem přípravy vzorku k měření, bylo zředění emulze s vodou v poměru 1:9. Následně bylo aplikováno 50 μm této zředěné emulze na povrch slídy o rozměru 2 \times 1 cm. Po 60 sekundách byl vzorek z povrchu slídy ofouknut proudem vzduchu a následně byl vzorek sušen při laboratorní teplotě po dobu 10 minut před měřením na AFM. Samotné měření pak probíhalo za využití měřicího módu ScanAsyst, v prostředí vzduchu a při laboratorní teplotě. Rychlost skenování byla 1 Hz.

Součástí diplomové práce bylo i analyzování morfologie suspenzí připravených v preformulační studii. K tomuto účelu byl využit optický mikroskop Olympus IX51. Před sledováním vzorku pod mikroskopem, nedocházelo k jeho žádné úpravě. Část připravené

suspenze byla pouze odebrána Pasteurovou pipetou na podložní sklíčko, které bylo následně překryto krycím sklíčkem.

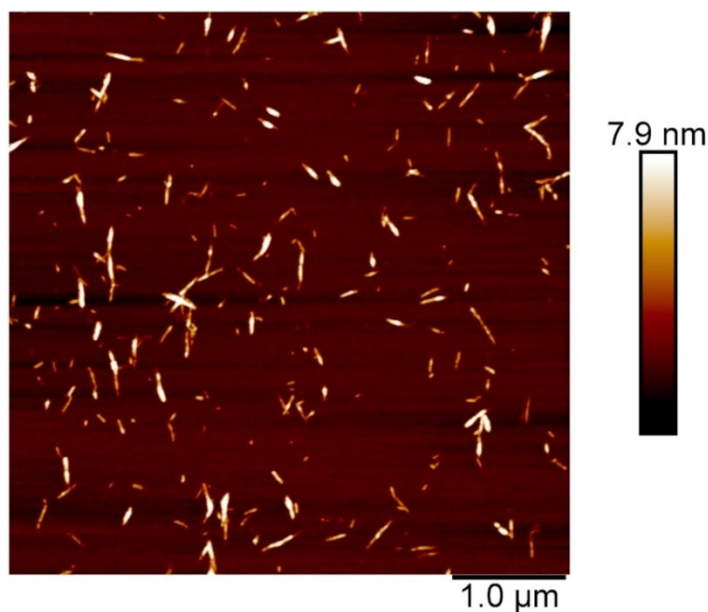
8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Charakterizace použitých emulgátorů

Při zpracování diplomové práce bylo využito předešlých poznatků výzkumné skupiny Biomateriály. Ta se již v rámci svého výzkumu zabývala základní charakterizací obou emulgátorů a tyto výsledky publikovala ve vědeckých člancích [53; 54]. Vlastnosti použitých emulgátorů jsou však natolik významné, jak pro celistvost, tak pro pochopení experimentální části práce, že je vhodné, aby zde byly uvedeny. Snahou diplomové práce pak je na těchto poznatcích dále stavět a využít je při formulaci emulzí na ochranu proti UV záření.

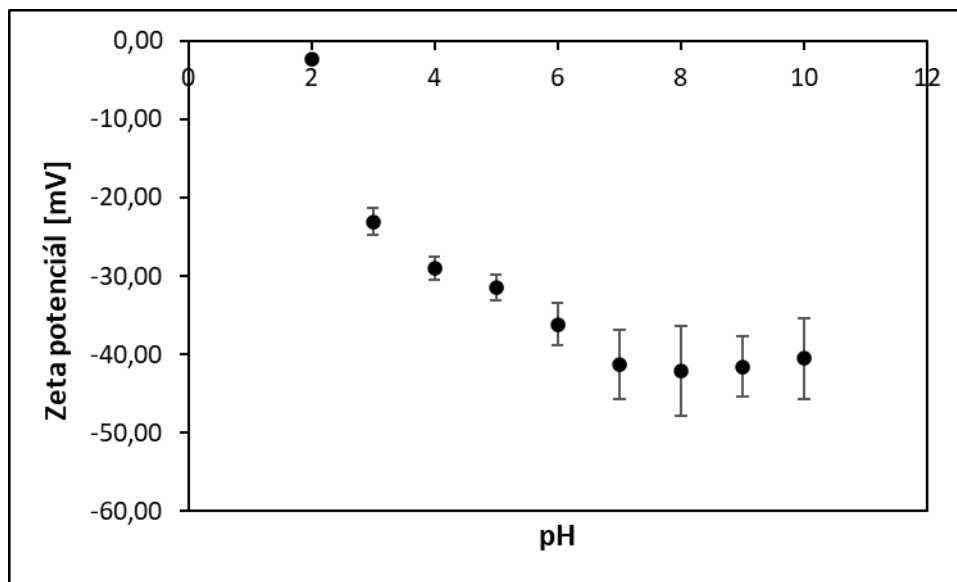
8.1.1 Částice karboxylované nanokrystalické celulózy

Částice karboxylované nanokrystalické celulózy (cCNC) byly připraveny oxidací mikrokystalické celulózy peroxodisíranem amonným (APS). Pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) byla pozorována jejich struktura. Částice měly podle získaného snímku (Obrázek 13) tvar podlouhlých tyčinek, jejichž délka dosahovala 50–450 nm, šířka 20–60 nm a výška se pohybovala kolem 5 nm. Velikost částic byla také analyzována metodou DLS (dynamický rozptyl světla). Průměrná velikost částic (tzv. z-average) cCNC byla tímto způsobem stanovena na 117 ± 4 nm a hodnota PDI (polydisperzní index) činila $0,44\pm 0,04$ [53]. Přestože výsledky získané oběma metodami nelze porovnávat, obě měření potvrdila dostatečně malé rozměry částic cCNC, vhodné ke stabilizaci emulzí.



Obrázek 13 AFM cCNC [53]

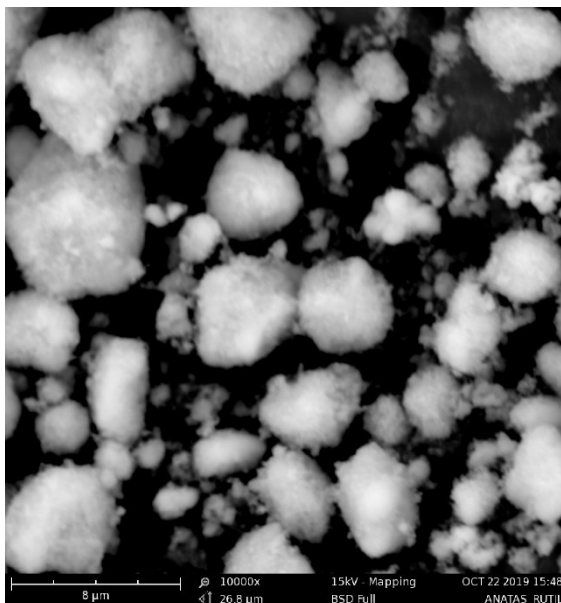
Přítomnost karboxylových skupin na povrchu celulóзовých částic následkem již zmíněné oxidace způsobuje určitou citlivost částic cCNC na pH disperzní fáze. Chování cCNC při různých hodnotách pH, bylo pozorováno měřením velikosti ζ potenciálu (obrázek 14). Při pH 6–12 byla pozorována vysoká stabilita disperze, která se však se snižujícím se pH také postupně snižovala, až na hodnota zeta potenciálu blízké nule při pH 2 [53].



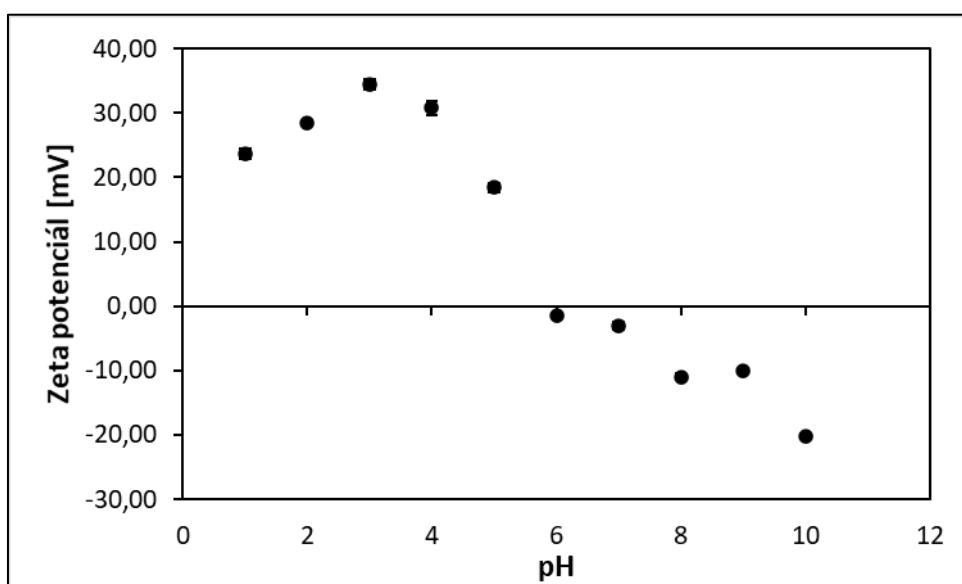
Obrázek 14 Závislost velikosti zeta potenciálu disperze cCNC v 1 mM NaCl na pH [53]

8.1.2 Částice TiO₂

Ke stabilizaci Pickeringových emulzí byly v rámci diplomové práce použity také částice TiO₂ ve směsi anatas/rutil bez jakékoliv povrchové modifikace. Vlastnosti použitých nanočástic TiO₂ byly charakterizovány několika technikami. Metodou skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byla pozorována jejich morfologie. Snímek ze SEM (Obrázek 15) zaznamenal struktury aglomerátů a částic s různou velikostí a vysokou polydisperzitou. Částice vykazovaly nepravidelný, kulovitý tvar s drsným povrchem [54].

Obrázek 15 SEM TiO₂ anatas/rutil [54]

Průměrná velikost částic TiO₂ byla opět měřena metodou DLS, a to konkrétně při pH 7; její hodnota byla stanoven na 142±2 nm a hodnota PDI činila 0,35±0,01. I tato velikost je v rozmezí velikostí částic nejvíce využívaných pro stabilizaci Pickeringových emulzí. Dále byla studována závislost velikosti zeta potenciálu částic anatas/rutil na pH (Obrázek 16). Hodnoty zeta potenciálu značící stabilitu (±30) bylo dosaženo pouze při pH 3 a 4. Izoelektrický bod byl pak stanoven na ~ 6. Což je v souladu s literaturou, avšak hodnota izoelektrického bodu TiO₂ je uváděna v širokém rozpětí 2–9. Tento rozptyl je vysvětlován povrchovou nečistotou, rozdílným tvarem a velikostí částic jednotlivých vzorků TiO₂ [54].

Obrázek 16 Závislost velikosti zeta potenciálu TiO₂ anatas/rutil na pH [54]

V souvislosti s použitím povrchově nemodifikovaných částic je pak třeba zmínit, že povrchové úpravy částic mají prokazatelné výhody (viz kapitola 3.3.1), avšak obvykle se jejich provedení neobejde bez použití surfaktantů a organických rozpouštědel. Proto jsou tyto procesy často nešetrné k životnímu prostředí. Modifikace povrchu také může ovlivnit další povrchové vlastnosti částic (např. drsnost povrchu), které pak mohou negativně ovlivnit jejich další použití v aplikacích, kde jsou tyto parametry důležité. Wang a kolektiv navíc ve své studii došli i k závěru, že emulze stabilizovaných povrchově modifikovanými nanočásticemi TiO_2 vykazovaly horší vlastnosti týkající se UV ochrany než povrchově neupravené nanočástice TiO_2 [51].

8.1.3 Stabilizace emulzí kombinací cCNC a TiO_2

Připravit komerčně využitelné emulze pro kosmetické aplikace stabilizované pouze nemodifikovanými částicemi TiO_2 je značně komplikované, a to kvůli hydrofilnímu charakteru těchto částic. V souvislosti s použitím TiO_2 pro stabilizaci emulzí se tak ve vědeckých studiích často využívají nanočástice TiO_2 hydrofobně modifikované nebo částice v kombinaci s přísadkou další látky, která usnadňuje tvorbu emulzí.

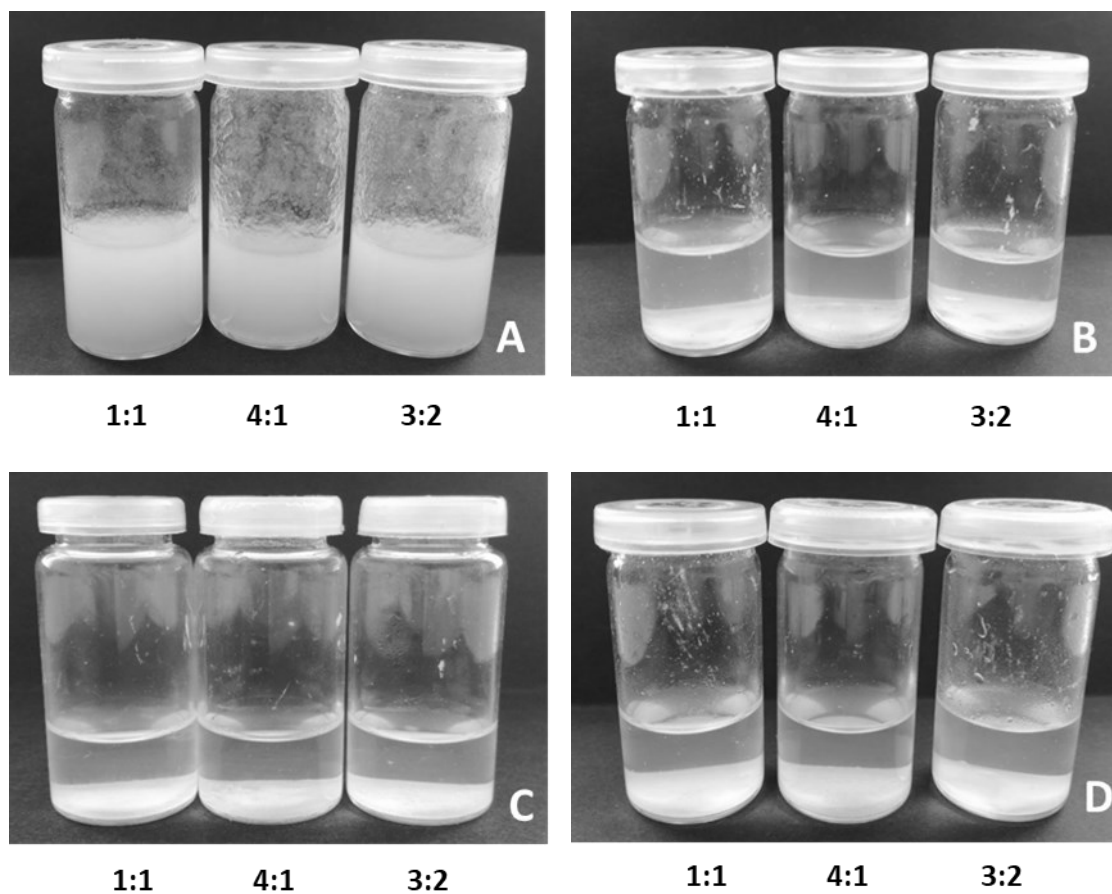
Posledně zmíněný postup byl aplikován i v této diplomové práci, kdy byla využita kombinace částic TiO_2 s částicemi cCNC. Částice karboxylované nanokrystalické celulózy prokázaly v dřívějších studiích schopnost tvorby stabilních emulzí, a navíc představují i ekologicky příznivý emulgátor. Podkladem pro kombinaci těchto dvou emulgátorů a úspěšnou stabilizaci emulzí bylo využití opačného náboje cCNC a TiO_2 při konkrétní hodnotě pH (Obrázky 13 a 14). Například při hodnotě pH 4 je hodnota ζ potenciálu TiO_2 kladná (+30 mV), zatímco při stejném pH dosahuje zeta potenciál částic cCNC hodnoty záporné (– 30 mV). Jeden z postupů použitých pro stabilizaci emulzí v této diplomové práci je tedy založen na ověřené emulgační metodě layer-by-layer, která využívá elektrostatické přitažlivosti opačně nabitých částic. V rámci této metody přípravy byly nejprve homogenizovány olej a voda v přítomnosti jednoho z emulgátorů s určitým elektrickým nábojem. K této primární emulzi byl následně přidán druhý emulgátorem s opačným nábojem, což způsobilo adsorpci tohoto emulgátoru na povrch kapek obalených prvním emulgátorem, a to vlivem přitažlivé síly mezi opačnými náboji.

K ověření správnosti tohoto postupu pak byla využita preformulační studie, v jejímž rámci bylo testováno chování kombinace cCNC a TiO_2 při různých hodnotách pH. Na základě již zmíněných závislostí zeta potenciálu částic na pH a při předpokladu topické aplikace

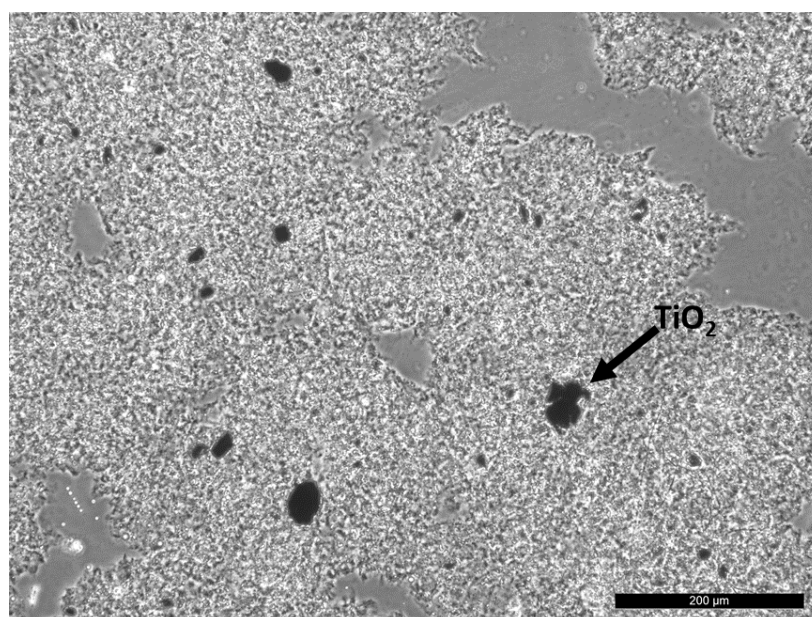
výsledných emulzí byly pro analýzu funkčnosti LBL postupu zvoleny hodnoty pH 3; 4; 4,5 a 5. Jako modelové systémy pak sloužily suspenze, jejichž formulace jsou uvedeny v Tabulce 3, avšak byly připraveny bez olejová fáze. Průběh preformulační studie byl následovný. Modelové suspenze byly připraveny 1) navážením daného množství cCNC, H₂O v množství odpovídajícím dané formulaci, 2) následovala adjustace pH této suspenze na požadovanou hodnotu a 3) bylo přidáno vypočítané množství TiO₂. Takto připravené suspenze byly ponechány 24 hod ekvilibrovat a následně byly vizuálně pozorovány (Obrázek 17). U všech suspenzí, které nebyly adjustovány na pH 3 byla pozorována sedimentace částic TiO₂ bez větších rozdílů mezi poměry cCNC:TiO₂. Naopak u všech formulací připravených při pH 3 došlo k vytvoření komplexu mezi částicemi cCNC a TiO₂, které se projevilo tvorbou nesedimentujících agregátů. Pozorováním těchto agregátů pomocí optického mikroskopu (Obrázek 18) bylo zjištěno, že částice TiO₂ byly v suspenzi přítomny ve formě agregátů obalených sítě částic cCNC.

Tabulka 3 Vzorke suspenzí připravené v preformulační studii

Celkové množství emulgátoru [%]	Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V
0,5	1:1; 3:2; 4:1	20/80



Obrázek 17 Suspenze TiO_2 a cCNC komplexů 24 hodin po přípravě, A = pH 3, B = pH 4, C = pH 4,5, D = pH 5



Obrázek 18 Suspenze cCNC:TiO₂ 4:1v disperzním prostředí o pH 3: optická mikroskopie

8.2 Emulze připravené při pH 3

Dále bylo přistoupeno k samotné přípravě Pickeringových emulzí. V souladu s preformulační studií byly všechny Pickeringovy emulze připravené v této části práce formulovány při pH 3. Studie vedoucí k úspěšné přípravě těchto emulzí jsou pro přehlednost rozděleny do třech dílčích fází.

8.2.1 První fáze – vliv poměru O/V a poměru cCNC:TiO₂

V rámci první fáze byl při stálém celkovém množství emulgátorů (0,3 %) studován vliv poměru olejové a vodné fáze spolu s vlivem poměrů cCNC:TiO₂ na vlastnosti získaných emulzí připravených metodou layer-by layer (LBL). Cílem bylo vyhodnotit, které poměry cCNC:TiO₂ poskytují nejstabilnější emulze a ty dále zkoumat při různém celkovém množství emulgátorů ve fázi 2. Jednotlivé formulace emulzí připravených v tomto kroku jsou uvedeny v Tabulce 4.

Tabulka 4 Formulace emulzí připravených v první fázi

Celkový obsah emulgátorů [%]	Poměr O/V	Poměr cCNC:TiO ₂
0,3	10/90	1:1, 3:2, 4:1
	20/80	1:1, 3:2, 4:1
	30/70	1:1, 3:2, 4:1

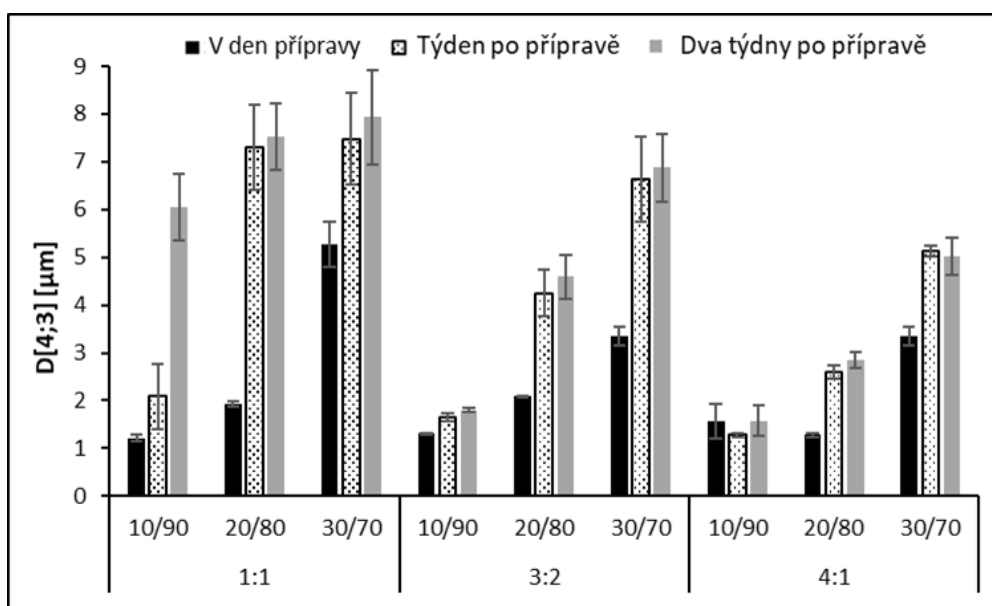
Prvním výsledkem experimentů provedených v první fázi bylo úspěšné potvrzení předpokladu schopnosti částic cCNC a TiO₂ tvořit při hodnotě pH 3 emulze. U všech zvolených formulací došlo k vytvoření emulzí a následně tak byla provedena charakterizace jejich vlastností a porovnání vlivu poměrů O/V a cCNC:TiO₂.

Velikost emulzních kapek

Již při analýze velikosti emulzních kapek bylo možné pozorovat, že mezi vlastnostmi jednotlivých emulzí byly rozdíly. Z graficky zpracovaných výsledků (Obrázek 19) je patrné, že hlavním parametrem ovlivňujícím velikost emulzních kapek byl poměr olejové a vodné fáze. V den přípravy byla velikost emulzních kapek s poměrem O/V 10/90 a 20/80 srovnatelná u všech poměrů cCNC:TiO₂, avšak u poměru O/V 30/70 byla velikost kapek vždy největší, bez ohledu na to, jaký poměru emulgátorů byl použit. Co se týká změn velikostí emulzních kapek v čase uplynulém od jejich přípravy lze konstatovat, že s postupujícím se časem rostla i velikost kapek (u naprosté většiny emulzí). Dále je možné sledovat, že nejstrmější nárůst velikostí byl zaznamenán týden po přípravě emulzí. Naopak

při analýze velikosti po dvou týdnech od jejich přípravy bylo další zvýšení velikostí jen mírné a velikost se v tomto časovém období zásadně nezměnila u žádné z emulzí. Tyto výsledky jsou v souladu s literaturou, kdy je známo, že při nedostatečné koncentraci částic podléhají Pickeringovy emulze již zmíněnému procesu limitované koalescence, kdy dochází ke koalescenci emulzních kapek do té doby, dokud není jejich povrch dostatečně pokryt částicemi. Nad určitou prahovou hodnotou však zůstává velikost kapek téměř konstantní a proces koalescence je zastaven [42; 43]. Výsledkem tohoto procesu jsou většinou monodisperzní systémy, což se však v rámci připravených emulzí nepotvrdilo

S rostoucím časovým odstupem od přípravy emulzí se také více projevily rozdíly mezi vzorky připravenými s různými poměry emulgátorů cCNC a TiO_2 při stejném poměru olejové a vodné fáze. Po dvou týdnech dosahovala velikost emulzních kapek při určitém poměru O/V maxima při poměru cCNC: TiO_2 1:1, a minima při poměru 4:1. Na základě těchto výsledků je tedy možné vyslovit konstatovat, že se zvyšujícím množstvím cCNC v emulzi se velikost emulzních kapek snižuje (opačná závislost by platila pro částice TiO_2). To může svědčit o lepších stabilizačních schopnostech cCNC oproti částicím TiO_2 .

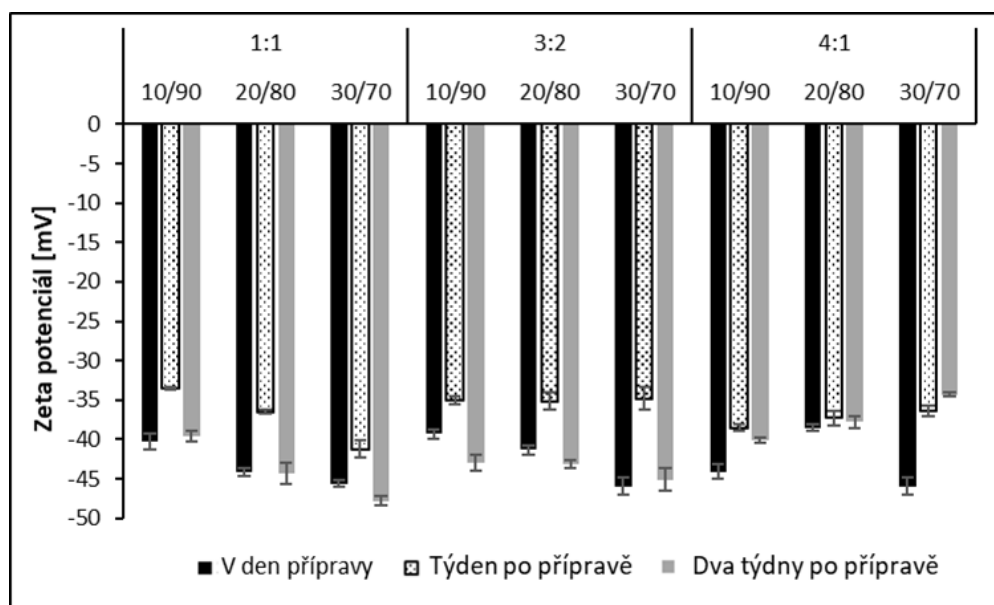


Obrázek 19 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek $D[4;3]$ v závislosti na poměru O/V (10/90, 20/80, 30/70) a poměru cCNC: TiO_2 (1:1, 3:2, 4:1)

Zeta potenciál emulzí

Měření zeta potenciálu proběhlo v neadjustované demineralizované vodě ($\text{pH } 6,8 \pm 0,1$), proto nelze považovat hodnotu ± 30 mV jako hranici stability, ale lze srovnat vliv poměru

O/V a cCNC:TiO₂ na zeta potenciál jednotlivých emulzí. Z výsledků měření graficky znázorněných na Obrázku 20 vyplývá, že při všech poměrech cCNC:TiO₂ byl nejvyšší absolutní zeta potenciál zaznamenán vždy v den přípravy u formulací s poměrem O/V 30/70. U většiny emulzí lze také pozorovat trend, kdy se zeta potenciál po týdnu od přípravy emulzí zvýšil (což by naznačovalo zhoršení stability), avšak po dvou týdnech opět poklesl (což by naznačovalo opětovné zlepšení stability). Souvislost mezi stabilitou emulzí a zeta potenciálem, je pak podrobněji diskutována v následující kapitole *Fázová studie*.



Obrázek 20 Srovnání průměrné velikosti zeta potenciálu připravených emulzí v závislosti na poměru O/V (10/90, 20/80, 30/70) a poměru cCNC:TiO₂ (1:1, 3:2, 4:1), měřeno v neadjustované demineralizované vodě (pH 6,8±0,1)

Fázová studie

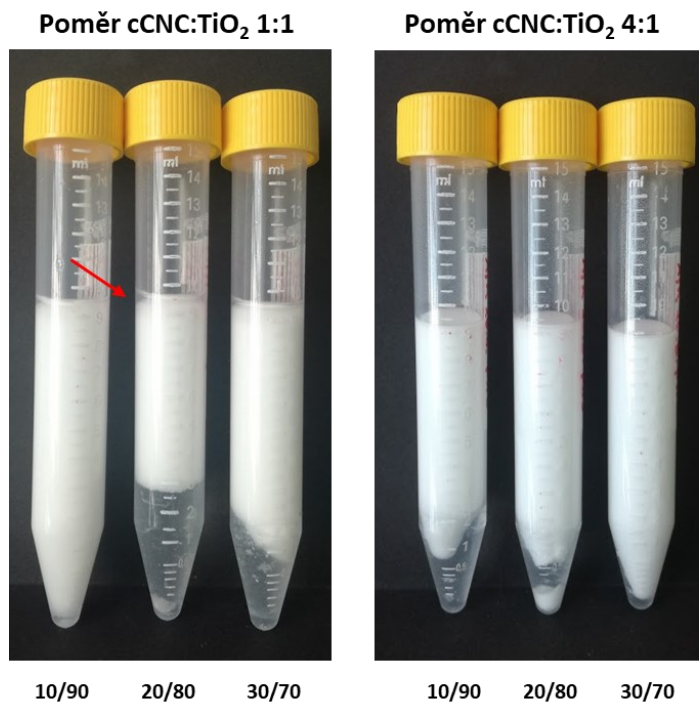
Všechny připravené emulze byly v dalším kroku studovány s ohledem na své fázové chování. Vzhledem k tomu, že měření provedená v této části diplomové práce sloužila k identifikaci nejstabilnějších formulací vhodných pro další práci, byla zásadní především hodnota enkapsulační účinnosti (EE) emulzí (Tabulka 5). Tento index sleduje uvolňování oleje z emulzních kapek a tvorbu olejové vrstvy na povrchu emulze tzv. proces oiling off. Díky tomu tak bylo možné vyhodnotit stabilitu/nestabilitu emulzí. U vzorků se všemi poměry O/V se prokázalo, že největšímu uvolnění oleje při poměru cCNC:TiO₂ 1:1 (hodnoty EE 72 – 94 %). Při zkoumání vlivu poměrů olejové a vodné fáze na uvolňování oleje pak mezi dvěma zbývajícím poměry emulgátorů (3:2 a 4:1) nebyl prokázán zásadní rozdíl.

Tabulka 5 Hodnoty enkapsulační účinnosti (EE) u připravených emulzí

EE [%]				
Čas od přípravy [dny]	0	1	7	14
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 10/90			
1:1	72	72	72	72
3:2	100	100	100	100
4:1	100	100	100	91
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 20/80			
1:1	81	81	81	81
3:2	100	95	95	95
4:1	95	91	91	91
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 30/70			
1:1	94	94	91	91
3:2	97	94	94	94
4:1	100	100	100	100

Analýza EE také prokázala, že velikost zeta potenciálu není v případě připravených Pickeringových emulzí dobrým ukazatelem jejich stability. Tato skutečnost je znázorněna na Obrázku 21, kde je možné zřetelně vidět vrstvu uvolněného oleje u emulze O/V 20/80 a cCNC:TiO₂=1:1, jejíž zeta potenciál měl hodnotu $-44,3 \pm 1$. U formulace se stejným podílem olejové a vodné fáze, avšak s poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 bylo uvolňování oleje tak malé, že se jeho množství se nedalo na fotografii zachytit, velikost zeta potenciálu v tomto případě však byla $-37,8 \pm 0,8$.

Skutečnost, že mezi stabilitou emulze a hodnotami jejich zeta potenciálu nemusí existovat žádná korelace, je uvedena i v práci Lu a kol. [55], kteří zkoumali Pickeringovy emulze stabilizované cyklodextriny s chitosanem a kyselinou fytoovou. Přestože absolutní hodnota zeta potenciál jimi připravených emulzí byla nižší než +30 mV, nebyla zde pozorována žádná nestabilita.



Obrázek 21 Emulze O/V 10/90, 20/80 a 30/70 po dvou týdnech od přípravy, červená šipka označuje viditelnou olejovou vrstvu

Výsledky fázových studií také prokázaly, že u všech emulzí docházelo ke krémování (Tabulka 6), což však nutně nevedlo k rozpadu emulzí. Tento proces byl způsoben hustotou použitého oleje ($\rho=0,947 \text{ g/cm}^3$). Bylo také možné pozorovat, že zatímco hodnota EE byla po sledovanou dobu téměř konstantní, hodnota indexu krémování více kolísala. V rámci fázové studie bylo provedeno i zhodnocení emulzního indexu EI (Tabulka 7), který v podstatě spojuje oba předešlé indexy dohromady. Tento index tedy sloužil především pro usnadnění výběru formulací k další analýze ve fázi 2.

Tabulka 6 Hodnoty indexu krémování CI u připravených emulzí

CI [%]				
Čas od přípravy [dny]	0	1	7	14
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 10/90			
1:1	4	23	4	4
3:2	12	27	33	33
4:1	1	27	31	27
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 20/80			
1:1	12	30	41	43
3:2	0	16	17	13
4:1	2	14	24	8
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 30/70			
1:1	1	21	30	30
3:2	1	1	1	3
4:1	0	0	0	3

Tabulka 7 Hodnoty enkapsulačního indexu EI u připravených emulzí

EI [%]				
Čas od přípravy [dny]	0	1	7	14
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 10/90			
1:1	93	86	94	94
3:2	99	79	77	77
4:1	96	91	80	84
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 20/90			
1:1	91	76	67	67
3:2	100	83	83	90
4:1	98	91	82	91
Poměr cCNC:TiO₂	Poměr O/V 30/70			
1:1	97	89	83	83
3:2	98	97	97	94
4:1	100	100	100	99

Shrnutí výsledků první fáze

S ohledem na výše diskutované výsledky byly pro další práci vybrány pouze emulze připravené s poměry emulgátorů cCNC:TiO₂ 3:1 a 4:1, které oproti poměru 1:1 vykazovaly jak dobrou schopnost enkapsuovat olej, tak i dobrou stabilitu v čase. Dále z výsledků vyplynulo, že v další fázi studie nebude vhodné použít poměr olejové a vodné fáze 10/90. Emulze připravené s tímto poměrem O/V sice nedosahovaly výrazně nižší stability (především, co se týče uvolňování oleje) v porovnání s ostatními, avšak s ohledem na cíl

práce (vytvoření stabilní formulace Pickerigovy emulze, jejíž olejové fáze by mohla sloužit k enkapsulaci UV filtru) má nejnižší enkapsulační potenciál.

8.2.2 Druhá fáze – vliv celkového obsahu emulgátorů

Druhá fáze studie se zaměřila na zkoumání vlivu různého celkového množství emulgátorů na vlastnosti emulzí. I v této fázi byly zkoumány emulze připravené metodou LBL. Jak již bylo uvedeno, v první fázi studie byl u emulzí pozorován proces limitované koalescence, proto byly pro další práci zvoleny dvě vyšší celková množství emulgátorů, a to 0,5 a 0,7 %. Zvolené poměry O/V a cCNC:TiO₂ korespondovaly s výsledky první fáze studie a zvolené formulace emulzí jsou uvedeny v Tabulce 8. Emulze s celkovým obsahem emulgátoru 0,3 % nebyly již znovu připraveny, ale jejich vlastnosti jsou zde pro srovnání znovu uvedeny. Cílem této druhé fáze tedy bylo studovat vliv celkového obsahu emulgátorů při zvolených poměrech O/V a cCNC:TiO₂ na vlastnosti a chování připravených emulzí (metodou LBL) a opět vyhodnotit nejstabilnější emulze.

Tabulka 8 Formulace emulzí studovaných v druhé fázi

Celkový obsah emulgátorů [%]	Poměr O/V	Poměr cCNC:TiO ₂
0,5	20/80	3:2, 4:1
0,7	30/70	

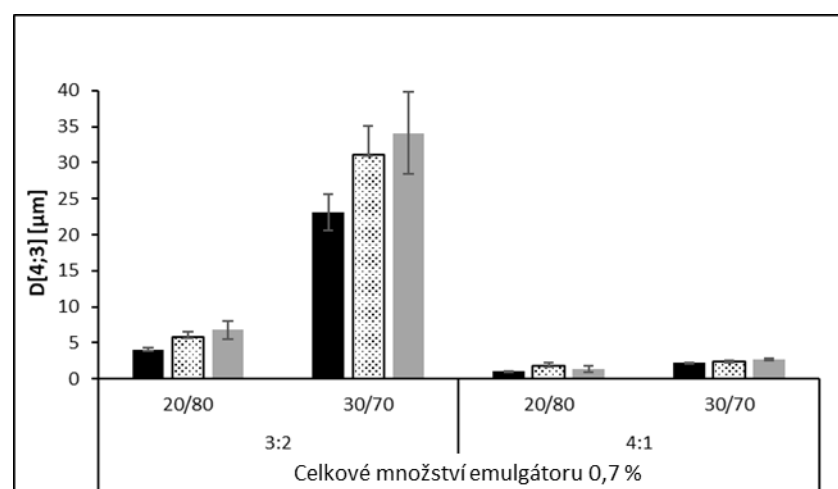
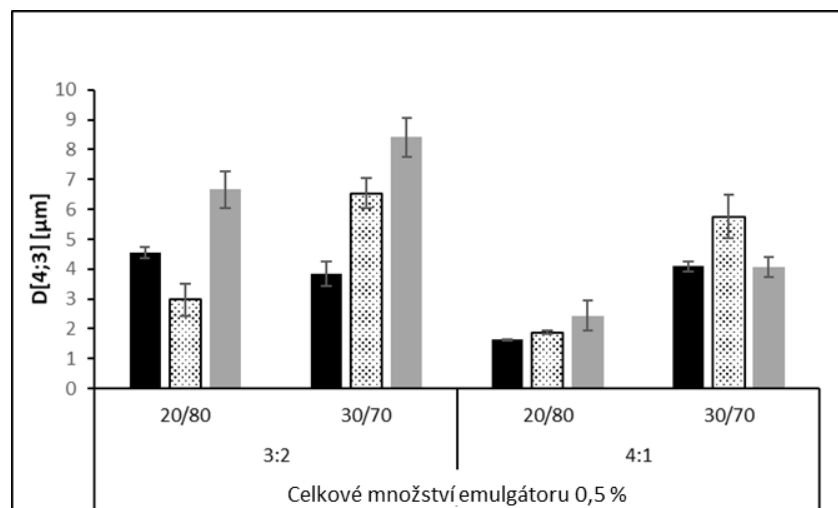
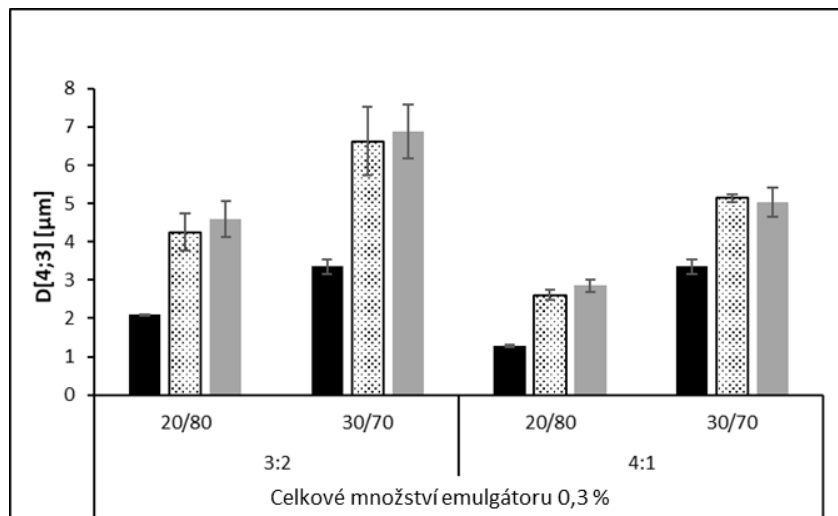
Velikost emulzních kapek

Při zvýšení celkového množství emulgátoru (0,5 i 0,7 %) již nebyl pozorován strmý nárůst velikosti kapek po týdnu od přípravy emulzí, následovaný jen mírným nárůstem po dvou týdnech, jak tomu bylo v případě emulzí s 0,3 % emulgátorů. Z výsledků (Obrázek 22) lze tedy vyvodit, že při těchto celkově větších množstvích emulgátoru byla limitovaná koalescence omezena a koncentrace částic v těchto množstvích byla pro stabilizaci emulzí dostačující. Avšak i při tomto zvýšení nebylo docíleno konstantní hodnoty velikosti emulzních kapek po celou dobu skladování. Dalo by se také očekávat, že zvýšením celkového obsahu emulgátoru se bude úměrně buď snižovat, nebo naopak zvyšovat velikost emulzních kapek (v souvislosti s dvěma možnostmi při dostatečné vysoké koncentraci částic popsanými v kapitole 3.2.3) při stejném obsahu olejové fáze. Tento předpoklad se pomocí připravených emulzí nepodařilo prokázat; někdy se zvýšením množství celkového emulgátorů (u jinak stejné formulace) došlo ke zvýšení velikosti emulzních kapek, jindy se naopak jejich velikost snížila. Závislost velikosti emulzních kapek na zvyšujícím se celkovém obsahu emulgátoru tak nebyla jednoznačná a závisela na kombinaci řady

proměnných. Komplexnost závislosti velikosti emulzních kapek na celkovém obsahu emulgátoru byla patrná i z dat publikovaných v odborné literatuře. Například Aw a kol. představují studii, ve které se průměrná velikost emulzních kapek u jimi připravených emulzí stabilizovaných CNC o různých koncentracích (jinak se stejnou formulací) snížila z 8,0 μm na 2,5 μm , když se koncentrace CNC zvýšila z 0,1 na 1,5 g/100 ml. Se zvyšující se koncentrací CNC bylo totiž v emulzním systému k dispozici více pevných částic, které byly schopné stabilizovat vzniklé emulzní kapky. Protože celkové množství olejové fáze bylo konstantní, při tvorbě většího počtu emulzních kapek byla každá emulzní kapka menší s menším objemem olejové fáze [56]. Ke stejnému závěru dospěli i Nawaz a kol v případě Pickeringových emulzí stabilizovaných částicemi TiO_2 . Při koncentraci TiO_2 0,1–0,4 mg/l byla pozorována tvorba větších emulzních kapek, než při koncentraci 0,5 a 1 mg/ml. Avšak u částic TiO_2 modifikovaných kyselinou salicylovou (SA- TiO_2) byl ve stejné práci pozorován opačný trend. Menších emulzních kapek bylo dosaženo při koncentraci SA- TiO_2 0,5 mg/ml a ne při 1 mg/ml [57]. Tento trend byl popsán i u částic CNC, kdy Meirelles s kolegy připravili emulze, které vykazovaly tendenci ke zvětšení velikosti emulzních kapek se zvyšující se koncentrací CNC při zachování fixního obsahu lněného oleje [58]. U emulzí připravených v diplomové práci je navíc situace dále komplikována využitím kombinace dvou typů částic.

U emulzí O/V 20/80, stabilizovaných všemi celkovými obsahy emulgátoru, se při poměru cCNC: TiO_2 4:1 v porovnání s poměrem 3:2 poměru potvrdily závěry z první fáze práce, tedy vyšší obsah cCNC vede vždy k menší velikosti emulzních kapek. V případě poměru O/V 30/70 však nebyl mezi poměry cCNC: TiO_2 3:2 a 4:1 pozorován větší rozdíl. Výjimkou zde byla emulze s celkovým obsahem emulgátoru 0,7 poměrem cCNC: TiO_2 3:2, jejíž chování se lišilo od všech ostatních připravených emulzí. Zatímco velikost emulzních kapek ostatních emulzí po celou dobu měření nepřekročila jednotky μm , velikost kapek této emulze již v den přípravy dosahovala hodnoty $23,1 \pm 2,5 \mu\text{m}$ a s dobou skladování dále narůstala až na hodnotu $34,1 \pm 5,7 \mu\text{m}$ zaznamenanou po dvou týdnech od přípravy.

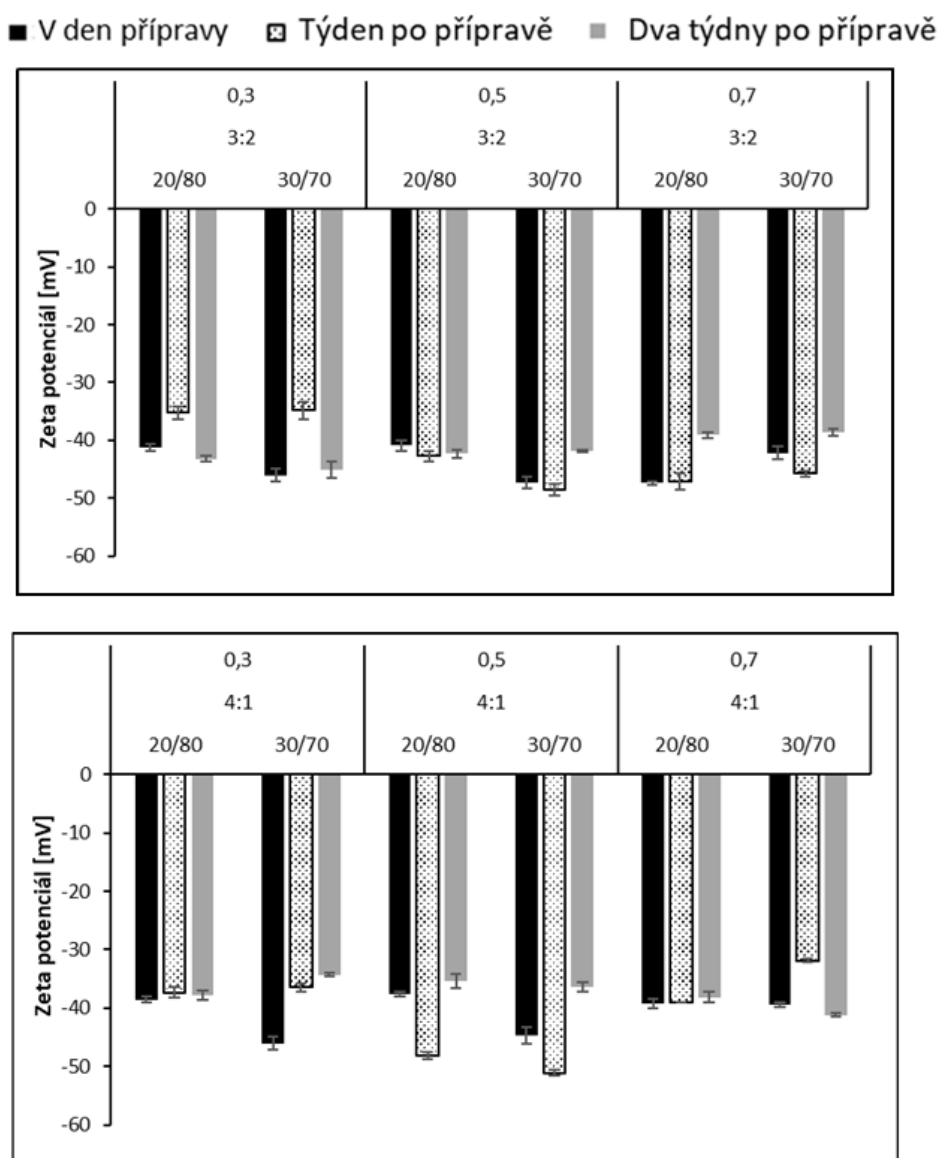
■ V den přípravy ▨ Týden po přípravě ■ Dva týdny po přípravě



Obrázek 22 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek D [4;3] v závislosti na poměru celkového obsahu emulgátoru (0,3; 0,5; 0,7 %), poměru cNC:TiO₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70)

Zeta potenciál

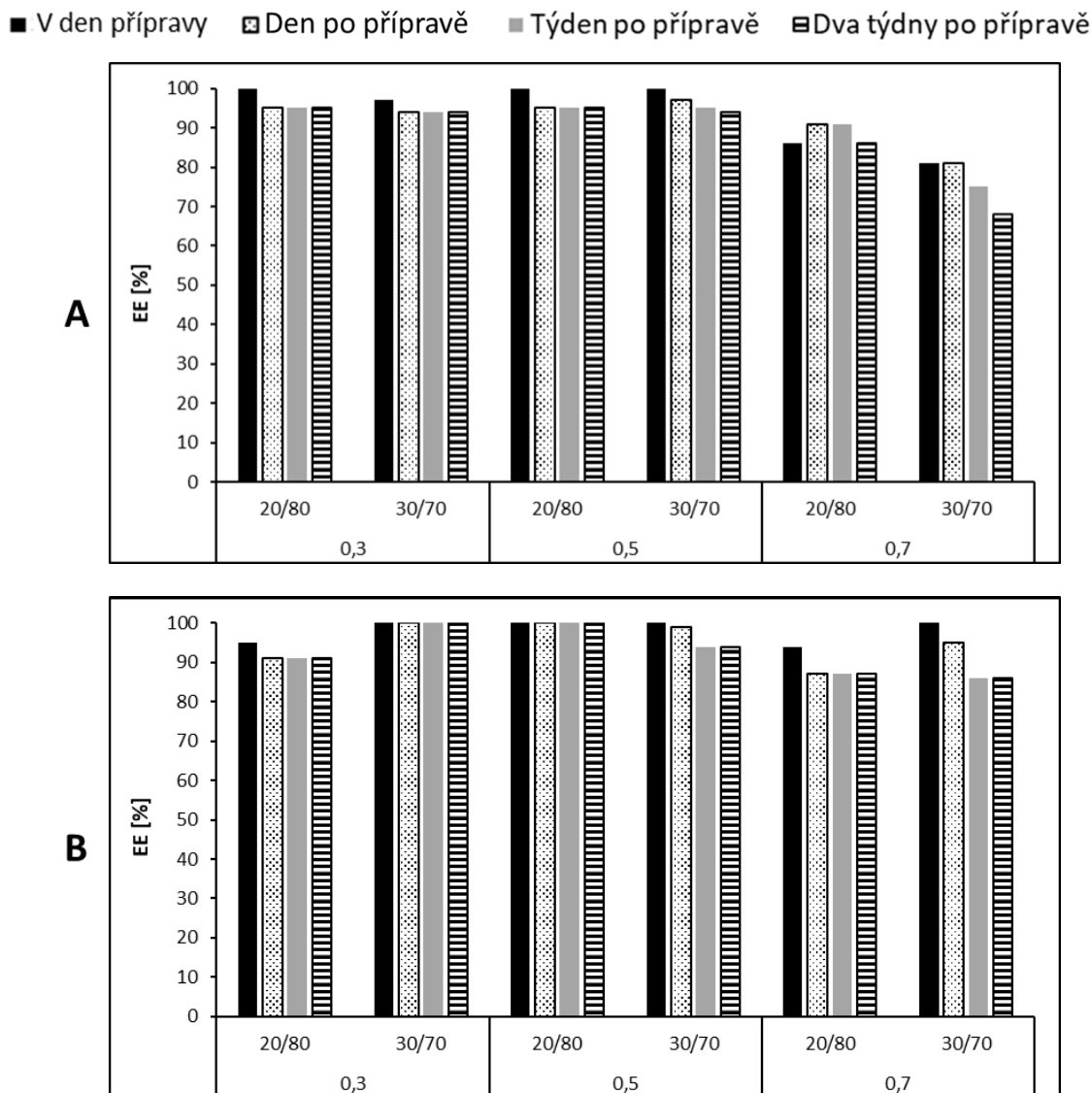
Zeta potenciál byl i v tomto případě měřen v demineralizované vodě s neadjustovaným pH. Z výsledků (Obrázek 23) je patrné, že chování emulzí připravených s obsahem emulgátoru 0,5 % bylo obdobné jako při obsahu emulgátoru 0,3 %; tedy, že v den přípravy emulze s O/V 30/70 vykazovaly při obou poměrech cCNC:TiO₂ vždy vyšší zeta potenciál. Při obsahu emulgátoru 0,7 % k tomuto jevu však nedocházelo. Jinak nebyl v hodnotách zeta potenciálu pozorován žádný trend. Opět se také potvrdilo, že velikost zeta potenciálu nevyjadřovala míru stability emulze, což je dále diskutováno a srovnáno s výsledky fázové studie.



Obrázek 23 Srovnání průměrných velikosti zeta potenciálu v závislosti na obsahu emulgátoru (0,3; 0,5; 0,7 %), poměru cCNC:TiO₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70), měřeno v neadjustované demineralizované vodě (pH 6,8±0,1)

Fázová studie

I v další části diplomové práce bylo hodnoceno fázové chování připravených emulzí. Dalo by se předpokládat, že čím vyšší bude koncentrace stabilizujících částic, tím lepší bude i stabilita emulzního systému. Nicméně výsledky zde ukázaly, že při nejvyšším použitém obsahu emulgátoru 0,7 % docházelo bez ohledu na poměr cCNC:TiO₂ vždy k největšímu uvolňování oleje (Obrázek 24), zatímco při obsahu emulgátorů 0,3 a 0,5 % se olej uvolňoval méně, nebo vůbec. Avšak ani u emulzí připravených s obsahy emulgátorů, 0,3 a 0,5 % neposkytlo vyšší množství částic výrazně lepší hodnoty enkapsulační účinnosti. Je tedy zřejmé, že při dostatečném množství dostupných částic se dalším přidavkem částic stabilizace emulze již nezlepší. Naopak, při určité hraniční hodnotě (v tomto případě 0,7 %) vede zvýšené množství stabilizujících částic k opačnému ději, tedy destabilizaci emulze. Důvodem mohou být vzájemné silné interakce mezi cCNC částicemi, které mohou snižovat jejich schopnost rovnoměrně se rozprostřít na rozhraní, což zabrání účinné stabilizaci emulzního systému. Tento proces popsal Vosin se svými spolupracovníky u emulzích stabilizovaných částicemi CNC [59]. Dále je z výsledků diplomové práce zřejmé, že k největšímu uvolňování oleje došlo u již zmíněné emulze s největší velikostí kapek (obsah emulgátoru 0,7 %, cCNC:TiO₂ 3:2, O/V 30/70). Souvislost mezi velikostí kapek a uvolňování oleje však nebyla u jiných emulzí jasně prokázána. Podařilo se také připravit dvě formulace, u kterých nedošlo k žádnému uvolnění oleje po dobu dvou týdnů. Konkrétně se jednalo o emulzi s obsahem emulgátoru 0,3 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a O/V 30/70 a dále emulzi s obsahem emulgátoru 0,5 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a O/V 20/80. Obě zmíněné emulze měly tedy společný pouze jeden parametr formulace, a to poměr cCNC:TiO₂.



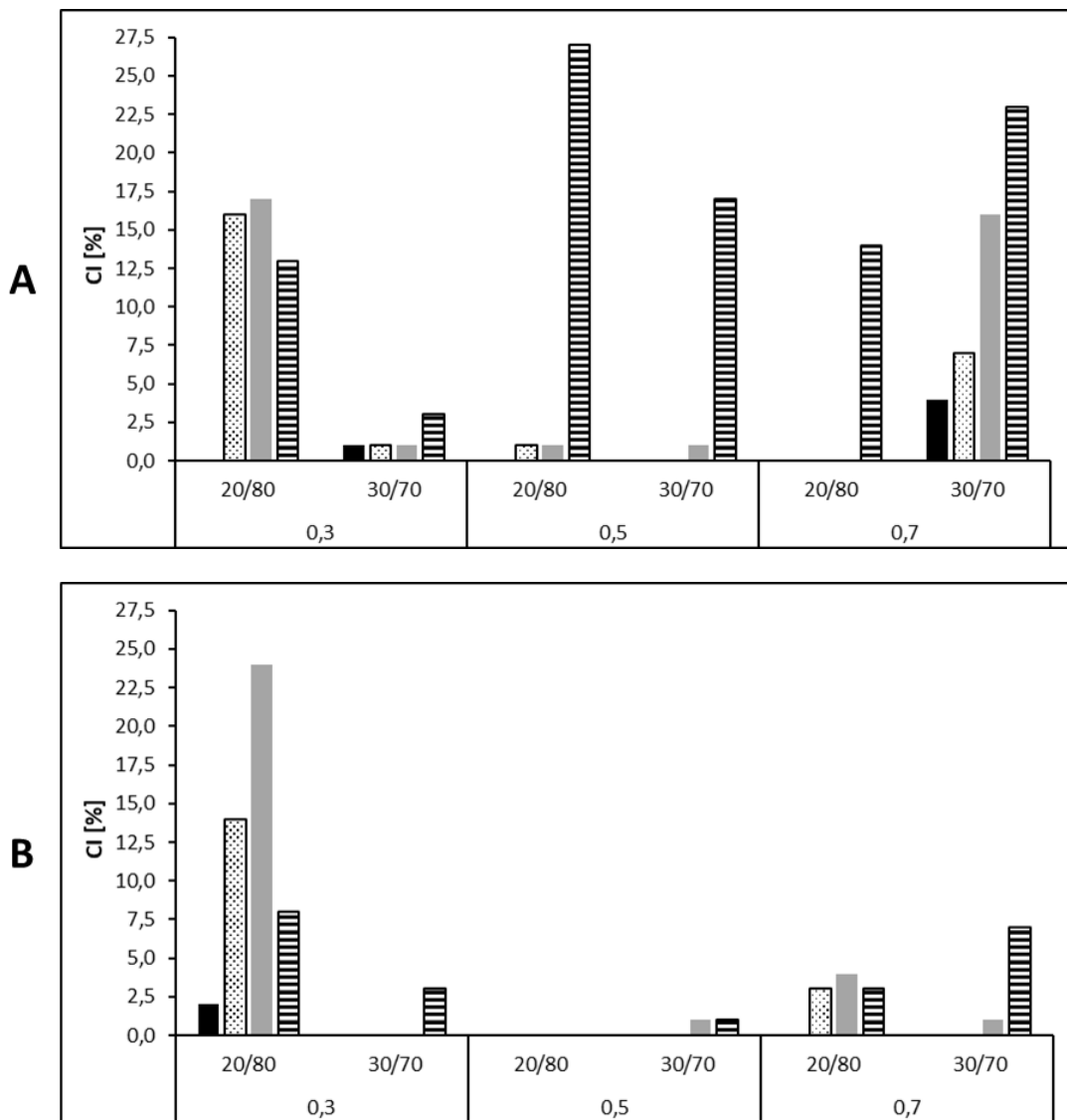
Obrázek 24 Porovnání hodnot enkapsulačního indexu EE u připravených emulzí

A: cCNC:TiO₂ 3:2, B: cCNC:TiO₂ 4:1

Grafické vyhodnocení indexu krémování prokázalo, že bez ohledu na celkový obsah emulgátoru docházelo po dvou týdnech vždy k většímu krémování emulzí při poměru cCNC:TiO₂ 3:2 než 4:1 (Obrázek 25). Zajímavá je také skutečnost, že vyšší množství olejové fáze v emulzi nutně neznamenalo zvětšení krémování. V této části studie nebyla rovněž pozorována žádná souvislost mezi obsahem emulgátoru a zvětšením/zmenšením krémování u stejné formulace; každá z formulací se chovala odlišně. Během dvou týdnů byl proces krémování zaznamenán u všech emulzí, s výjimkou emulze s obsahem emulgátoru 0,5 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80. U této emulze nebylo pozorováno ani uvolňování oleje a hodnota EI této formulace činila 100 % (Obrázek 26) po celé dva týdny.

Tato formulace tedy představuje potenciální možnost využití v praxi. Dobrou stabilitu prokázala i emulze s obsahem emulgátoru 0,3 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 30/70, jejíž emulzní index měl hodnotu 100 % po jednom týdnu od přípravy a po 14 dnech dosahoval hodnoty 99 %. Tento pokles navíc nebyl způsoben uvolněním olejem, ale krémováním emulze.

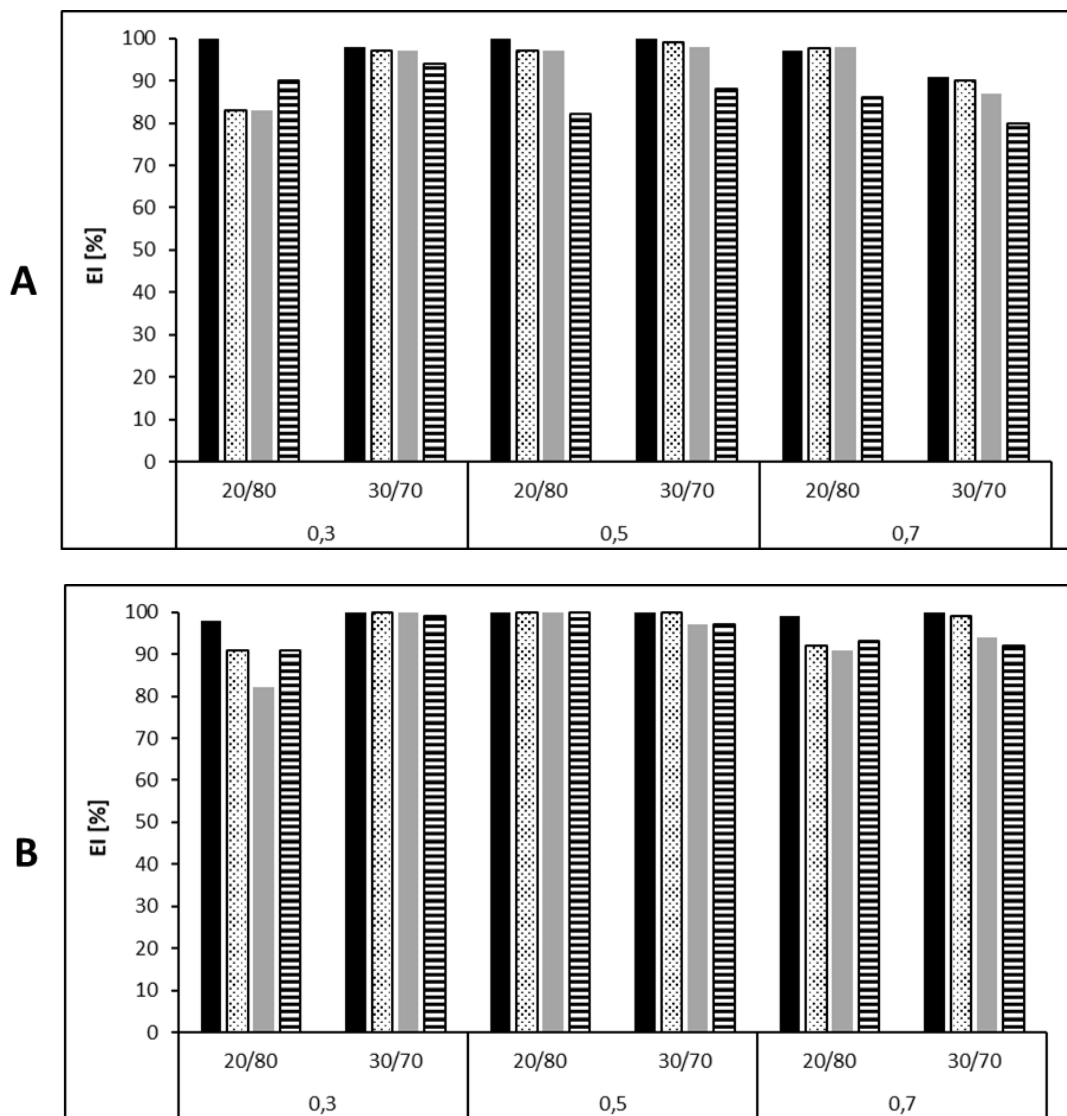
■ V den přípravy ▨ Den po přípravě ■ Týden po přípravě ▩ Dva týdny po přípravě



Obrázek 25 Porovnání hodnot indexu krémování CI u připravených emulzí

A: cCNC:TiO₂ 3:2, B: cCNC:TiO₂ 4:1, nepřítomnost sloupce značí nulovou hodnotu CI

■ V den přípravy ▨ Den po přípravě ■ Týden po přípravě ▩ Dva týdny po přípravě



Obrázek 26 Porovnání hodnot emulzního indexu EI u připravených emulzí, A: cCNC:TiO₂ 3:2, B: cCNC:TiO₂ 4:1



Obrázek 27 Vzhled emulzí po dvou týdnech od přípravy, A: cCNC:TiO₂ 4:1, O/V 20/80, B: cCNC:TiO₂ 4:1, O/V 30/70, C: cCNC:TiO₂ 3:2, O/V 20/80, D: cCNC:TiO₂ 3:2, O/V 30/70

Shrnutí výsledků druhé fáze

Zhodnocení výsledků druhé fáze studie ukázalo, že zvýšení celkového množství emulgátoru až na 0,7 % nepřispělo k větší stabilitě připravených emulzí, ale naopak vedlo k většímu uvolňování oleje. Avšak při celkovém množství emulgátoru 0,3 a 0,5 % se podařilo připravit emulze stabilní po celou dobu sledování jejich stability, tedy dvou týdnů. Konkrétně se jednalo o emulzi s celkovým obsahem emulgátoru 0,3 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 30/70 a emulzi s celkovým obsahem emulgátoru 0,5 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80. Tyto emulze dokazují, že je možné kombinací částic cCNC a TiO₂ při pH 3 stabilizovat emulze bez použití surfaktantů.

8.2.3 Třetí fáze – vliv metody přípravy

Cílem třetí fáze diplomové práce bylo ověření, zda lze pro přípravu emulzí použít jinou metodu než LBL a sledovat, jak její využití ovlivní vlastnosti Pickeringových emulzí. Pro tento test byla zvolena metoda běžné emulgace (BE), založená na postupu uplatněném při přípravě částicových suspenzí v preformulační studii (směsi cCNC a TiO₂) s tím rozdílem, že ke směsi částic byla přidána i olejová složka. Ověření využitelnosti metody BE spočívalo

v přípravě emulzních formulací uvedených v Tabulce 9, jak metodou BE tak LBL. Na základě výsledků z předchozích dvou fází studie byly k tomuto účelu vybrány emulze s celkovým obsahem emulgátoru 0,5 %, protože mezi ně patřila i doposud nejstabilnější připravená emulze, a tak opětovná příprava těchto emulzí také sloužila k potvrzení reprodukovatelnosti dříve získaných výsledků.

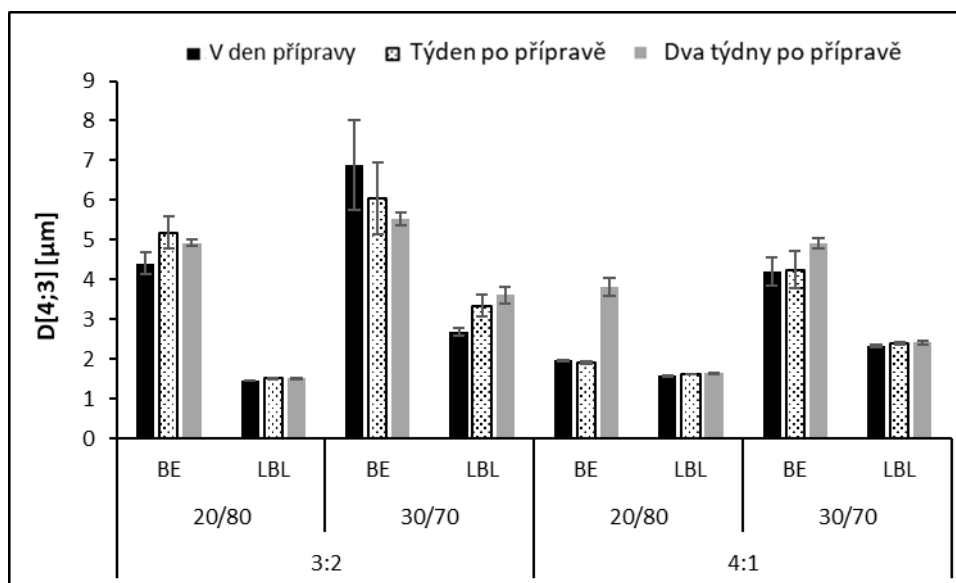
Tabulka 9 Formulace emulzí připravených ve Fázi 3

Metoda přípravy	Celkový obsah emulgátorů [%]	Poměr O/V	Poměr cCNC:TiO ₂
BE	0,5	20/80 30/70	3:2, 4:1
LBL	0,5	20/80 30/70	3:2, 4:1

Prvním a zásadním výsledkem této fáze práce bylo potvrzení předpokladu, že metoda běžné emulgace může být využita pro přípravu Pickeringových emulzí stabilizovaných cCNC a TiO₂ částicemi, protože se s její pomocí podařilo připravit všechny formulace z Tabulky 10. Následovala tedy charakterizace těchto emulzí a porovnání získaných výsledků s výsledky získanými při přípravě emulzí metodou LBL.

Velikost emulzních kapek

Vyhodnocením naměřených dat se prokázalo (Obrázek 28), že metodou BE byly vždy připraveny emulzní kapky o větší velikosti, a to bez ohledu na poměr O/V i poměr mezi stabilizujícími částicemi cCNC:TiO₂. Tento jev má vysvětlení spočívající v délce sonikace použité pro přípravu emulzí. Zatímco celková délka sonikace u metody LBL činila 4 minuty u metody BE byla tato doba o polovinu kratší (viz. kapitola 7.1 příprava emulzí). Je však zajímavé, že bez ohledu na použitou metodu přípravy, poměr stabilizujících částic cCNC:TiO₂ 4:1, znovu vedl k menší velikosti emulzních kapek oproti poměru 3:2, navíc při obou studovaných poměrech olejové a vodné fáze O/V 20/80 i 30/70. Také je možné zaznamenat, že u emulzí připravených metodou LBL v porovnání se stejnými emulzemi připravenými v rámci druhé fáze došlo ke zmenšení emulzních kapek. To lze přisoudit změně typu sonikátoru, která proběhla z technických důvodů. Přestože jinak všechny parametry sonikace zůstaly stejné, je zřejmé, že výsledky byly jiným typem zařízení ovlivněny.



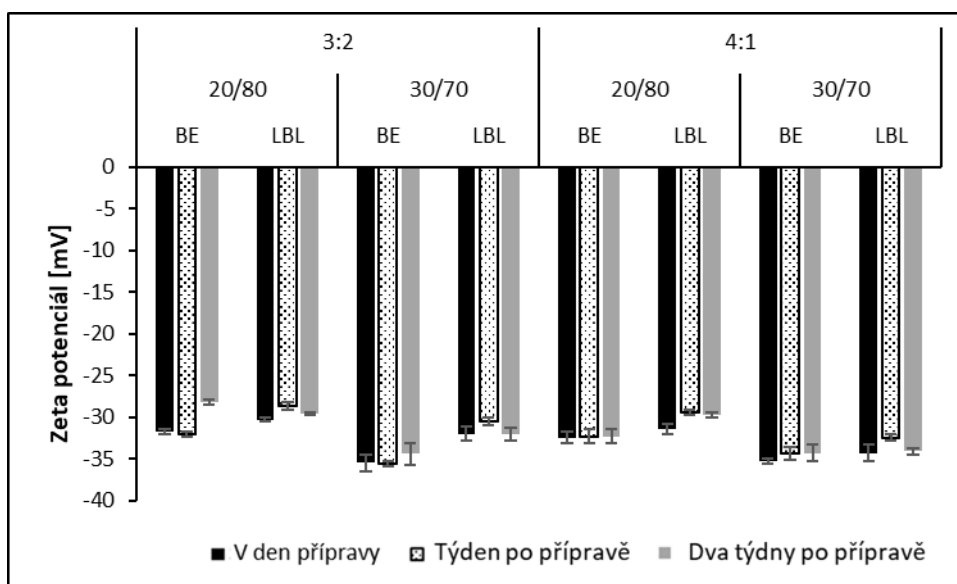
Obrázek 28 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek $D[4;3]$ v závislosti na použité metodě přípravy (BE, LBL), poměru cCNC:TiO₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70)

Zeta potenciál

Zeta potenciál byl stanoven v demineralizované vodě s adjustovaným pH 3. Výsledky opět ukázaly, že nejstabilnější emulze nemusely mít nutně nejvyšší absolutní hodnotu zeta potenciálu. Rovněž se potvrdilo se, že ani při adjustovaném pH vody použité pro stanovení potenciálu není tato veličina spolehlivým ukazatelem stability připravených emulzí. Zajímavé však bylo, že v den přípravy byl při pH 3 zeta potenciál emulzí v blízkosti -30 mV. Jak již bylo uvedeno, velikost zeta potenciálu částic TiO₂ při pH 3 byla vyšší než $+30$ mV a velikosti zeta potenciálu disperze cCNC se při pH 3 pohybovala kolem -20 mV. Dalo by se tedy očekávat, že hodnota zeta potenciálu emulze stabilizované kombinací těchto částic bude ležet, vzhledem opačnému náboji částic, mezi těmito hodnotami, čemuž hodnota -30 mV neodpovídá. Tato hodnota zeta potenciálu naznačuje, že celkový náboj převážně určují částice cCNC. Proto byl v rámci metody přípravy LBL proveden krátký dílčí experiment. U emulze s poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 30/70 byl změřen zeta potenciál nejen u finální emulze, ale také u primární emulze, tedy před a po přidání částic TiO₂. Zeta potenciál emulze obsahující pouze cCNC měl velikost $-35,3 \pm 0,5$ mV a po přidání TiO₂ však došlo pouze k jeho minimálnímu zvýšení na $-32,5 \pm 0,4$ mV. Tento jev pozorovali i Lv a kol. při studiu emulzí stabilizovaných celulóзовými nanovláknky v kombinaci s nanočásticemi chitinu [60], avšak s tím rozdílem, že při kombinaci těchto dvou typů částic se na celkovém náboji výrazněji podílely nanočástice chitinu s kladnou hodnotou zeta potenciálu. Všechny připravené emulze pak i po přidavku celulóзовých nanovláken vykazovaly tuto kladnou

hodnotu potenciálu. Tento jev autoři vysvětlují tím, že na povrchu olejových kapek nedochází k vytvoření smíšeného rozhraní, ale vznikají komplexy obou typů částic, které vytvářejí vrstvy, ve kterých částice tvořící vnější vrstvu určují celkový náboj emulze. Sami autoři dodávají, že pro prozkoumání příčin tohoto jevu je nutné provést další a podrobnější studie.

Při studiu vlivu metody přípravy emulzí na velikost jejich zeta potenciálu se nepodařilo prokázat mezi metodou BE a LBL větší rozdíly. V den přípravy měly obvykle nižší hodnotu zeta potenciálu emulze připravené metodou BE, avšak rozdíly byly malé a během sledování stability se tyto hodnoty postupně vyrovnaly. Také je možné zaznamenat, že při metodě BE měly čerstvě připravené emulze s O/V 30/70, bez ohledu na další složení, nižší zeta potenciál, než emulze O/V 20/80. Při emulgaci metodou LBL byla velikost zeta potenciálu u těchto emulzí více vyrovnaná.



Obrázek 29 Srovnání průměrných hodnot zeta potenciálu závislosti na použité metodě přípravy (BE, LBL), poměru cCNC:TiO₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70), měřeno v adjustované demineralizované vodě pH 3

Fázová studie

Výsledky fázové studie provedené v rámci této fáze, přinesly mnohá překvapení. Metoda BE se prokázala jako účinná pro přípravu emulzí stabilizovaných kombinací částic cCNC a TiO₂, neboť enkapsulační účinnost všech emulzí připravených touto metodou byla po dobu dvou týdnů 100 % (Tabulka 10). I všechny emulze připravené metodou LBL (až na formulaci s O/V 20/80 a poměrem cCNC:TiO₂ 3:2) dosahovaly této hodnoty. Toto zjištění

je zajímavé hlavně z pohledu reprodukovatelnosti výsledků. Při porovnání se stejnými emulzemi připravenými ve druhé fázi (Obrázek 24) byla emulze s cCNC:TiO₂ 3:2 O/V 30/70 a emulze s cCNC:TiO₂ 4:1 a O/V 30/70 stabilnější. Jejich enkapsulační účinnost v druhé fázi byla v obou případech 94 %, kdežto nyní činila již zmíněných 100 %. Zbylé dvě formulace připravené touto metodou si pak zachovaly obdobné hodnoty. Tento nárůst stability je pravděpodobné možné přičíst použití nového sonikátoru.

Tabulka 10 Srovnání hodnoty enkapsulačního indexu EE emulzí připravených metodou běžné emulgace (BE) a layer-by-layer (LBL)

		EE [%]				
		Čas od přípravy [dny]	0	1	7	14
Metoda přípravy	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V 20/80				
BE	3:2	100	100	100	100	
LBL		97	95	95	95	
BE	4:1	100	100	100	100	
LBL		100	100	100	100	
Metoda přípravy	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V 30/70				
BE	3:2	100	100	100	100	
LBL		100	100	100	100	
BE	4:1	100	100	100	100	
LBL		100	100	100	100	

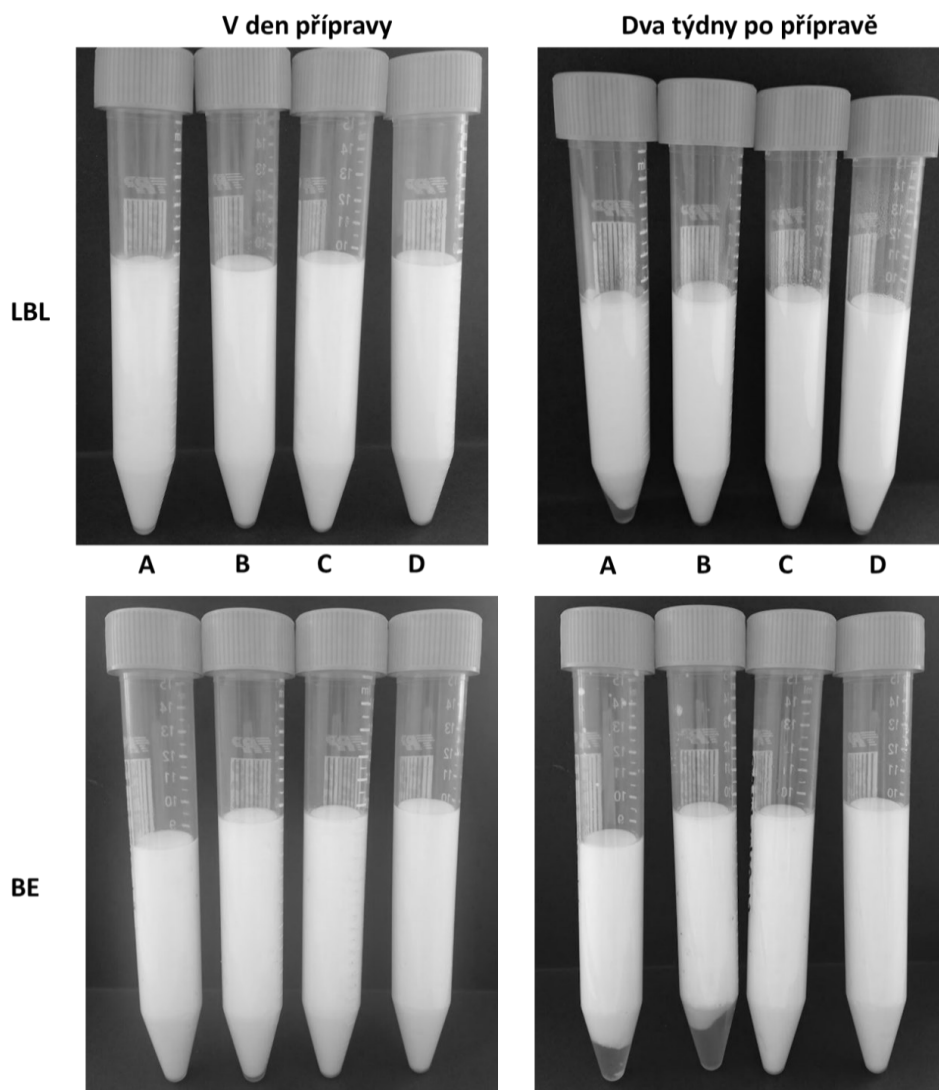
Hodnoty CI prokázaly, že k většímu krémování docházelo u emulzí připravených metodou běžné emulgace (Tabulka 11). Záleželo však také i na formulaci jednotlivých emulzí. Největších hodnoty indexu krémování vykazovaly emulze s poměrem O/V 20/80 obsahující částice cCNC a TiO₂ v poměru 3:2 a to bez ohledu na způsob přípravy. Emulzní index (Tabulka 12) pak potvrzuje, že se hned v několika případech podařilo připravit stabilní emulze, kdy hodnota EI dosahovala 100 %.

Tabulka 11 Hodnoty indexu krémování CI u emulzí připravených metodou běžné emulgace (BE) a layer-by-layer (LBL)

	CI [%]				
	Čas od přípravy [dny]	0	1	7	14
Metoda přípravy	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V 20/80			
BE	3:2	0	4	9	13
LBL		2	2	2	8
BE	4:1	0	0	0	0
LBL		0	0	0	0
Metoda přípravy	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V 30/70			
BE	3:2	2	2	17	22
LBL		0	0	3	0
BE	4:1	0	0	0	0
LBL		0	0	0	1

Tabulka 12 Hodnoty enkapsulačního indexu EI u emulzí připravených metodou běžné emulgace (BE) a layer-by-layer (LBL)

	EI [%]				
	Čas od přípravy [dny]	0	1	7	14
Metoda přípravy	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V 20/80			
BE	3:2	100	97	94	92
LBL		94	92	92	84
BE	4:1	100	100	100	100
LBL		100	100	100	100
Metoda přípravy	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V 30/70			
BE	3:2	97	97	90	87
LBL		100	100	97	100
BE	4:1	100	100	100	100
LBL		100	100	100	99

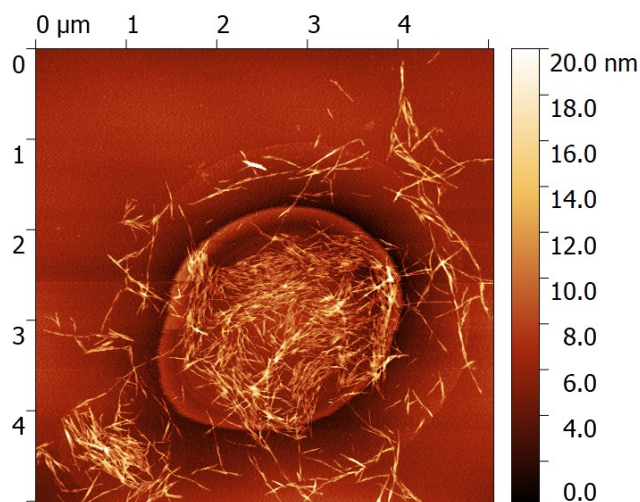


Obrázek 30 Vzhled emulzí připravených metodou LBL a BE, v den přípravy a po dvou týdnech, A: cCNC:TiO₂ 3:2, O/V 20/80, B: cCNC:TiO₂ 3:2, O/V 30/70, C: cCNC:TiO₂ 4:1, O/V 20/80, D: cCNC:TiO₂ 4:1, O/V 30/70

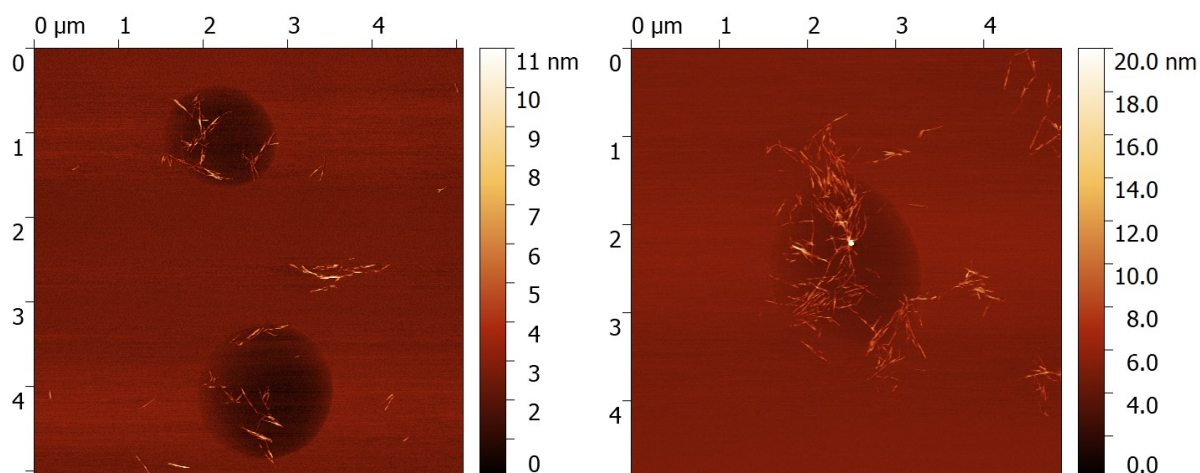
Morfologie emulzních kapek

V rámci sledování vlivu způsobu přípravy na vlastnosti emulzí byla sledována i morfologie emulzních kapek připravených rozdílnými způsoby (BE a LBL), a to metodou AFM. K této analýze byly využity emulze s celkovým obsahem emulgátoru 0,5 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80, které prokázaly výbornou stabilitu při přípravě oběma metodami. Emulzní kapky zobrazené metodou AFM je pak možné pozorovat na Obrázku 31 (BE) a Obrázku 32 (LBL). Na snímku kapky připravené metodou BE je patrná stérická bariéra tvořená komplexem částic cCNC s částicemi TiO₂. Naproti tomu emulze připravená metodou LBL je pokrytá mnohem menším množstvím cCNC částic, a to i přes to, že v obou

případech byla celková koncentrace cCNC stejná. Mikroskopické snímky emulzí připravených metodou LBL však zřejmě nejsou zcela reprezentativní a metoda AFM v tomto případě neposkytla dobré zobrazení. Experiment by bylo vhodné zopakovat s upravenými parametry přípravy vzorku i parametry zobrazení. Je třeba také zmínit, že proces sušení, kterému byly vzorky před samotnou mikroskopií podrobeny, nezachovává nativní emulze, ale jen jejich povrch pokrytý částicemi.



Obrázek 31 AFM emulzní kapky formulace s poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80, připravené metodou BE



Obrázek 32 AFM emulzní kapky formulace s poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80, připravené metodou LBL

Souhrn výsledků třetí fáze

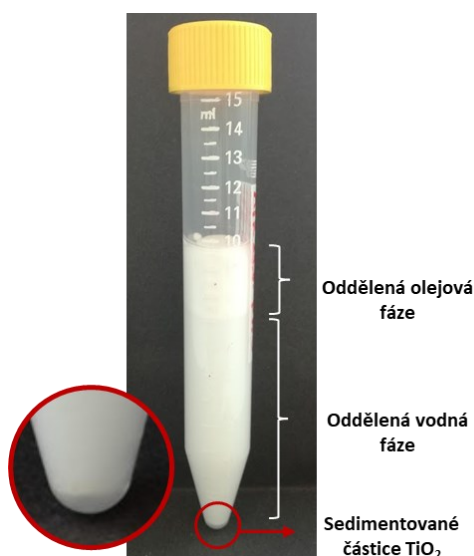
Ve třetí fázi byla úspěšně ověřena možnost přípravy emulzí stabilizovaných cCNC a TiO₂ metodou běžné emulgace. Emulze připravené touto metodou vykazovaly dobrou stabilitu, co se týká uvolňování oleje, a to i přes větší velikost emulzních kapek než u stejných formulací připravených metodou LBL. To je dalším důvodem pro vyslovení hypotézy, že

mezi stabilitou emulzí a velikostí emulzní kapek nemusí být přímá spojitost. Další rozdíl mezi různými metodami přípravy byl pozorován v rámci analýzy morfologie emulzních kapek. Snímky získané pomocí AFM prokázaly výrazně větší množství částic přítomných na fázovém rozhraní u vzorku připraveného metodou BE. AFM vzorku připraveného metodou LBL by však bylo zopakovat za lépe vyhovujících podmínek měření. Byla také ověřena reprodukovatelnost přípravy emulzí metodou LBL, kdy při jejich opakované přípravě v rámci této fáze došlo ke zlepšení jejich stability, což mohlo být zapříčiněno použitím nového sonikátoru. Oba postupy přípravy také potvrdily, že emulze s obsahem emulgátoru 0,5 % a poměrem částic cCNC:TiO₂ 4:1 byla při poměru O/V 20/80 vždy stabilní.

8.3 Emulze připravené při pH 5

Vzhledem k tomu, že cílem diplomové práce bylo připravit Pickeringovy emulze vhodné k topickému použití, nebyly vzorky připravené při pH 3 (vzhledem k hodnotě pH pokožky 4,4–5,5) k tomuto účelu vhodné [61]. Cílem další práce proto bylo prozkoumat možnost přípravy Pickeringových emulzí stabilizovaných cCNC a TiO₂ při pH>3.

Jak již bylo uvedeno v diskusi k preformulační studii (část 8.1.3), při vyšších hodnotách pH nedocházelo ke vzniku komplexů mezi částicemi cCNC a TiO₂. Tento fakt byl potvrzen i nemožností připravit emulzi s obsahem emulgátoru 0,5 %, poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80 při pH 5 (tato formulace byla stabilní při pH 3). Ihned po přípravě jak metodou LBL, tak metodou BE došlo k jejímu rozpadu (Obrázek 33).



Obrázek 33 Rozpad emulze stabilizované kombinací cCNC a TiO₂ při pH 5 bez přidavku elektrolytu, se zvětšením části zkumavky se sedimentovanými částicemi.

Ve studiích publikovaných v odborné literatuře se často ke zvýšení stability Pickeringových emulzí stabilizovaných částicemi CNC používá přídavku anorganických solí. Tímto tématem se zabývali i Varanasi a kol. ve své studii [62]. Zjistili, že množství CNC potřebné ke stabilizaci emulze se výrazně snížilo přídavkem NaCl nebo CaCl₂. Jako důvod uvedli elektrostatický stínící efekt kationtového protiiontu Na⁺/Ca²⁺ a Debyeho-Huckelovu stínící sílu. Adsorpce iontů a iontových párů na povrch CNC stíní povrchový náboj a snižuje elektrostatické odpuzování mezi částicemi, což usnadňuje CNC migraci a adsorpci na rozhraní olej/voda. Dále autoři také uvádějí, že ionty Ca²⁺ mají lepší schopnost stínění než ionty Na⁺. Tento jev byl potvrzen Mikulcovou a kol. i u částic cCNC ve studii [53]. Výsledky této studie naznačují, že karboxylové skupiny cCNC mají vyšší afinitu ke kationtu vápníku než sodíku. Na základě uvedených poznatků bylo navrženo podpořit emulgační schopnosti cCNC a TiO₂ přídavkem NaCl a CaCl₂. Koncentrace těchto elektrolytů byla zvolena na základě zkušeností z pracoviště ÚTTTK.

8.3.1 Vliv elektrolytů na vlastnosti suspenzí cCNC a TiO₂

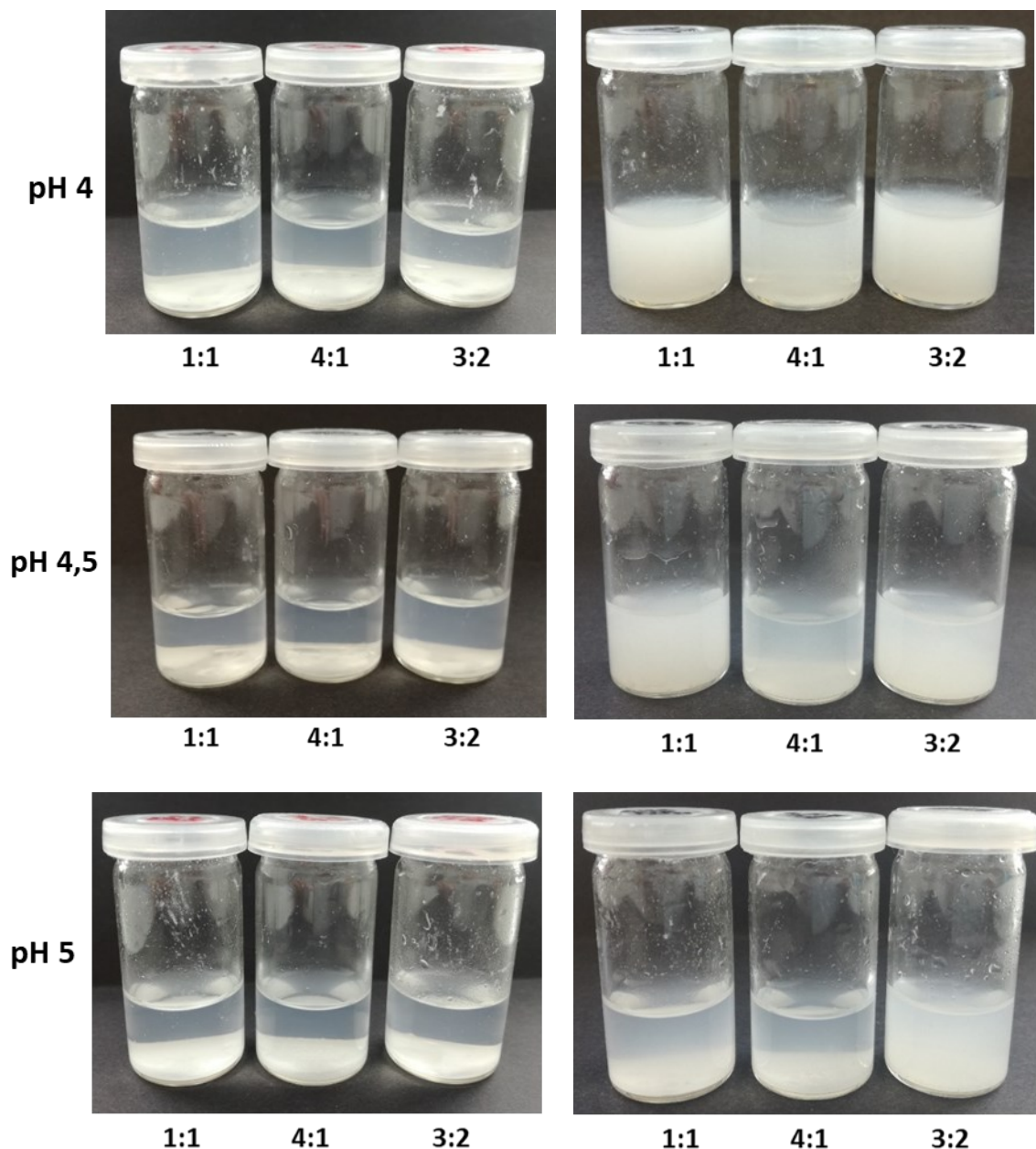
Nejdříve byla opět provedena preformulační studie, v které bylo testováno chování kombinace cCNC a TiO₂ při různých hodnotách pH po přídavku solí. NaCl byl přidán v koncentraci 27 mmol/l ve vodné fázi emulze, zatímco CaCl₂ byl přidán v koncentraci 3 mmol/l ve vodné fázi. Jako modelové systémy posloužily suspenze, jejichž formulace jsou uvedeny v Tabulce 14. Sůl byla k emulzi vždy přidána po přídavku TiO₂ k pH-adjustované suspenzi tvořené cCNC a demineralizovanou vodou. Takto byla suspenze ponechána 24 hodin a následně byly vizuálně vyhodnoceny výsledky. Hodnoty pH zvolené pro tento experiment byly 4; 4,5 a 5.

Tabulka 13 Formulace připravených suspenzí cCNC:TiO₂

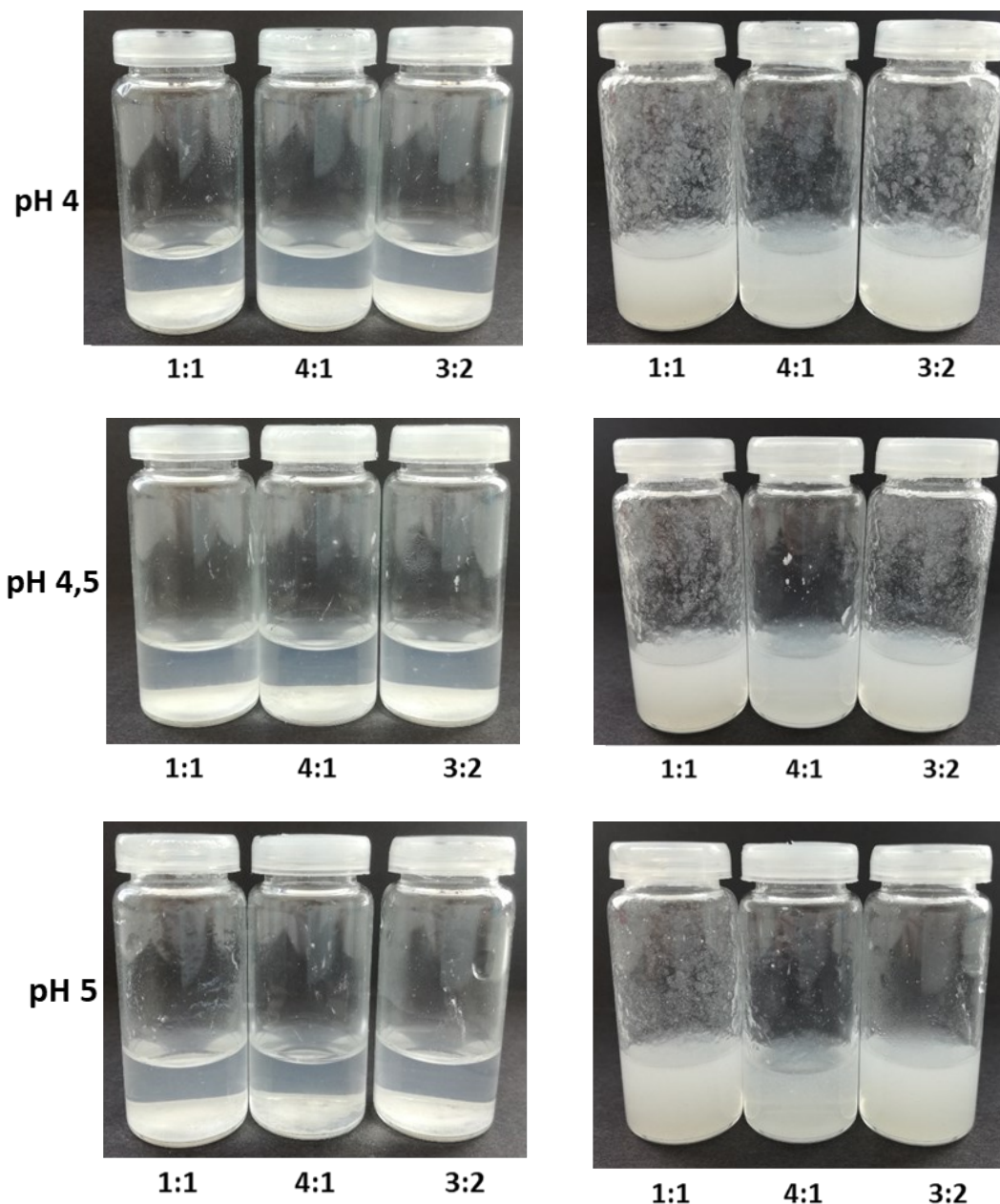
Celkové množství emulgátoru [%]	Poměr cCNC:TiO ₂	Poměr O/V
0,5	1:1; 3:2; 4:1	20/80

Výsledky této studie (Obrázek 34 a Obrázek 35) potvrdily, že bez ohledu na typ soli a pH došlo vždy po jejím přidání k zvýšení tvorby komplexů mezi cCNC a TiO₂. Z vizuálního hodnocení je pak dále patrné, že po přídavku CaCl₂ došlo oproti NaCl k výraznější tvorbě komplexů, a to i přes devětkrát větší koncentraci NaCl. Tento jev může být způsoben jak rozdílnou valencí (dvojmocné vs jednomocné kationty), tak i větší afinitou karboxylových

skupin cCNC k vápenatým kationtům uváděnou v literatuře. Dále bylo zřejmé, že s rostoucím pH se (díky změnám v náboji cCNC a TiO_2) schopnost tvořit komplexy snižovala, avšak i při pH 5 k jejich vzniku docházelo. Přídavek solí také působil jako modifikátor viskozity, což se projevilo jejím zvýšením (hodnoceno pouze vizuálně), což mohlo také přispět k zvýšení stability následně připravených emulzí.



Obrázek 34 Suspenze TiO_2 a cCNC při různém pH, levý sloupec před přidáním NaCl, pravý sloupec po 24 hodinách po přidání NaCl



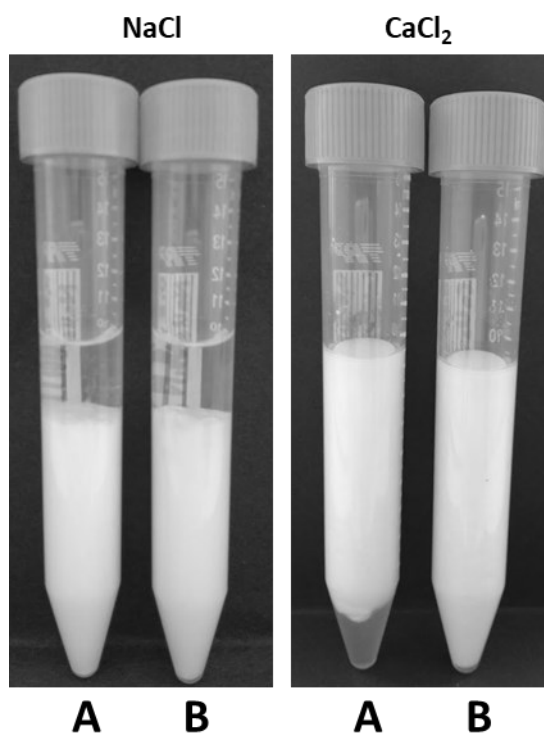
Obrázek 35 Suspenze TiO_2 a cCNC při různém pH, levý sloupec před přidáním CaCl_2 , pravý sloupec po 24 hodinách po přidání CaCl_2

8.3.2 Emulze s přidavkem elektrolytů

S ohledem na již zmíněnou hodnotu pH pokožky, bylo přistoupeno k přípravě emulzí s NaCl i CaCl_2 a disperzní fázi adjustovanou na hodnotu pH 5. Na základě výsledků předchozích fází byla pro přípravu vybrána emulze s následující formulací: obsah emulgátoru 0,5 %; poměr cCNC: TiO_2 4:1, poměry O/V 20/80 a 30/70. Pro přípravu pak byly použity obě metody BE i LBL.

Vliv metody přípravy na vlastnosti emulzí

U metody běžné emulgace se výrazně projevil rozdíl mezi použitými elektrolyty. Přestože při preformulační studii došlo k vytvoření komplexu TiO_2 a cCNC v případě obou solí, při samotné přípravě emulzí, se nikdy nepodařilo emulzi s obsahem NaCl připravit, a to ani při jednom poměru vodné a olejové fáze. Příprava byla dvakrát opakována, avšak vždy s negativním výsledkem; ihned po skončení sonikace došlo k oddělení vodné a olejové fáze a k sedimentaci částic TiO_2 . Z toho důvodu nebyly tyto vzorky dále charakterizovány. V případě přidavku CaCl_2 se však emulze při pH 5 pomocí BE podařilo připravit a byla provedena jejich charakterizace. Rozdílné chování systémů po přidavku různých elektrolytů, je možné přičíst rozdílům ve tvorbě komplexů mezi TiO_2 a cCNC po přidavku NaCl, který je diskutován v části 8.3.1.



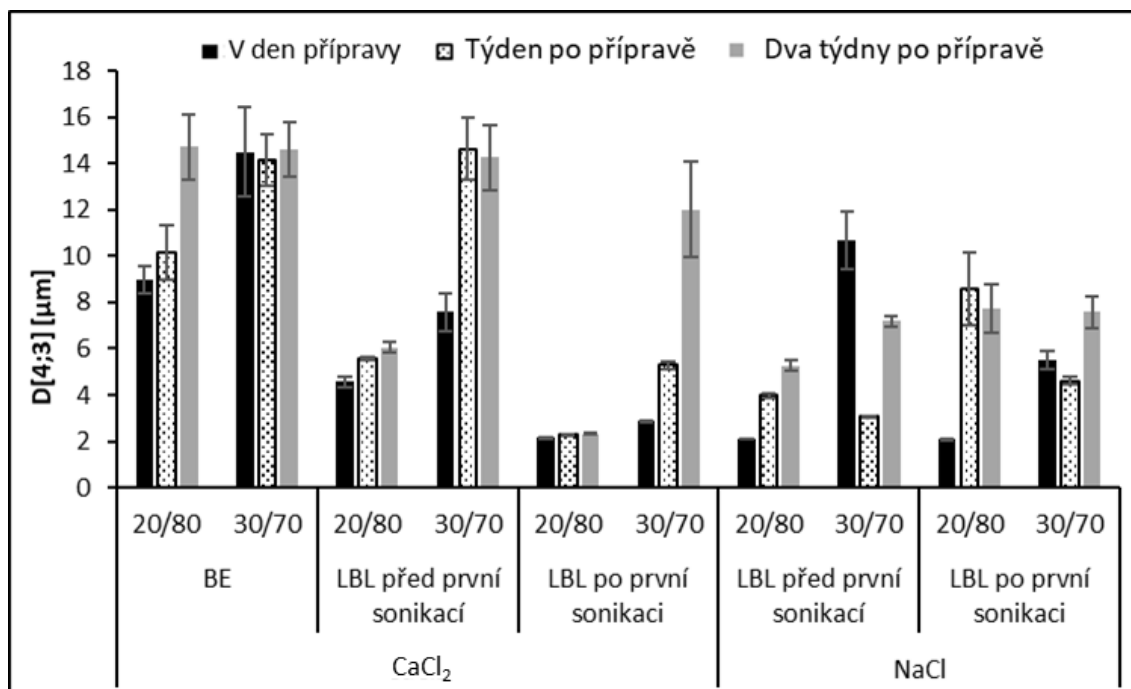
Obrázek 36 Vzhled emulzí s přidavkem elektrolytu připravených metodou BE po dvou týdnech od přípravy, A: cCNC: TiO_2 4:1, O/V 20/80, B: cCNC: TiO_2 4:1, O/V 30/70

Během přípravy emulzí metodou LBL je možné identifikovat tři části emulgačního procesu, během kterých je možné přidat do systému elektrolyt: před první sonikací s cCNC, po první sonikaci s CNC a po druhé sonikaci po přidavku TiO_2 . V případě přidavku elektrolytu provedeném po druhé sonikaci byla vždy po jednom týdnu od přípravy emulzí pozorována sedimentace částic TiO_2 , a to nezávisle na použitém typu soli. Tento interval přidavku elektrolytu tak byl vyhodnocen jako nevyhovující a nejsou proto dále uvedeny ani

diskutovány výsledky získané touto cestou přípravy. Přídavek elektrolytu jak před, tak po první sonikaci, však vedl k tvorbě relativně stabilních emulzí, a to i v případě přítomnosti NaCl.

Velikost emulzních kapek

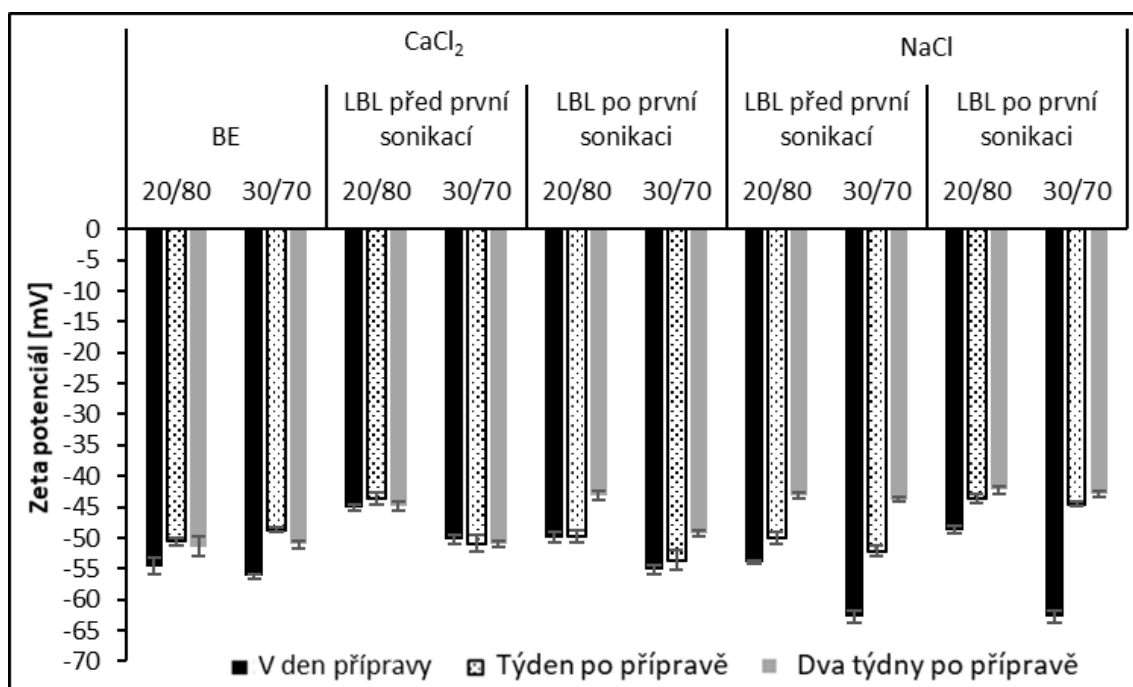
Hlavním zjištěním po zhodnocení tohoto parametru bylo, že přídavek elektrolytů, ať už NaCl nebo CaCl₂ vedl k výraznému zvětšení velikosti emulzních kapek, a to nezávisle na způsobu přípravy emulzí (Obrázek 37). Z analýzy velikosti emulzních kapek je také patrné, že bez ohledu na způsob přípravy a typ přidaného elektrolytu vedl vždy poměr O/V 30/70 k větší velikosti emulzních kapek. Emulze připravené metodou LBL s přídavkem CaCl₂ pak vykazovaly větší velikost emulzních kapek, pokud byl přídavek CaCl₂ proveden před první sonikací. U emulzí s obsahem NaCl tento efekt nebyl pozorován. Ze získaných dat nelze s jistotou určit, zda má okamžik přídavku soli do emulze vliv na velikost emulzních kapek a pro větší pochopení mechanismu emulgace za takto rozdílných podmínek by bylo nutné provést další studie. Významný vliv na velikost emulzních kapek však měla metoda jejich přípravy, kdy pravděpodobně opět vzhledem ke kratší době sonikace vznikaly při přípravě metodou BE větší emulzní kapky. Je zajímavé, že jejich velikost s časem sice rostla, ale ne tak významně jako u většiny emulzí připravených metodou LBL.



Obrázek 37 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek D [4;3] v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přídavku elektrolytu

Zeta potenciál

Měření zeta potenciálu emulzí připravených s přidavkem elektrolytů probíhalo v demineralizované vodě adjustované na pH 5. Z výsledků je patrné (Obrázek 38), že při této hodnotě byl u všech emulzí zaznamenán výrazně nižší zeta potenciál, než u emulzí s pH 3 a bez přidavku elektrolytů. Tento efekt je možné připsat oběma těmto faktorům. Jednak při pH 5 samotné částice TiO₂ i cCNC vykazovaly nižší hodnoty zeta potenciálu, které však nebyly tak nízké, jako hodnoty u připravených emulzí. Velikost zeta potenciálu byla ovlivněna i obsahem olejové fáze v emulzi, kdy vyšší množství oleje (O/V 30/70) vedlo u všech emulzí k vyššímu zeta potenciálu ve srovnání s O/V 20/80 při použití stejného způsobu přípravy a přidavku stejného typu elektrolytu.

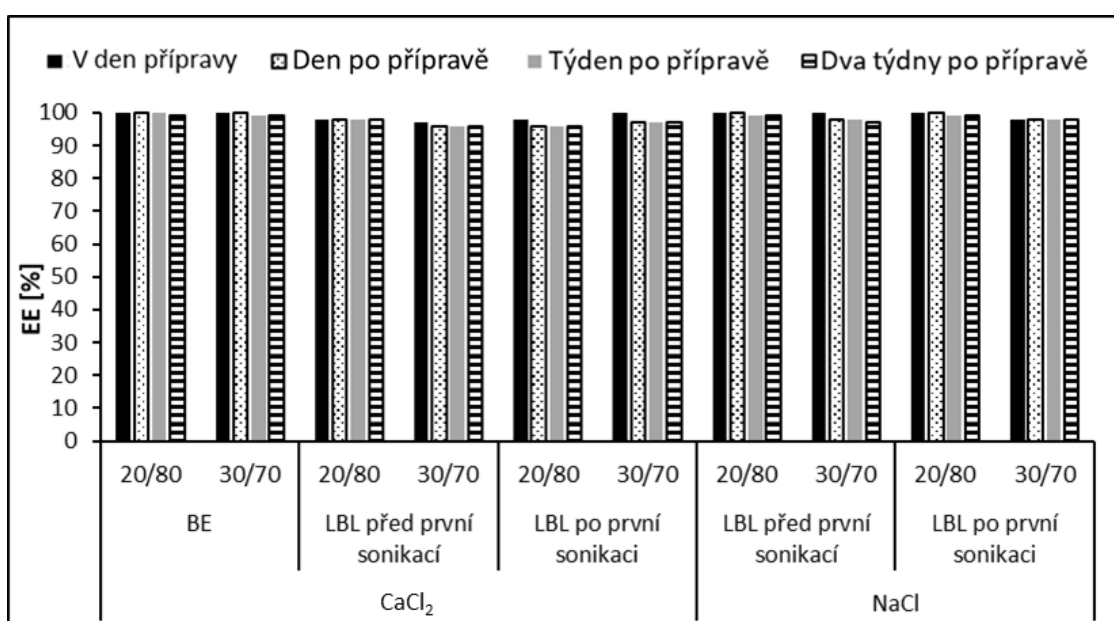


Obrázek 38 Srovnání průměrných velikostí zeta potenciálu v závislosti na poměru použité metody přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přidavku elektrolytu, měřeno v adjustované demineralizované vodě pH 5

Fázová studie

V rámci fázové studie se prokázalo, že přidavek elektrolytu k emulzím vedl k výraznému zvýšení jejich stability při pH 5. Všechny připravené emulze (s výjimkou vzorků zmíněných v sekci *Vliv metody přípravy* v této kapitole) nedošlo po sledovanou dobu dvou týdnů k rozpadu na původní fáze, avšak u všech emulzí bylo pozorováno uvolňování oleje. Hodnoty enkapsulační účinnosti se však ve většině případů pohybovaly na poměrně vysoké

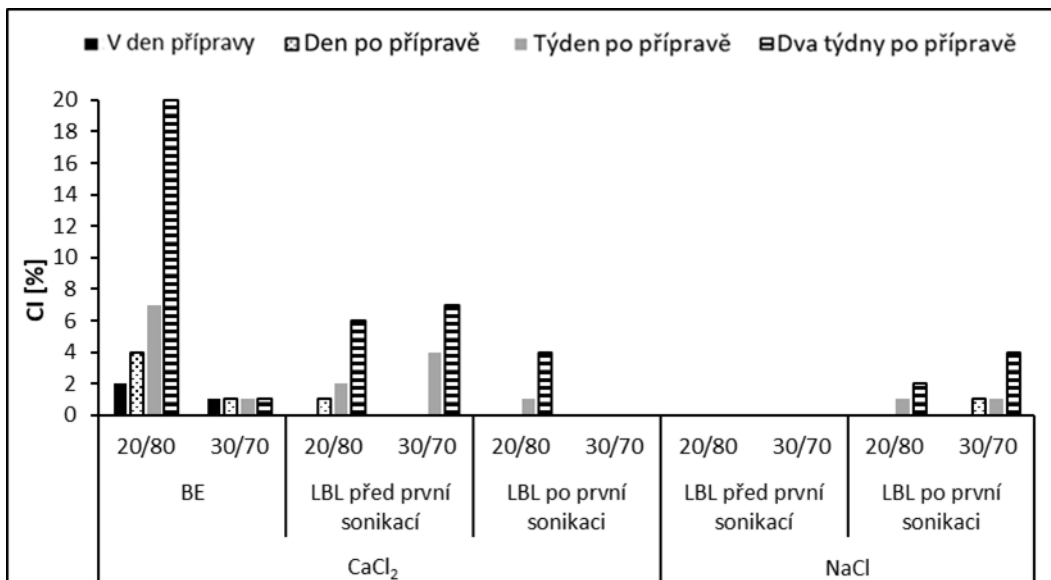
hodnotě 95 % (Obrázek 39). Dalo se také očekávat, že při větším množství olejové fáze v emulzi, bude docházet k většímu uvolňování oleje. Tak tomu skutečně u většiny emulzí bylo, ale tento pokles enkapsulační účinnosti byl jen v jednotkách procent. Lze také říci, že okamžik přidavku elektrolytu při přípravě emulzí metodou LBL není pro stabilitu emulze zásadní, pokud proběhne před druhou sonikací, neboť mezi získanými hodnotami enkapsulační účinnosti nebyl ani v tomto případě výrazný rozdíl. Také se nepodařilo prokázat, že by metoda přípravy nebo typ přidaného elektrolytu měly vliv na uvolňování oleje, protože i při změně těchto parametrů bylo uvolňování oleje ze sledovaných formulací srovnatelné.



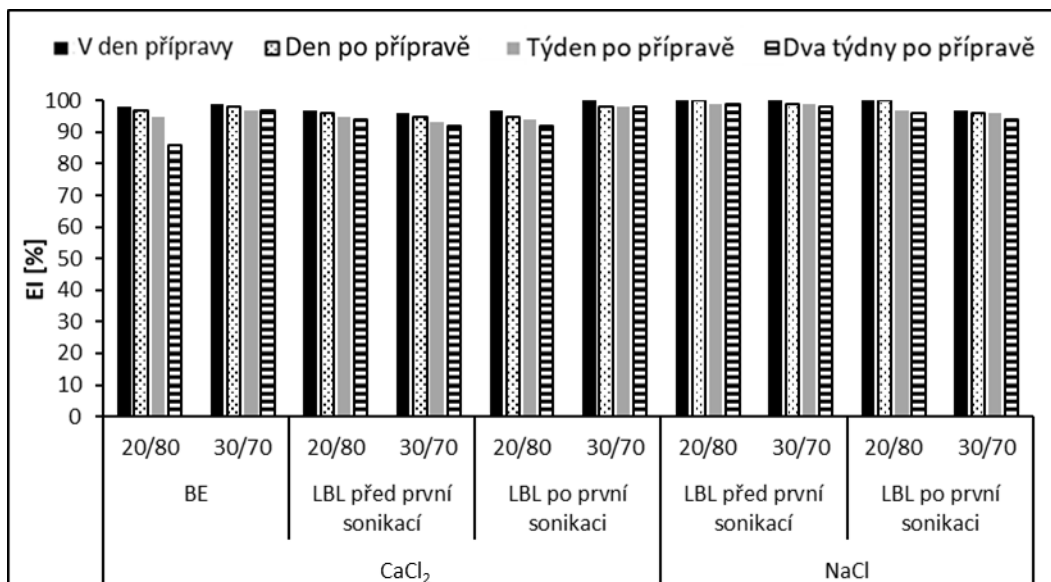
Obrázek 39 Srovnání hodnot indexu enkapsulační účinnosti v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přidavku elektrolytu

Při pozorování procesu krémování byly rozdíly mezi jednotlivými emulzemi větší (Obrázek 40). Pokud budeme sledovat vliv typu přidaného elektrolytu na proces krémování, je možné si povšimnout, že při přidavku CaCl₂ bylo krémování výraznější oproti emulzím s přidavkem NaCl. Pokud byl NaCl přidán před první sonikací, nebylo po dobu dvou týdnů zaznamenáno žádné krémování emulze. V případě analýzy vlivu metody přípravy (je možné zkoumat pouze při přidavku CaCl₂) je patrné, že při přípravě metodou BE, došlo ke krémování již v den přípravy emulze. Při použití metody LBL však došlo ke krémování emulze o něco později, a to jeden den po přípravě. Je důležité zmínit, že pro potvrzení těchto závěrů, by bylo zapotřebí připravit a zanalyzovat větší množství emulzí s danými parametry.

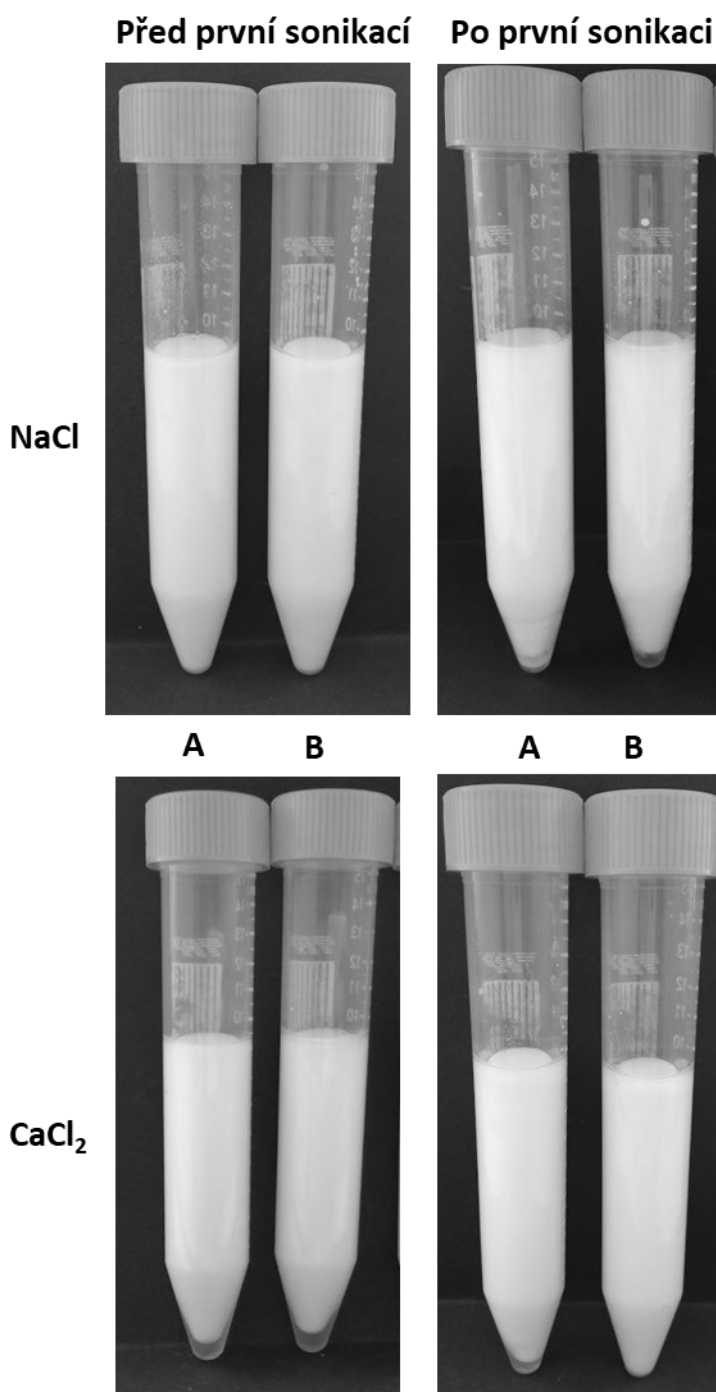
Uvolňování oleje i krémování se projevilo i na hodnotách emulzního indexu připravených emulzí. I zde se byl zaznamenán pozitivní vliv přídavku elektrolytů; s výjimkou jediné formulace přesahovala hodnota tohoto indexu hranici 90 %.



Obrázek 40 Srovnání hodnot indexu krémování v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/ 70) a typu přídavku elektrolytu



Obrázek 41 Srovnání hodnot emulzního indexu v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/ 70) a typu přídavku elektrolytu



Obrázek 42 Vzhled emulzí s přidavkem elektrolytu po dvou týdnech od přípravy metodou LBL, A: cCNC:TiO₂ 4:1, O/V 20/80, B: cCNC:TiO₂ 4:1, O/V 30/70,

Závěry studie – příprava emulze v přítomnosti elektrolytů

Příprava emulzí stabilizovaných částicemi cCNC a TiO₂ při hodnotě pH 5 (tedy hodnotě vhodné pro topickou aplikaci) se ukázala být bez přidavku elektrolytů nemožná. Přídavek CaCl₂ a NaCl, který podpořil vznik komplexů a emulgační schopnosti cCNC však umožnil připravit relativně stabilní emulze s celkovým obsahem emulgátoru 0,5 %; poměrem

cCNC:TiO₂ 4:1 a poměry O/V 20/80 a 30/70. K přípravě byly využity jak metoda LBL tak metoda BE. V rámci metody BE se nepodařilo připravit emulze s přídavkem NaCl, což naznačuje možnou afinitu částic cCNC k vápenatým kationtům a vliv valence kationtů na tvorbu účinných komplexů. Při použití metody LBL pak byly připraveny emulze jak s přídavkem CaCl₂, tak i s přídavkem NaCl. Jako rozhodující parametr při tomto způsobu přípravy se ukázal okamžik přídavku elektrolytu, který pro zajištění dobré stability emulze musel proběhnout před druhou sonikací emulze (tedy přídavkem TiO₂). Bez ohledu na způsob přípravy a typ přidaného elektrolytu se jeho přídavek do emulze projevil zvýšením velikosti emulzních kapek a snížením zeta potenciálu.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá emulzemi stabilizovaných částicemi karboxylované nanokrystalické celulózy (cCNC) v kombinaci s částicemi oxidu titaničitého (TiO_2), které by se mohly uplatnit v přípravcích na ochranu proti UV záření. Hlavním cílem této práce pak bylo najít formulace emulzí, které zajistí jejich dobrou stabilitu. Charakterizace připravených emulzí probíhala měřením velikosti emulzních kapek, zeta potenciálu a fázových studií. Morfologie kapek byla sledována mikroskopií atomárních sil.

Prvním krokem praktické části práce bylo ověřit, zda kombinace použitých typů částic bude vhodná pro stabilizaci emulzí. Výsledky této preformulační studie prokázaly, že při pH 3, došlo k vytvoření komplexu mezi částicemi cCNC a TiO_2 , což bylo předpokladem k úspěšné stabilizaci emulzí. Následující ověření tvorby emulzí při tomto pH za použití metody layer by layer (LBL) tento předpoklad potvrdilo.

Dalším krokem pak bylo zjištění vlivu rozdílných poměrů částic cCNC a TiO_2 , a to 1:1, 3:2, 4:1 a rozdílných poměrů O/V 10/90, 20/80 a 30/70 při konstantním celkovém množství emulgátorů 0,3 % na vlastnosti emulzí. Získané výsledky odhalily, že při poměru částic 1:1 nedochází k dostatečné stabilizaci kapek a dochází k výraznému uvolňování oleje. Formulace s O/V 10/90 nebyla zařazena do dalších experimentů z důvodu nejnižšího enkapsulačního potenciálu.

V další fázi pak byly testovány vlastnosti emulzí s rozdílným množstvím stabilizujících částic 0,5 % a 0,7 % při poměrech O/V a cCNC: TiO_2 vybraných v předchozím kroku. Tato vyšší celková množství byla zvolena z důvodu přítomnosti limitované koalescence při celkovém obsahu částic 0,3 %. Tato část studie však prokázala, že nejvyšší celkový obsah částic 0,7 % vede k nejvyššímu uvolňování oleje a jeho další použití je tak nevhodné. Formulacemi s nejlepší stabilitou zde byly emulze s 0,3 % emulgátoru, poměrem cCNC: TiO_2 4:1 a poměrem O/V 30/70 a emulze s 0,5 % emulgátoru, poměrem cCNC: TiO_2 4:1 a poměrem O/V 20/80. Tyto emulze prokázaly, že je možné kombinací částic cCNC a TiO_2 při pH 3 stabilizovat emulze bez použití surfaktantů.

V následující části práce byly emulze připraveny metodou běžné emulgace (BE) a jejich vlastnosti byly srovnány s emulzemi připravenými postupem LBL. Metoda BE se zde prokázala jako účinná možnost, jak připravit Pickeringovy emulze. Kratší doba sonikace použitá při postupu BE vedla k větší velikosti emulzních kapek, avšak bez negativního dopadu na stabilitu emulze.

Důležitým požadavkem kladeným na emulze pro topickou aplikaci je jejich vhodné pH. Vzhledem k tomuto faktu byly v dalším kroku připraveny emulze stabilizované částicemi cCNC a TiO₂ při pH 5. Emulgace při tomto pH, které není příznivé pro vznik komplexu cCNC a TiO₂, byla podpořena přidavkem elektrolytů, a to NaCl a CaCl₂. Testovány byly formulace s 0,5 %, emulgátoru poměrem cCNC:TiO₂ 4:1 a poměry O/V 20/80 a 30/70. Studie prokázala, že bez přidavku elektrolytů při pH 5 nelze stabilní emulze připravit a potvrdila, že NaCl a CaCl₂ působí na stabilitu emulzí pozitivně. S přidavkem těchto solí pak byly připraveny stabilní emulze i při pH 5. Na formulace připravené metodou BE měl stěženi vliv typ přidaného elektrolytu; emulze s přidavkem NaCl se rozpadly ihned po přípravě, zatímco emulze s CaCl₂ byly stabilní po dobu dvou týdnů, po kterou byla jejich stabilita sledována. Při využití metody LBL se jako kritický parametr s vlivem na stabilitu emulzí projevil okamžik emulgačního procesu, ve kterém došlo k přidavku elektrolytu. Aby bylo možné připravit relativně stabilní emulze, přidavek musel proběhnout před druhou sonikací.

Diplomová práce prokázala, že lze při pH 3 připravit stabilní Pickeringovy emulze stabilizované částicemi cCNC a TiO₂, které při tomto pH tvoří vzhledem k opačnému náboji komplexy. Dále také prokázala, že je možné těmito částicemi stabilizovat emulze i při pH 5 a to s přidavkem elektrolytů. Výsledky diplomové práce mohou být dále použity k formulaci a přípravě emulzí stabilizovaných částicemi cCNC a TiO₂ s enkapsulovaným UV filtrem v olejové fázi. Tento postup je vhodný pro přípravu účinného a ekologického přípravku na ochranu proti UV záření s nízkým iritačním potenciálem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MILETÍN, Miroslav. Prostředky na ochranu pokožky proti škodlivým vlivům UV záření. *Praktické lékárenství* [online]. Solen, s. r. o., 2011, 7(1), 34–38 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1803-5329. Dostupné z: <https://www.praktickelekarenstvi.cz/pdfs/lek/2011/01/09.pdf>
- [2] NGOC, Le T.N, V. Tran TRAN, Ju-Young MOON, Minhe CHAE, Duckshin PARK a Young-Chul LEE. Recent Trends of Sunscreen Cosmetic: An Update Review. *Cosmetics* [online]. 2019, 6(4) [cit. 2022-04-19]. ISSN 2079-9284. Dostupné z: [doi:10.3390/cosmetics6040064](https://doi.org/10.3390/cosmetics6040064)
- [3] VENKATARAMANI, Deepika, Ana TSULAIA a Samiul AMIN. Fundamentals and applications of particle stabilized emulsions in cosmetic formulations. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2020, 283 [cit. 2022-04-19]. ISSN 00018686. Dostupné z: [doi:10.1016/j.cis.2020.102234](https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102234)
- [4] BORDES, Claire, Marie-Alexandrine BOLZINGER, Myriam EL ACHAK, Fabrice PIROT, Delphine ARQUIER, Géraldine AGUSTI a Yves CHEVALIER. Formulation of Pickering emulsions for the development of surfactant-free sunscreen creams. *International Journal of Cosmetic Science* [online]. 2021, 43(4), 432-445 [cit. 2022-04-19]. ISSN 0142-5463. Dostupné z: [doi:10.1111/ics.12709](https://doi.org/10.1111/ics.12709)
- [5] Cosmetics and physical chemistry. *New Cosmetic Science* [online]. Elsevier, 1997, s. 165-190 [cit. 2022-04-19]. ISBN 9780444826541. Dostupné z: [doi:10.1016/B978-044482654-1/50009-0](https://doi.org/10.1016/B978-044482654-1/50009-0)
- [6] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-X.
- [7] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1669-4.
- [8] KAKRAN, Mitali a Maria N ANTIPINA. Emulsion-based techniques for encapsulation in biomedicine, food and personal care. *Current Opinion in Pharmacology* [online]. 2014, 18, 47-55 [cit. 2022-04-19]. ISSN 14714892. Dostupné z: [doi:10.1016/j.coph.2014.09.003](https://doi.org/10.1016/j.coph.2014.09.003)
- [9] ZHOU, Jun, Xiuying QIAO, Bernard P. BINKS, Kang SUN, Mingwen BAI, Yunlong LI a Yi LIU. Magnetic Pickering Emulsions Stabilized by Fe₃O₄ Nanoparticles. *Langmuir* [online]. 2011, 27(7), 3308-3316 [cit. 2022-04-19]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: [doi:10.1021/la1036844](https://doi.org/10.1021/la1036844)
- [10] OSTERWALDER, Uli, Myriam SOHN a Bernd HERZOG. Global state of sunscreens. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine* [online]. 2014, 30(2-3), 62-80 [cit. 2022-04-19]. ISSN 09054383. Dostupné z: [doi:10.1111/phpp.12112](https://doi.org/10.1111/phpp.12112)
- [11] DANIELS, Rolf a Ulrich KNIE. Galenics of dermal products - vehicles, properties and drug release. *JDDG* [online]. 2007, 5(5), 367-383 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1610-0379. Dostupné z: [doi:10.1111/j.1610-0387.2007.06321.x](https://doi.org/10.1111/j.1610-0387.2007.06321.x)
- [12] AKBARI, Sweeta a Abdurahman Hamid NOUR. Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies* [online]. 2021, 1(1), 11-17 [cit. 2022-04-20]. ISSN 2617-6548. Dostupné z: [doi:10.53894/ijirss.v1i1.4](https://doi.org/10.53894/ijirss.v1i1.4)
- [13] GUPTA, Ankur, H. Burak ERAL, T. Alan HATTON a Patrick S. DOYLE. Nanoemulsions: formation, properties and applications. *Soft Matter* [online]. 2016,

- 12(11), 2826-2841 [cit. 2022-04-19]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/C5SM02958A
- [14] SHETH, Tanvi, Serena SESHADRI, Tamás PRILESZKY a Matthew E. HELGESON. Multiple nanoemulsions. *Nature Reviews Materials* [online]. 2020, **5**(3), 214-228 [cit. 2022-04-20]. ISSN 2058-8437. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-019-0161-9
- [15] TADROS, Tharwat. *Emulsions: formation, stability, industrial applications*. Berlin: De Gruyter, 2016, s. 1-165. De Gruyter graduate. ISBN 978-3-11-045217-4.
- [16] MCCLEMENTS, David Julian. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft Matter* [online]. 2012, **8**(6), 1719-1729 [cit. 2022-04-20]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/C2SM06903B
- [17] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Co je co v povrchové a koloidní chemii: elektronický interaktivní slovník* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005 [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/sedimentacni_-kineticka-_stabilita.html
- [18] ROMSTED, Laurence S., ed. *Surfactant Science and Technology* [online]. 1st Edition. Boca Raton: CRC Press, 2014 [cit. 2022-04-20]. ISBN 9781439882962. Dostupné z: doi:10.1201/b16802
- [19] TADROS, Tharwat F. *Emulsion Formation and Stability* [online]. Weinheim: Wiley, 2013 [cit. 2022-04-21]. ISBN 9783527319916. Dostupné z: doi:10.1002/9783527647941
- [20] TADROS, Tharwat, ed. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013 [cit. 2022-04-22]. ISBN 978-3-642-20664-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-20665-8
- [21] MAPHOSA, Yvonne a Victoria A. JIDEANI. Factors Affecting the Stability of Emulsions Stabilised by Biopolymers. KARAKUŞ, Selcan, ed. *Science and Technology Behind Nanoemulsions* [online]. InTech, 2018 [cit. 2022-04-22]. ISBN 978-1-78923-570-8. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.75308
- [22] RAYA, Sofiah Atirah, Ismail MOHD SAAID, Abdelazim ABBAS AHMED a Abubakar ABUBAKAR UMAR. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* [online]. 2020, **10**(4) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2190-0558. Dostupné z: doi:10.1007/s13202-020-00830-7
- [23] MATTER, Fabian, Ana Laura LUNA a Markus NIEDERBERGER. From colloidal dispersions to aerogels: How to master nanoparticle gelation. *Nano Today* [online]. 2020, **30** [cit. 2022-04-22]. ISSN 17480132. Dostupné z: doi:10.1016/j.nantod.2019.100827
- [24] RAVERA, Francesca, Katarzyna DZIZA, Eva SANTINI, Luigi CRISTOFOLINI a Libero LIGGIERI. Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2021, **288** [cit. 2022-04-22]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2020.102344
- [25] KUMAR, Ankit, Shigeng LI, Chieh-Min CHENG a Daeyeon LEE. Recent Developments in Phase Inversion Emulsification. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2015, **54**(34), 8375-8396 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.5b01122
- [26] SANTAMARIA-ECHART, Arantzazu, Isabel P. FERNANDES, Samara C. SILVA, Stephany C. REZENDE, Giovana COLUCCI, Madalena M. DIAS a Maria FILOMENA BARREIRO. New Trends in Natural Emulsifiers and Emulsion

- Technology for the Food Industry. *Food Additives [Working Title]* [online]. IntechOpen, 2021 [cit. 2022-04-22]. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.99892
- [27] COSTA, MEDRONHO, FILIPE, MIRA, LINDMAN, EDLUND a NORGRÉN. Emulsion Formation and Stabilization by Biomolecules: The Leading Role of Cellulose. *Polymers* [online]. 2019, **11**(10) [cit. 2022-04-22]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11101570
- [28] ZEMBYLA, Morfo, Brent S. MURRAY a Anwasha SARKAR. Water-in-oil emulsions stabilized by surfactants, biopolymers and/or particles: a review. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 2020, **104**, 49-59 [cit. 2022-04-22]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2020.07.028
- [29] MCCLEMENTS, David Julian a Seid Mahdi JAFARI. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2018, **251**, 55-79 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2017.12.001
- [30] EL KINAWY, O. S., S. PETERSEN, L. HELMDACH a J. ULRICH. Parameter Selection of Emulsification Processes: Conditions for Nano- and Macroemulsions. *Chemical Engineering & Technology* [online]. 2012, **35**(9), 1604-1608 [cit. 2022-04-22]. ISSN 09307516. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.201100692
- [31] MCCLEMENTS, David Julian a Cansu Ekin GUMUS. Natural emulsifiers — Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2016, **234**, 3-26 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2016.03.002
- [32] PEITO, Sofia, Diana PEIXOTO, Inês FERREIRA-FARIA, Ana MARGARIDA MARTINS, Helena MARGARIDA RIBEIRO, Francisco VEIGA, Joana MARTO a Ana CLÁUDIA PAIVA-SANTOS. Nano- and microparticle-stabilized Pickering emulsions designed for topical therapeutics and cosmetic applications. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 2022, **615** [cit. 2022-04-22]. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2022.121455
- [33] MOLDES, Ana B., Lorena RODRÍGUEZ-LÓPEZ, Myriam RINCÓN-FONTÁN, Alejandro LÓPEZ-PRIETO, Xanel VECINO a José M. CRUZ. Synthetic and Bio-Derived Surfactants Versus Microbial Biosurfactants in the Cosmetic Industry: An Overview. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2021, **22**(5) [cit. 2022-04-24]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms22052371
- [34] ALVES, Thais F. R., Margreet MORSINK, Fernando BATAIN et al. Applications of Natural, Semi-Synthetic, and Synthetic Polymers in Cosmetic Formulations. *Cosmetics* [online]. 2020, **7**(4) [cit. 2022-04-24]. ISSN 2079-9284. Dostupné z: doi:10.3390/cosmetics7040075
- [35] HOLMBERG, Krister, Bo JÖNSSON, Bengt KRONBERG a Björn LINDMAN. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2003, s. 261–276. ISBN 0-471-49883-1.
- [36] HARMAN, Clarissa L.G., Mehzabin A. PATEL, Stefan GULDIN a Gemma-Louise DAVIES. Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 2019, **39**, 173-189 [cit. 2022-04-24]. ISSN 13590294. Dostupné z: doi:10.1016/j.cocis.2019.01.017
- [37] GONZALEZ ORTIZ, Danae, Celine POCHAT-BOHATIER, Julien CAMBEDOUZOU, Mikhael BECHELANY a Philippe MIELE. Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering* [online].

- 2020, **6**(4), 468-482 [cit. 2022-04-24]. ISSN 20958099. Dostupné z: doi:10.1016/j.eng.2019.08.017
- [38] ZHOU, Yazhou, Daiyin YIN, Wenlin CHEN, Bin LIU a Xiaoran ZHANG. A comprehensive review of emulsion and its field application for enhanced oil recovery. *Energy Science & Engineering* [online]. 2019, **7**(4), 1046-1058 [cit. 2022-04-24]. ISSN 2050-0505. Dostupné z: doi:10.1002/ese3.354
- [39] PICKERING, Spencer Umfreville. CXCVI.—Emulsions. *J. Chem. Soc., Trans* [online]. 1907, **91**(0), 2001-2021 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0368-1645. Dostupné z: doi:10.1039/CT9079102001
- [40] SCHRÖDER, Anja, Joris SPRAKEL, Karin SCHROËN, Joep N. SPAEN a Claire C. BERTON-CARABIN. Coalescence stability of Pickering emulsions produced with lipid particles: A microfluidic study. *Journal of Food Engineering* [online]. 2018, **234**, 63-72 [cit. 2022-04-24]. ISSN 02608774. Dostupné z: doi:10.1016/j.jfoodeng.2018.04.007
- [41] HOSSAIN, Kazi M. Zakir, Laura DEEMING a Karen J. EDLER. Recent progress in Pickering emulsions stabilised by bioderived particles. *RSC Advances* [online]. 2021, **11**(62), 39027-39044 [cit. 2022-04-25]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D1RA08086E
- [42] ALBERT, Claire, Mohamed BELADJINE, Nicolas TSAPIS, Elias FATTAL, Florence AGNELY a Nicolas HUANG. Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications. *Journal of Controlled Release* [online]. 2019, **309**, 302-332 [cit. 2022-04-25]. ISSN 01683659. Dostupné z: doi:10.1016/j.jconrel.2019.07.003
- [43] SCHMITT, Véronique, Mathieu DESTRIKATS a Rénal BACKOV. Colloidal particles as liquid dispersion stabilizer: Pickering emulsions and materials thereof. *Comptes Rendus Physique* [online]. 2014, **15**(8-9), 761-774 [cit. 2022-04-25]. ISSN 16310705. Dostupné z: doi:10.1016/j.crhy.2014.09.010
- [44] JIANG, Hang, Yifeng SHENG a To NGAI. Pickering emulsions: Versatility of colloidal particles and recent applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* [online]. 2020, **49**, 1-15 [cit. 2022-04-25]. ISSN 13590294. Dostupné z: doi:10.1016/j.cocis.2020.04.010
- [45] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES): o kosmetických přípravcích. In: *EUR-Lex [právní informační systém]*. č. 1223/2009. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/>
- [46] CHEN, Lijuan, Fen AO, Xuemei GE a Wen SHEN. Food-Grade Pickering Emulsions: Preparation, Stabilization and Applications. *Molecules* [online]. 2020, **25**(14) [cit. 2022-04-25]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules25143202
- [47] COSTA, Carolina, Bruno MEDRONHO, Björn LINDMAN, Håkan EDLUND a Magnus NORGREN. Cellulose as a Natural Emulsifier: From Nanocelluloses to Macromolecules. SAND, Arpit a Sangita BANGA, ed. *Cellulose Science and Derivatives* [online]. IntechOpen, 2021 [cit. 2022-04-25]. ISBN 978-1-83969-578-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.99139
- [48] FRELICHOWSKA, Justyna, Marie-Alexandrine BOLZINGER, Jean-Pierre VALOUR, Hanna MOUAZIZ, Jocelyne PELLETIER a Yves CHEVALIER. Pickering w/o emulsions: Drug release and topical delivery. *International Journal of Pharmaceutics* [online]. 2009, **368**(1-2), 7-15 [cit. 2022-04-25]. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2008.09.057

- [49] LEE, Duho, Daehwan PARK, Kyounghee SHIN, Hye Min SEO, Hyunsuk LEE, Yeongjin CHOI a Jin Woong KIM. ZnO nanoparticles-laden cellulose nanofibers-armed Pickering emulsions with improved UV protection and water resistance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2021, **96**, 219-225 [cit. 2022-04-25]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2021.01.018
- [50] MARTO, J., L.F. GOUVEIA, L. GONÇALVES et al. Design of novel starch-based Pickering emulsions as platforms for skin photoprotection. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* [online]. 2016, **162**, 56-64 [cit. 2022-04-25]. ISSN 10111344. Dostupné z: doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.06.026
- [51] WANG, Jing, Yajuan SUN, Mingying YU, Xihua LU, Sridhar KOMARNENI a Cheng YANG. Emulsions stabilized by highly hydrophilic TiO₂ nanoparticles via van der Waals attraction. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2021, **589**, 378-387 [cit. 2022-04-25]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2021.01.011
- [52] TERESCENCO, D., N. HUCHER, C. PICARD a G. SAVARY. Sensory perception of textural properties of cosmetic Pickering emulsions. *International Journal of Cosmetic Science* [online]. 2020, **42**(2), 198-207 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0142-5463. Dostupné z: doi:10.1111/ics.12604
- [53] MIKULCOVÁ, Veronika, Romain BORDES, Antonín MINAŘÍK a Věra KAŠPÁRKOVÁ. Pickering oil-in-water emulsions stabilized by carboxylated cellulose nanocrystals – Effect of the pH. *Food Hydrocolloids* [online]. 2018, **80**, 60-67 [cit. 2022-04-30]. ISSN 0268005X. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodhyd.2018.01.034
- [54] KORÁBKOVÁ, Eva, Věra KAŠPÁRKOVÁ, Daniela JASENSKÁ et al. Behaviour of Titanium Dioxide Particles in Artificial Body Fluids and Human Blood Plasma. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2021, **22**(19) [cit. 2022-04-30]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms221910614
- [55] LU, Jiaxin, Xiaojing LI, Chao QIU, David Julian MCCLEMENTS, Aiquan JIAO, Jinpeng WANG a Zhengyu JIN. Preparation and Characterization of Food-Grade Pickering Emulsions Stabilized with Chitosan-Phytic Acid-Cyclodextrin Nanoparticles. *Foods* [online]. 2022, **11**(3) [cit. 2022-05-03]. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods11030450
- [56] AW, Yuan Zhe, Hui Peng LIM, Liang Ee LOW, Charanjit Kaur SURJIT SINGH, Eng Seng CHAN a Beng Ti TEY. Cellulose nanocrystal (CNC)-stabilized Pickering emulsion for improved curcumin storage stability. *LWT* [online]. 2022, **159** [cit. 2022-05-04]. ISSN 00236438. Dostupné z: doi:10.1016/j.lwt.2022.113249
- [57] NAWAZ, Mohsin, Waheed MIRAN, Jiseon JANG a Dae Sung LEE. Stabilization of Pickering emulsion with surface-modified titanium dioxide for enhanced photocatalytic degradation of Direct Red 80. *Catalysis Today* [online]. 2017, **282**, 38-47 [cit. 2022-05-04]. ISSN 09205861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2016.02.017
- [58] MEIRELLES, Aureliano Agostinho Dias, Ana Leticia Rodrigues COSTA a Rosiane Lopes CUNHA. Cellulose nanocrystals from ultrasound process stabilizing O/W Pickering emulsion. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2020, **158**, 75-84 [cit. 2022-05-04]. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.04.185
- [59] VOISIN, Hugo, Xavier FALOURD, Camille RIVARD a Isabelle CAPRON. Versatile nanocellulose-anatase TiO₂ hybrid nanoparticles in Pickering emulsions for the photocatalytic degradation of organic and aqueous dyes. *JCIS Open* [online]. 2021, **3** [cit. 2022-05-07]. ISSN 2666934X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jciso.2021.100014

- [60] LV, Shanshan, Hualu ZHOU, Long BAI, Orlando J. ROJAS a David Julian MCCLEMENTS. Development of food-grade Pickering emulsions stabilized by a mixture of cellulose nanofibrils and nanochitin. *Food Hydrocolloids* [online]. 2021, **113** [cit. 2022-05-07]. ISSN 0268005X. Dostupné z: doi:10.1016/j.foodhyd.2020.106451
- [61] DWAYEBOVÁ, Radana. Přehled přípravků k regeneraci bariérové funkce kůže. *Praktické lékařství* [online]. Solen, s. r. o., 2021, **17**(1), 44–48 [cit. 2022-05-07]. ISSN 1803-5329. Dostupné z: <https://www.praktickelekarenstvi.cz/pdfs/lek/2021/01/07.pdf>
- [62] VARANASI, Swambabu, Leeav HENZEL, Llyza MENDOZA, Ragesh PRATHAPAN, Warren BATCHELOR, Rico TABOR a Gil GARNIER. Pickering Emulsions Electrostatically Stabilized by Cellulose Nanocrystals. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2018, **6** [cit. 2022-05-06]. ISSN 2296-2646. Dostupné z: doi:10.3389/fchem.2018.00409

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AFM	Mikroskopie atomárních sil
APS	Persulfát amonný
BE	Metoda běžné emulgace
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	Uhlík
CaCl ₂	Chlorid vápenatý
CNC	Celulózové nanokrystaly
cCNC	Karboxylované celulózové nanočástice
CI	Index krémování
DLVO	Derjaguin, Landau, Verveij, a Overbeek
DLS	Dynamický rozptyl světla
EE	Enkapsulační účinnost
EI	Index emulzní stability
HCl	Kyselina chlorovodíková
HCNFZnO	Celulózová nanovlákna hybridizovaná nanočásticemi oxidu zinečnatého
KP	Kosmetický přípravek
LBL	Metoda layer-by-layer
M	Molární
MCC	Mikrokrystalická celulóza
NaCl	Chlorid vápenatý
NaOH	Hydroxid sodný
O/V	Emulze typu olej ve vodě
O/V/O	Dvojitá emulze typu olej ve vodě v oleji
PDI	Index polydisperzity
PEG	Polyethylenglykol

pH	Záporný logaritmus koncentrace vodíkových iontů
ROS	Reaktivní formy kyslíku
SA	Kyselina salicylová
SDS	Dodecylsulfát sodný
SLS	Laurylsulfát sodný
SLES	Laurethsulfát sodný
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SiO ₂	Oxid křemičitý
Span 80	Sorbitan monooleát
SPF	Ochranný sluneční faktor
TiO ₂	Oxid titaničitý
Tween 80	Sorbitan monoleát
UV	Ultrafialové záření
UVA	Ultrafialová záření A
UVB	Ultrafialová záření B
UVC	Ultrafialová záření C
V/O	Emulze typu voda v oleji
V/O/V	Dvojitá emulze typu voda v oleji ve vodě
ZnO	Oxid zinečnatý

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Emulzní kapky, upraveno podle [9]	13
Obrázek 2 Typy emulzí, upraveno podle [12]	14
Obrázek 3 Znázornění elektrostatické a stérické stabilizace, upraveno podle [23]	18
Obrázek 4 Schéma hlavních destabilizačních mechanismů emulzí, upraveno podle [24] ..	19
Obrázek 5 Stabilizace emulzních kapek pomocí surfaktantu, částice a polymerů, upraveno podle [18]	20
Obrázek 6 Typická struktura molekuly surfaktantu, upraveno podle [18]	21
Obrázek 7 Schématické znázornění struktur jednotlivých typů povrchově aktivních polymerů, upraveno podle [35]	22
Obrázek 8 Schématické znázornění O/V a V/O Pickeringovy emulze, upraveno podle [42]	26
Obrázek 9 Průběh procesu limitované koalescence, upraveno podle [43]	27
Obrázek 10 Mikroskopie emulzních kapek stabilizovaných částicemi s různou morfologií: a) tyčinky b) elipsoidu c) mikrogelů, upraveno podle [42]	28
Obrázek 11 Schéma přípravy emulzí použitými metodami	41
Obrázek 12 Schématické znázornění odečítání hodnot pro výpočet EI, CI a EE	44
Obrázek 13 AFM cCNC [53]	46
Obrázek 14 Závislost velikosti zeta potenciálu disperze cCNC v 1 mM NaCl na pH [53].	47
Obrázek 15 SEM TiO ₂ anatas/rutil [54]	48
Obrázek 16 Závislost velikosti zeta potenciálu TiO ₂ anatas/rutil na pH [54]	48
Obrázek 17 Suspenze TiO ₂ a cCNC komplexů 24 hodin po přípravě, A = pH 3, B = pH 4,	51
Obrázek 18 Suspenze cCNC:TiO ₂ 4:1 v disperzním prostředí o pH 3: optická mikroskopie	51
Obrázek 19 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek D [4;3] v závislosti na poměru O/V (10/90, 20/80, 30/70) a poměru cCNC:TiO ₂ (1:1, 3:2, 4:1)	53
Obrázek 20 Srovnání průměrné velikosti zeta potenciálu připravených emulzí v závislosti na poměru O/V (10/90, 20/80, 30/70) a poměru cCNC:TiO ₂ (1:1, 3:2, 4:1), měřeno v neadjustované demineralizované vodě (pH 6,8±0,1)	54
Obrázek 21 Emulze O/V 10/90, 20/80 a 30/70 po dvou týdnech od přípravy, červená šipka označuje viditelnou olejovou vrstvu	56
Obrázek 22 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek D [4;3] v závislosti na poměru celkového obsahu emulgátoru (0,3; 0,5; 0,7 %), poměru cCNC:TiO ₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70)	60
Obrázek 23 Srovnání průměrných velikostí zeta potenciálu v závislosti na obsahu emulgátoru (0,3; 0,5; 0,7 %), poměru cCNC:TiO ₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70), měřeno v neadjustované demineralizované vodě (pH 6,8±0,1)	61
Obrázek 24 Porovnání hodnot enkapsulačního indexu EE u připravených emulzí	63

Obrázek 25 Porovnání hodnot indexu krémování CI u připravených emulzí	64
Obrázek 26 Porovnání hodnot emulzního indexu EI u připravených emulzí, A: cCNC:TiO ₂ 3:2, B: cCNC:TiO ₂ 4:1	65
Obrázek 27 Vzhled emulzí po dvou týdnech od přípravy, A: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 20/80, B: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 30/70, C: cCNC:TiO ₂ 3:2, O/V 20/80, D: cCNC:TiO ₂ 3:2, O/V 30/70	66
Obrázek 28 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek D [4;3] v závislosti na použité metodě přípravy (BE, LBL), poměru cCNC:TiO ₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70)	68
Obrázek 29 Srovnání průměrných hodnot zeta potenciálu závislosti na použité metodě přípravy (BE, LBL), poměru cCNC:TiO ₂ (3:2, 4:1) a poměru O/V (20/80, 30/70), měřeno v adjustované demineralizované vodě pH 3	69
Obrázek 30 Vzhled emulzí připravených metodou LBL a BE, v den přípravy a po dvou týdnech, A: cCNC:TiO ₂ 3:2, O/V 20/80, B: cCNC:TiO ₂ 3:2, O/V 30/70, C: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 20/80, D: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 30/70	72
Obrázek 31 AFM emulzní kapky formulace s poměrem cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80, připravené metodou BE	73
Obrázek 32 AFM emulzní kapky formulace s poměrem cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměrem O/V 20/80, připravené metodou LBL.....	73
Obrázek 33 Rozpad emulze stabilizované kombinací cCNC a TiO ₂ při pH 5 bez přídavku elektrolytu, se zvětšením části zkumavky se sedimentovanými částicemi.....	74
Obrázek 34 Suspenze TiO ₂ a cCNC při různém pH, levý sloupec před přidáním NaCl, pravý sloupec po 24 hodinách po přidání NaCl.....	76
Obrázek 35 Suspenze TiO ₂ a cCNC při různém pH, levý sloupec před přidáním CaCl ₂ , pravý sloupec po 24 hodinách po přidání CaCl ₂	77
Obrázek 36 Vzhled emulzí s přídavkem elektrolytu připravených metodou BE po dvou týdnech od přípravy, A: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 20/80, B: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 30/70	78
Obrázek 37 Srovnání průměrných velikostí emulzních kapek D [4;3] v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přídavku elektrolytu.....	79
Obrázek 38 Srovnání průměrných velikostí zeta potenciálu v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přídavku elektrolytu, měřeno v adjustované demineralizované vodě pH 5.....	80
Obrázek 39 Srovnání hodnot indexu enkapsulační účinnosti v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přídavku elektrolytu.....	81
Obrázek 40 Srovnání hodnot indexu krémování v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přídavku elektrolytu.....	82
Obrázek 41 Srovnání hodnot emulzního indexu v závislosti na poměru použité metodě přípravy (BE, LBL), při poměru cCNC:TiO ₂ 4:1 a poměru O/V (20/80, 30/70) a typu přídavku elektrolytu.....	82
Obrázek 42 Vzhled emulzí s přídavkem elektrolytu po dvou týdnech od přípravy metodou LBL, A: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 20/80, B: cCNC:TiO ₂ 4:1, O/V 30/70,	83

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Klasifikace disperzí podle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu, převzato z [6]	12
Tabulka 2 Složení formulací připravených emulzí.....	39
Tabulka 3 Vzorčky suspenzí připravené v preformulační studii.....	50
Tabulka 4 Formulace emulzí připravených v první fázi.....	52
Tabulka 5 Hodnoty enkapsulační účinnosti (EE) u připravených emulzí	55
Tabulka 6 Hodnoty indexu krémování CI u připravených emulzí	57
Tabulka 7 Hodnoty enkapsulačního indexu EI u připravených emulzí.....	57
Tabulka 8 Formulace emulzí studovaných v druhé fázi	58
Tabulka 9 Formulace emulzí připravených ve Fázi 3.....	67
Tabulka 10 Srovnání hodnoty enkapsulačního indexu EE emulzí připravených metodou běžné emulgace (BE) a layer-by-layer (LBL)	70
Tabulka 11 Hodnoty indexu krémování CI u emulzí připravených metodou běžné emulgace (BE) a layer-by-layer (LBL)	71
Tabulka 12 Hodnoty enkapsulačního indexu EI u emulzí připravených metodou běžné emulgace (BE) a layer-by-layer (LBL).....	71
Tabulka 13 Formulace připravených suspenzí cCNC:TiO ₂	75