

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Број 01-936/5-1974

28. маја 1974.

НОВИ САД

Univerzitet u Novom Sadu

Tehnološki fakultet

Dokić P. Petar

DEJSTVO EMULGATORA NA PROCES EMULGOVANJA U SISTEMIMA U/V

- doktorska disertacija -

Novi Sad
1974.god.

Dr Ljubomiru Djakoviću, profesoru Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, najsrdačnije se zahvaljujem na dragocenoj pomoći koju mi je pružao tokom rada na tezi i korisnim savetima i sugestijama koje mi je davao prilikom pisanja doktorske disertacije.

S a d r ž a j

	Strana
I. UVODNI DEO	1
TEORIJSKI DEO	7
II. Promena parametara raspodele veličina kapljica u procesu emulgovanja	7
III. Promena parametara jednačine proticanja u procesu emulgovanja	15
EKSPERIMENTALNI DEO	18
IV. Materijal i metode rada	18
IV.1 Materijali	18
IV.2 Instrumenti	18
IV.3 Spravljanje emulzija	20
IV.4 Odredjivanje veličina i raspodele veličina kapljica	21
IV.5 Viskozimetrijska merenja	22
IV.6 Odredjivanje koncentracije natrijum paradodecilbenzolsulfonata u rastvoru	23
IV.7 Matematička obrada eksperimentalnih rezultata na računaru	24
IV.8 Sastav emulzija i uslovi ispitivanja	27
REZULTATI I DISKUSIJA	29
V. Veličina i raspodela veličina kapljica u procesu emulgovanja	29
V.1 Uticaj vrste emulgatora	37
V.2 Uticaj koncentracije emulgatora	42
V.3 Uticaj koncentracije ulja	63
V.4 Uticaj viskoziteta ulja	70
V.5 Uticaj konstruktivnih karakteristika i broja obrtaja homogenizera	74

VI. Reološke karakteristike emulzija u procesu emulgovanja	81
VI.1 Reološke karakteristike emulzija stabilizovanih različitim emulgatorima	83
VI.2 Reološke karakteristike emulzija stabilizovanih različitom količinom emulgatora	86
VI.3 Reološke karakteristike emulzija različitih koncentracija i viskoziteta uljne faze	94
VI.4 Reološke karakteristike emulzija spravljenih na različitim brojevima obrtaja rotora homogenizera	98
VII. Adsorpcija emulgatora na graničnoj površini ulje/voda u procesu emulgovanja	100
VIII. Provera funkcionalnih zavisnosti parametara raspodele veličina kapljica i parametara jednačine proticanja od vremena trajanja emulgovanja	109
VIII.1 Provera jednačine $S(t)$	109
VIII.2 Provera jednačine $\bar{x}(t)$	121
VIII.3 Provera jednačina $a(t)$, $\beta_1(t)$ i $\beta_2(t)$	124
VIII.4 Provera jednačina $\eta(t)$, $\eta''(t)$ i $\eta'(t)$	129
VIII.5 Mogućnosti praćenja i ocenjivanja dejstva emulgatora na proces emulgovanja	136
ZAKLJUČCI	143
LITERATURA	147

I. U V O D N I D E O

Proces emulgovanja izučavan je teorijski i eksperimentalno i u literaturi postoje brojni podaci o faktorima koji utiču na formiranje emulzija^(1, 2, 3) ali i pored toga dejstvo emulgatora još uvek nije dovoljno razjašnjeno. U teorijskom razmatranju problema emulgovanja postoji više različitih pristupa⁽³⁾.

Može se poći od saznanja, do kojih se došlo u mehanici fluida kod proučavanja pojave nestabilnosti pri proticanju tečnosti, izazvane dejstvom spoljne sile. Različiti tipovi hidrodinamičke nestabilnosti kao što su turbulencija, narušavanje ravne površine tečnosti, razrušavanje mlaza tečnosti, i raspadanje većih kapi tečnosti pojavljuju se i pri emulgovanju. Za svaki od nabrojanih tipova nestabilnosti može se na bazi hidrodinamičkih razmatranja postaviti matematički model i primeniti na emulgovanje. Pri tome se mora sagledavati više dejstava istovremeno tako da se dobijaju složene diferencijalne jednačine koje ne mogu da se reše. U stvari, rešenja se mogu dobiti samo uz zanemarivanje nekih bitnih uticaja, kao na primer sjedinjavanja malih kapi u veće, tako da se rešenja onda odnose na sasvim "idealizovane" slučajeve, pa nije moguća ni eksperimentalna provera⁽³⁾.

Ne zalazeći u "hemizam" procesa dispergovanja jedne tečnosti u drugoj može se pretpostaviti, da se kapljice disperzne faze usitnjavaju usled turbulencije statistički nezavisno jedna od druge, tj. obrazovanje emulzije može se posmatrati kao sasvim slučajan proces nezavisnih događaja⁽⁴⁾. Iz nezavisnosti događaja u slučajnom procesu sledi da su nezavisne i verovatnoće razrušavanja kapi na proizvoljan broj manjih, proizvoljne veličine, pa se na osnovu toga može postaviti stohastički model, čijim se rešavanjem dolazi do logaritamske normalne raspodele⁽⁵⁾. Eksperimentalnom proverom utvrđeno je da ova jednačina raspodele zado-

voljava kod emulzija spravljenih pri različitim uslovima^(5,6,7). Medjutim, za praćenje procesa homogenizovanja logaritamska normalna raspodela može se samo donekle primeniti, jer se u pojedinim slučajevima javljaju prilična odstupanja od eksperimentalno odredjenih raspodela veličina⁽⁸⁾.

Polazeći od činjenice da se razrušavanje i koalescencija kapljica uporedo odigravaju, može se pretpostaviti da u toku procesa homogenizovanja kapljice teže da zauzmu neki karakterističan, najverovatniji prečnik. Kapljice prečnika različitog od karakterističnog poseduju težnju da menjaju svoju veličinu. Ako se ova težnja dovede u vezu sa "brzinom promene broja kapi sa njihovim prečnikom" može se izvesti diferencijalna jednačina procesa homogenizovanja. Rešavanjem diferencijalne jednačine dolazi se do jednačine raspodele veličina kapljica⁽⁹⁾, koja sadrži gama funkciju u parametarskom obliku. Jednačina zadovoljava kod emulzija dobijenih pod različitim uslovima a naročito dobro odražava promene raspodele veličina dispergovanih kapljica u procesu homogenizovanja⁽⁹⁾.

U procesu emulgovanja menja se veličina i raspodela veličina, jer se neprestano usitnjavaju i sjedinjavaju kapljice disperzne faze, tako da se putem parametara jednačine gama raspodele periodično odredjenih tokom homogenizovanja mogu pratiti promene u sistemu, koje su nastale kao rezultat dejstva različitih faktora.

U literaturi mogu se naći brojni radovi o uticaju različitih faktora na raspodelu veličina kapljica ulja u emulzijama, kao što su vrsta i koncentracija emulgatora^(10, 11, 12, 13), koncentracija ulja^(10, 12), način dodavanja emulgatora⁽²⁾, intenzitet homogenizovanja⁽³⁾, viskozitet ulja^(14, 43), vreme trajanja homogenizovanja^(9, 11, 14, 16, 33), temperatura⁽¹⁴⁾, površinski napon⁽¹⁵⁾, broj obrtaja rotora homogenizera^(32, 33). Takodje je ispitivan uticaj različitih faktora na viskozne osobine^(17, 18, 19, 20, 21, 22, 23) i stabilnost

emulzije^(24,25,26,27,28,29). U većini ovih radova nije posmatrano kako navedeni faktori utiču na pomenute fizičke osobine emulzija i njihovu promenu u procesu homogenizovanja. Samo je izvestan broj radova tretirao problem dejstva emulgatora na proces homogenizovanja pri čemu su drugi faktori uglavnom održavani konstantnim⁽¹¹⁾. Zbog toga je kod izučavanja dejstva emulgatora na proces emulgovanja potrebno istovremeno sagledavati veći broj različitih uticaja. Potreba za širom analizom ne proizilazi samo iz nužnosti što detaljnijeg proučavanja problema, nego i zbog činjenice što o delovanju pojedinih faktora na proces dispergovanja i raspodelu veličina kapljica, u različitim radovima postoje i suprotni zaključci. Neslaganja mogu biti posledica različitih uslova spravljanja (različiti principi dejstva i različite konstruktivne karakteristike homogenizera, različiti brojevi obrtaja, temperatura i dimenzije pribora), ali isto tako i posledica različite hemijske prirode komponenata emulzije i različitog uzajamnog dejstva pojedinih komponenata (na primer isti emulgator sa različitim uljima), pri istim spoljašnjim uslovima. Očigledno je da u svakom trokomponentnom sistemu ulje/voda/emulgator postoje složeni odnosi, tako da se opštiji zaključci o promeni fizičkih osobina emulzija u toku homogenizovanja i delovanja emulgatora mogu izvoditi nakon šire analize različitih uticaja, kao koncentracije emulgatora i ulja, hemijske prirode emulgatora i ulja, viskoznih osobina disperzne faze, broja obrtaja rotora, konstruktivnih karakteristika homogenizera i drugo.

Zbog značaja koji površinski aktivne materije imaju za obrazovanje stabilnih emulzija, vrlo rano javljaju se nastojanja da se ocenjuju emulgujuća svojstva emulgatora, odnosno "uspešnost" njegovog dejstva pri obrazovanju i održavanju emulzija. Već u najranijim radovima postoje pokušaji^(34,35) da se, ne samo kvalitativno već i kvantitativno uzajamno porede različiti emulgatori. Tako na primer na

osnovu stabilnosti 75% emulzije benzola u vodi, stabilizovane različitim emulgjućim sredstvima u različitim količinama, sposobnost delovanja emulgatora izražavana je organoleptičkim ocenama od 0-10⁽³⁵⁾. Različiti autori pokušali su da na bazi različitih osobina emulzija ili emulgatora, odnosno njihovih rastvora, dodju do kvalitativnih i kvantitativnih merila o emulgjućoj sposobnosti. U današnje vreme dosta se koristi jedan opštiji poluempirijski postupak za izbor podesnog emulgatora, tzv. HLB metod⁽³⁾. Ovaj metod zasnovan je na pretpostavci da težinski udeo hidrofилnog i hidrofobnog dela molekula ima značaja za uspešnost emulgovanja. Medjutim, treba naglasiti da vrednosti izračunate po ovom metodu manje ukazuju na uspešnost emulgovanja, a više na sposobnost rastvaranja emulgatora, tako da se unapred može zaključiti samo kome tipu emulzije dotični emulgator odgovara. HLB vrednosti odredjuju se različitim analitičkim postupcima pa je nedostatak metode i to što se emulgator ispituje van sistema i praktičnih uslova u kojima će delovati.

Najčešće je kao kriterijum za ocenu emulgjuće sposobnosti neke površinski aktivne materije uzimana stabilnost emulzije, izražavana brzinom isplivavanja kapljica ulja (stvaranje "krema") pri stajanju⁽²⁾ što je dosta često korišćeno i u praksi^(37,38), ili brzinom izdvajanja disperzne faze^(24,26,35,39). Postoje rezultati koji ukazuju^(13,24,27) da brzina isplivavanja kapljica nije najpodesniji kriterijum za ocenu uspešnosti dejstva emulgatora, jer ova vrsta nestabilnosti više zavisi od drugih faktora, kao što su razlike u gustinama disperzne faze i disperznog sredstva, reološke osobine, sposobnost strukturacije sistema i drugo.

Maksimalna količina ulja koja može biti emulgovana u odredjenoj zapremini rastvora emulgatora, i ukupna površina disperzne faze nastale emulzije^(25,40), uzimani su kao merilo emulgjuće sposobnosti. Uspešnost dejstva emulgatora takodje je izražavana odnosom zapremine dispergovanog

ulja prema zapremini izdvojenog ulja (po prestanku emulgovanja) i vodene faze⁽⁴¹⁾, mutnoćom emulzija stabilizovanih različitim emulgatorima i spravljenih specifičnim postupkom⁽²⁾, brzinom izdvajanja disperzne faze pri centrifugiranju⁽⁴²⁾, brzinom odigravanja vizuelnih promena pri ultrazvučnom homogenizovanju obojene emulzije⁽⁴³⁾ i drugim merilima. Takodje je ispitivano kako emulgator utiče na promenu specifične površine uljne faze u toku starenja emulzija^(28,29,30). U ovom poslednjem slučaju došlo se do zadovoljavajućih rezultata, ali se metoda može primeniti samo kod manje stabilnih emulzija, odnosno malih koncentracija emulgatora (u praksi se obično radi o emulzijama stabilizovanim većim koncentracijama emulgatora, 1-10%).

Na osnovu podataka koji se mogu naći u literaturi vidi se da dejstvo emulgatora u procesu emulgovanja još uvek nije dovoljno objašnjeno i da ne postoje egzaktnije metode za ocenu efikasnosti emulgatora. Takodje, nije moguće da se na jedinstvenom i opštem principu odabere pogodan emulgator, predvidi njegovo delovanje u procesu homogenizovanja i odredi stabilnost emulzije.

Ako bi trebalo odabrati neku od postojećih mogućnosti, s obzirom da u procesu obrazovanja emulzije dolazi do promene raspodele veličina, najprihvatljivije bi bilo ocenjivati površinski aktivne materije prema njihovom dejstvu na raspodelu veličina kapljica ulja u emulziji, odnosno na srednji prečnik, specifičnu površinu i njihovu promenu u toku starenja.

Medjutim, kod ovakvog opredeljivanja mora se uzeti u obzir da teškoću čine "dobri" emulgatori koji daju stabilne emulzije, kakve se u praksi uglavnom javljaju. Kod stabilnih emulzija koalescencija odvija se vrlo sporo, tako da parametri raspodele veličina kapljica mogu praktično da se ne menjaju i po nekoliko godina⁽¹³⁾ ili su promene vrlo spore. Ovo pokazuju i neki naši rezultati⁽⁴⁵⁾; tako na primer kod 70% emulzije parafinskog ulja u vodi, stabi-

lizovane sa 1% emulgatora Tween 80, homogenizovane 12 minuta, starosti 1 dan, srednji prečnik iznosio je 3,2 μ , koji se ni posle 100 dana, odnosno 548 dana stajanja nije promenio (iznosio je 3,2 μ , odnosno 3,1 μ).

Za ocenu "uspešnosti" nekog emulgatora nije jedino bitno koliko dugo emulzija ostaje nepromenjena. U nekim slučajevima od daleko većeg interesa je kakva se emulzija ustvari dobija (s obzirom na veličinu i raspodelu veličina kapljica, viskozne osobine, potrebnu količinu emulgatora, vreme trajanja homogenizovanja i sl.) primenom odredjenog emulgatora.

Zato je daleko efikasnije, a i ispravnije kod dobrih emulgatora posmatrati njihovo dejstvo na proces emulgovanja i tu tražiti elemente za ocenu emulgatora.

U procesu emulgovanja pri realnim koncentracijama emulgatora znatno se menjaju fizičke osobine emulzija (kao što su na primer viskozne karakteristike, raspodela veličina kapljica disperzne faze i dr.), u kratkom vremenskom intervalu, tako da se praćenjem promena ovih osobina može izučavati dejstvo pojedinih uticaja. Ukoliko se pri spravljanju emulzija menjaju vrsta i koncentracija emulgatora, a ostali uslovi održavaju konstantnim, onda će statistički parametri raspodele veličina kapljica kao i parametri jednačina proticanja odražavati dejstvo emulgatora na proces homogenizovanja. Na osnovu toga može se zaključivati o osobinama emulgatora, mogućnostima za postavljanje novih kriterijuma i doći do brzog metoda za procenu uspešnosti emulgatora.

U okviru ove teze izučavaće se delovanje emulgatora u procesu emulgovanja, praćenjem promena raspodele veličina kapljica i viskoznih osobina emulzija, ispitivaće se adsorpcija emulgatora na graničnim površinama dispergovane i kontinualne faze, kao i zavisnost izmedju pojedinih veličina.

T E O R I J S K I D E O

II. Promena parametara raspodele veličina kapljica u procesu emulgovanja

U toku homogenizovanja menja se raspodela veličina kapljica disperzne faze, što se može kvantitativno izražavati putem parametara raspodele. Moguće je izračunavati različite parametre na osnovu raspodele prosečnih učestanosti, i to srednji prečnik, disperziju, standardno odstupanje, koeficijente asimetrije i spljoštenosti i specifičnu površinu. Vrednosti ovih parametara zavisice od vremena homogenizovanja emulzije (t), ali isto tako i od čitavog niza promenljivih faktora, kao što su priroda i koncentracija emulgatora (c_e) i ulja (c_u), gustina (d_u) i viskozitet (η_u) ulja, temperatura (T), princip dejstva, konstruktivne karakteristike i broj obrtaja (n) homogenizera i dr. Ako se ova zavisnost izrazi matematički dobiće se sledeća jednačina:

$$p = F(t, c_e, c_u, d_u, \eta_u, T, n, \dots) \quad (1)$$

gde je: p - parametar raspodele.

Ova zavisnost u eksplicitnom obliku sigurno je vrlo složena i u ovom trenutku na bazi postojećih teorijskih i praktičnih saznanja do nje se ne može doći. Otuda je najpogodnije da se promena parametara raspodele posmatra samo u funkciji vremena homogenizovanja $p(t)$. Uticaj drugih veličina mogao bi se pratiti poredjenjem funkcija $p(t)$ odredjenih za različite uslove spravljanja. Da bi se problem još pojednostavio, može se izučavati funkcionalna zavisnost od vremena homogenizovanja samo nekih parametara raspodele i to onih koji su važni za odredjene fizičke osobine emulzija, koje se žele ispitivati. (Na primer specifična površina disperzne faze i površinski prosečni prečnik znatno će uticati na viskozitet emulzije). Ako se posmatra zavisnost specifične

površine od vremena trajanja emulgovanja može se izraz (1) napisati u sledećem obliku:

$$S = f(t) \quad (2)$$

gde je: S - specifična površina, t - vreme trajanja emulgovanja. Analitički izraz funkcije (2) sadržiće i određene konstante K_1 , K_2 , itd., koje su nezavisne od vremena t , a u opštem slučaju zavisne od prirode i koncentracije emulgatora i ulja, konstruktivnih karakteristika homogenizera, broja obrtaja homogenizera i dr.

U toku homogenizovanja istovremeno odigravaju se dispergovanje i koalescencija kapljica uljne faze. Brzina odvijanja ova dva procesa određuje i "brzinu homogenizovanja", tj. brzinu povećavanja specifične površine, koja se može definisati kao priraštaj specifične površine u jedinici priraštaja vremena, odnosno izrazom $\Delta S/\Delta t$. Za male priraštaje $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{dS}{dt}$, tako da je brzina data količnikom diferencijala.

Polazeći od funkcije gustine gama raspodele predstavljene u diferencijalnom obliku⁽⁹⁾, posmatraćemo promenu specifične površine u toku homogenizovanja. Diferencijalna jednačina procesa homogenizovanja data je izrazom⁽⁹⁾:

$$\frac{dn}{dx} = a \frac{n}{x} (x-X) \quad (3)$$

gde je: $\frac{dn}{dx}$ - "brzina promene broja kapi sa prečnikom", n - broj kapi prečnika x , X - najverovatniji prečnik, dok je a - koeficijent proporcionalnosti. U izrazu (3) sve veličine zavisne su od trajanja homogenizovanja izuzev najviše zastupljenog prečnika X . Specifična

površina S i srednji prečnik \bar{x}_n izračunat iz jednačine brojne raspodele [koja se dobije kada se reši izraz (3)] dati su sledećim zavisnostima⁽⁹⁾:

$$S = \frac{6a}{aX + 3} \quad (4)$$

i

$$\bar{x}_n = \frac{aX + 1}{a} \quad (5)$$

U procesu homogenizovanja brojno-prosečni srednji prečnik \bar{x}_n smanjuje se i teži najviše zastupljenom prečniku X tj.:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \bar{x}_n = X \quad (6)$$

Ako se izraz (5) reši po a i zameni u jednačinu (4) dobiće se: $S = 6/(3\bar{x}_n - 2X)$. Granična vrednost ovog poslednjeg izraza kada vreme homogenizovanja teži beskonačnosti uzimajući u obzir i izraz (6) biće:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{6}{3\bar{x}_n - 2X} = \frac{6}{X}$$

Dakle, kada vreme homogenizovanja teži beskonačnosti specifična površina S teži nekoj graničnoj vrednosti, što praktično znači da se posle dovoljno dugog trajanja homogenizovanja S više ne menja. Ako graničnu vrednost tj. $\lim_{t \rightarrow \infty} S$ označimo sa S_∞ dobiće se:

$$S_\infty = \frac{6}{X} = \text{const.}$$

Pošto u procesu homogenizovanja specifična površina teži nekoj graničnoj vrednosti, brzina homogenizovanja opada sa vremenom i teži nuli, odnosno brzina usitnjavanja kapljica smanjuje se sa smanjenjem razlike ($S_\infty - S$).

Prečnik kapljica x u izrazu (3) predstavlja slučajnu veličinu koja kako je već rečeno ima gama raspodelu. Mo-

že se pokazati primenom funkcije izvodnice gama raspodele slučajne veličine x , da i srednja vrednost \bar{x} definisana na osnovnom skupu ima gama raspodelu⁽⁴⁶⁾. Zbog toga može se u diferencijalnoj jednačini (3) umesto slučajne veličine x , staviti slučajna veličina \bar{x}_p koja predstavlja srednji prečnik površinske raspodele. Zamenjujući u izraz (3) i vrednost koeficijenta a izraženog preko srednjeg prečnika \bar{x}_p , za slučaj kada se posmatra samo dispergovanje kapljica ($x > X$) dobiće se:

$$\frac{dn}{d\bar{x}_p} = \frac{3n}{\bar{x}_p}$$

Da bi se dobila "brzina usitnjavanja" kapljica u toku homogenizovanja, definisana promenom specifične površine sa vremenom $(\frac{dS}{dt})_d$ treba podeliti levu i desnu stranu prethodne jednačine sa dt . Pošto se zatim izvrši smena $\bar{x}_p = \frac{6}{S}$, dolazi se do izraza:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_d = -\frac{S}{3n} \frac{dn}{dt}$$

Verovatnoća promene broja kapljica⁽⁴⁷⁾ u jediničnom intervalu vremena $(\frac{dn}{n})/dt$ ne zavisi od vremena dispergovanja⁽⁴⁸⁾ tako da se može napisati da je:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_d = -b' S$$

gde je: b' - konstanta.

U toku homogenizovanja specifična površina, kako je to ranije pokazano povećava se (ne do beskonačnosti već) do neke granične vrednosti S_∞ (što se u praksi postiže posle dovoljno dugog vremena homogenizovanja), tako da se može "brzina dispergovanja" posmatrati u funkciji razlike $(S_\infty - S)$. S obzirom da postoji proporcionalnost između $-S$ i $(S_\infty - S)$ brzina dispergovanja biće data sledećim izrazom:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_d = b (S_\infty - S) \quad (7)$$

Do izraza za brzinu koalescencije može se doći na osnovu postojećih zavisnosti za promenu broja kapi u toku koagulacije čestica disperzne faze emulzija⁽⁴⁹⁾, odnosno koloidnih disperzija uopšte. U ovom slučaju nije moguće primeniti prethodni postupak jer veličina $(\frac{dn}{n})/dt$ zavisi od broja kapi n . Medjutim, ove zavisnosti pokazuju da je brzina koalescencije obrnuto proporcionalna vremenu, tako da se u najopštijem slučaju može uzeti da je:

$$-\left(\frac{dS}{dt}\right)_k = \frac{k}{t+1} \quad (8)$$

U toku homogenizovanja usitnjavanje kapi i njihovo sjedinjavanje odvijaju se istovremeno. U početku veća je brzina usitnjavanja kapi, ali stvaranjem većeg broja kapljica prečnika manjeg od najverovatnijeg povećava se brzina koalescencije, tako da će se proces kretati ka ravnotežnom stanju ($S \rightarrow S_\infty$) smanjenom brzinom. Brzina homogenizovanja proporcionalna je dakle brzini usitnjavanja tj. razlici $(S_\infty - S)$ i brzini koalescencije a obrnuto proporcionalna vremenu homogenizovanja. Polazeći od ovih konstatacija može se napisati sledeći izraz za brzinu homogenizovanja:

$$\frac{dS}{dt} = m \frac{S_\infty - S}{t+1} \quad (9)$$

gde je: m - "konstanta brzine" zavisna od konstanti b i k u izrazima (7) i (8), a ostale veličine imaju navedeno značenje. Kada se diferencijalna jednačina (9) integrirali dobiće se opšte rešenje:

$$\ln C - \ln (S_\infty - S) = m \ln (t+1)$$

Integraciona konstanta C može se odrediti iz početnog uslova: $S = S_0$, koji je ispunjen kada je $t = 0$. U tom slučaju

parcijalno rešenje diferencijalne jednačine (9) je:

$$S = S_{\infty} - \frac{S_{\infty} - S_0}{(t+1)^m} \quad (10)$$

gde je: S - specifična površina disperzne faze, odnosno površina po jedinici zapremine, t - vreme trajanja homogenizovanja, S_{∞} - granična vrednost specifične površine kada $t \rightarrow \infty$, S_0 - specifična površina za $t = 0$ i m - "konstanta brzine" homogenizovanja.

Postojanje parametra S_{∞} posledica je prirode procesa homogenizovanja, kako je to već ranije pokazano. Parametar S_0 proizilazi iz opšteg rešenja diferencijalne jednačine (9). Treba, međjutim, videti fizičko značenje parametra S_0 . Već sama činjenica da i pri razdvojenim fazama emulzije postoji neka medjupovršina prilog je ispravnosti pretpostavke o postojanju ovog parametra. Međjutim, nije realno da S_0 predstavlja specifičnu površinu razdvojenih faza pre početka homogenizovanja, jer bi S_0 u tom slučaju zavisilo od oblika i dimenzija suda. Pošto u procesu dispergovanja prvo dolazi do formiranja kapi, pa tek onda do njene stabilizacije nakon adsorpcije emulgatora, ona specifična površina koju bi pri datim uslovima mogla da formira čitava zapremina disperzne faze bez adsorpcije emulgatora predstavljala bi S_0 .

Do zavisnosti koja daje promenu srednjeg prečnika površinske raspodele \bar{x}_p u toku homogenizovanja može se doći polazeći od izraza (9) ili pak od diferencijalne jednačine:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k}{(t+1)^{m+1}} \quad (11)$$

koja se dobija diferenciranjem izraza (10). Uzimajući u obzir da je $\bar{x}_p = 6/S$ i početne uslove: $\bar{x}_p = \bar{x}_{p,\infty}$, kada

$t \rightarrow \infty$, i: $\bar{x}_p = \bar{x}_{p,0}$ za $t=0$, (i ako zbog bolje preglednosti izostavimo indeks p) dobiće se:

$$\frac{1}{\bar{x}} - \frac{1}{\bar{x}_\infty} = -\left(\frac{1}{\bar{x}_\infty} - \frac{1}{\bar{x}_0}\right) \frac{1}{(t+1)^m}$$

ili daljom transformacijom:

$$\bar{x} = \frac{\bar{x}_\infty \bar{x}_0 (t+1)^m}{\bar{x}_0 (t+1)^m - \bar{x}_0 + \bar{x}_\infty} \quad (12)$$

Do istih matematičkih zavisnosti dolazi se polazeći od izraza (10) direktnom zamenom sledećih izraza:

$S = 6/\bar{x}$, $S_\infty = 6/\bar{x}_\infty$ i $S_0 = 6/\bar{x}_0$. Provera pokazuje da jednačina (12) zadovoljava početne uslove.

Promena koeficijenta a funkcije gustine gama raspodele u toku procesa emulgovanja dobiće se postupkom analognim prethodnom, polazeći od izraza (4) i (11) i početnih uslova $a = a_\infty$ (kada $t \rightarrow \infty$), i $a = a_0$ (za $t=0$) rešavanjem diferencijalne jednačine:

$$\frac{da}{dt} = \frac{k (aX + 3)^2}{18 (t+1)^{m+1}} \quad (13-a)$$

tako da se dobije

$$\frac{1}{a_\infty X+3} - \frac{1}{aX+3} = \left(\frac{1}{a_\infty X+3} - \frac{1}{a_0 X+3}\right) \frac{1}{(t+1)^m}$$

Ova jednačina može da se reši po parametru a pa sledi:

$$a = \frac{a_\infty (a_0 X+3)(t+1)^m - 3(a_\infty - a_0)}{(a_0 X+3)(t+1)^m + X(a_\infty - a_0)} \quad (13)$$

Sve veličine u izrazu (13) imaju navedeno značenje. Za $t=0$ jednačina postaje $a = a_0$, odnosno kada $t \rightarrow \infty$, iz jednačine sledi da je $a = a_\infty$, što znači da zadovoljava početne uslove.

Zavisnost asimetrije β_1 i spljoštenosti β_2 površinske funkcije gustine gama raspodele od vremena emulgovanja može se izvesti polazeći od jednačine (13-a) i sledećih izraza i početnih uslova:

$$\beta_1 = \frac{4}{aX+3}, \quad \beta_1 = \beta_{1,0} \quad \text{za } t=0; \quad \beta_1 = \beta_{1,\infty} \quad \text{kada } t \rightarrow \infty$$

odnosno:

$$\beta_2 = \frac{3(aX+5)}{aX+3}, \quad \beta_2 = \beta_{2,0} \quad \text{za } t=0; \quad \beta_2 = \beta_{2,\infty} \quad \text{kada } t \rightarrow \infty$$

Rešavanjem jednačine (13-a) dobiće se sledeći izrazi:

$$\beta_1 = \beta_{1,\infty} + \frac{\beta_{1,0} - \beta_{1,\infty}}{(t+1)^m} \quad (14)$$

za promenu asimetrije, i

$$\beta_2 = \beta_{2,\infty} + \frac{\beta_{2,0} - \beta_{2,\infty}}{(t+1)^m} \quad (15)$$

za promenu spljoštenosti sa vremenom homogenizovanja t . Značenje pojedinih veličina u izrazima (14) i (15) vidi se iz početnih uslova.

III. Promena parametara jednačine proticanja u procesu emulgovanja

Proticanje razblaženih emulzija koncentracije disperzne faze manje od oko 40% je njutnovsko⁽⁴⁵⁾, i viskozne karakteristike mogu se prikazivati koeficijentom viskoziteta. Ukoliko je koncentracija veća od 40% emulzije pokazuju ne-njutnovsko proticanje. Što je koncentracija dispergovanog ulja veća nenjutnovski karakter sistema postaje sve izrazitiji, tako da je reološke karakteristike najpovoljnije prikazivati parametrima jednačina proticanja⁽¹⁶⁾. Proverena je i zadovoljava kod različitih sistema, a naročito dobro kod koncentrovanih emulzija sledeća jednačina proticanja^(23,45):

$$\eta_a = \frac{\eta'' - \eta'}{(D+1)^M} + \eta' \quad (16)$$

gde je: η_a - prividni viskozitet, D - brzina smicanja, M - stepen nenjutnovskog karaktera sistema, η'' - viskozitet za $D = 0$, η' - viskozitet kada $D \rightarrow \infty$. Parametri jednačine proticanja η'' i η' dobro održavaju promene viskoziteta prouzrokovane dejstvom različitih faktora, kao i u procesu homogenizovanja, usled promene veličina i raspodele veličina.

Zavisnost koeficijenta viskoziteta, odnosno parametara jednačine proticanja od vremena trajanja homogenizovanja može da se nadje matematičkim putem, ako se podje od izraza za "brzinu promene viskoziteta sa specifičnom površinom"⁽⁴⁵⁾. Ova brzina se ne menja tokom emulgovanja, tako da je: $dS = d\eta/K'$. Zamenom vrednosti za dS u izraz (11) dobija se sledeća diferencijalna jednačina:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{K}{(t+1)^{m+1}} \quad (17)$$

U toku homogenizovanja specifična površina teži graničnoj vrednosti, tj. $S \rightarrow S_{\infty}$ (kada $t \rightarrow \infty$), tako da i viskozitet η ima neku graničnu vrednost, označenu sa η_{∞} .

Za $t = 0$ viskozne osobine emulzije karakteriše konstanta η_0 , proporcionalna specifičnoj površini S_0 . Postoje, dakle, dva početna uslova: za $t=0$, $\eta=\eta_0$ i kada $t \rightarrow \infty$, $\eta=\eta_{\infty}$. Na osnovu opšteg rešenja diferencijalne jednačine (17) i početnih uslova sledi parcijalno rešenje:

$$\eta = \eta_{\infty} - \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{(t+1)^m} \quad (18)$$

gde je: η - viskozitet emulzije, t - vreme homogenizovanja, m - konstanta koja ima isto značenje kao i u izrazu (10), η_{∞} viskozitet emulzije kada $t \rightarrow \infty$, η_0 - viskozitet emulzije za $t=0$. Promena parametra η' i η'' jednačine (16) nenjutnovnskih emulzija sa vremenom trajanja homogenizovanja može se naći istim postupkom, što znači da se tražene zavisnosti mogu dobiti jednostavnom zamenom odgovarajućih veličina u izraz (18), na primer: η'' umesto η , η_{∞}'' umesto η_{∞} o η_0'' umesto η_0 . Zavisnost parametra η'' od trajanja emulgovanja u tom slučaju je:

$$\eta'' = \eta_{\infty}'' - \frac{\eta_{\infty}'' - \eta_0''}{(t+1)^m} \quad (19)$$

gde je: η'' - parametar jednačine proticanja (16) kada je $D=0$) u trenutku emulgovanja t , η_0'' - isti parametar za $t=0$ i $D=0$, η_{∞}'' - isti parametar kada $t \rightarrow \infty$ i $D=0$.

Zamene $\eta = \eta'$, $\eta_{\infty} = \eta'_{\infty}$ i $\eta_0 = \eta'_0$ u izraz (18) daju funkcionalnu zavisnost parametra jednačine proticanja η' od vremena homogenizovanja t :

$$\eta' = \eta'_{\infty} - \frac{\eta'_{\infty} - \eta'_0}{(t+1)^m} \quad (20)$$

gde je: η' - parametar jednačine proticanja (16) (kada $D \rightarrow \infty$), t - vreme homogenizovanja, η'_{∞} - vrednost parametra η' kada $t \rightarrow \infty$ i $D \rightarrow \infty$, η'_0 - isti parametar za $t=0$ i kada $D \rightarrow \infty$.

Do identičnih zavisnosti viskoziteta, odnosno parametara jednačine proticanja od vremena trajanja emulgovanja može se doći, i ako se podje od izraza za promenu površinskog srednjeg prečnika, odnosno za promenu parametra a u toku homogenizovanja, uzimajući u obzir jednakosti $\bar{x} = 6/S$, odnosno $a = 3S/(6-SX)$.

E K S P E R I M E N T A L N I D E O

IV. Materijal i metode rada

IV.1 *Materijali*

Za spravljanje emulzija korišćeni su sledeći materijali:

- parafinsko ulje, čija je gustina $0,853 \text{ g/cm}^3$ a viskozitet 55,2 cp na 20°C (označeno sa PUI), i parafinsko ulje čija je gustina $0,854 \text{ g/cm}^3$ i viskozitet 167 cp na 20°C (ulje označeno sa PU II),

- emulgatori: nejonski, Tween 80 (polioksietilen sorbitan monooleat) (proizvodjač "DIFCO" - USA), Tween 65 (polioksietilen sorbitan tristearat), Tween 60 (polioksietilen sorbitan monostearat), Tween 40 (polioksietilen sorbitan monopalmilat), Tween 20 (polioksietilen sorbitan monolaurat) ("Koch Light Laboratories", Engleska),

anjonski, natrijum paradodecilbenzolsulfonat i natrijumdodecilsulfat, ("Serva" - Zapadna Nemačka), i

makromolekularni, natrijumkazeinat, ("Rovita" - Zapadna Nemačka),

... - paratoluidin, ugljentetrahlorid, natrijumhidroksid, natrijumhlorid i hlorovodonična kiselina, sve hemikalije su domaće proizvodnje, čistoće p.a.,

- destilovana voda.

IV.2 *Instrumenti*

Korišćeni su sledeći aparati i pribori:

- homogenizer Ultraturrax T-45 sa generatorom T-30 G, prečnika rotora 30 mm, periferna brzina 14 m/sec, proizvodjač Janke-Kunkel - Zapadna Nemačka.

IV.3 Spravljanje emulzija

Emulzije su pripremane mehaničkim putem, dispergovanjem uljne faze pomoću homogenizera postupkom "emulgator rastvoren u vodi". Rastvoru emulgatora dodata je uz rad homogenizera određena količina ulja u toku jednog minuta. Emulgovano je u staklenom cilindričnom sudu, visine 170 mm i prečnika 80 mm. Količina emulzije koja se homogenizuje iznosila je 500 g, a težinski odnosi komponenata zavisili su od koncentracije ulja i emulgatora. Generator homogenizera nalazio se uronjen u emulziji, udaljen od dna suda oko 2 cm. Ispitivanjima je utvrđeno da je pri ovim uslovima potrebno da donja ivica generatora bude ispod površine emulzije najmanje 70 mm. Kod manjih dubina uronjavanja pri produženom homogenizovanju, usled intenzivnog uvlačenja vazduha može doći do povećavanja prečnika kapljica. U našem slučaju dubina uronjavanja iznosila je 100-110 mm. U toku homogenizovanja uzimani su uzorci za ispitivanje viskoznih osobina i raspodele veličine kapljica, što s obzirom na dovoljnu dubinu uronjavanja nije imalo uticaja na dalje emulgovanje.

Emulzije su spravljanje na temperaturi od $27 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Usled intenzivnog mešanja, naročito kod emulzija većih koncentracija ulja, dolazi do razvijanja znatne količine toplote, tako da je potrebno efikasno hladjenje. Temperatura rashladne tečnosti treba da je niža od temperature spravljanja, a zavisi od koncentracije ulja u emulziji, kako to pokazuje sledeća tabela.

Temperature spravljanja emulzije $^{\circ}\text{C}$

Koncentracija emulzije %	70	60	50	40	30	20	10
Temperatura spravljanja $^{\circ}\text{C}$	27,0	27,0	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Temperatura rashladne tečnosti $^{\circ}\text{C}$	0	10	15	18	20	20	20

Emulzije su homogenizovane homogenizerima Ultraturrax i Zenith u trajanju od 96 minuta. Uzorci za odredjivanje raspodele veličina dispergovanih kapljica, viskozimetrijska i druga merenja uzimani su nakon 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta. U diskusiji rezultata neće se navoditi tip homogenizera i broj obrtaja za slučajeve, kada je korišćen homogenizer Ultraturrax, a broj obrtaja rotora iznosio 9.200 o/min, pošto je većina emulzija spravljana pri ovim uslovi-
ma.

IV.4 Odredjivanje veličina i raspodele veličina kapljica

Veličina i raspodela veličina kapljica dispergovanih ulja u emulzijama odredjivana je brojačem Coulter-Counter, tip B, korišćenjem mernih cevi sa otvorom od 30 μ i 50 μ . Broj kapljica u nekom uzorku odredjivan je u intervalima prečnika širine jednog mikrona (1,5-2,5; 2,5-3,5; 3,5-4,5 itd.) ili širine 0,5 μ (kod homogenijih emulzija i manjih prečnika), a za vrednost prečnika uzimana je sredina intervala. Položaji potenciometara brojača koji definišu granice intervala izračunati su na osnovu prethodno utvrdjene kalibracione konstante. Za tu svrhu napravljen je poseban program za računar 9100A Hewlett-Packard.

Za svaku mernu cev kalibraciona konstanta odredjivana je prema uputstvu proizvođača⁽⁵⁰⁾ sa monodispersnim česticama prečnika 11 μ (Paper Mulberry Spores) i 3,15 μ (lateks polistirol divinilbenzola) isporučeni-
m uz aparat od strane proizvođača.

Raspodela veličina kapljica ispitivana je u uzorcima koji su razblaživani 0,9% rastvorom natrijumhlorida. Praktično, nekoliko kapi emulzije pomešano je sa 160 ml profiltriranog rastvora natrijumhlorida kojem je prethodno dodato 2 ml dvoprocentnog rastvora Tweena 80. Iako stepen razblaživanja kod svih uzoraka

nije bio potpuno isti, to nije imalo uticaja na rezultate merenja⁽⁵¹⁾.

Čestice nečistoće uklanjane su iz rastvora elektro-
lita filtriranjem kroz membranski filter prečnika pora 0,1 μ
(Sartorius, Zapadna Nemačka). Kod profiltriranog elektroli-
ta određivan je takodje broj čestica (slepa proba). Zbog
električnih smetnji, koje se pojavljuju u spoljnom električ-
nom kolu i mogućnosti nereálnih rezultata nije kod većine
uzoraka određivan broj kapi prečnika manjih od 1,5 μ . Za
ovaj interval (0-1,5 μ) izračunat je broj kapljica na osno-
vu kumulativnih apsolutnih učestanosti prečnika većih od
1,5 μ ekstrapolacijom po postupku koga preporučuje i proiz-
vodjač⁽⁵²⁾.

Na osnovu izmerenih apsolutnih brojnih učestanosti
izračunavane su relativne brojne učestanosti prečnika, kao
i apsolutne i relativne učestalosti za prečnički, površin-
ski i zapreminski prosek. Od relativnih učestanosti polazi-
lo se u daljoj obradi rezultata.

IV.5 Viskozimetrijska merenja

Reološko ponašanje emulzija, koncentracije disper-
zne faze 50%, 60% i 70% određivano je rotacionim vi-
skozimetrima RV1 i RV3 sa mernim priborom NV-St, na
temperaturi od 20°C. Mereno je pri različitim broje-
vima obrtaja rotora viskozimetra, tako da je određi-
van napon smicanja τ [dyn/cm²] u funkciji brzine smi-
canja D [sec⁻¹].

Emulzije koncentracije ulja manje od 50% ispitiva-
ne su na viskozno ponašanje Ubbelohde-ovim kapilarnim
viskozimetrom za rad sa spoljašnjim pritiskom⁽⁵³⁾. Od-
ređivana su vremena isticanja uzorka iz merne kugle
viskozimetra pri različitim spoljašnjim pritiscima.
Pritisak je meren vodenim i živinim manometrom u obli-
ku U-cevi. Na osnovu izmerenih vremena isticanja i pri-

tiska izračunavani su napon smicanja i brzine smicanja. Greška merenja koja iznosi $\pm 0,5\%$ određena je na osnovu viskozometrijskih ispitivanja sa 50% rastvorom saharoze poznatog viskoziteta, izmerenog Cannon-Ubbelohde-ovim kapilarnim viskozimetrom sa visećim nivoom (konstanta viskozimetra određena je od strane proizvođača, Cannon Instrument Company).

IV.6 *Odredjivanje koncentracije Na-paradodecilbenzolsulfonata u rastvoru*

Količinu Na-paradodecilbenzolsulfonata (NaPDBS) u nekom uzorku moguće je odrediti analitičkim putem, po metodi koja se zasniva na sposobnosti ove površinski aktivne materije da gradi kompleks sa p-toluidin hidrohloridom⁽⁵⁴⁾. Stvaranjem kompleksa oslobadja se ekvivalentna količina hlorovodonične kiseline koja se određuje titracijom sa natrijumhidroksidom.

Metoda se obično koristi za utvrđivanje sadržaja NaPDBS-a u pastama u industriji deterdženata. U našem slučaju određivana je koncentracija NaPDBS-a u rastvoru pre emulgovanja, kao i u kontinualnoj fazi, nakon isplivavanja kapljica ulja u gornji deo suda sa emulzijom.

Radi isplivavanja kapljica emulzije su posle spravljanja ostavljane da stoje 24-48 časova na sobnoj temperaturi. Nakon toga bistri deo emulzije centrifugiran je na 16.000 o/min u centrifugi T-24 (Janetzki DDR) u toku 15 minuta da bi se uklonile eventualne zaostale kapljice ulja. Usporedna ispitivanja koncentracije NaPDBS-a u centrifugiranim i necentrifugiranim rastvorima pokazala su da centrifugiranje uglavnom nije potrebno.

Iz razlike koncentracija emulgatora u rastvoru pre emulgovanja i u rastvoru izdvojenom iz emulzije mo-

že se izračunati apsorbirana količina NaPDBS-a na graničnoj površini ulje/voda.

IV.7 Matematička obrada eksperimentalnih rezultata na računaru

Za obradu rezultata eksperimenata korišćen je stoni računar 9100A Hewlett-Packard, sa proširenom memorijom i X-Y pisačem. Za ovu svrhu napravljeno je više različitih programa.

Kod obrade rezultata merenja raspodele veličina kapljica u emulzijama, polazilo se od podataka dobijenih direktno na brojaču. U programu su određivane apsolutne i relativne učestanosti prečnika, izražene putem brojnih, prečničkih, površinskih i zapreminskih proseka, kao i vrednosti odgovarajućih funkcija gustine. Na osnovu apsolutnih diferencijalnih učestanosti putem momenata raspodele^(46,55) određivani su statistički parametri raspodele: srednji prečnik, \bar{x} $|\mu|$, disperzija σ^2 , standardno odstupanje σ , asimetrija β_1 , spljoštenost β_2 , kao i specifična površina $S|m^2/cm^3|$.

Za izračunavanje koeficijenta jednačine gama raspodele⁽⁹⁾ i crtanje grafika krive raspodele sa histogramom napravljen je poseban program, koji je sadržavao i programske instrukcije za X-Y pisač, na kome su dobijena grafička rešenja. Koeficijenti jednačine gama raspodele određivani su polazeći od površinske funkcije gustine:

$$y_p = \frac{n_i \pi x_i^2}{\sum n_i \pi x_i^2} \frac{100}{\Delta x_i} = \frac{100a^{aX+3}}{\Gamma(aX+3)} x^{aX+2} e^{-ax}$$

gde je: n_i - broj kapi i-te vrste, x_i - prečnik kapi, aX i a - koeficijenti gama raspodele.

Izraz $|100a^{aX+3}/\Gamma(aX+3)|$ označen je sa G u kome Γ označava gama funkciju. Značenje y_p vidi se iz jednačine (21).

Koeficijenti a , aX i G određivani su linearnom regresijom, po metodi najmanjih kvadrata polazeći od linearnog oblika izraza (21):

$$\ln y_p + ax = (aX + 2) \ln x + \ln G \quad (22)$$

odnosno:

$$Y = AZ + B \quad (22-a)$$

gde je: $(\ln y_p + ax) = Y$, $\ln x = Z$, $(aX+2) = A$, dok je $\ln G = B$. Da bi se odredilo Y izraza prave (22-a) potrebno je znati vrednost koeficijenta a . Početna vrednost koeficijenta a određena je na osnovu eksperimentalnih vrednosti srednjeg prečnika i disperzije iz izraza: $a = \bar{x}/\sigma^2$. Pošto su metodom najmanjih kvadrata primenjenom na pravu (22-a) određene konstante A i B, izračunati su koeficijenti aX i G. Tačna vrednost koeficijenti a odredi se putem izraza:

$$\ln a = \frac{B - \ln 100 + \ln \Gamma(aX+3)}{aX + 3}$$

Za svaku ispitivanu emulziju istovremeno sa odštampanim rezultatima regresione analize X-Y pisač nacrtao je grafik prave (22-a) kao i grafik funkcije raspodele (21) na osnovu vrednosti koeficijenta aX , a i G, zajedno sa histogramom.

Koeficijent aX javlja se kao eksponent kojim se stepenuje x u brojnoj raspodeli, u prečničkoj eksponent je $(aX+1)$, u površinskoj $(aX+2)$, u zapreminskoj $(aX+3)$, dok je koeficijent a isti za sve proseke raspodele. Ovo omogućuje da se za sve proseke gama raspodele izračunaju parametri: srednji prečnik \bar{x} , disperzija σ^2 , standardno odstupanje σ , asimetrija β_1 , spljoštenost β_2 , kao i specifična površina S. Matematički izrazi na osnovu kojih su izračunati nabrojani parametri su:

$$\bar{x} = \frac{aX+j}{a} \quad \sigma^2 = \frac{aX+j}{a^2} \quad \sigma = \sigma^2$$

$$\beta_1 = \frac{4}{aX+1} \quad \beta_2 = \frac{3(aX+2+j)}{aX+j} \quad S = \frac{6a}{aX+3}$$

Veličina j ima vrednost 1 kod brojne raspodele (u indeks uz simbol za parametar treba staviti n), $j=2$ za prečničku raspodelu (u indeks uz simbol za parametar staviti d), $j=3$ za površinsku raspodelu (u indeksu uz simbol za parametar u tom slučaju nalazi se p), $j=4$ za zapreminsku raspodelu (u tom slučaju u indeksu simbola za parametar biće v).

Ocenjivano je koliko se dobro prava linija (22-a) u svakom pojedinačnom slučaju slaže sa eksperimentalnim podacima putem koeficijenata korelacije⁽⁵⁶⁾ r i koeficijenta odredjenosti K_o . Za koeficijent korelacije izračunat na uobičajeni način odredjivan je i interval poverenja na nivou pouzdanosti od 90% na osnovu r raspodele⁽⁵⁶⁾. Koeficijent odredjenosti izračunavan je iz izraza:

$$K_o = \frac{\sum (Y_{i,e} - \bar{Y}_e)^2}{\sum (Y_{i,g} - \bar{Y}_g)}$$

gde se vrednosti označene u indeksu sa e odnose na eksperimentalne podatke, a vrednosti označene sa g izračunate su na osnovu prave (22-a). Što su apsolutne vrednosti koeficijenta korelacije i vrednosti koeficijenta odredjenosti bliže jedinici bolje je slaganje regresije i eksperimentalnih podataka.

Za odredjivanje parametara funkcionalne zavisnosti napona smicanja τ od brzine smicanja D :

$$\tau = \tau_o (D+1)^A \quad (23)$$

(gde je: τ_o - napon smicanja za $D=0$, A - stepen nenjutnovskog karaktera sistema), kao i jednačine proticanja (16) napravljen je poseban program za računar. Parametri su odre-

djeni metodom najmanjih kvadrata linearnom regresijom posle transformacije u linearnu funkciju izraza (16), odnosno (23). Kod jednačine proticanja (16) koja ima tri stepena slobode prilagodjavanja eksperimentalnim podacima i nije linearna po parametrima korišćen je metod interacije. Na osnovu izračunatih parametara nacrtane su na grafiku, pravolinijske zavisnosti jednačina (16) i (23) i eksperimentalne tačke pomoću X-Y pisača.

Slaganja zavisnosti (16) i (23) sa eksperimentalnim rezultatima može se oceniti i u ovom slučaju putem koeficijenta korelacije i koeficijenta odredjenosti, kao i na osnovu izgleda grafičkih rešenja.

IV.8 *Sastav emulzija i uslovi ispitivanja*

Raspodela veličina kapljica dispergovanog ulja i viskozne karakteristike emulzije odredjivani su kod uzorka spravljenih pod različitim uslovima. Ovi uslovi i emulzije grupisani prema izvesnim zajedničkim faktorima dati su u sledećem pregledu:

a) Emulzije parafinskog ulja PUI u vodi, stabilizovane sa emulgatorom Tween 80, spravljene na 9.200 o/min homogenizerom Ultraturrax. Kod ovih emulzija menjano je:

- koncentracija ulja (% tež.) 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% i 10%,
- koncentracija emulgatora: 8%, 5%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, 0,25% i 0,125% (% računati na težinu ulja). Ove koncentracije varirane su kod svake koncentracije ulja,
- trajanje homogenizovanja: 3 min, 6 min, 12 min, 24 min, 48 min i 96 min.

b) 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovana sa 3% tež.emulgatora, spravljena homogenizerom Ultraturrax na 9.200 o/min. Kod ovih emulzija pri spravljanju menjano je:

- emulgator: Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 65, Tween 80, NaPDBS, NaDDS i Na-kazeinat,
- trajanje homogenizovanja: 3 min, 6 min, 12 min, 24 min, 48 min i 96 min.

c) 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovana sa 3% Tween-a 80, spravljena homogenizerom Ultraturrax. Pri spravljanju varirano je:

- broj obrtaja rotora homogenizera: 2.800 o/min, 5.000 o/min, 7.000 o/min i 10.700 o/min,
- trajanje homogenizovanja: 3 min, 6 min, 12 min, 24 min, 48 min i 96 min.

d) 70% i 60% emulzije parafinskog ulja, stabilizovane sa 8%, 5%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, 0,25% i 0,125% Tweena 80, spravljenih homogenizerom Ultraturraks na 9.200 o/min. U ovom slučaju menjano je:

- parafinsko ulje: parafinsko ulje PUI ($\eta = 55,2$ cp na 20°C) i parafinsko ulje PUII ($\eta = 167$ cp na 20°C),
- trajanje homogenizovanja: 3 min, 6 min, 12 min, 24 min, 48 min i 96 min.

e) 70% emulzija parafinskog ulja PUI stabilizovana sa 3% Tween-a 80. Za spravljanje korišćeni su homogenizeri Ultraturrax (2.800 o/min) i homogenizer Zenith (2.800 o/min), menjano je:

- vreme homogenizovanja 3 min, 6 min, 12 min, 24 min, 48 min i 96 min.

f) Radi ispitivanja adsorpcije emulgatora u medjupovršini ulje/voda spravljene su:

- 20% emulzija parafinskog ulja PUI stabilizovana sa: 8%, 3%, 0,5%, 0,443% i 0,125% NaPDBS-a i 40% emulzija parafinskog ulja PUI stabilizovana sa: 8%, 3%, 0,5%, 0,167% i 0,125% NaPDBS-a. Emulzije su homogenizovane 3 min, 12 min, 24 min, 48 min i 96 min.

REZULTATI I DISKUSIJA

V. Veličina i raspodela veličina kapljica ulja u procesu emulgovanja

U toku homogenizovanja emulzija homogenizerima Ultraturrax i Zenith u trajanju od 96 minuta, uzimani su uzorci i određivana je raspodela veličina kapljica elektronskim brojačem. Promene veličina i raspodele veličina kapljica dispergovanog ulja praćene su i prikazivane brojnim karakteristikama slučajne veličine, funkcijom gama raspodele verovatnoća, i grafički pomoću histograma.

Brojne karakteristike veličina i raspodele veličina kapljica, kao što su srednji prečnik \bar{x} , disperzija σ^2 , standardno odstupanje σ , asimetrija β_1 , spljoštenost β_2 i specifična površina S izračunate su direktno iz eksperimentalnih rezultata na osnovu izraza za momente (statistički parametri raspodele) i na osnovu koeficijenta aX i a jednačine gama raspodele (parametri gama raspodele).

Kada se porede vrednosti statističkih parametara sa odgovarajućim vrednostima parametara gama raspodele, zapoza se dobro slaganje između srednjih prečnika, disperzija, standardnih odstupanja i specifičnih površina, što se može videti u tabeli 1 na primeru 60% i 20% emulzija parafinskog ulja PUI u vodi, stabilizovanih sa 8%, odnosno 2% emulgatora Tweena 80, homogenizovanih različito vreme u intervalu od 96 minuta.

I kod većine ostalih ispitivanih emulzija odstupanja parametara \bar{x} , σ i S izračunatih iz eksperimentalnih rezultata od odgovarajućih vrednosti izračunatih na osnovu jednačine gama raspodele (21) uglavnom su kao u tabeli 1.

Tabela 1.

Vrednosti parametara površinske raspodele veličina kapljica izračunatih direktno iz eksperimentalnih rezultata (exp) i na osnovu jednačine gama raspodele (j.g.r.), 60% i 20% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 8% i 2% Tween-a 80

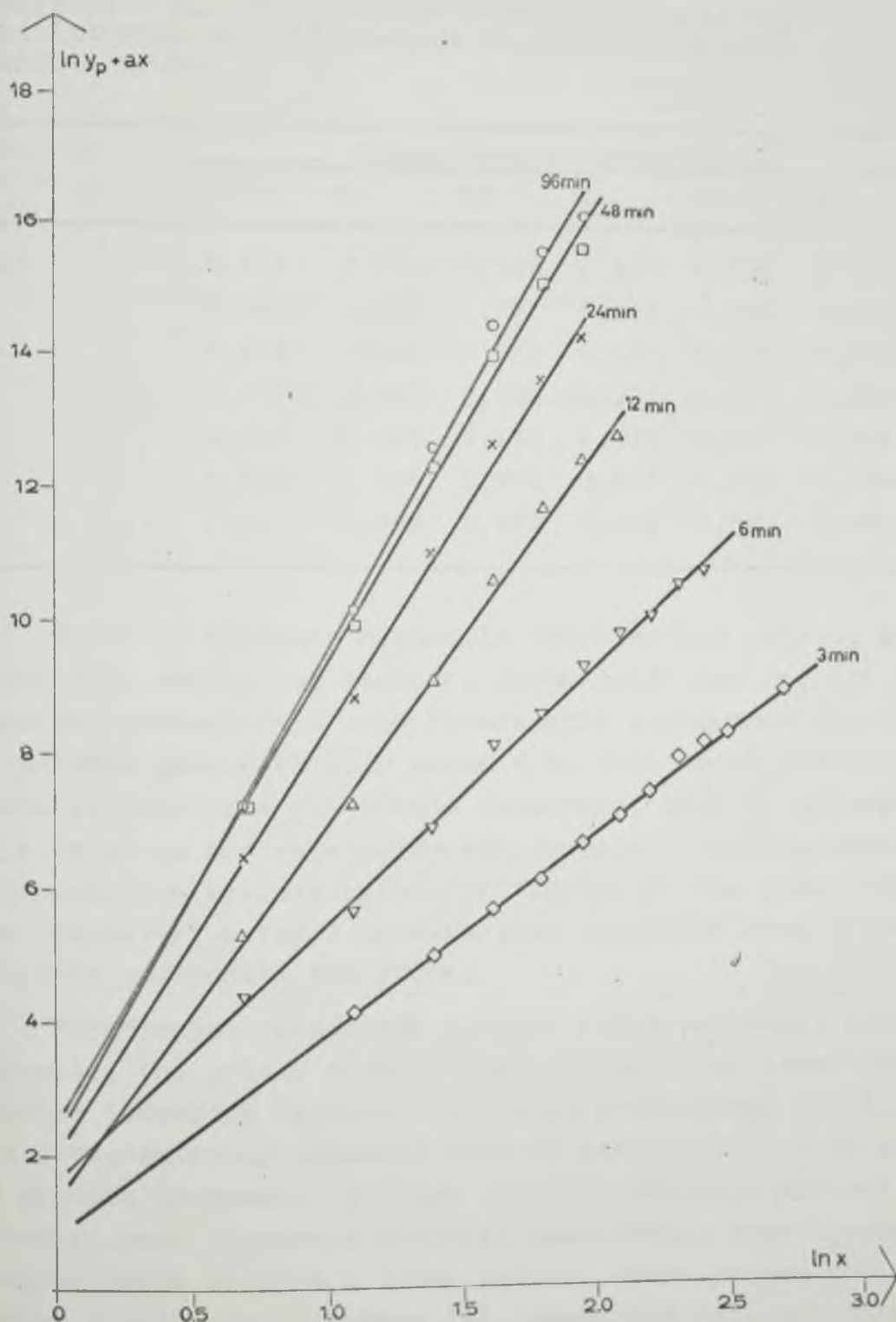
Para- metar raspo- dele	Konce- ntraci- ja ulja %	Način izra- čuna- vanja	Vreme homogenizovanja min					
			3	6	12	24	48	96
\bar{x}	60	exp	2,898	2,289	1,871	1,615	1,332	1,097
		j.g.r.	2,903	2,317	1,844	1,537	1,329	1,245
	20	exp	9,822	7,410	6,226	5,394	3,970	3,973
		j.g.r.	9,050	8,057	5,764	5,094	3,952	3,809
σ	60	exp	1,152	0,944	0,725	0,639	0,571	0,530
		j.g.r.	1,155	0,952	0,721	0,619	0,570	0,560
	20	exp	6,388	4,033	3,279	2,893	2,144	1,776
		j.g.r.	4,646	4,183	3,099	2,769	2,153	1,826
S	60	exp	2,071	2,621	3,206	3,716	4,504	5,467
		j.g.r.	2,067	2,590	3,254	3,903	4,514	4,821
	20	exp	0,611	0,810	0,964	1,112	1,550	1,510
		j.g.r.	0,633	0,745	1,041	1,178	1,518	1,575

Zbog toga u daljem prikazivanju rezultata koristiće se uglavnom parametri jednačine gama raspodele.

Asimetrija β_1 i spljoštenost β_2 izračunati iz eksperimentalnih rezultata odstupaju od odgovarajućih vrednosti određenih na osnovu koeficijenata aX i a (jednačine gama raspodele) više nego prethodni parametri, naročito u slučaju raspodele površinskih i zapreminskih proseka. Brojni proseci asimetrije ili spljoštenosti, određeni putem jednačine raspodele i direktno iz eksperimentalnih rezultata, bolje se međusobno slažu nego površinski ili zapreminski proseci, jer brojni proseci manje zavise od neslaganja učestalosti većih prečni-

ka izračunatih putem jednačine raspodele i odgovarajućih eksperimentalnih učestanosti. Usled promene asimetričnosti i spljoštenosti krive raspodele, menjaju se u istom smislu i parametri β_1 i β_2 , bez obzira da li su određeni na osnovu jednačine ili eksperimentalnih rezultata, tako da se u slučaju poredjenja raspodela veličina kapljica različitih emulzija, radi praćenja dejstva pojedinih faktora, mogu koristiti parametri izračunati na jedan ili drugi način.

Da bi se promene veličina i raspodele veličina kapljica u emulziji pratile pomoću funkcije gustine gama raspodele, treba ustvari izračunati koeficijente $(aX+2)$, a i G jednačine (21). Ovi koeficijenti određivani su metodom najmanjih kvadrata primenjenom na linearni oblik jednačine površinske gama raspodele (22). Grafik pravolinijske zavisnosti (22), zajedno sa eksperimentalnim tačkama prikazan je na slici 1, na primeru 70% emulzija parafinskog ulja, stabilizovanih sa 1% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme. Koeficijenti $(aX+2)$, a i G zajedno sa izračunatim vrednostima koeficijenata korelacije r , granicama intervala poverenja koeficijenta korelacije \underline{r} (donja granica) i \bar{r} (gornja granica) i koeficijenta određenosti K_0 za 40% emulziju parafinskog ulja PUI, stabilizovanu sa 0,5% Tween-a 80 dati su u tabeli 2. Iz tabele se vidi da su koeficijenti korelacije bliski jedinici, sa vrlo uskim intervalom poverenja. I vrednosti koeficijenata određenosti ne razlikuju se mnogo od jedinice. Ovo je slučaj kod gotovo svih ispitivanih emulzija i ukazuje na visok stepen uzajamne zavisnosti promenljivih jednačina (22), odnosno na dobro slaganje funkcije sa eksperimentalnim vrednostima. Ovo znači da i funkcija gustine površinske gama raspodele dobro aproksimira eksperimentalno određene raspodele veličina kapljica. Na osnovu vrednosti koeficijenata $(aX+2)$ i a izračunavani su parametri gama raspodele brojnih, prečničkih, površinskih i zapreminskih proseka: srednji prečnik, standardno odstupanje, disperzija, specifična površina, asimetrija i spljoštenost.



SLIKA 1. LINEARNI GRAFIK JEDNAČINE (21) 70 % EMULZIJE PARAFINSKOG ULJA PU II, STABILIZOVANE SA 1% TWEEN-a, HOMOGENIZOVANE 96(○), 48(□), 24(x), 12(Δ), 6(▽) i 3(◇) minuta

Tabela 2.

Koeficijenti jednačine površinske gama raspodele ($\alpha X+2$), α i G , koeficijenti korelacije r , granice intervala poverenja \underline{r} i \bar{r} koeficijenta korelacije i koeficijenti odredjenosti K_o , 40% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 0,5% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Koeficijenti	Vreme homogenizovanja min					
	3	6	12	24	48	96
$\alpha X+2$	3,213	3,606	3,738	3,991	4,256	5,682
α	0,468	0,584	0,770	0,941	1,130	1,559
G	0,518	0,622	1,780	3,121	5,360	4,867
r	0,991	0,993	0,988	0,991	0,992	0,992
\bar{r}	0,998	0,999	0,998	0,999	0,999	1,000
\underline{r}	0,953	0,959	0,920	0,929	0,925	0,964
K_o	0,981	0,986	0,976	0,982	0,985	0,994

Pošto je ispitana raspodela veličina kod velikog broja emulzija različitog sastava, spravljenih pod različitim uslovima, prikazivanje svih izračunatih parametara različitih proseka gama raspodele zauzelo bi vrlo mnogo prostora i donekle otežavalo poredjenje rezultata, zato je najpogodnije da se za praćenje pojedinih uticaja u toku homogenizovanja uglavnom koriste parametri jednog proseka gama raspodele. Parametri ostalih proseka gama raspodele koristiće se ako treba upotpuniti zaključke.

Poredjenjem različitih proseka istog parametra gama raspodele, (na primer srednji prečnici kapljica izračunati putem jednačine raspodele brojnog, prečničkog, površinskog i zapreminskog proseka) može se zaključiti, da se usled promena raspodela veličina kapljica emulzija menjaju i parametri gama raspodele brojnog, prečničkog, površinskog i zapreminskog proseka u istom smislu. Jedan primer dat je tabelom 3 koja sadrži brojne (n), prečničke (d), površinske (p) i zapreminske (v) proseke parametara gama raspodele.

le 40% emulzija parafinskog ulja PUI, izračunatih korišćenjem vrednosti koeficijenata ($\alpha X+2$) i α iz tabele 2.

Tabela 3.

Parametri brojnih (n), prečničkih (d), površinskih (p) i zapreminskih (v) proseka gama raspodele 40% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 0,5% Tween-a 80 homogenizovanih različito vreme

Parametri raspodele	Vreme homogenizovanja min					
	3	6	12	24	48	96
\bar{x}_n	4,727	4,463	3,555	3,178	2,880	3,002
σ_n^2	10,098	7,643	4,616	3,376	2,548	1,925
$\beta_{1,n}$	1,808	1,535	1,461	1,337	1,229	0,854
$\beta_{2,n}$	5,712	5,803	5,191	5,006	4,843	4,282
\bar{x}_d	6,863	6,175	4,853	4,240	3,765	3,644
σ_d^2	14,66	10,58	6,301	4,505	3,339	2,337
$\beta_{1,d}$	1,245	1,109	1,070	1,002	0,940	0,704
$\beta_{2,d}$	4,868	4,664	4,605	4,504	4,410	4,056
\bar{x}_p	8,999	7,888	6,152	5,303	4,650	4,285
σ_p^2	19,23	13,54	7,987	5,634	4,114	2,748
$\beta_{1,p}$	0,950	0,868	0,844	0,801	0,761	0,599
$\beta_{2,p}$	4,424	4,303	4,266	4,202	4,142	3,898
\bar{x}_v	11,14	9,600	7,450	6,365	5,534	4,962
σ_v^2	23,79	16,44	9,673	6,763	4,896	3,159
$\beta_{1,v}$	0,767	0,714	0,697	0,668	0,639	0,521
$\beta_{2,v}$	4,151	4,070	4,046	4,001	3,959	3,781

S obzirom da su vrednosti parametara različitih proseka gama raspodele izračunate na osnovu koeficijenata ($\alpha X + 2$) i α , odredjenih putem funkcije gustine površinske raspodele, i da viskozne osobine emulzija istog sastava zavise upravo od površinskog srednjeg prečnika i specifične površine, najprirodnije je da se dejstvo pojedinih faktora na proces homogenizovanja prati parametrima površinskog proseka. Time će se istovremeno omogućiti i provera teorijskih izraza izvedenih u poglavlju II i III.

Zavisnost veličina i raspodela veličina kapljica od različitih faktora u procesu homogenizovanja može se pratiti, ne samo pomoću parametara gama raspodele, nego i putem grafika funkcije gustine raspodele verovatnoća, tj. krivom raspodele. Krive gama raspodele na graficima mogu se prikazati zajedno sa histogramima, nacrtanim na osnovu eksperimentalnih vrednosti učestanosti prečnika kapljica. Primer krive raspodele sa histogramom dat je na slici 2 za 30%, 50% i 70% emulziju parafinskog ulja PUI, stabilizovanu sa 0,125%, 5% odnosno 3% Tween-a 80, homogenizovanu 12 minuta.

Posmatranjem grafika mogu se izvoditi odredjeni zaključci o dejstvu pojedinih faktora na raspodelu veličina kapljica. Takodje se na osnovu slaganja krive gama raspodele sa histogramima mogu proveriti zaključci o mogućnostima prikazivanja eksperimentalnih raspodela veličina gama funkcijom, do kojih se došlo na bazi koeficijenata korelacije i koeficijenata odredjenosti. Grafici, kao na slici 2 pokazuju da kod većine ispitivanih emulzija krive raspodele dobro aproksimiraju eksperimentalno izmerene raspodele veličina kapljica.

U daljem izlaganju o uticaju vrste i koncentracije emulgatora, koncentracije i viskoziteta ulja, broja obrtaja rotora i konstruktivnih karakteristika homogenizera na veličinu i raspodelu veličina kapljica disperzne faze emulzija i njihove promene u procesu emulgovanja rezultati će biti prikazani površinskim prosekom parametara gama raspodele, krivama raspodele i histogramima.

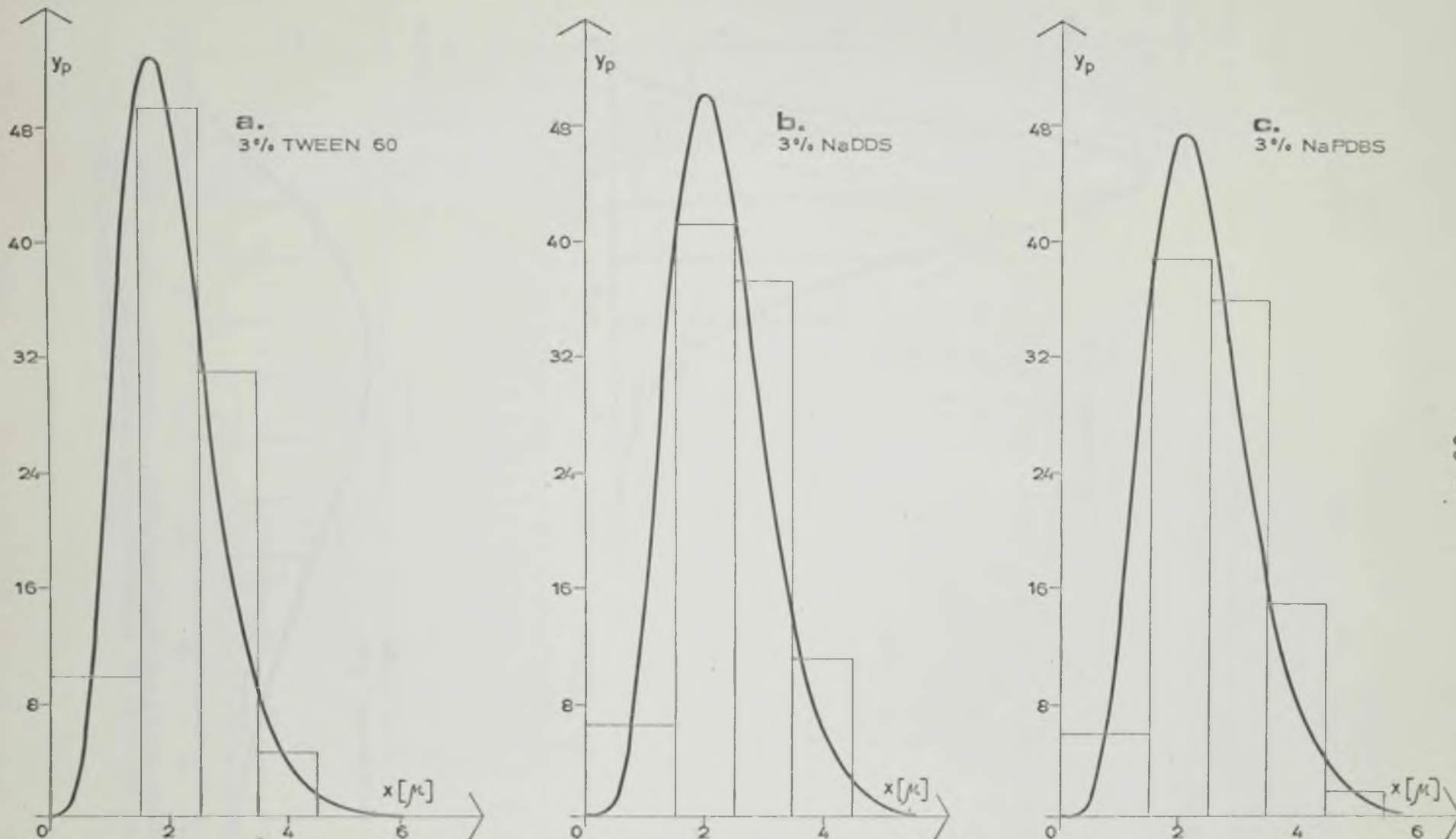
V.1 Uticaj vrste emulgatora

U toku homogenizovanja u trajanju od 96 minuta određivana je raspodela veličina kapljica 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 3% emulgatora: nejonski emulgatori (Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 65 i Tween 80), anjonski emulgatori (NaPDBS i NaDDS) i makromolekularni emulgator, Na-kazeinat.

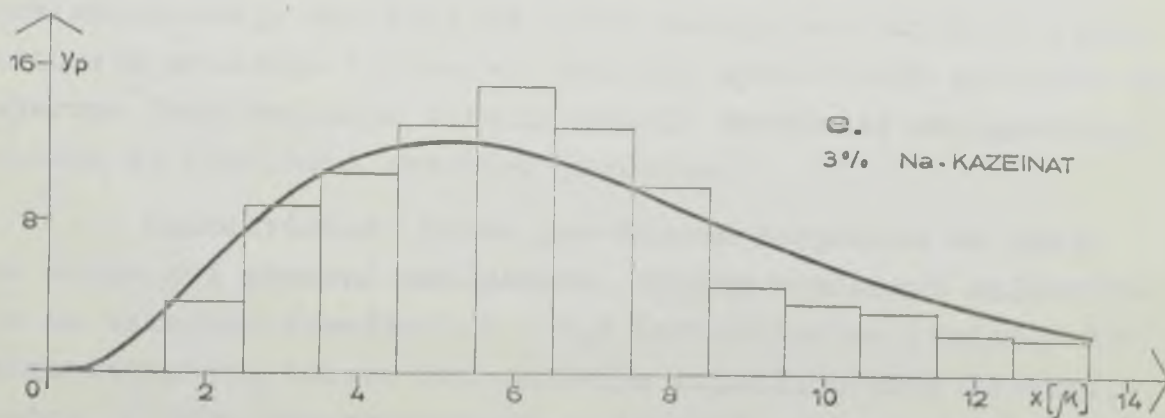
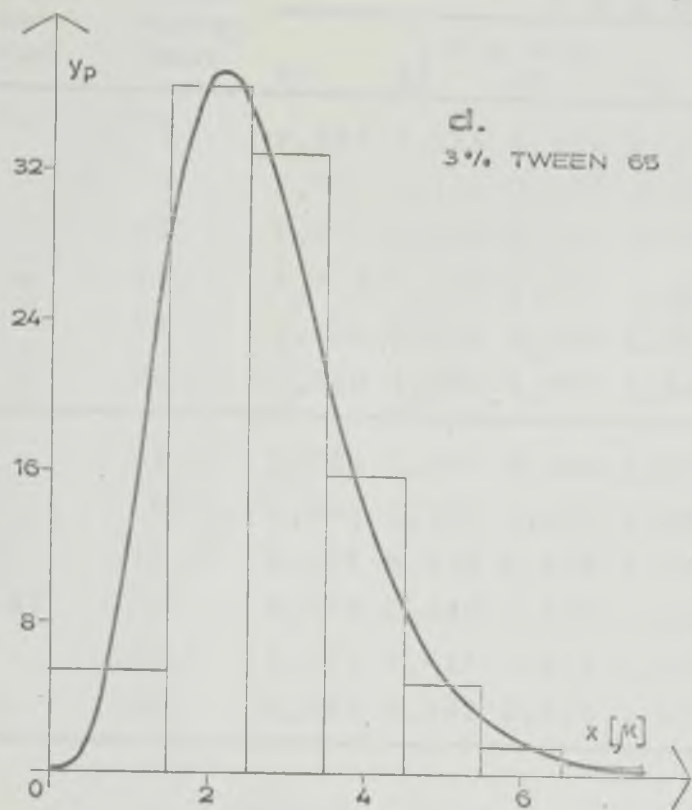
Raspodela veličina kapljica ulja ispitivanih emulzija i njene promene u toku homogenizovanja zavisne su od vrste emulgatora. Ova zavisnost može se pokazati slikama 3 i 3-a, gde su date krive raspodele emulzije, stabilizovanih Tween-om 60, NaDDS-om, NaPDBS-om, Tween-om 65 i Na-kazeinatom, i parametrima površinske raspodele veličina kapljica, na primer srednjim prečnikom i disperzijom (tabela 4).

Srednji prečnici kapljica emulzija stabilizovanih nejonskim emulgatorima medjusobno se ne razlikuju mnogo izuzev ako su emulzije stabilizovane Tween-om 65. Emulzije stabilizovane anjonskim emulgatorima, NaDDS-om i NaPDBS-om imaju veće srednje prečnike od prethodnih emulzija gotovo u celom intervalu vremena homogenizovanja, a manje od emulzije stabilizovanih Tween-om 65, odnosno Na-kazeinatom.

Disperzija σ^2 , koja je pokazatelj polidisperznosti emulzija u toku homogenizovanja smanjuje se u svim ispitivanim slučajevima. Disperzija se najmanje menja sa vremenom emulgovanja kod emulzija stabilizovanih Tween-om 65. Najpolidisperznija je emulzija stabilizovana Na-kazeinatom, kod koje se u toku homogenizovanja parametar σ^2 menja najviše. Od ostalih primera iz tabele 4 emulzije sa emulgatorom Tween-65 imaju najveću disperziju. Ako se medjusobno porede vrednosti disperzije emulzija ostalih emulgatora zapažaju se slične razlike kao i kod srednjih prečnika.



SLIKA 3. POVRŠINSKA I RASPODELA GUSTINE VEROVATNOĆA I HISTOGRAM 70% EMULZIJA M PARAFINSKOG ULJA PUI STABILIZOVANIH SA 3% TWEEN-a 60(a), 3% NaDDS-a (b), 3% NaPDBS-a (c), HOMOGENIZOVANIH 12 MINUTA



SLIKA 3a KRIVE GAMA RASPODELE I HISTOGRAMI 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PUI STABILIZOVANIH SA 3% TWEEN-a 65 (d) I 3% Na-KAZEINATA (e) HOMOGENIZOVANIH 12 MINUTA

Tabela 4.

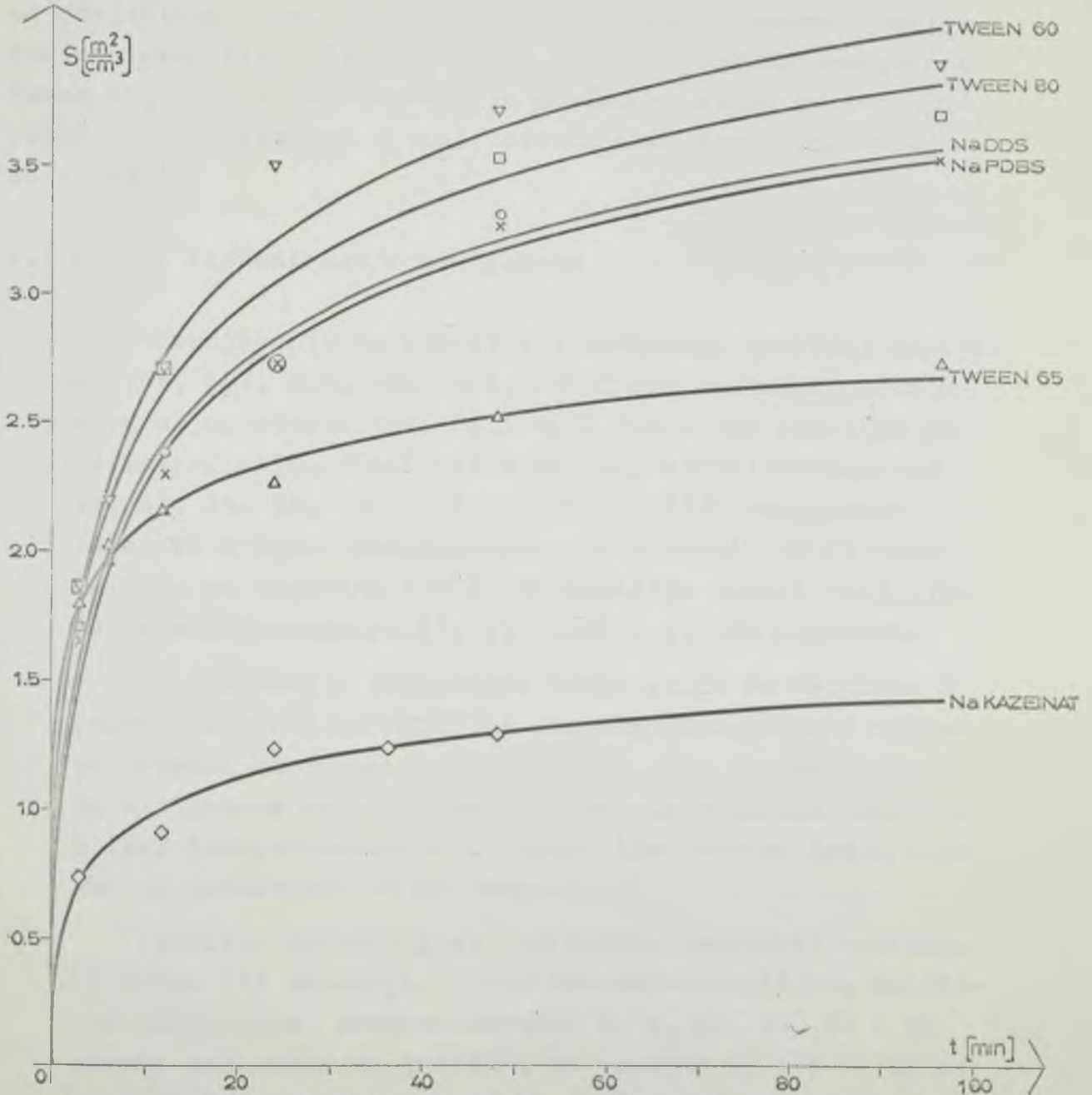
Promena srednjeg prečnika \bar{x} i disperzije σ^2 u toku homogenizovanja 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitim emulgatorima (3% tež.)

Para- me- tar	Vreme homog. min	E m u l g a t o r							
		T w e e n					Na-	Na-	Na-
		60	80	20	40	65	NaDDS	PDBS	zeinat
\bar{x}	3	3,225	3,246	3,028	3,177	3,354	3,513	3,608	8,111
	6	2,737	3,103	2,378	2,631	2,966	3,051	3,068	-
	12	2,230	2,214	2,056	2,230	2,780	2,501	2,607	6,613
	24	1,713	1,877	1,794	1,854	2,658	2,207	2,200	4,841
	48	1,609	1,692	1,751	1,851	2,374	1,688	1,831	4,670
	96	1,530	1,608	1,773	1,664	1,994	1,087	1,690	-
σ^2	3	1,733	2,014	1,348	1,941	1,900	1,718	2,173	18,18
	6	1,041	1,283	0,845	1,289	1,475	1,245	1,370	-
	12	0,712	0,579	0,668	0,765	1,386	0,799	0,903	12,85
	24	0,570	0,458	0,604	0,615	1,886	0,642	0,696	4,211
	48	0,571	0,411	0,615	0,625	1,851	0,639	0,585	3,417
	96	0,585	0,383	0,609	0,597	0,820	0,337	0,390	-

Specifične površine disperzne faze emulzija stabilizovanih navedenim emulgatorima u toku homogenizovanja povećavaju se. Veličina i promene specifične površine sa vremenom emulgovanja zavisiće od vrste emulgatora kojim je stabilizovana emulzija (slika 4). Razlike specifičnih površina disperzne faze emulzija stabilizovanih navedenim emulgatorima slične su razlikama srednjeg prečnika.

Asimetričnost krive površinske raspodele ne menja se mnogo pri promeni emulgatora. Brojne vrednosti asimetrije su uglavnom između 0,6 i 0,8 bez obzira na trajanje homogenizovanja, izuzev kod emulzija stabilizovanih Na-kazeinatom. U toku homogenizovanja asimetričnost se posle 3 minuta praktično ne menja. Jedino kod emulzija sa Na-kazeinatom

tokom homogenizovanja u trajanju od 96 minuta asimetrija se smanji od 1,15 do 0,58.



SLIKA 4. PROMENA SPECIFIČNE POVRŠINE S U TOKU HOMOGENIZOVANJA 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, STABILIZOVANIH RAZLIČITIM EMULGATORIMA

Na osnovu izloženih rezultata vidi se da 70% emulzije parafinskog ulja PUI, stabilizovane različitim emulgatorima u količini od 3% računato na težinu ulja, homogenizovane različito vreme u intervalu od 96 minuta pokazuju manje ili veće razlike u veličini i raspodeli veličina kapljica. Razlike su veće kod emulzija stabilizovanih emulgatorima različitog tipa, nego kod emulzija stabilizovanih emulgatorima istog tipa. Izuzetak je u grupi nejonskih emulgatora Tween 65, što je najverovatnije posledica slabe rastvorljivosti ovog emulgatora u vodi (ostali emulgatori rastvaraju se u vodi).

V.2 Uticaj koncentracije emulgatora

Odredjivanja je veličina i raspodela veličina kapljica 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% i 10% emulzija parafinskog ulja, viskoziteta 55,2 cp i 70% i 60% emulzije parafinskog ulja, viskoziteta 167 cp, stabilizovanih sa 8%, 5%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, 0,25% i 0,125% emulgatora Tween 80 u toku homogenizovanja u trajanju od 96 minuta. Takodje su ispitane 40% i 20% emulzije parafinskog ulja PUI stabilizovane sa 8%, 3%, 0,5% i 0,125% NaPDBS-a.

Koncentracija emulgatora bitno utiče na veličinu i raspodelu veličina kapljica dispergovanog ulja i njihovu promenu sa vremenom emulgovanja, što je koncentracija emulgatora veća, promene raspodele veličina kapljica u toku homogenizovanja su izrazitije. Ovo se jasno vidi ako se posmatraju krive raspodele.

Funkcije gustine gama površinske raspodele veličina kapljica 60% emulzija, stabilizovanih različitom količinom emulgatora, homogenizovanih 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta prikazane su grafički na slikama 5, 6 i 7. Na osnovu izgleda krivih raspodele vidi se, da se u toku homogenizovanja najviše menja raspodela veličina kapljica 60% emulzije sa 8% Tween-a 80. Sa smanjenjem koncentra-

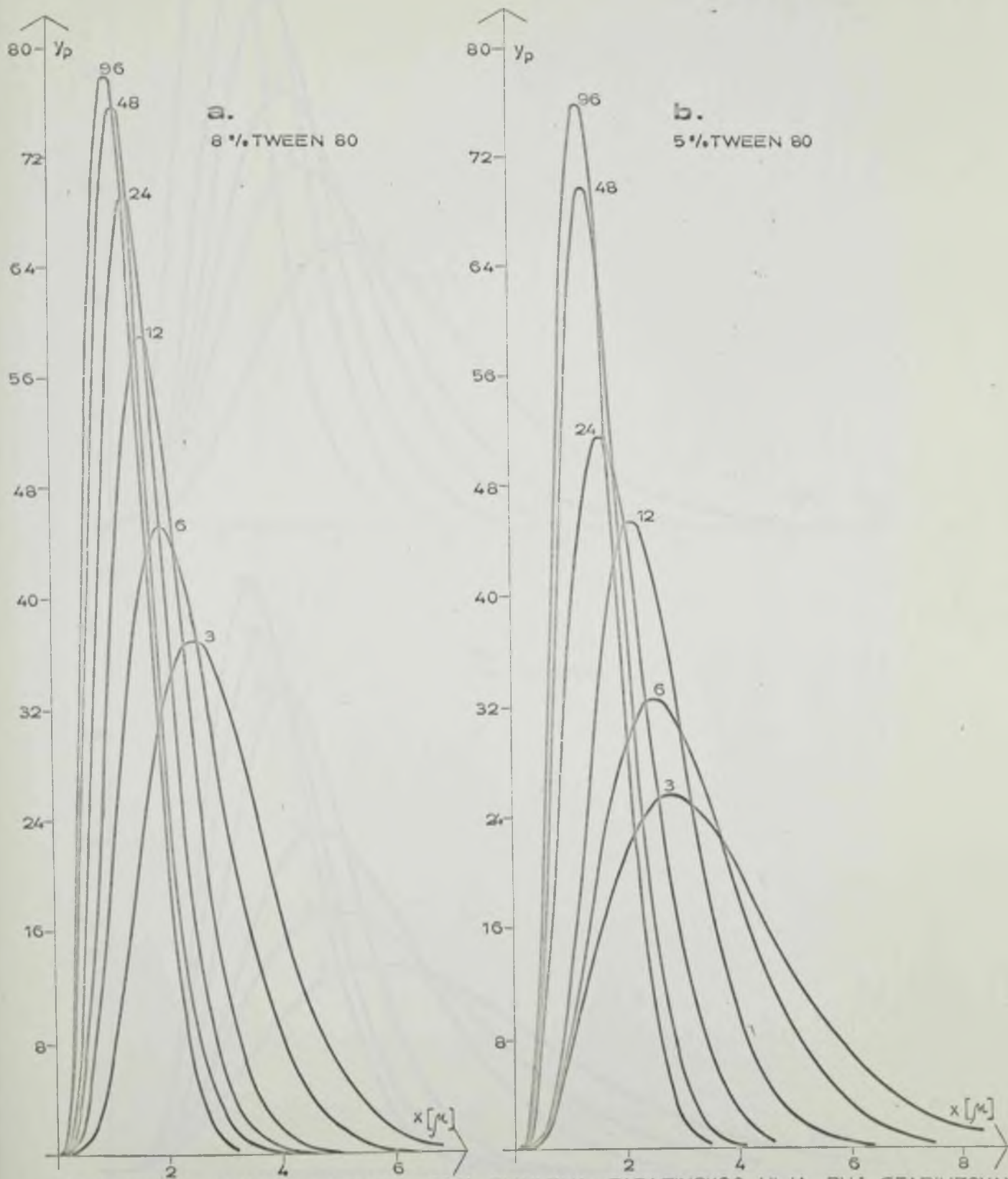
cije emulgatora manje se menjaju raspodele veličina u toku homogenizovanja, a u slučaju emulzije sa 0,125% Tween-a 80 raspodela veličina ostaje praktično ista. Krive raspodele pokazuju da se sa vremenom homogenizovanja smanjuje srednji prečnik i polidisperznost.

Kod 70%, 50%, 40%, 30%, 20% i 10% emulzija parafinskog ulja rezultati su slični, tj. u toku homogenizovanja više se menja raspodela veličina kapljica ako je koncentracija emulgatora veća. I za 70% emulziju parafinskog ulja većeg viskoziteta važe prethodni zaključci.

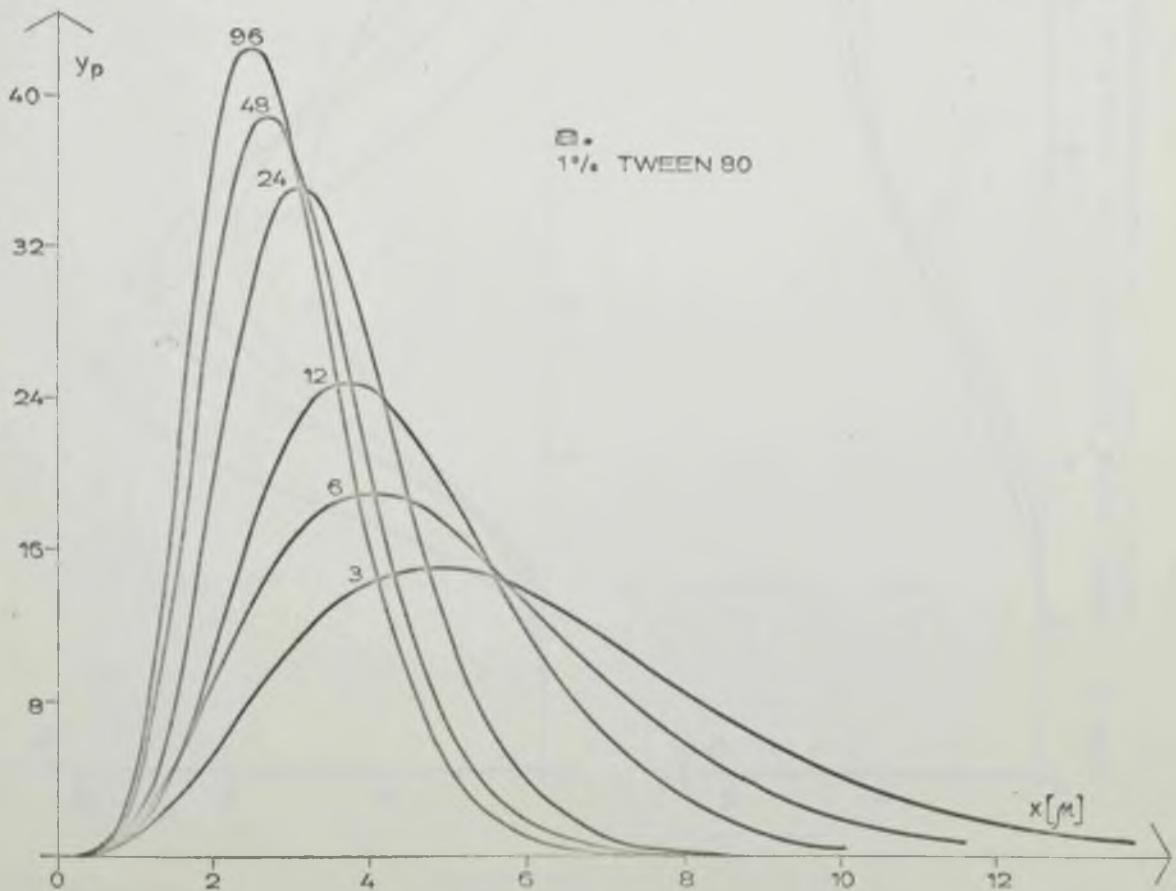
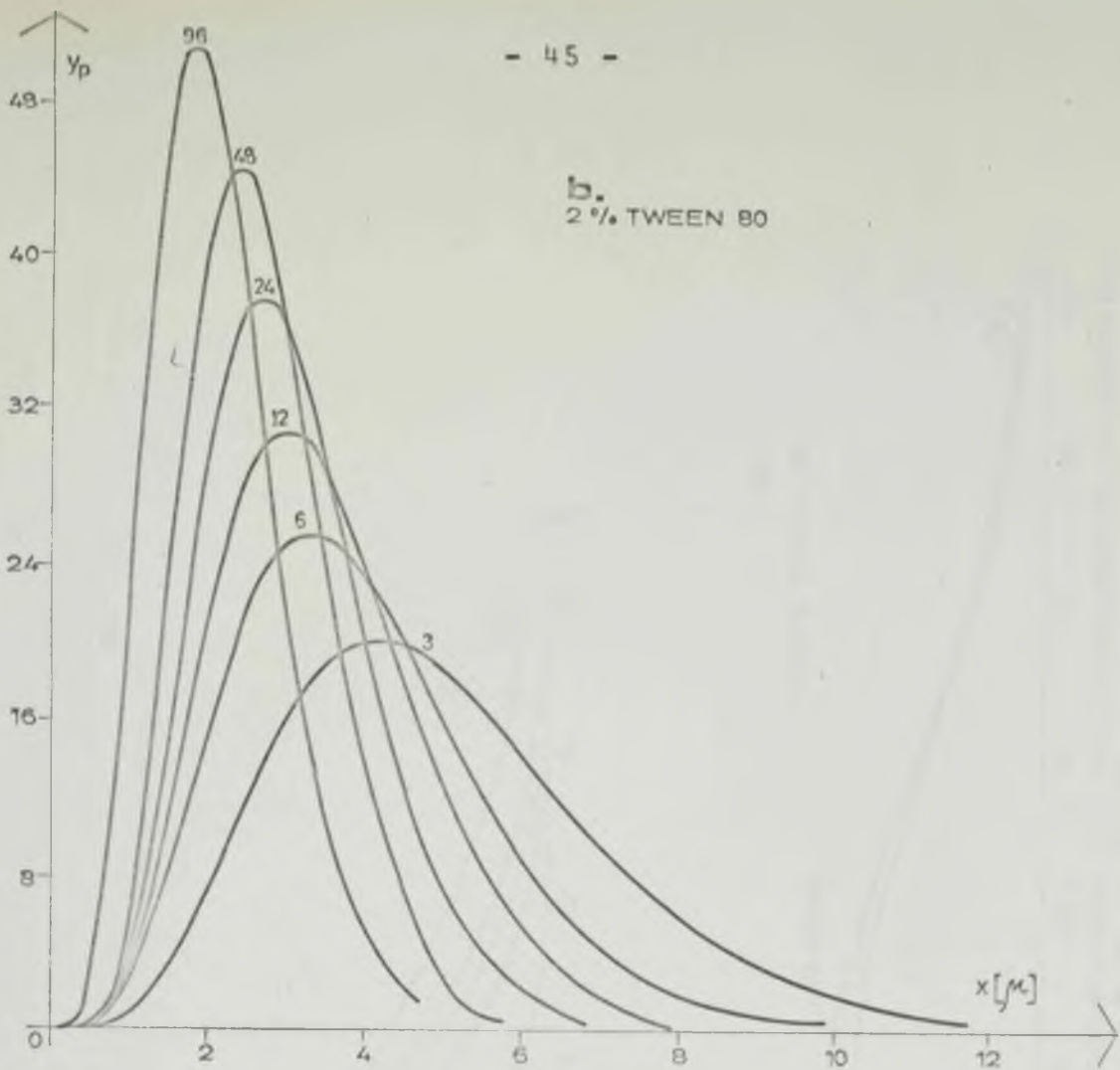
Promena veličina i raspodela veličina za vreme homogenizovanja emulzija različitih koncentracija emulgatora može se pratiti i putem parametara raspodele.

Najviše zastupljeni prečnik X brojne raspodele veličina u toku homogenizovanja pokazuje određene promene zavisne od koncentracije emulgatora, što se može videti na slikama 8 i 8-a. U slučaju 70%, 60% i 50% emulzija, stabilizovanih sa 0,125% emulgatora Tween 80, u prvih 12 minuta homogenizovanja prečnik X delimično raste a posle toga se ne menja (slika 8). Kod 70%, 60% i 50% emulzija stabilizovanih sa 0,25%, 0,5% i 1% Tween-a 80 najviše zastupljeni prečnik X ne menja se u čitavom intervalu emulgovanja. Prečnik X emulzija sa 2%, 3%, 5% i 8% emulgatora u početku se smanjuje a posle ostaje konstantan.

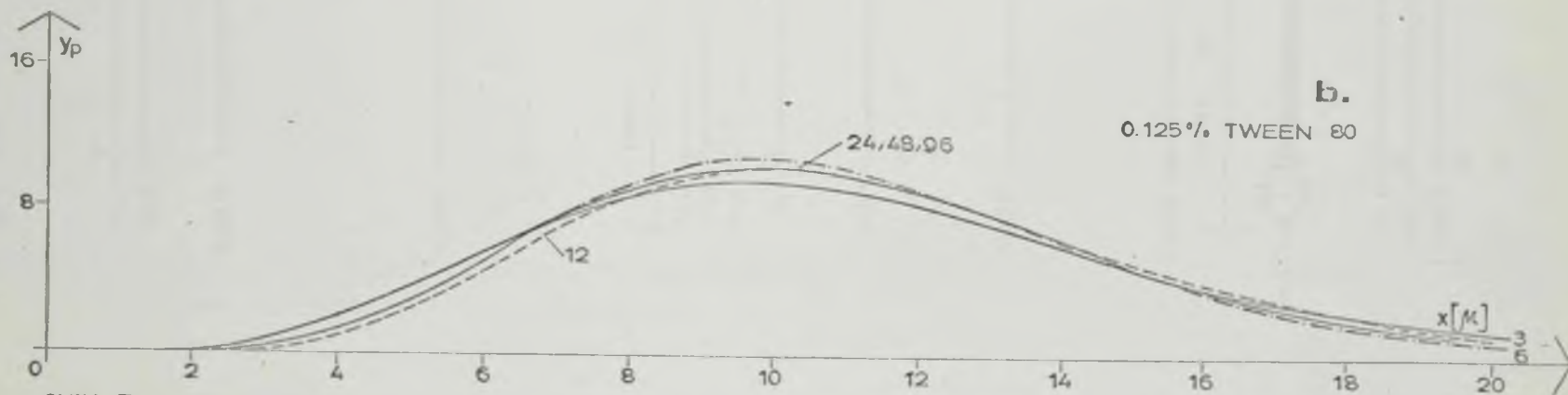
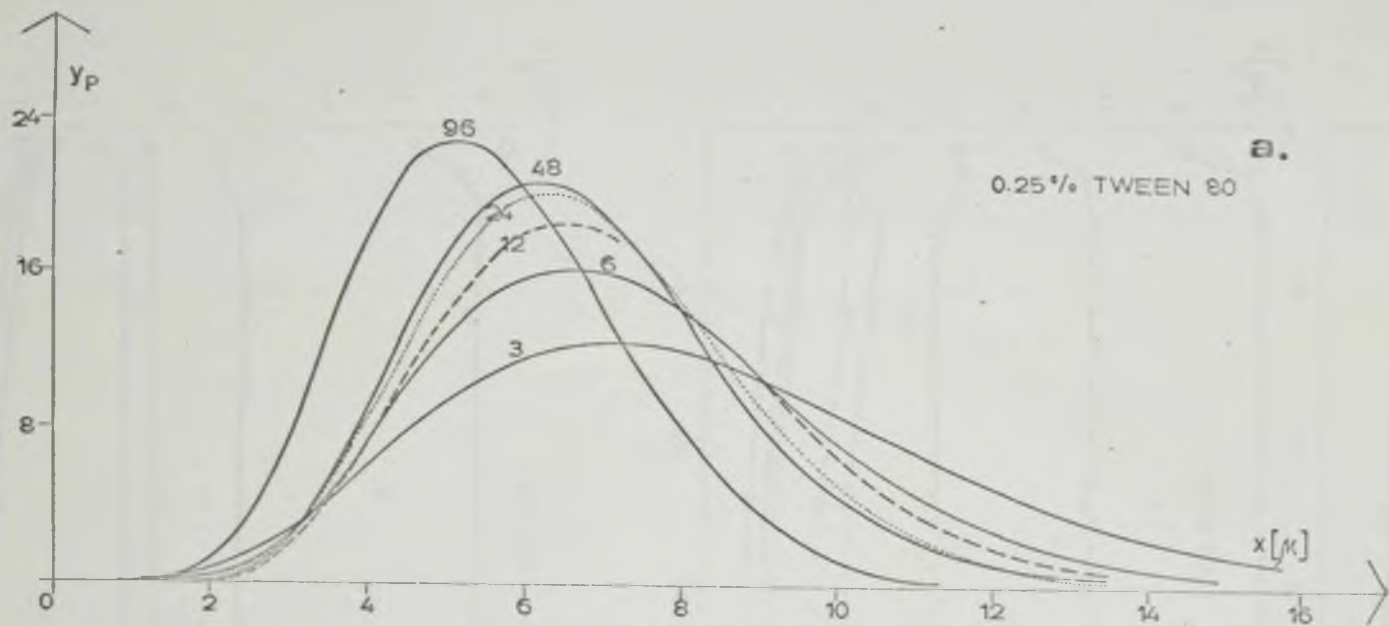
Sa emulzijama koncentracije ulja 40%, 30%, 20% i 10% (slika 8-a) dobijeni su dosta slični rezultati. Naime, kod emulzija sa koncentracijom Tween-a 80 od 0,125% prečnik X prvo raste, ali konstantnu vrednost postiže posle 48 minuta homogenizovanja. Na isti način menja se najviše zastupljeni prečnik emulzija sa 0,25% Tween-a 80. Kada je koncentracija emulgatora 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% i 8% u toku homogenizovanja 30% i 40% emulzija menja se X kao u slučaju 50%, 60% i 70% emulzija. Kod 20% i 10% emulzija sa 0,5%, 1%, 2%, 3%, 5% i 8% prečnik X sa vremenom ne menja se sistematski, što ustvari pokazuje da je najviše zastupljeni prečnik X praktično konstantan u čitavom intervalu homogenizovanja od 96 minuta.



SLIKA 5. KRIVE GAMA RASPODELE 60% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I STABILIZOVANIH SA 8% (a) i 5% (b) TWEEN-a 80, HOMOGENIZOVANIH 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta

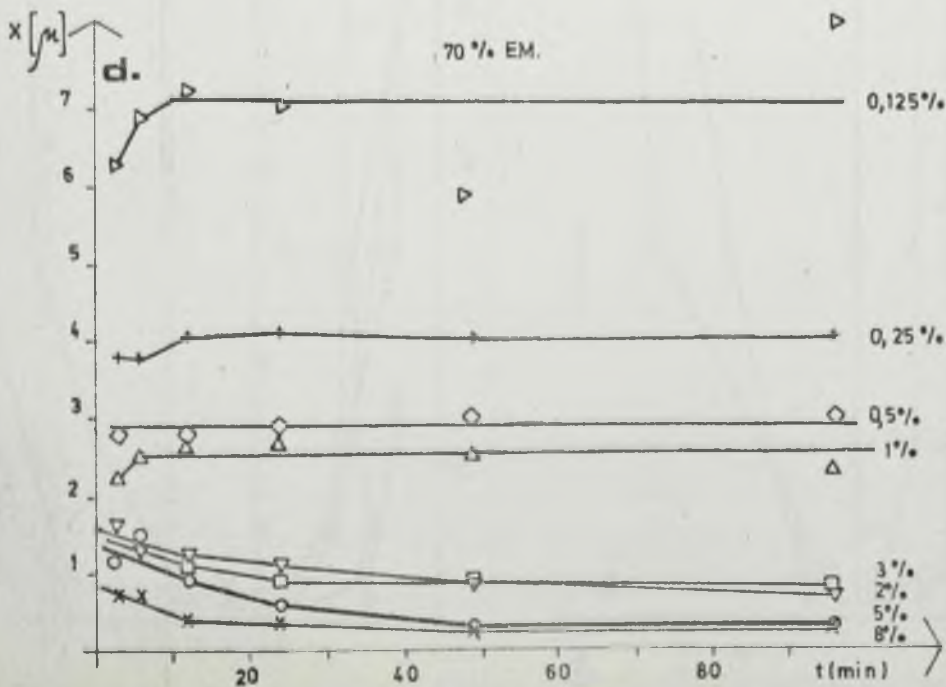
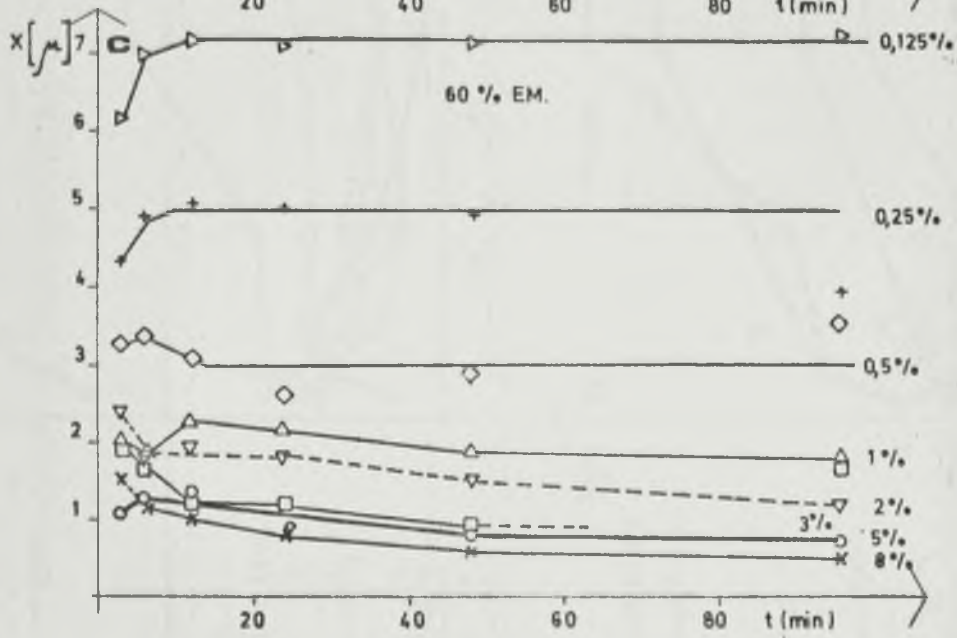
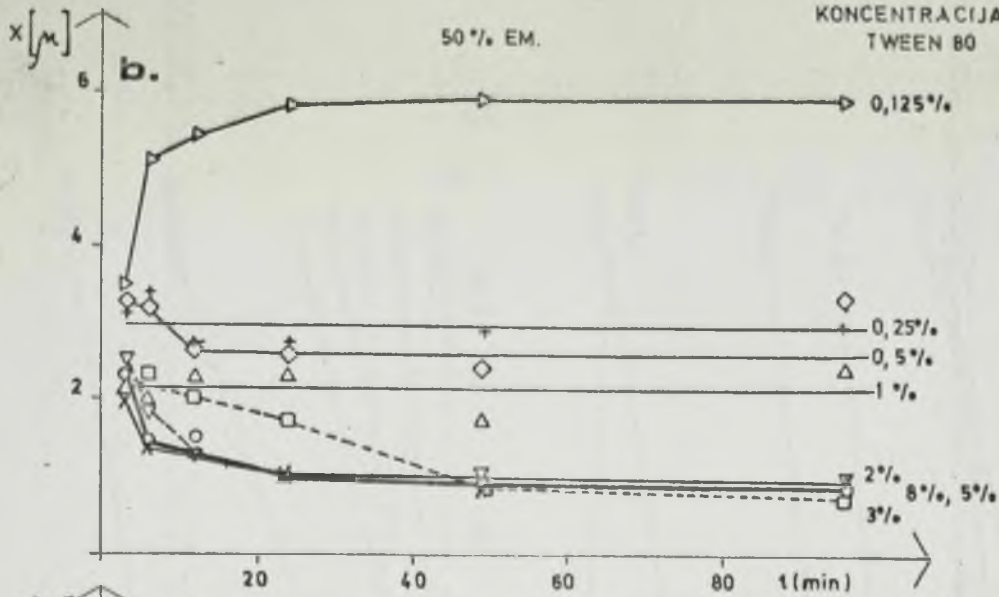


SLIKA 6. KRIVE GAMA RASPODELE 60% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I STABILIZOVANIH SA, 1% (a) I 2% (b) TWEEN-a 80 HOMOGENIZOVANIH 3, 6, 12, 24, 48, I 96 minuta

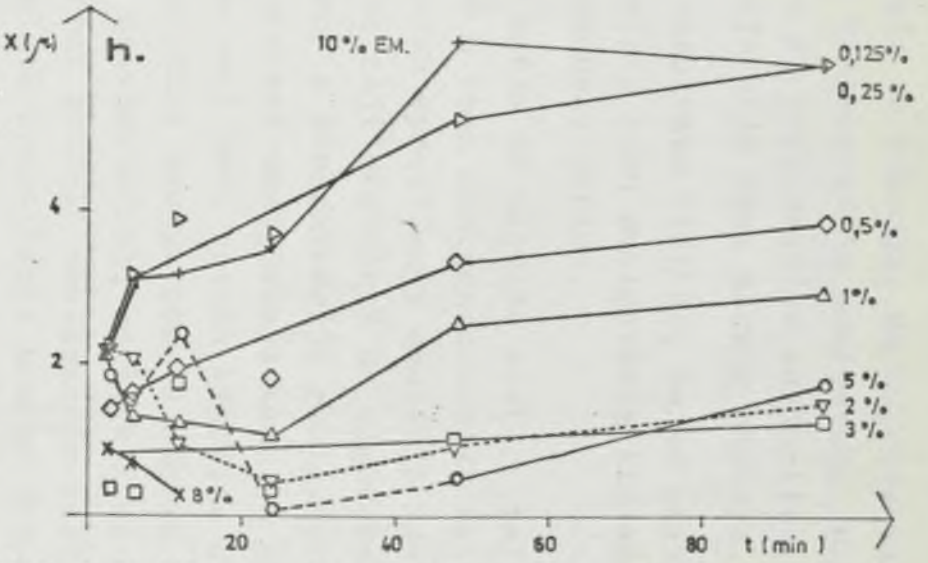
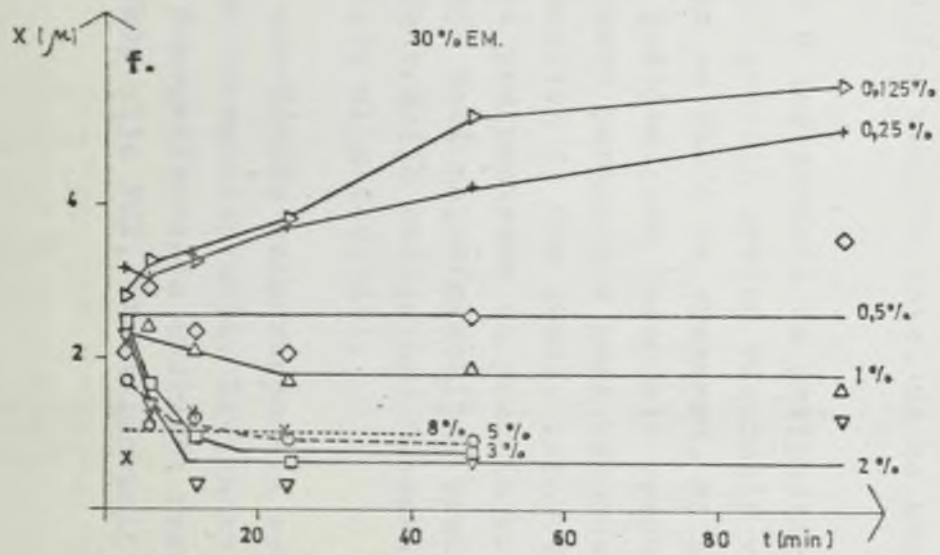
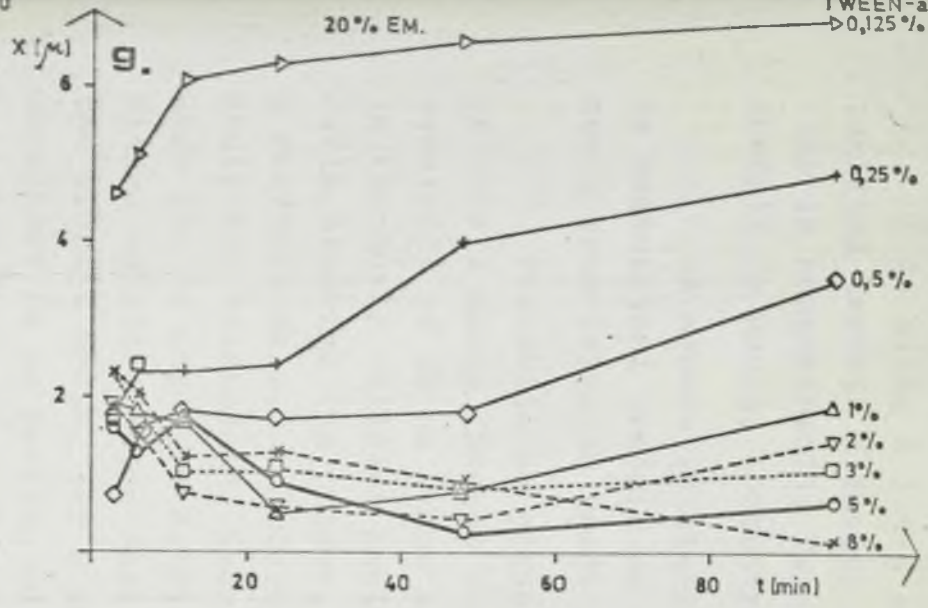
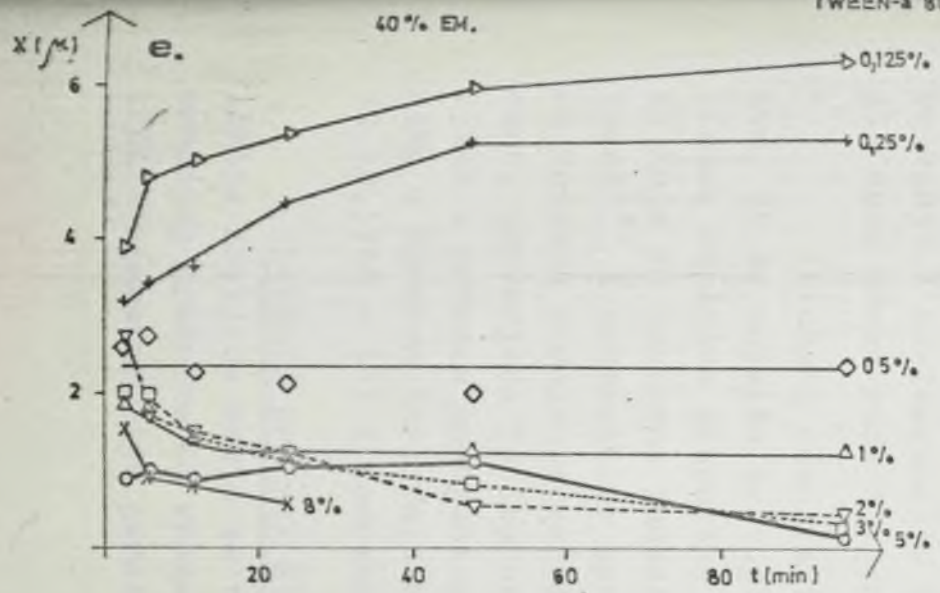


SLIKA 7. KRIVE GAMA RASPODELE 60% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, STABILIZOVANIH SA 0,25% (a) I 0,125% (b) TWEEN-a 80, HOMOGENIZOVANIH 3, 6, 12, 24, 48, I 96 minuta

KONCENTRACIJA
TWEEN 80



SLIKA 8. PROMENA NAJVIŠE ZASTUPLJENOG PREČNIKA X BROJNE G RASPODELE U TOKU HOMOGENIZOVANJA KOD 50%(b), 60%(c) i 70%(d) EMULZIJE STABILIZOVANIH TWEEN-om 80



SLIKA 8a. PROMENA NAJVIŠE ZASTUPLJENOG PREČNIKA X BROJNE G RASPODELE U TOKU HOMOGENIZOVANJA KOD 40%.(e), 30%.(f), 20%.(g) i 10%.(h) EMULZIJA STABILIZOVANIH TWEEN-om 80

1
18
1

Sa slika 8 i 8-a zapaža se takodje, da najviše zastupljeni prečnik X zavisi od koncentracije emulgatora. Ukoliko je koncentracija Tween-a 80 veća najviše zastupljeni prečnik je manji. Koncentracija ulja nema takvog uticaja.

Na osnovu izloženih rezultata vidi se, da se najviše zastupljeni prečnik ne menja u toku emulgovanja ili se menja samo izvestan kraći vremenski period.

Postavlja se pitanje zašto se najviše zastupljeni prečnik X menja izvesno vreme u toku homogenizovanja? Najverovatnije je da na samom početku spravljanja emulzije nastaje raspodela veličina kapljica čiji prečnik X ne odgovara datim uslovima (na primer, ako je koncentracija emulgatora u rastvoru mala, na početku procesa emulgovanja kada je sav emulgator "slobodan", nastaje veći broj sitnih kapljica ulja nego što to odgovara datoj količini emulgatora, u odnosu na čitavu količinu uljne faze). Najverovatniji prečnik X se u tom slučaju menja, jer u prirodi procesa emulgovanja leži mogućnost da se zavisno od uslova spravljanja brzine dispergovanja i koalescencije kapljica menjaju tako, da za kraće ili duže vreme bude $X = \text{const}$.

Izloženi rezultati su u saglasnosti sa pretpostavkom, da se najviše zastupljeni prečnik brojne raspodele veličina kapljica disperzne faze ne menja sa vremenom, na bazi koje su izvedene funkcije gustine gama raspodele verovatnoća⁽⁹⁾ i matematičke zavisnosti parametara gama raspodele od vremena homogenizovanja (odjeljak II ove teze). Istovremeno, potvrđena je ispravnost pretpostavke da prečnik kapljica u procesu homogenizovanja teži najverovatnijem prečniku u širokom intervalu koncentracije emulgatora Tween-a 80 (0,125% - 8%) i koncentracije ulja (10-70%).

Srednji prečnik $\bar{x}|\mu|$ površinske gama raspodele veličina kapljica menja se tokom homogenizovanja. Zavisnost srednjeg prečnika od vremena homogenizovanja emulzija različite koncentracije parafinskog ulja PUI, stabilizovanih

emulgatorom Tween 80 u količini od 0,125-8% može se videti u tabelama 5 i 5-a. Podaci iz tabela pokazuju da srednji prečnik \bar{x} opada sa povećanjem vremena emulgovanja. U početku ovo opadanje je brže, tj. srednji prečnik više se smanjuje u intervalu vremena homogenizovanja od 0-12 minuta, nego u intervalu od 12-96 minuta. Ustvari, posle odredjenog vremena kod nekih koncentracija emulgatora prečnik \bar{x} praktično se ne menja sa daljim produžavanjem homogenizovanja. Ukoliko je koncentracija emulgatora manja potrebno je kraće vreme da se \bar{x} smanji do "ravnotežne" vrednosti. Na primer kod emulzija stabilizovanih sa 0,25% Tween-a 80, \bar{x} praktično je nezavisan od trajanja emulgovanja posle 6-12 minuta. Ako su koncentracije emulgatora veće od 1% \bar{x} opada u toku svih 96 minuta, koliko je u ovim ispitivanjima trajalo homogenizovanje. Srednji prečnik praktično ostaje konstantan u čitavom vremenskom intervalu od 96 minuta ako je koncentracija emulgatora u emulziji 0,125%. Očigledno je da su promene srednjeg prečnika \bar{x} u procesu emulgovanja izrazitije ukoliko je koncentracija emulgatora veća. Mogućnost promene srednjeg prečnika u toku homogenizovanja uslovljena je pre svega koncentracijom emulgatora. Ako je koncentracija ograničena, brzo se adsorbuje gotovo sva količina emulgatora na graničnu površinu kapljica ulja i vode, tako da pri daljnjem emulgovanju novo nastale kapljice ne mogu da se stabilizuju. Napred je izneto da se u slučaju emulzija parafinskog ulja PUI stabilizovanih Tween-om 80, homogenizovanim 3-96 minuta srednji prečnik ne menja ako je koncentracija emulgatora 0,125%. Koncentracija Tween-a 80 (izražena u odnosu na težinu ulja) pri kojoj se srednji prečnik ili specifična površina ne menjaju, kako su eksperimenti sa 70% emulzijama pokazali, ne zavisi od viskoziteta ulja i broja obrtaja rotora homogenizera.

Ako se porede u tabelama 5 i 5-a podaci za emulzije iste koncentracije ulja, homogenizovane isto vreme, zapaža se da se srednji prečnik znatno menja sa promenom koncentracije emulgatora. Ovo istovremeno znači da i raspodela veli-

Tabela 5.

Zavisnost srednjeg prečnika površinske gama raspodele \bar{x} od vremena homogenizovanja 70%, 60% i 50% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
70	3	1,744	2,585	3,036	3,890	4,674	5,247	6,466	11,70
	6	1,575	2,028	2,721	2,807	4,112	4,595	5,979	11,54
	12	1,186	1,589	1,887	2,536	3,636	4,263	5,670	11,24
	24	1,087	1,290	1,663	1,860	3,391	3,642	5,639	11,38
	48	0,877	1,045	1,594	1,567	2,871	3,543	5,418	10,46
	96	0,728	1,142	1,531	1,432	2,829	3,485	5,587	11,96
60	3	2,903	3,604	4,290	5,083	6,134	7,800	8,457	11,29
	6	2,317	3,062	3,526	3,986	5,046	6,459	7,475	11,27
	12	1,844	2,449	2,755	3,512	4,372	5,289	7,185	11,39
	24	1,537	1,914	2,310	3,049	3,430	4,351	6,867	11,09
	48	1,329	1,543	2,000	2,704	3,023	4,122	6,755	11,20
	96	1,245	1,410	2,143	2,151	2,828	4,177	5,709	11,10
50	3	4,204	5,075	6,257	7,025	6,785	7,700	9,112	10,52
	6	3,148	3,808	5,505	5,471	5,554	6,726	7,910	9,148
	12	2,730	3,356	4,538	4,476	5,330	5,419	6,179	9,938
	24	2,435	2,925	3,825	3,430	4,466	4,817	5,292	9,989
	48	2,265	2,909	2,872	2,998	3,794	4,310	5,138	9,944
	96	2,114	2,210	2,550	2,731	3,825	4,490	5,017	9,704

Tabela 5-a.

Zavisnost srednjeg prečnika površinske gama raspodele od vremena homogenizovanja 40%, 30%, 20% i 10% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

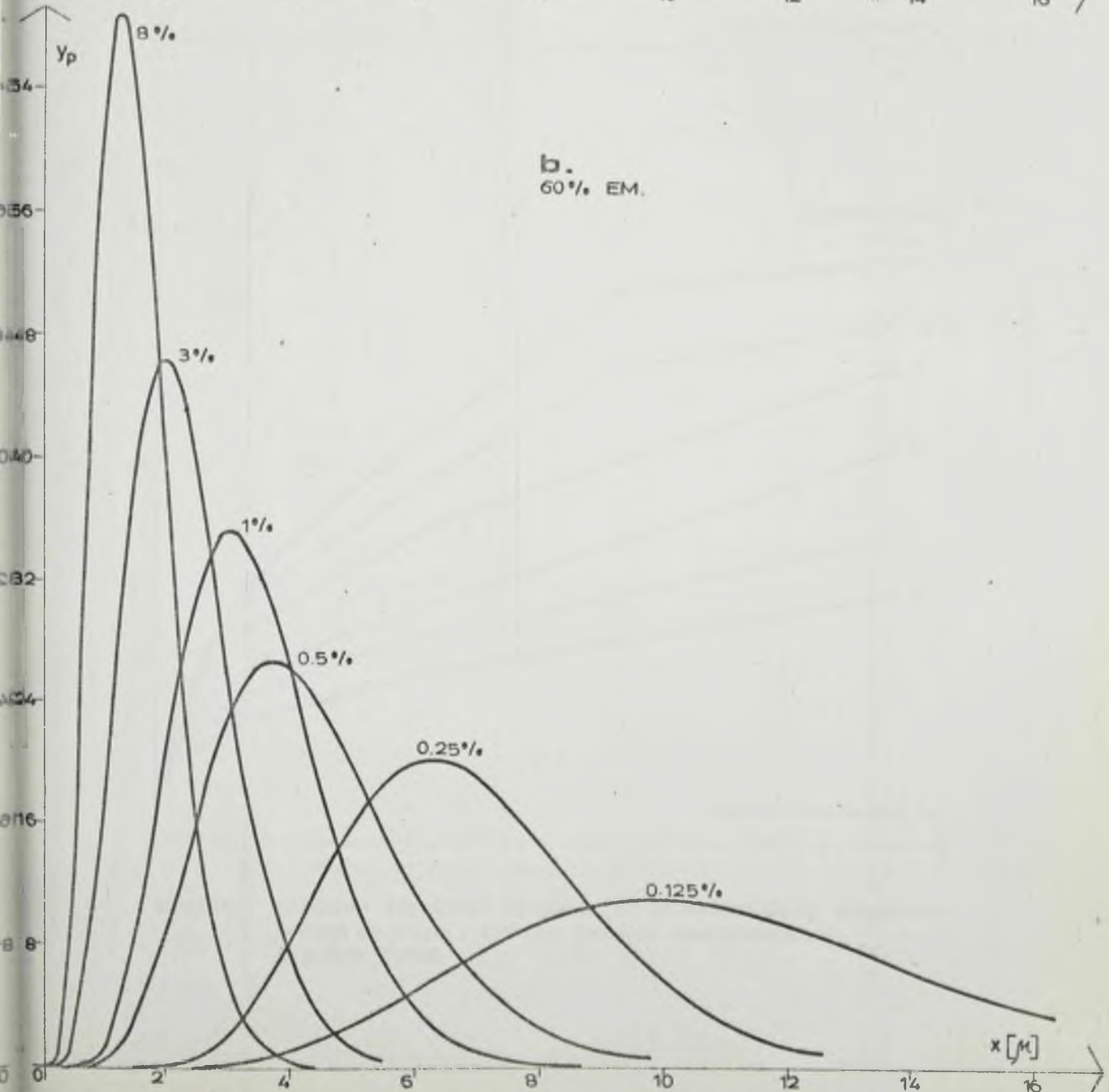
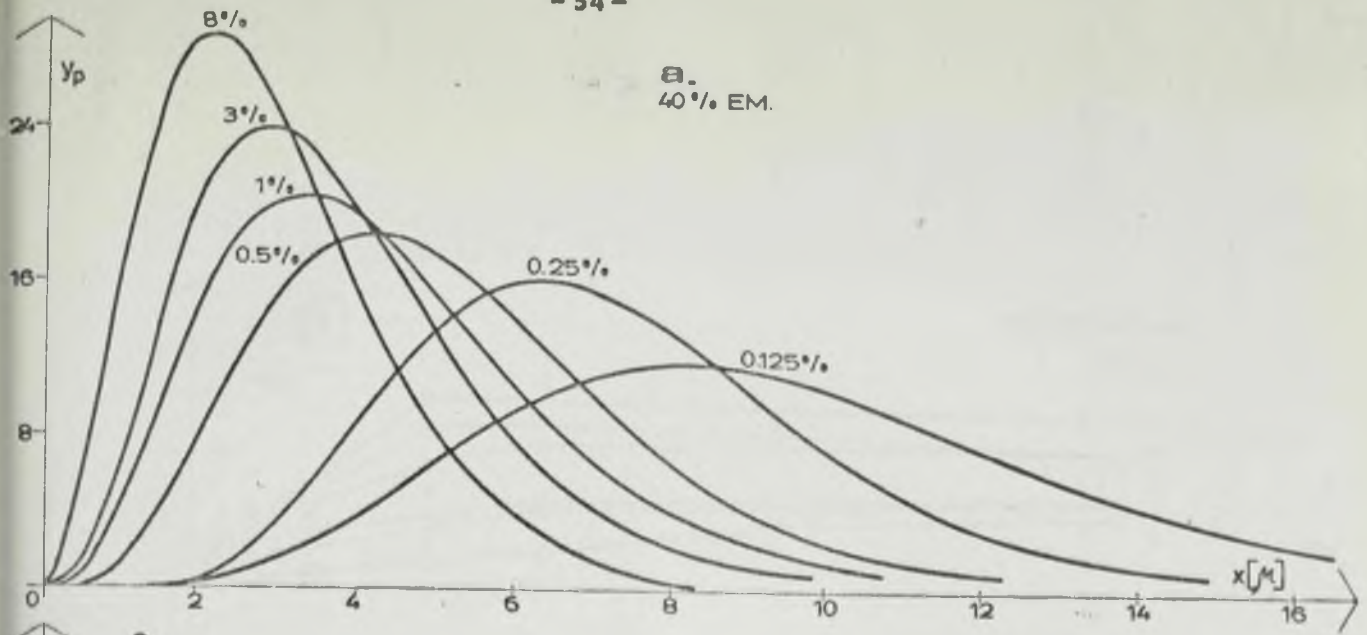
Konc. ulja %	Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
40	3	5,529	6,332	7,232	8,042	7,209	8,999	9,462	10,25
	6	4,449	5,321	5,845	6,009	6,299	7,888	8,588	9,739
	12	4,341	4,466	5,039	4,629	5,015	6,152	7,817	9,748
	24	3,013	4,132	3,824	4,041	4,428	5,303	7,335	9,592
	48	2,492	3,824	3,367	3,466	3,905	4,650	7,455	10,65
	96	1,841	2,474	2,870	2,978	3,413	4,285	7,469	9,812
30	3	6,253	7,728	7,904	8,032	8,619	8,493	9,193	9,300
	6	5,688	5,950	6,289	6,413	7,573	7,989	8,320	8,321
	12	4,421	4,774	4,997	4,657	6,640	6,999	6,840	7,415
	24	4,054	4,085	4,379	3,933	5,282	5,727	6,566	6,964
	48	2,568	3,539	3,618	3,303	4,558	5,056	6,022	7,405
	96	1,951	2,637	2,566	3,191	3,420	5,057	6,495	7,701
20	3	7,400	7,818	8,066	9,050	8,938	8,734	7,956	9,245
	6	6,677	7,270	7,651	8,057	7,259	8,189	7,325	8,563
	12	4,785	4,925	5,501	5,764	6,561	6,857	6,684	9,013
	24	4,546	4,153	4,461	5,094	5,356	6,330	5,981	8,414
	48	3,868	3,911	3,581	3,952	4,357	5,267	6,198	8,501
	96	2,911	2,676	2,983	3,809	3,832	5,350	6,548	9,178
10	3	5,585	6,032	7,829	8,746	9,475	8,382	10,94	10,78
	6	5,544	5,276	5,719	7,493	7,921	7,795	8,758	9,532
	12	5,134	5,367	5,513	5,152	6,682	7,039	7,402	8,608
	24	4,564	4,082	4,063	4,413	6,196	6,431	6,055	7,233
	48	4,194	3,892	3,716	3,803	5,749	6,221	8,968	7,453
	96	3,557	3,640	3,175	3,381	5,441	5,953	8,740	7,756

čina kapljica ulja u mnogome zavisi od koncentracije emulgatora. Uticaj koncentracije Tween-a 80 na raspodelu veličina kapljica može se ilustrovati slikom 9, gde su prikazane krive gama raspodele 60% i 40% emulzija, stabilizovanih različitom količinom emulgatora (0,125-8%).

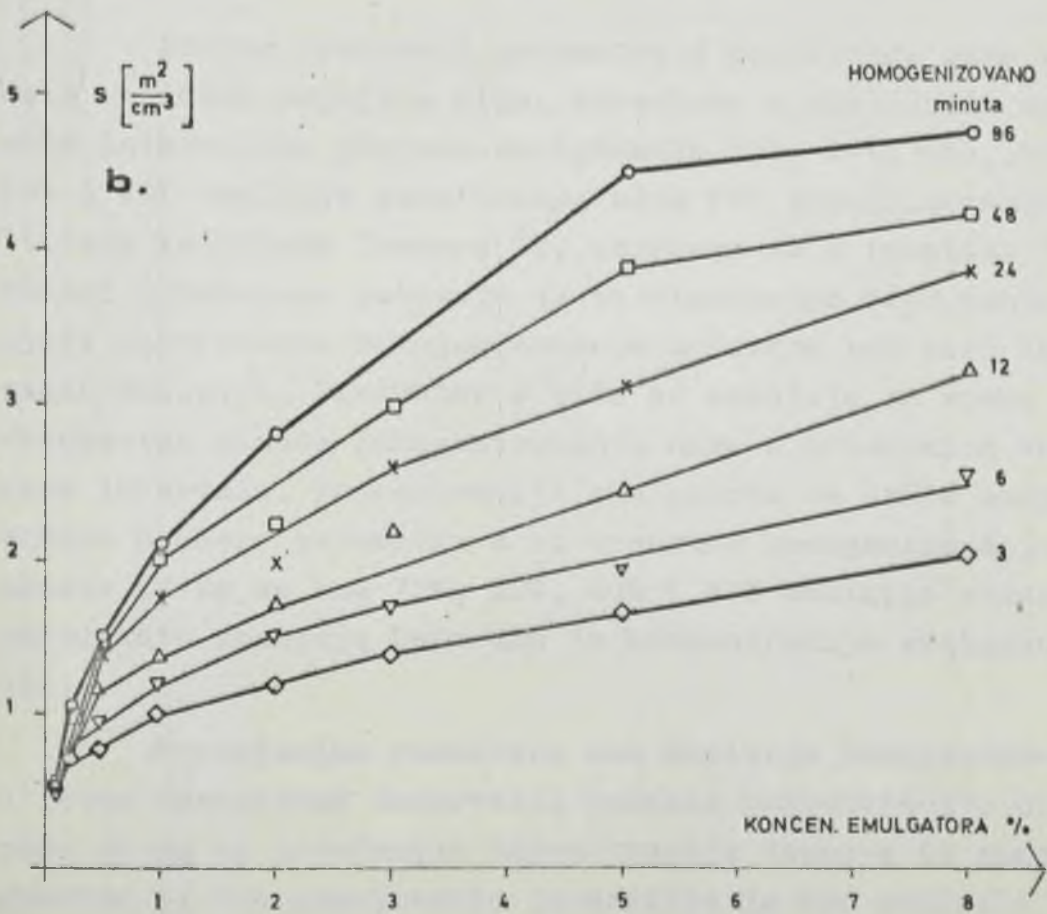
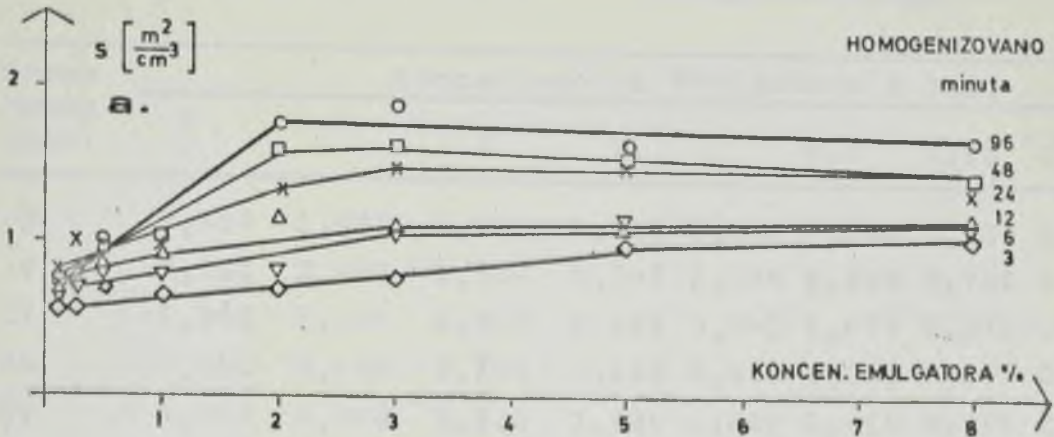
Ukoliko se koncentracija Tween-a 80 povećava srednji prečnik se smanjuje. Ovo smanjivanje izrazitije je kod emulzija veće koncentracije ulja, homogenizovanih duže vreme. Rezultati iz tabela 5 i 5-a takodje pokazuju da vrednosti srednjeg prečnika više zavise od koncentracije emulgatora nego od vremena trajanja homogenizovanja.

Specifična površina disperzne faze $S [m^2/cm^3]$ u procesu emulgovanja povećava se utoliko izrazitije ukoliko je veća koncentracija emulgatora. O intenzitetu i brzini promena specifične površine u toku homogenizovanja pri različitim koncentracijama Tween-a 80 u emulziji, mogu se izvesti slični zaključci kao i kod srednjeg prečnika. Tako na primer ni specifična površina emulzija parafinskog ulja (većeg i manjeg viskoziteta) praktično se ne menja u intervalu od 96 minuta, ako koncentracija emulgatora Tween-a 80 iznosi 0,125%. Vrednosti specifične površine 70% emulzija parafinskog ulja većeg viskoziteta, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, homogenizovanih 3,6, 12, 24, 58 i 96 minuta prikazani su tabelom 6. Na osnovu podataka iz tabele 6 može se zaključiti da se specifična površina povećava sa porastom koncentracije Tween-a 80. Ovo povećanje je izrazitije kod duže homogenizovanih emulzija (slika 10). Sa slike se takodje vidi da se parametar S više menja kod emulzija veće koncentracije ulja, što pokazuju i tabele 31 i 31-a.

U procesu emulgovanja istovremeno se i sjedinjavaju i usitnjavaju kapljice ulja, ali tako, da emulzija postaje manje polidisperzna. Promena polidisperznosti može se pratiti putem parametara gama raspodele σ^2 ili σ , koji predstavljaju disperziju, odnosno standardno odstupanje prečnika kapljica.



SLIKA 9. KRIVE GAMA RASPODELE 40% (a) I 60% (b) EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PUI, HOMOGENIZOVANIH 24 min. STABILIZOVANIH SA 8%, 3%, 1%, 0.5%, 0.25% I 0.125% TWEEN-a 80



SLIKA 10. ZAVISNOST SPECIFIČNE POVRŠINE s OD KONCENTRACIJE EMULGATORA (TWEEN 80) 10% (a) I 60% (b), EMULZIJA HOMOGENIZOVANIH: RAZLIČITO VREME

Tabela 6.

Zavisnost specifične površine $S[m^2/cm^3]$ 70% emulzija parafinskog ulja većeg viskoziteta, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, od vremena homogenizovanja

Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
	8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
3	2,657	1,808	1,171	0,906	0,913	0,744	0,638	0,528
6	3,293	2,433	1,557	1,342	1,234	0,898	0,759	0,560
12	3,803	3,124	2,300	1,528	1,342	1,072	0,875	0,554
24	4,060	3,439	2,725	2,088	1,533	1,160	0,887	0,536
48	4,190	3,840	3,015	1,994	1,650	1,215	0,876	0,513
96	4,680	4,001	2,927	2,470	1,642	1,286	0,889	0,518

Brojne vrednosti parametra σ površinske gama raspodele veličina kapljica ulja, određene u različitim vremenskim intervalima procesa emulgovanja 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% i 70% emulzija parafinskog ulja PUI stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, navedene su u tabelama 7 i 7-a. Podaci u tabelama pokazuju da se standardno odstupanje smanjuje sa vremenom homogenizovanja uglavnom kod svih ispitivanih emulzija. Parametar σ više se smanjuje za vreme prvih dvadesetak minuta homogenizovanja nego u preostalom vremenskom intervalu. Koncentracija emulgatora ne utiče mnogo na brzinu promene parametra σ sa vremenom homogenizovanja. Ipak, zapaža se da se kod 70%, 60%, 50% i 40% emulzija standardno odstupanje smanjuje brže ako je koncentracija emulgatora manja.

Poredjenjem rezultata kod emulzija homogenizovanih u istom vremenskom intervalu, jednake koncentracije ulja zapaža se da sa povećanjem koncentracije Tween-a 80 opada parametar σ . Ovo smanjivanje izrazitije je kod emulzija veće koncentracije ulja, što se odmah uočava ako se posmatra ova zavisnost grafički prikazana na slici 11.

Tabela 7.

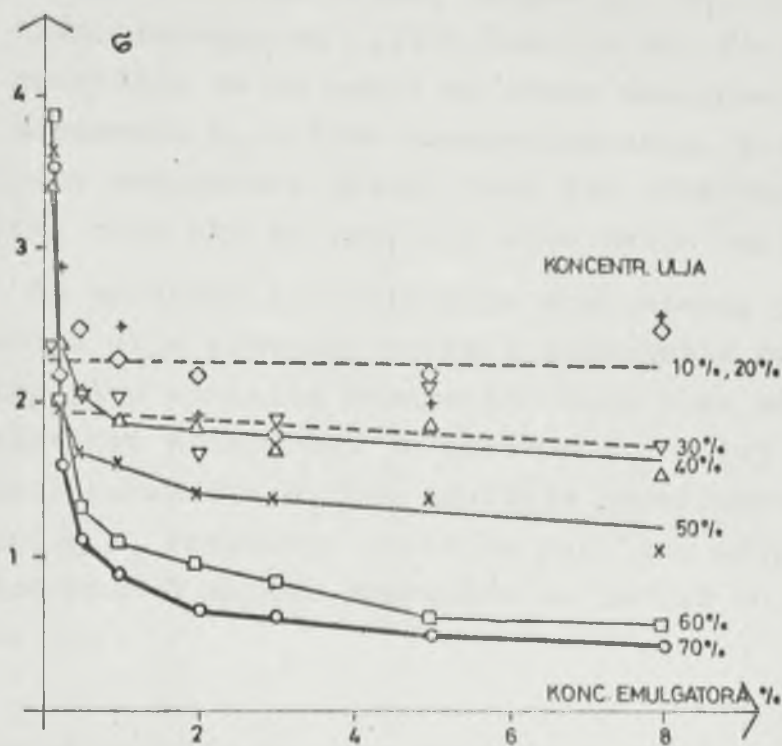
Zavisnost standardnog odstupanja σ površinske gama raspodele od vremena homogenizovanja 70%, 60%, 50% i 40% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
70	3	0,729	1,095	1,360	1,729	2,288	2,268	2,395	4,600
	6	0,678	0,714	1,042	1,201	1,628	1,639	2,113	4,232
	12	0,556	0,593	0,693	1,037	1,302	1,465	1,741	3,891
	24	0,513	0,547	0,632	0,680	1,023	1,143	1,701	4,060
	48	0,443	0,498	0,618	0,655	0,884	1,114	1,592	3,530
	96	0,477	0,554	0,601	0,643	0,868	1,070	1,706	3,918
60	3	1,155	1,792	1,815	2,130	2,908	3,429	3,413	4,404
	6	0,952	1,338	1,479	1,680	2,314	2,581	2,533	4,008
	12	0,721	0,936	1,190	1,377	1,732	1,964	2,265	4,005
	24	0,619	0,842	0,923	1,113	1,198	1,587	2,056	3,817
	48	0,570	0,610	0,841	0,941	1,085	1,311	2,007	3,867
	96	0,560	0,560	0,584	0,838	0,992	0,938	1,813	3,756
50	3	1,766	2,152	2,934	3,253	3,222	3,378	4,254	4,967
	6	1,370	1,721	2,423	2,569	2,591	2,822	3,451	3,508
	12	1,128	1,430	1,942	1,826	2,326	2,247	2,662	4,069
	24	1,075	1,354	1,629	1,661	1,796	1,897	2,127	3,902
	48	1,034	1,371	1,379	1,406	1,615	1,649	1,947	3,643
	96	0,898	0,990	1,233	1,230	1,336	1,269	1,838	3,402
40	3	2,708	3,386	3,539	3,783	3,585	4,385	4,460	5,001
	6	2,282	2,768	2,122	2,945	3,069	3,675	3,857	4,350
	12	1,973	2,309	2,467	2,213	2,481	2,826	3,301	3,936
	24	1,575	2,048	1,848	1,944	2,180	2,374	2,649	3,687
	48	1,519	1,830	1,685	1,838	1,873	2,028	2,358	3,376
	96	1,278	1,389	1,553	1,587	1,567	1,658	2,337	3,398

Tabela 7-a

Zavisnost standardnog odstupanja σ površinske gama raspodele od vremena homogenizovanja 30%, 20% i 10% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih Tween-om 80

Konc. ulja %	Vreme homog. min	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
30	3	3,406	3,949	3,804	3,909	4,308	4,259	4,294	4,480
	6	2,897	3,095	3,123	3,278	3,602	2,673	3,826	3,746
	12	2,575	2,787	2,588	2,582	3,173	3,263	2,844	3,203
	24	2,028	2,468	2,341	2,170	2,516	2,642	2,506	2,702
	48	1,701	2,068	1,850	1,662	2,021	2,042	1,916	2,364
	96	1,345	1,708	1,488	1,450	1,421	1,539	1,809	2,348
20	3	3,540	4,030	4,144	4,646	4,558	4,822	4,042	4,608
	6	3,216	3,807	3,594	4,183	3,637	4,231	3,495	4,038
	12	2,811	3,275	2,855	3,099	3,268	3,397	3,115	2,968
	24	2,611	2,475	2,545	2,769	2,461	3,120	2,669	2,433
	48	2,487	2,174	1,824	2,153	2,254	2,457	2,132	2,317
	96	2,159	1,334	1,371	1,726	1,573	1,792	1,890	2,664
10	3	3,323	2,899	4,408	4,364	4,886	4,413	5,652	5,535
	6	3,242	2,567	3,214	3,687	4,184	4,001	4,068	4,506
	12	2,884	2,303	2,639	2,688	3,476	3,464	3,237	3,686
	24	2,721	2,304	2,225	2,419	3,254	3,152	2,279	2,916
	48	2,540	2,098	1,811	1,897	2,489	2,454	2,872	2,379
	96	2,276	1,514	1,428	1,464	2,138	2,042	2,881	2,195



SLIKA 11. ZAVISNOST STANDARDNOG ODSUPANJA σ OD KONCENTRACIJE EMULGATORA EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, HOMOGENIZOVANIH 48 MINUTA

Promene asimetričnosti krive raspodele veličine kapljica za vreme spravljanja emulzija različite koncentracije emulgatora mogu se pratiti putem parametra β_1 . Koncentracija emulgatora znatno utiče na promenu asimetrije β_1 za vreme homogenizovanja emulzije.

Ukoliko je koncentracija Tween-a 80 veća od 3%, onda se sa vremenom emulgovanja uglavnom povećava asimetrija raspodele veličine kapljica. Kada koncentracija Tween-a 80 iznosi 2%, odnosno 3% asimetrija β_1 prvo se povećava a za-

tim smanjuje, ili obrnuto prvo se smanjuje pa onda povećava što zavisi od koncentracije ulja. Ukoliko je koncentracija emulgatora manja od 2% asimetričnost krive raspodele veličina kapljica smanjuje se u toku homogenizovanja, bez obzira na udeo disperzne faze, izuzev za 70%, 60% i 50% emulzije, stabilizovane sa 0,125% Tween-a 80. Kod ovih izuzetaka β_1 praktično se ne menja za vreme emulgovanja. Do povećavanja parametra β_1 u toku homogenizovanja, pri većim koncentracijama emulgatora dolazi zato što više raste udeo malih kapljica, nego što se smanjuje udeo većih kapljica.

Sa porastom koncentracije emulgatora, pri istoj koncentraciji ulja pretežno raste i asimetrija raspodele veličina kapljica emulzija homogenizovanih više od 6 minuta. Karakterističan primer dat je tabelom 8 u kojoj su navedene vrednosti parametra β_1 70% emulzija parafinskog ulja PUI. Asimetrija β_1 raspodele veličina kapljica ulja emulzija homogenizovanih 3 minuta praktično ne zavisi od koncentracije Tween-a 80.

Tabela 8.

Promene asimetrije β_1 gama raspodele veličina kapljica sa koncentracijom Tween-a 80 70% emulzija parafinskog ulja PUI, homogenizovanih 12, 24, 48 i 96 minuta

Vreme homog. min	Koncentracija emulgatora % tež.							
	8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
12	0,880	0,557	0,540	0,670	0,513	0,473	0,377	0,479
24	0,906	0,719	0,577	0,535	0,382	0,366	0,364	0,509
48	1,018	0,909	0,602	0,564	0,379	0,346	0,346	0,525
96	1,008	0,941	0,616	0,669	0,376	0,315	0,373	0,430

Spljoštenost β_2 površinske gama raspodele tokom homogenizovanja raste uglavnom kod emulzija stabilizovanih sa 8% Tween-a 80 a opada kod emulzija koncentracije Tween-a 80 manjih od 2%. U intervalu koncentracije Tween-a 80 od 2-5%

parametar β_2 za vreme emulgovanja ne menja se pravilno, nego manje ili više opada pa raste i obrnuto, ili je praktično konstantan. Ova konstatacija ilustrovan je karakterističnim slučajevima datim u tabeli 9. Sa smanjenjem koncentracije emulgatora pretežno se smanjuje spljoštenost β_2 , što se takodje može videti u tabeli 9.

Tabela 9.

Promena spljoštenosti površinske gama raspodele veličina β_2 tokom homogenizovanja 60% i 40% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
60	3	3,950	4,387	4,074	4,054	4,348	4,160	4,927	3,913
	6	4,013	4,146	4,056	4,066	4,262	3,958	3,689	3,759
	12	3,919	3,876	4,199	3,922	3,942	3,827	3,586	3,742
	24	3,974	4,160	3,957	3,799	3,732	3,798	3,538	3,711
	48	4,102	3,938	4,061	3,726	3,773	3,607	3,530	3,716
	96	4,214	3,947	3,446	3,911	3,738	3,302	3,605	3,687
40	3	4,439	4,716	4,437	4,328	4,484	4,424	4,333	4,281
	6	4,578	4,624	4,301	4,441	4,424	4,303	4,210	4,071
	12	4,240	4,603	4,438	4,371	4,469	4,266	4,070	3,978
	24	4,639	4,473	4,401	4,388	4,465	4,202	3,782	3,887
	48	5,229	4,385	4,503	4,681	4,380	4,142	3,600	3,752
	96	5,890	4,891	4,757	4,704	4,266	3,898	3,587	3,719

Koeficijent α funkcije gustine gama raspodele verovatnoća tokom homogenizovanja povećava se kod većine ispitivanih emulzija bez obzira na koncentraciju ulja, ukoliko je koncentracija Tween-a 80 veća od 0,125%. Kod emulzija stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80 koeficijent α menjaće se za vreme emulgovanja zavisno od koncentracije ulja. Ako je koncentracija ulja 70%, 60% i 50% koeficijent α se ne menja

sa vremenom posle 12 minuta homogenizovanja. Kod 40%, 30%, 20% i 10% emulzija koeficijent α raste tokom čitavog vremenskog intervala od 96 minuta.

Tabela 10.

Zavisnost koeficijenta α jednačine gama raspodele od koncentracije Tween-a 80, 70%, 40% i 10% emulzija parafinskog ulja PUI, homogenizovanih različito vreme

Konc. ulja %	Vreme homog. [min]	Koncentracija emulagora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
70	3	3,141	2,158	1,642	1,301	0,977	1,187	1,127	0,553
	6	3,431	3,978	2,505	1,045	1,532	1,561	1,339	0,645
	12	3,833	4,520	3,928	2,356	2,145	1,986	1,870	0,742
	24	4,094	4,316	4,166	4,021	3,241	2,959	1,948	0,691
	48	4,479	4,211	4,167	4,526	3,676	3,159	2,137	0,782
	96	3,810	3,722	4,241	4,177	3,757	3,330	1,919	0,779
40	3	0,754	0,552	0,577	0,562	0,561	0,468	0,476	0,433
	6	0,855	0,694	0,789	0,693	0,669	0,584	0,577	0,544
	12	1,115	0,838	0,828	0,945	0,815	0,770	0,717	0,629
	24	1,215	0,986	1,128	1,070	0,931	0,941	1,045	0,705
	48	1,080	1,132	1,186	1,026	1,113	1,130	1,341	0,837
	96	1,128	1,282	1,190	1,182	1,389	1,559	1,367	0,850
10	3	0,636	0,718	0,403	0,459	0,397	0,430	0,342	0,352
	6	0,619	0,801	0,554	0,551	0,452	0,487	0,529	0,469
	12	0,617	1,012	0,792	0,713	0,553	0,587	0,706	0,633
	24	0,616	0,769	0,821	0,754	0,585	0,647	1,166	0,850
	48	0,650	0,885	1,133	1,056	0,982	1,033	1,087	1,317
	96	0,687	1,588	1,557	1,578	1,190	1,427	1,053	1,609

Vrednosti koeficijenta α zavise od koncentracije emulgatora. Kod 70%, 60% i 50% emulzija homogenizovanih 3-96 minuta koeficijent α uglavnom se povećava sa porastom koncentracije emulgatora. Ako je koncentracija ulja 10%, 20%, 30% i 40% koeficijent α raste sa povećanjem koncentracije emulgatora, ali samo kod emulzija homogenizovanih 3 i 6 minuta. U slučaju emulzija homogenizovanih više od 6 minuta koeficijent α gotovo da ne zavisi od koncentracije emulgatora ili delimično opada sa njom. Uticaj koncentracije Tween-a 80 na vrednosti koeficijenta α funkcije gama raspodele ilustrovan je primerima u tabeli 10.

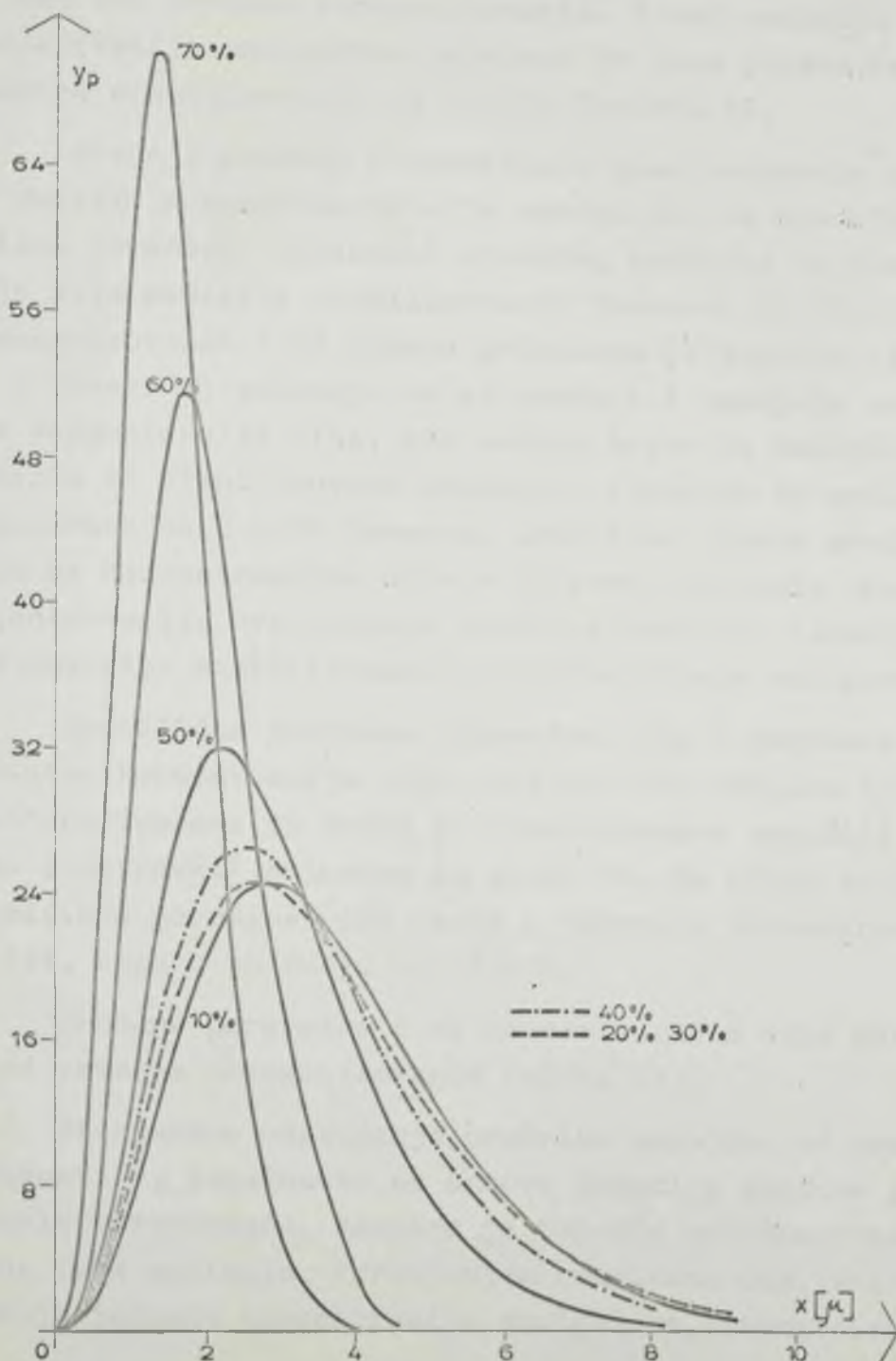
V.3 Uticaj koncentracije ulja

Ispitivana je veličina i raspodela veličina kapljica 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20% i 10% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom emulgatora, Tween-a 80. Rezultati su pokazali da i koncentracija disperzne faze ima odredjeni uticaj na veličinu i raspodelu veličina kapljica ulja.

Kada je u prethodnom izlaganju diskutovano o uticaju koncentracije emulgatora na raspodelu veličina kapljica, ukazivano je i na značaj koncentracije ulja. Tako na primer na slikama 9 i 10 vidi se da su izrazitije promene raspodele veličina kapljica sa koncentracijom emulgatora kod emulzija veće koncentracije ulja.

Uticaj koncentracije ulja na veličinu i raspodelu veličina kapljica pratiće se poredjenjem krivih raspodele i parametra raspodele emulzija homogenizovanih isto vreme, sa jednakom koncentracijom emulgatora.

Pri promeni koncentracije ulja menjaju se i raspodele veličina kapljica, što se može pokazati putem grafika funkcije gustine gama raspodele, karakterističnim primerom datim na slici 12.



SLIKA 12. KRIVE GAMA RASPODELE 70%; 60%; 50%; 40%; 30%; 20% I 10% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PUI, STABILIZOVANIH SA 3% TWEEN-a 80 HOMOGENIZOVANIH 48 MINUTA

Sa slike se vidi da se u slučaju 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% i 70% emulzija stabilizovanih sa 3% Tween-a 80, homogenizovanih 48 minuta raspodela veličina kapljica međusobno manje razlikuje u intervalu koncentracije ulja od 10-50%, nego u intervalu od 50-70%. Ovo je karakteristično za ceo tok procesa homogenizovanja. I kod emulzija ostalih koncentracija emulgatora zapažena je ista pojava izuzev emulzija stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80.

Srednji prečnik \bar{x} površinske gama raspodele smanjuje se ukoliko koncentracija ulja raste, dok se specifična površina povećava. Zavisnost srednjeg prečnika od koncentracije ulja emulzija stabilizovanih Tween-om 80 (0,125-8%), homogenizovanih 3-96 minuta prikazana je tabelom 11. Podaci u tabeli 11 pokazuju da se prečnik \bar{x} smanjuje sa porastom koncentracije ulja, bez obzira kojom je količinom Tween-a 80 stabilizovana emulzija, izuzetak su emulzije stabilizovane sa 0,125% Tween-a. Isto tako, opada srednji prečnik sa koncentracijom ulja u čitavom intervalu vremena homogenizovanja. Ove promene srednjeg prečnika izrazitije su kod emulzija stabilizovanih većom količinom emulgatora.

Specifična površina disperzne faze S povećava se sa porastom koncentracije ulja utoliko više ukoliko je veća količina Tween-a 80 kojom je stabilizovana emulzija, što se može ilustrovati primerom na slici 13. Sa slike se vidi da specifična površina više raste u području koncentracije ulja 50-70%, nego u području od 10-50%.

Promene parametra S sa koncentracijom ulja malo zavise od vremena homogenizovanja (slika 14).

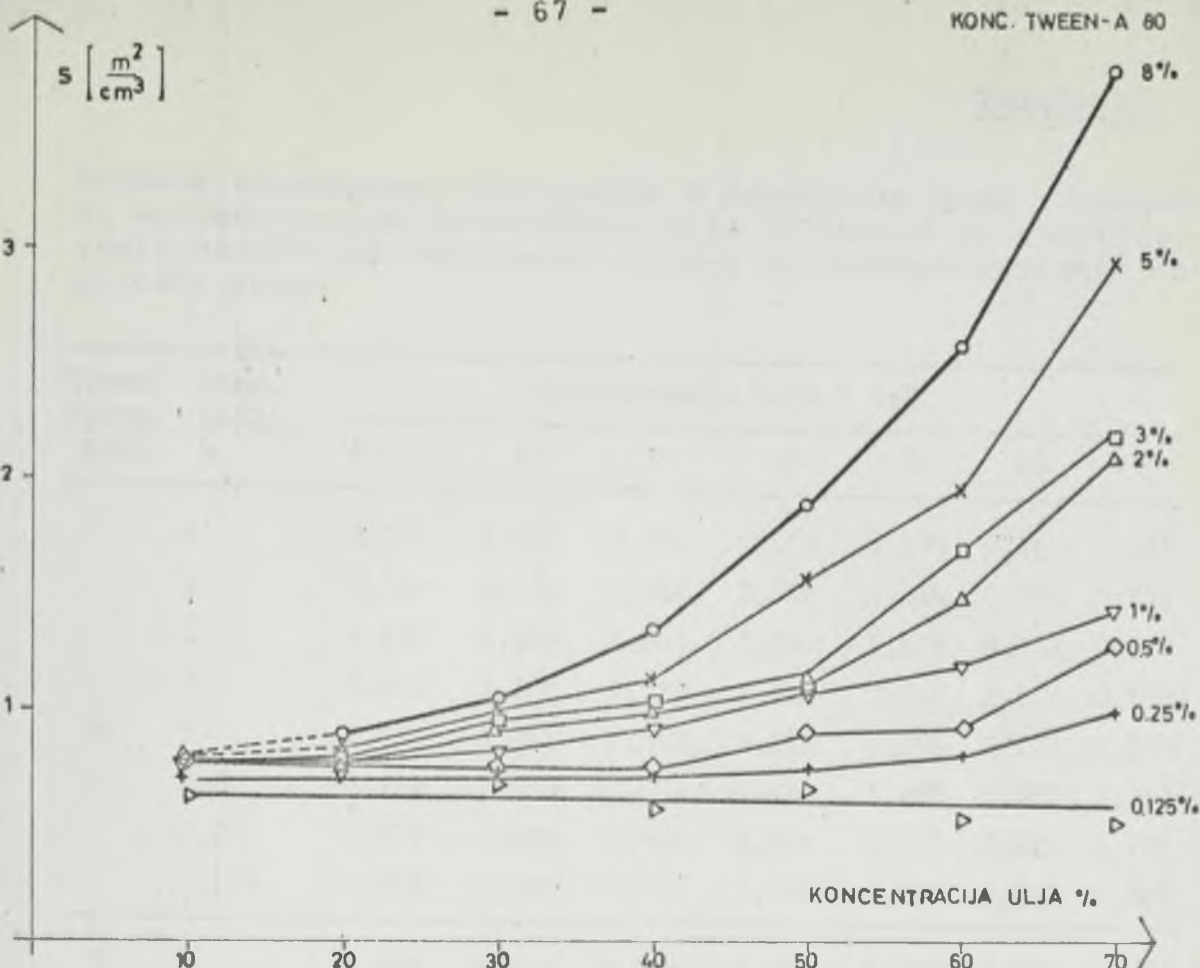
Standardno odstupanje prečnika kapljica od srednje vrednosti σ , izračunato na osnovu funkcije gustine gama raspodele verovatnoća, zavisno je takodje od koncentracije uljne faze emulzije. Poredjenjem rezultata dobijenih za emulzije jednake koncentracije emulgatora, homogenizovanih

Tabela 11.

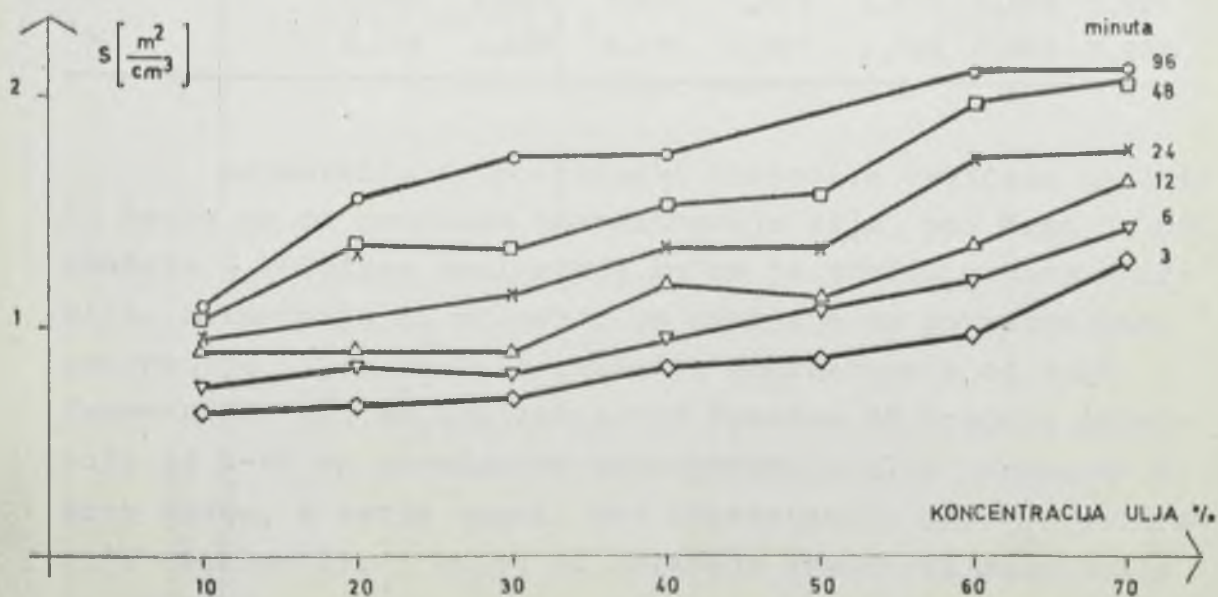
Zavisnost srednjeg prečnika \bar{x} površinske gama raspodele od koncentracije parafinskog ulja PUI emulzija stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Vreme homog. min	Konc. emul- gato- ra %	Koncentracija ulja % tež.							
		10	20	30	40	50	60	70	
	8	4,194	3,868	2,568	2,492	2,265	1,329	0,877	
	5	3,892	3,911	3,539	3,824	2,909	1,543	1,045	
	3	3,716	3,581	3,618	3,367	2,872	2,200	1,594	
	2	3,803	3,952	3,303	3,466	2,998	2,704	1,567	
48	1	5,749	4,357	4,558	3,905	3,794	3,023	2,871	
	0,5	6,221	5,267	5,056	4,650	4,310	4,122	3,543	
	0,25	8,968	6,198	6,022	7,745	5,138	6,755	5,418	
	0,125	7,453	8,501	7,405	10,65	9,944	11,20	10,46	
	3	6,032	7,818	7,728	6,332	5,075	3,604	2,585	
	6	5,276	7,270	5,950	5,321	3,808	3,062	2,028	
	12	5,367	4,925	4,774	4,466	3,356	2,449	1,589	
	24	5	4,082	4,153	4,085	4,132	2,925	1,914	1,290
	48		3,892	3,911	3,539	3,824	2,909	1,543	1,045
	96		3,640	2,676	2,637	2,474	2,210	1,410	1,142

isto vreme zapaža se da se standardno odstupanje σ smanjuje sa povećanjem koncentracije ulja (tabela 12). Izuzetak su emulzije sa 0,125% Tween-a 80. Iz tabele, takodje se vidi da su izrazitije promene kod emulzija sa većom koncentracijom Twenn-a 80. Smanjivanje standardnog odstupanja usled povećanja koncentracije ulja gotovo da ne zavisi od dužine homogenizovanja emulzija.



SLIKA 13. ZAVISNOST SPECIFIČNE POVRŠINE S OD KONCENTRACIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, EMULZIJA STABILIZOVANH TWEEN-OM 80 HOMOGENIZOVANIH 24 MINUTA



SLIKA 14. PROMENA SPECIFIČNE POVRŠINE S GAMA RASPODELE SA KONCENTRACIJOM PARAFINSKOG ULJA PU I, EMULZIJA HOMOGENIZOVANIH: 96 (o), 48 (□), 24 (x), 12 (Δ), 6 (▽) i 3 (◇) MINUTA, STABILIZOVANIH SA 1% TWEEN-A 80

Tabela 12.

Promena standardnog odstupanja σ površinske gama raspodele sa koncentracijom parafinskog ulja PUI, emulzija stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Vreme homog. min	Konc. emulg. %	Koncentracija ulja % tež.						
		10	20	30	40	50	60	70
	8	2,721	2,611	2,028	1,575	1,075	0,619	0,513
	5	2,304	2,475	2,468	2,048	1,354	0,842	0,547
	3	2,225	2,545	2,341	1,848	1,629	0,923	0,632
	2	2,419	2,769	2,170	1,944	1,661	1,113	0,680
24	1	3,254	2,461	2,516	2,180	1,796	1,198	1,023
	0,5	3,152	3,120	2,642	2,374	1,897	1,587	1,143
	0,25	2,279	2,669	2,506	2,649	2,127	2,056	1,701
	0,125	2,916	2,433	2,702	3,687	3,902	3,817	4,060
	3	4,886	4,558	4,308	3,585	3,222	2,908	2,288
	6	4,184	3,637	3,602	3,069	2,591	2,314	1,628
12	1	3,476	3,268	3,173	2,481	2,326	1,732	1,302
24		3,254	2,461	2,516	2,180	1,796	1,198	1,023
48		2,489	2,254	2,021	1,873	1,615	1,085	0,884
96		2,138	1,573	1,421	1,567	1,336	0,992	0,868

Asimetrija β_1 površinske raspodele veličina kapljica menja se sa promenom koncentracije ulja, pri čemu je od značaja i količina emulgatora kojom je stabilizovana emulzija. Asimetrija β_1 uglavnom se smanjuje sa porastom koncentracije ulja, ukoliko emulzije sadrže manje od 2-3% Tween-a 80. Ako se koncentracija Tween-a 80 kreće u intervalu od 3-8% sa povećanjem koncentracije ulja parametar β_1 prvo raste, a zatim opada. Ove konstatacije mogu se potkrepiti tabelom 13, u kojoj su navedene vrednosti asimetrije β_1 emulzija različite koncentracije ulja i Tween-a 80, homogenizovanih 12 minuta.

Tabela 13.

Zavisnost asimetrije β_1 površinske gama raspodele od koncentracije parafinskog ulja PUI emulzija stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, homogenizovanih 12 minuta

Konc. emulg. %	Koncentracija ulja % tež.						
	10	20	30	40	50	60	70
8	1,262	1,036	1,358	0,827	0,683	0,612	0,880
5	0,736	0,928	1,038	1,069	0,727	0,584	0,557
3	0,916	1,078	1,073	0,959	0,733	0,746	0,540
2	1,089	1,156	1,229	0,914	0,887	0,615	0,670
1	1,082	0,993	0,913	0,979	0,762	0,628	0,513
0,5	0,969	0,982	0,882	0,884	0,688	0,551	0,473
0,25	0,765	0,868	0,692	0,713	0,743	0,391	0,377
0,125	0,734	0,434	0,746	0,652	0,629	0,495	0,479

Spljoštenost krive raspodele β_2 zavisna je od koncentracije ulja u emulziji. Kada se koncentracija ulja povećava u intervalu od 10-70% spljoštenost se uglavnom smanjuje. Što je koncentracija emulgatora manja smanjivanje parametra β_2 sa koncentracijom ulja pravilnije je.

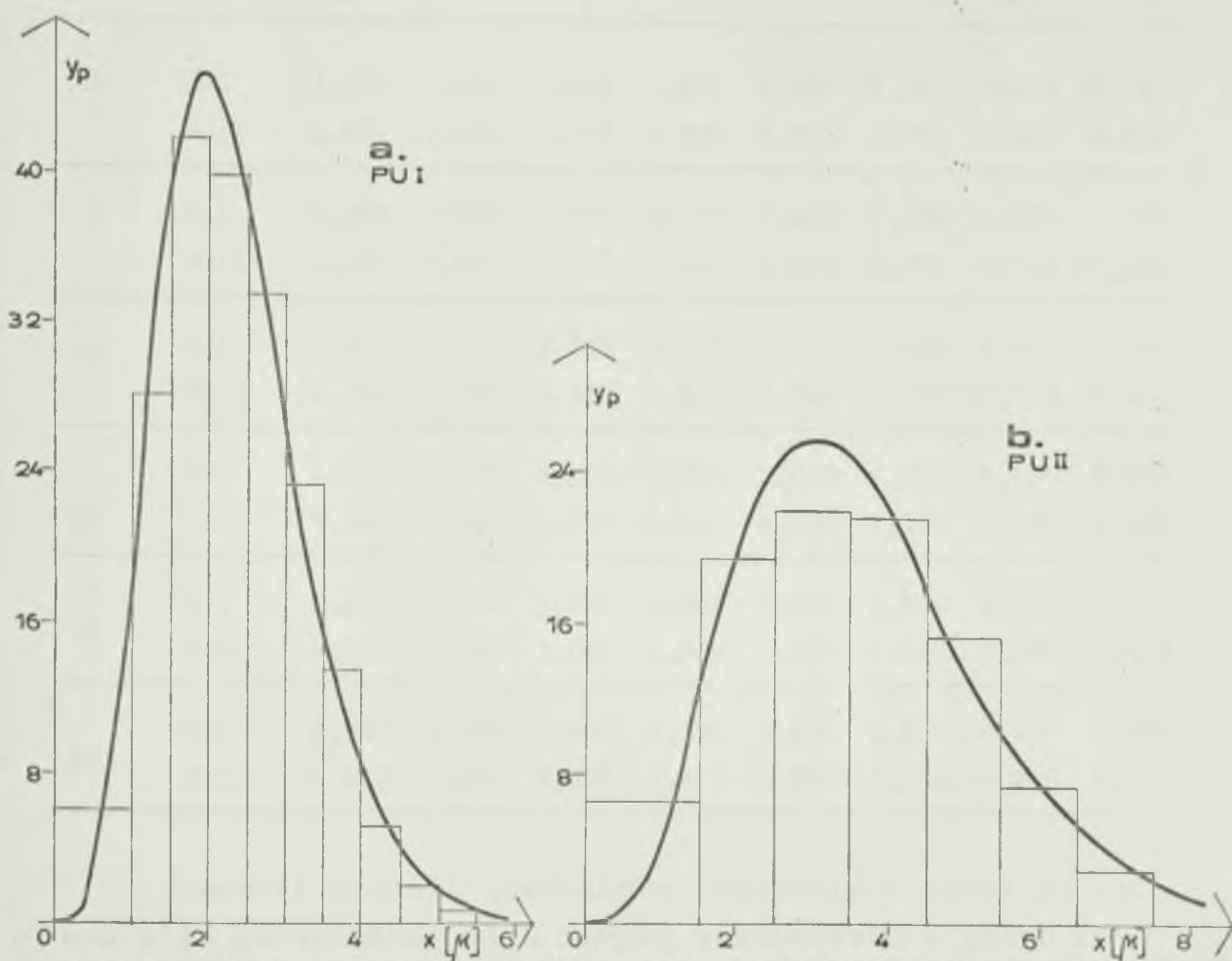
Koeficijent jednačine gama raspodele α takodje se menja sa promenom koncentracije ulja u emulziji. Sa porastom koncentracije ulja od 10-70% raste i koeficijent α , izuzev kod emulzija stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80. Kod emulzija sa 0,125% Tween-a 80, homogenizovanih 3 minuta, odnosno 6 minuta koeficijent α praktično nije zavisna od koncentracije ulja. Ukoliko su emulzije stabilizovane sa 0,125% Tween-a 80, a homogenizovane duže od 6 minuta koeficijent α se čak delimično smanjuje sa povećanjem koncentracije ulja.

V.4 Uticaj viskoziteta ulja

Ispitivana je veličina i raspodela veličina kapljica i njihove promene u toku homogenizovanja 70% i 60% emulzija dva parafinska ulja različitog viskoziteta, stabilizovanih Tween-om 80 u količini od 0,125-8%. Koeficijenti viskoziteta parafinskih ulja iznose: $\eta = 55,2$ cp (ulje označeno sa PUI) i $\eta = 167$ cp (ulje označeno sa PUII). Gustine ovih ulja su $0,853$ g/cm³, odnosno $0,854$ g/cm³, dakle praktično jednake.

Poredjenjem krivih raspodela dolazi se do zaključka da viskozitet ulja ima uticaja na raspodelu veličina kapljica i njene promene u toku homogenizovanja. Izgled krivih raspodela na slici 15 očigledno ukazuje na razliku u raspodelama veličina kapljica 60% emulzija parafinskih ulja PUI i PUII stabilizovanih sa 8% Tween-a 80, homogenizovanih 6 minuta, Već sa slike se vidi da je emulzija parafinskog ulja većeg viskoziteta (ulje PUII) polidisperznija i da ima veći srednji i najviše zastupljeni prečnik od parafinskog ulja manjeg viskoziteta (ulje PUI). Ove razlike karakteristične su za čitav interval homogenizovanja i za emulzije ostalih koncentracija emulgatora.

Razlike u raspodeli veličina kapljica emulzija parafinskih ulja navedenih viskoziteta mogu se takodje uočiti ako se poredi parametri gama raspodele. Veličina specifične površine i njene promene tokom emulgovanja zavise od viskoziteta ulja kako to pokazuje tabela 14. Emulzije parafinskog ulja manjeg viskoziteta imaju veću specifičnu površinu od emulzija parafinskog ulja većeg viskoziteta. Razlike specifičnih površina emulzija ulja manjeg i većeg viskoziteta opadaju sa smanjenjem koncentracije Tween-a 80, tako da pri koncentraciji od 0,125% praktično ne postoje. U toku homogenizovanja više se menja specifična površina emulzije



SLIKA 15. KRIVE RASPODELE I HISTOGRAMI 60% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I (a) I PARAFINSKOG ULJA PU II (b), STABILIZOVANIH SA 8% TWEEN-a HOMOGENIZOVANIH 6 MINUTA

parafinskog ulja manjeg viskoziteta. Medjutim, specifična površina emulzija i jednog i drugog ulja stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80 ne menja se sa vremenom trajanja homogenizovanja.

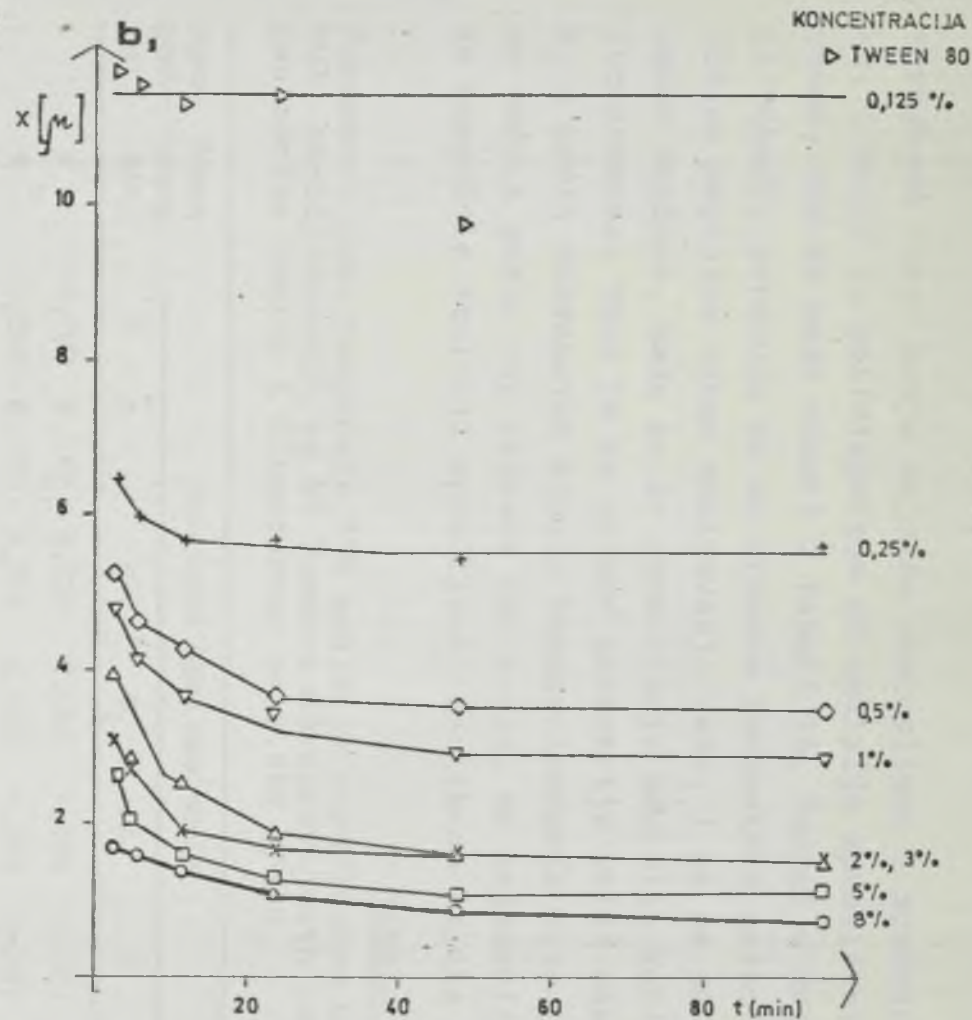
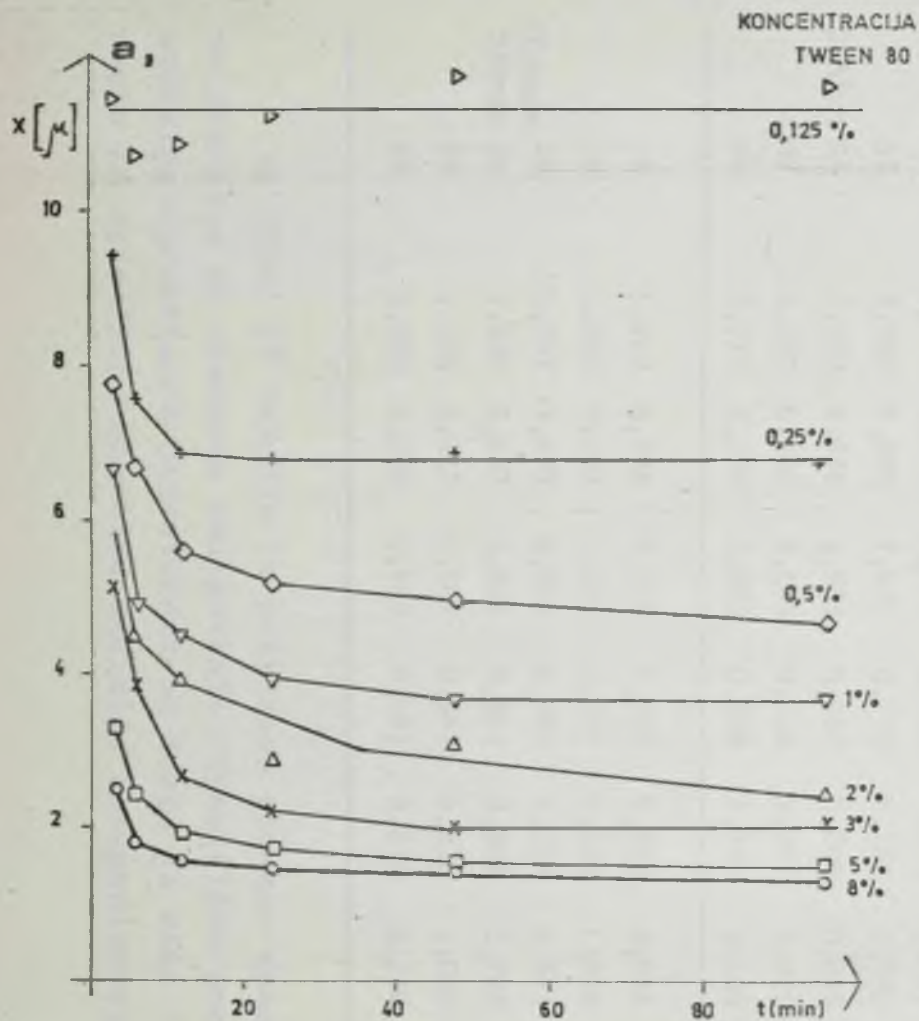
Tabela 14.

Vrednosti specifične površine S gama raspodele 70% emulzija parafinskog ulja PUI i parafinskog ulja PUII stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Vreme homog. [min]	Oznaka ulja	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
3	PUI	3,598	2,321	1,976	1,543	1,284	1,141	0,928	0,513
	PUII	2,657	1,808	1,171	0,906	0,913	0,774	0,638	0,528
6	PUI	3,809	2,958	2,205	2,137	1,459	1,306	1,004	0,520
	PUII	3,293	2,433	1,557	1,342	1,234	0,898	0,759	0,560
12	PUI	5,060	3,775	3,180	2,366	1,650	1,408	1,058	0,534
	PUII	3,803	3,124	2,300	1,528	1,342	1,072	0,875	0,554
24	PUI	5,567	4,653	3,607	3,225	1,769	1,551	1,064	0,527
	PUII	4,060	3,439	2,725	2,088	1,533	1,160	0,887	0,536
48	PUI	6,840	5,741	3,764	3,830	1,090	1,532	1,107	0,616
	PUII	4,190	3,840	3,015	1,994	1,650	1,215	0,876	0,513
96	PUI	8,250	5,254	3,919	4,191	2,121	1,574	1,074	0,502
	PUII	4,680	4,001	2,927	2,470	1,642	1,286	0,889	0,518

Srednji prečnik površinske raspodele \bar{x} manji je kod emulzija parafinskog ulja manjeg viskoziteta u celom intervalu vremena trajanja homogenizovanja. Promene srednjeg prečnika u toku spravljanja emulzija PUI i PUII parafinskog ulja date su na slici 16. Sa slike se takodje vidi da viskozitet parafinskog ulja ne utiče na vrednost srednjeg prečnika ako je koncentracija Tween-a 80 0,125%.

Viskozitet parafinskog ulja utiče i na vrednosti drugih parametara gama raspodele, na standardno odstupanje σ , asimetriju β_1 , spljoštenost β_2 i koeficijent "brzine promene broja kapi sa prečnikom" α , što se može videti u tabeli 15 na primeru 70% emulzija, stabilizovanih sa 5% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme.



SLIKA 16. PROMENA SREDNJEG PREČNIKA U TOKU HOMOGENIZOVANJA EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA VIZKOZITETA 167 cp (a) I 55,2 cp (b), STABILIZOVANIH TWEEN-om 80

turrax-om imaju manje najviše zastupljene i srednje prečnike, i manje su polidisperzne od emulzija spravljenih Zenith-om, što se može videti u tabeli 16. Podaci u ovoj tabeli takodje pokazuju da su promene parametara raspodele veličina kapljica tokom emulgovanja veće, i da se odvijaju većom brzinom, kada se za spravljanje emulzija koristi Ultraturrax. Tako je na primer asimetrija krive raspodele β_1 u prvih dvadesetak minuta homogenizovanja Ultraturrax-om veća, a posle tog vremena čak manja, od asimetrije krive raspodele emulzija spravljenih Zenith-om (slika 17).

Tabela 16.

Parametri gama raspodele 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 3% Tween-a 80 spravljenih homogenizerima Zenith i Ultraturrax na 2.800 o/min.

Homo- geni- zer	Vreme homog. min	Parametri gama raspodele					
		X	\bar{x}	σ	β_1	β_2	S
Zenith	3	3,200	9,070	4,220	0,862	4,292	0,662
	6	3,240	8,577	3,921	0,829	4,245	0,699
	12	3,280	7,809	3,430	0,773	4,160	0,768
	24	3,470	6,936	2,833	0,667	4,000	0,865
	48	3,500	5,833	2,146	0,538	3,807	1,029
	96	3,270	5,276	1,872	0,506	3,760	1,140
Ultra- turrax	3	1,482	6,248	3,150	1,016	4,525	0,960
	6	1,080	4,603	2,325	1,021	4,531	1,303
	12	1,392	3,893	0,856	0,856	4,284	1,541
	24	1,830	3,487	0,632	0,632	3,948	1,720
	48	1,730	2,927	0,547	0,547	3,820	2,050
	99	1,800	2,708	0,446	0,447	3,670	3,216

Na slici 17 takodje je prikazana promena specifične površine sa vremenom emulgovanja. Specifična površina emulzija spravljenih Ultraturrax-om dosta je veća i brže raste od specifične površine emulzija homogenizovanih Ze-

Tabela 15.

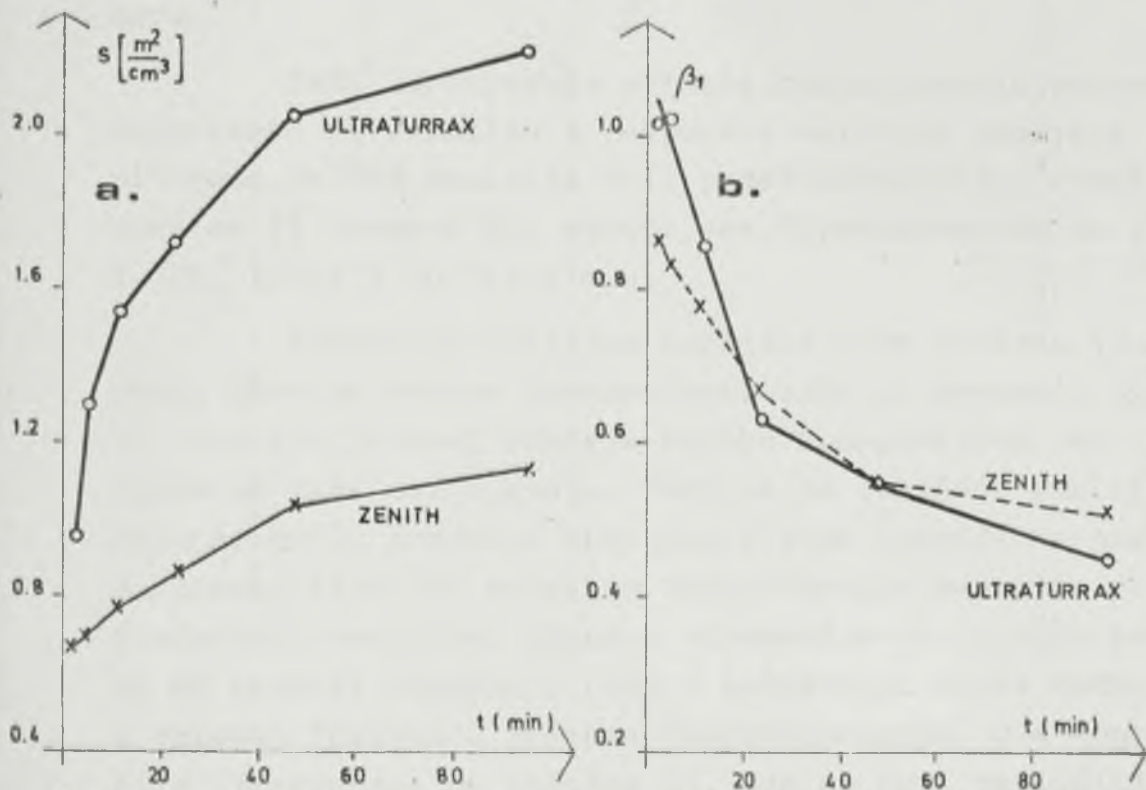
Parametri gama raspodele σ , β_1 , β_2 i α 70% emulzija parafinskog ulja PUI i parafinskog ulja PUII stabilizovanih sa 1% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Parametar	Oznaka ulja	Vreme homogenizovanja min.					
		3	6	12	24	48	96
σ	PUI	2,288	1,638	1,302	1,023	0,884	0,868
	PUII	3,275	2,202	1,735	1,435	1,285	1,265
β_1	PUI	0,958	0,635	0,513	0,364	0,379	0,376
	PUII	0,994	0,820	0,602	0,538	0,499	0,480
β_2	PUI	4,437	3,952	3,770	3,546	3,559	3,565
	PUII	4,490	4,230	3,902	3,807	3,749	3,720
α	PUI	0,893	1,532	2,145	3,241	3,676	3,757
	PUII	0,613	1,003	1,487	1,900	2,203	2,282

V.5 *Uticao konstruktivnih karakteristika i broja obrtaja homogenizera*

Odredjivana je raspodela veličina kapljica 70% emulzija PUI parafinskog ulja, stabilizovanih sa 3% Tween-a 80, spravljenih homogenizerima Zenith VIII, i Ultraturrax T-45 sa generatorom T-30 G. Pomoću ovih homogenizera emulgovanje se vrši mehaničkim putem proterivanjem emulzije kroz uske zazoru između rotora i statora. Emulzije su u oba slučaja spravljanje na 2.800 o/min rotora homogenizera.

Rezultati su pokazali da se razlikuju raspodele veličina kapljica emulzija spravljenih homogenizerima Zenith i Ultraturrax. Emulzije spravljenе Ultra-



SLIKA 17. ZAVISNOST SPECIFIČNE POVRŠINE S (a) I ASIMETRIJE β_1 (b) OD VREMENA HOMOGENIZOVANJA 70% EMULZIJA SPRAVLJENIH HOMOGENIZATORIMA „ZENITH“(x) I „ULTRATURRAX“(o)

nith-om. Očigledno je da je granična vrednost kojoj teži specifična površina S (kada $t \rightarrow \infty$) znatno veća u slučaju emulzija pripremljenih Ultraturrax-om. Najviše zastupljeni prečnik brojne gama raspodele X zavisi od vrste homogenizera, a praktično se ne menja tokom homogenizovanja.

Izneta rezultati pokazuju da je emulgovanje Ultraturrax-om efikasnije nego kada se izvodi homogenizerom

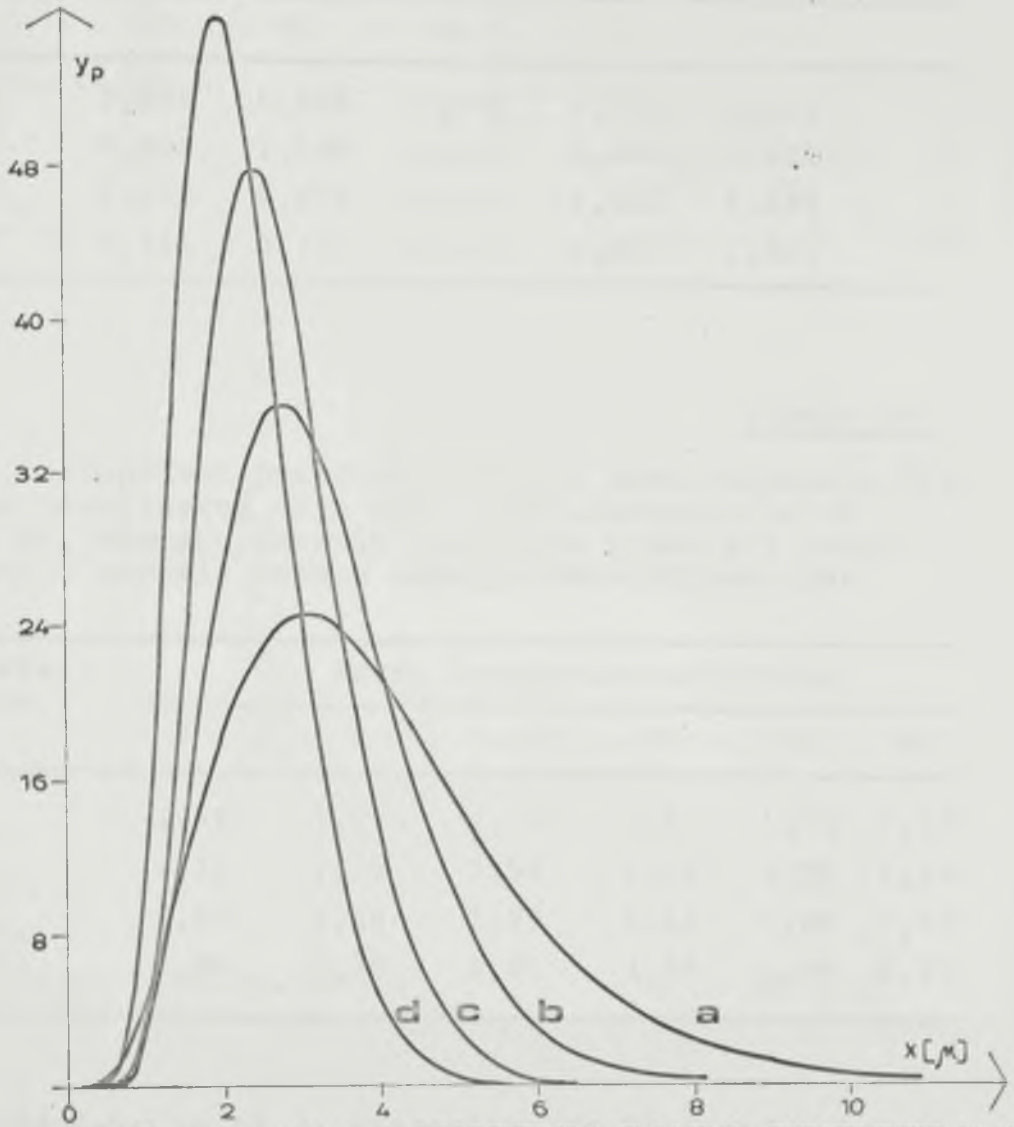
Zenith. Veća efikasnost homogenizera Ultraturrax nije uslovljena manjim prečnikom rotora, već verovatno drugačijim oblikom rotora i većim brojem manjih zazora između rotora i statora, nego kod homogenizera Zenith. Prema tome, ako dejstvo nekog faktora u procesu emulgovanja ne dovodi do znatnijih promena veličina i raspodele veličina kapljica one će se lakše zapaziti korišćenjem efikasnijeg homogenizera.

Radi ispitivanja uticaja broja obrtaja rotora homogenizera na veličinu i raspodelu veličina kapljica, ispitivane su 70% emulzije PUII parafinskog ulja, stabilizovane sa 3% Tween-a 80, spravljane Ultraturrax-om na 2.800, 5.000, 7.000 i 10.700 o/min.

Raspodela veličina kapljica ulja zavisna je od broja obrtaja rotora homogenizera kako to pokazuje slika 18. Ukoliko je broj obrtaja rotora homogenizera veći kapljice se više usitnjavaju, tako da se dobijaju emulzije manjih srednjih prečnika kapljica i veće specifične površine disperzne faze. Sa porastom broja obrtaja smanjuje se polidispersnost emulzija, odnosno standardno odstupanje prečnika od srednje vrednosti, kao i asimetrija krive raspodele u čitavom intervalu vremena homogenizovanja. Ove konstatacije ilustrovane su tabelom 17, gde su dati različiti parametri raspodele veličina kapljica 70% emulzija, stabilizovanih sa 3% Tween-a 80, homogenizovanih 12 minuta na različitim brojevima obrtaja rotora homogenizera.

Vrednosti najviše zastupljenog prečnika X brojne gama raspodele, emulzija spravljanih pri različitim brojevima obrtaja rotora, za razliku od ostalih parametara gama raspodele praktično su konstantne, u toku homogenizovanja, što pokazuje tabela 18.

Ispitana je raspodela veličina kapljica 70% emulzije spravljane na 10.700 o/min, a stabilizovane sa 0,125% Twenn-a 80 u intervalu vremena homogenizovanja od 96 minuta.



SLIKA 18. KRIVE GAMA RASPODELE 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, STABILIZOVANIH SA 3% TWEEN-a 80, HOMOGENIZOVANIH 12 min. HOMOGENIZEROM ULTRATURRAX NA : 2800(a) , 5000(b) 7000(c) I 10700(d) O/min

Tabela 17.

Zavisnost parametara gama raspodele od broja obrtaja rotora homogenizera Ultraturrax 70% emulzije PUI parafinskog ulja, stabilizovane sa 3% Tween-a 80, homogenizovane 12 minuta

Broj obrtaja rotora o/min	Parametri gama raspodele				
	\bar{x}	σ	β_1	β_2	S
2.800	3,893	1,805	0,856	4,282	1,541
5.000	3,222	1,194	0,549	3,824	1,862
7.000	2,698	0,875	0,420	3,631	2,224
10.700	2,225	0,794	0,441	3,661	2,661

Tabela 18.

Najviše zastupljeni prečnici X brojne gama raspodele 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 3% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme pri različitom broju obrtaja rotora homogenizera Ultraturrax

Broj obrtaja rotora o/min	Vreme homogenizovanja min					
	3	6	12	24	48	96
2.800	1,484	1,080	1,39	1,83	1,73	1,83
5.000	2,12	2,28	1,90	2,09	1,98	2,14
7.000	2,17	2,08	1,85	2,10	1,88	2,03
10.700	1,34	0,29	1,51	1,48	1,45	1,25

Ovo je učinjeno da bi se proverilo, da li i pod ovim uslovima spravljanja važi zaključak, da se raspodela veličina kapljica 70% emulzija stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80 ne menja sa vremenom homogenizovanja. Rezultati analize raspodele veličina kapljica pokazali su da ni pri promeni broja obrtaja rotora homogenizera parametri raspodele ne

zavise od vremena emulgovanja (tabela 19), već su praktično konstantni ako je koncentracija emulgatora dovoljno mala.

Tabela 19.

Parametri gama raspodele 70% emulzije parafinskog ulja PUI, stabilizovane sa 0,125% Tween-a homogenizovane različito vreme Ultraturrax-om na 10.700 o/min.

Parame- tar gama raspode- le	Vreme homogenizovanja min					
	3	6	12	24	48	96
X	5,950	6,060	6,220	5,920	5,860	5,700
\bar{x}	10,69	10,40	11,28	11,35	10,72	11,35
σ	4,112	3,822	4,359	4,530	4,165	4,625
β_1	0,591	0,557	0,598	0,638	0,604	0,665
β_2	3,887	3,835	3,897	3,957	3,906	3,997
S	0,561	0,577	0,532	0,529	0,500	0,529

I na osnovu rezultata izloženih u ovom poglavlju može se zaključiti da promene veličina i raspodele veličina kapljica u procesu emulgovanja pre svega zavise od koncentracije emulgatora (isti emulgator). Jer kod emulzija parafinskog ulja stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80 (računato u odnosu na težinu ulja), raspodela veličina kapljica tokom homogenizovanja menja se vrlo malo ili se praktično ne menja, bez obzira kolika je koncentracija ulja, viskozitet ulja i broj obrtaja rotora homogenizera. Kod emulzija stabilizovanih sa 0,25% više Tween-a 80, promene raspodele veličina u toku homogenizovanja emulzija različitih koncentracija ulja, različitog viskoziteta ulja, na različitim brojevima obrtaja rotora homogenizera bivaju izrazitije kod većih koncentracija emulgatora.

VI. Reološke karakteristike emulzija u procesu emulgovanja

Ispitivanja reološkog ponašanja emulzija preduzeta su, radi izvodjenja zaključaka o mogućnostima praćenja dejstva emulgatora na proces emulgovanja i viskozimetrijskim putem, i provere matematičkih izraza izvedenih u poglavlju III ove teze (promena reoloških karakteristika sa vremenom trajanja homogenizovanja).

U tu svrhu ispitivano je kako se menjaju reološke karakteristike emulzija u toku spravljanja pod različitim uslovima, kao što su: vrsta i koncentracija emulgatora, koncentracija i viskozitet ulja, i broj obrtaja rotora homogenizera. Emulzije su homogenizovane 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta homogenizerom Ultraturrax. Rezultati ovih ispitivanja prikazivani su putem koeficijenata viskoziteta, parametrima jednačina proticanja (16) i (23) i graficima jednačina proticanja, tj. krivama proticanja. Parametri jednačina proticanja određivani su metodom najmanjih kvadrata primenjenom na linearni oblik izraza (16) i (23), pri čemu su izračunavani i koeficijenti korelacije i koeficijenti određjenosti. Brojne vrednosti parametara τ_0 i A jednačine proticanja (23), i parametara n'' , n' i M jednačine proticanja (16) (čije je značenje već ranije objašnjeno) zajedno sa koeficijentima korelacije r , gornjim \bar{r} i donjim \underline{r} granicama intervala poverenja koeficijenta korelacije i koeficijentima određjenosti K_0 70% emulzije parafinskog ulja manjeg viskoziteta, stabilizovane sa 8% Twenn-a 80, homogenizovane različito vreme prikazani su kao karakterističan primer u tabeli 20.

U tabeli se vidi da se svi parametri jednačina proticanja pravilno menjaju sa vremenom homogenizovanja. Medjutim, u daljem prikazivanju rezultata korišće se samo parametri τ_0 , n'' i n' . Koeficijenti korelacije kod svih emulzija iz tabele 20 vrlo su bliski je-

Tabela 20.

Parametri jednačina proticanja (23) i (16), koeficijenti korelacije, granice intervala poverenja koeficijenata korelacije i koeficijenti odredjenosti, 70% emulzija parafinskog ulja manjeg viskoziteta, stabilizovanih sa 8% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Jednačina proticanja	Parametar	Vreme homogenizovanja min					
		3	6	12	24	48	96
$\tau = \tau_0 (D+1)^A$ (23)	τ_0	40,51	75,34	154,5	320,6	399,7	419,1
	A	0,547	0,498	0,407	0,327	0,304	0,300
	r	0,999	1,000	0,997	0,998	0,998	0,999
	\underline{r}	0,807	0,930	0,895	0,979	0,985	0,995
	\bar{r}	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	K_0	0,998	0,999	0,994	0,996	0,997	0,999
$n_a = \frac{n'' - n'}{(D+1)^M} + n'$ (16)	n''	10370	19630	25310	45710	58135	65560
	n'	95,30	161,9	181,9	218,7	250,3	307,0
	M	0,687	0,754	0,745	0,786	0,816	0,846
	-r	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	\underline{r}	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	\bar{r}	0,999	0,998	0,997	0,998	0,999	0,998
	K_0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

dinici, sa uskim intervalom poverenja što znači da je uzajamna zavisnost promenljivih jednačina proticanja, odnosno njihovih eksperimentalnih vrednosti potpuna. Prema tome vrednosti napona smicanja i viskoziteta izračunate iz jednačina proticanja dobro se slažu sa odgovarajućim eksperimentalnim vrednostima, što pokazuje i koeficijent odredjenosti. Na graficima krive proticanja takodje se dobro "poklapaju" sa eksperimentalnim tačkama. I kod ostalih ispitivanih uzoraka čije je proticanje nenjutnovsko, a to su emulzije koncentracije ulja 40% i više, krive proticanja dobro aproksimiraju eksperimentalne rezultate.

Promena reoloških karakteristika nejnutnovnskih emulzija, spravljenih pod različitim uslovima pratiće se putem parametara jednačine proticanja ili prividnog viskoziteta, a kod emulzija sa njutnovskim proticanjem putem koeficijenta viskoziteta.

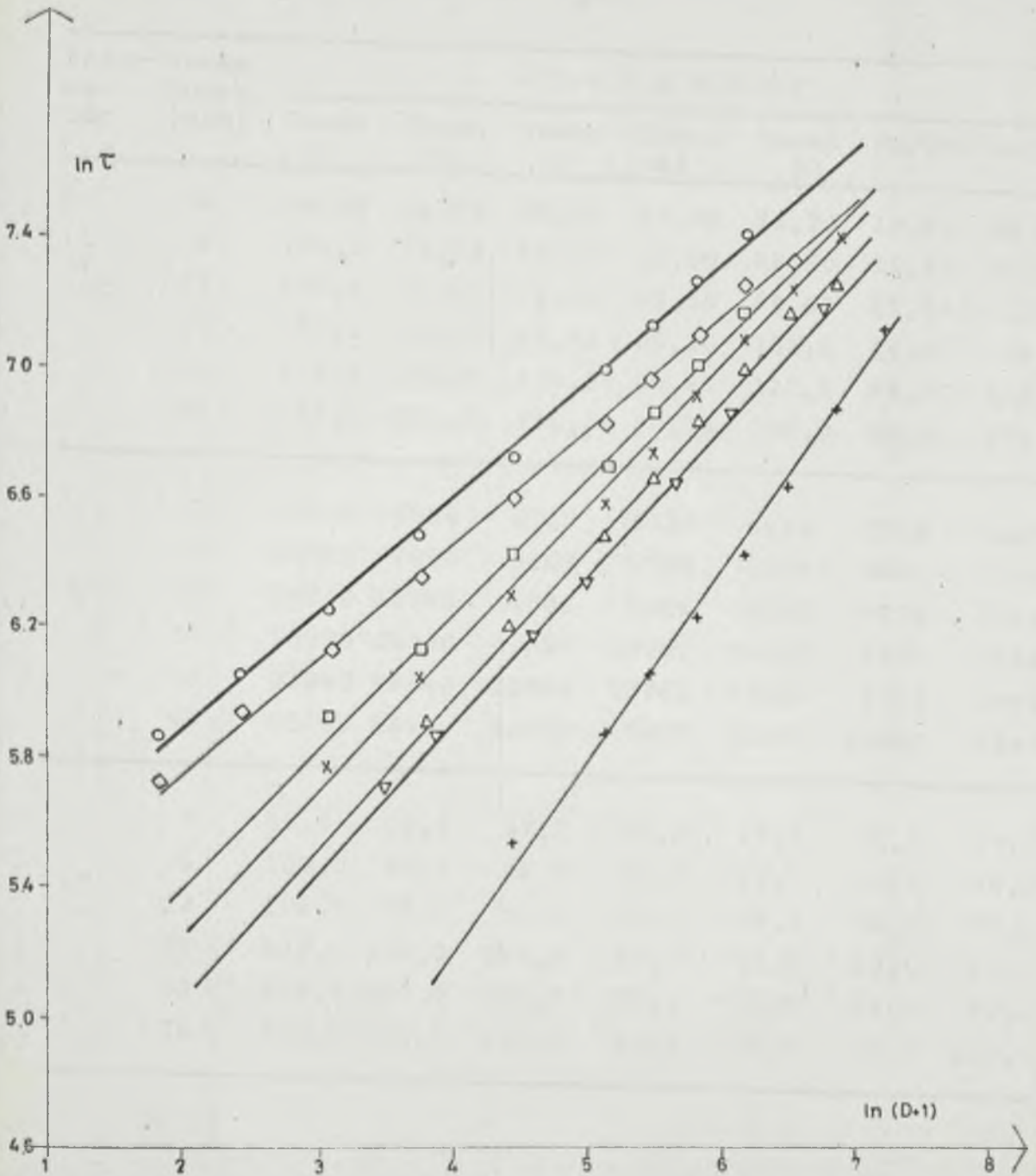
VI.1 *Reološke karakteristike emulzija stabilizovanih različitim emulgatorima*

Ispitivano je kakve će reološke karakteristike biti u zavisnosti od vrste emulgatora kod 70% emulzija parafinskog ulja PUI, homogenizovanih 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta, stabilizovanih sa 3% emulgatora: Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 65, Tween 80, NaPDBS i NaDDS.

Sve emulzije bez obzira na vrstu emulgatora kojom su stabilizovane pokazuju pseudoplastično proticanje u čitavom intervalu vremena trajanja homogenizovanja. Medjutim, emulzije stabilizovane različitim emulgatorima imaju različite viskozne karakteristike što se može pokazati slikom 19, na primeru 70% emulzija PUI parafinskog ulja, homogenizovanih 12 minuta. Sa slike se vidi da su različiti naponi smicanja emulzija stabilizovanih navedenim emulgatorima. Za ove emulzije razlikuju se i parametri jednačine proticanja (23), odnosno jednačine proticanja (16).

Promena parametra τ_0 , n'' i n' u toku homogenizovanja emulzija stabilizovanih emulgatorima Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 65, Tween 80, NaPDBS i NaDDS mogu se videti u tabeli 21.

Rezultati pokazuju da vrednosti parametara, jednačina proticanja, kao i njihove promene tokom emulgovanja zavise od vrste emulgatora. U toku homogenizovanja vrednosti parametara τ_0 , n'' i n' rastu, dok se brzina njihovog povećavanja smanjuje, što znači da bi posle dovoljno dugog trajanja homogenizovanja parametri dostigli izvesnu graničnu vrednost i ne bi se posle toga menjali.



SLIKA 19.

LINEARNI OBLIK KRIVE PROTICANJA (23) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, HOMOGENIZOVANIH 12 MINUTA STABILIZOVANIH SA 3%; TWEEN-A 20 (○), TWEEN-A 40 (□), TWEEN-A 60 (x), TWEEN-A 65 (Δ), TWEEN-A 80 (▽), NaPDBS-a (+) i NaDDS-a (◇).

Tabela 21.

Parametri jednačina proticanja τ_0 , η'' i η' 70% emulzija homogenizovanih različito vreme, stabilizovanih različitim emulgatorima (3% na tež.ulja)

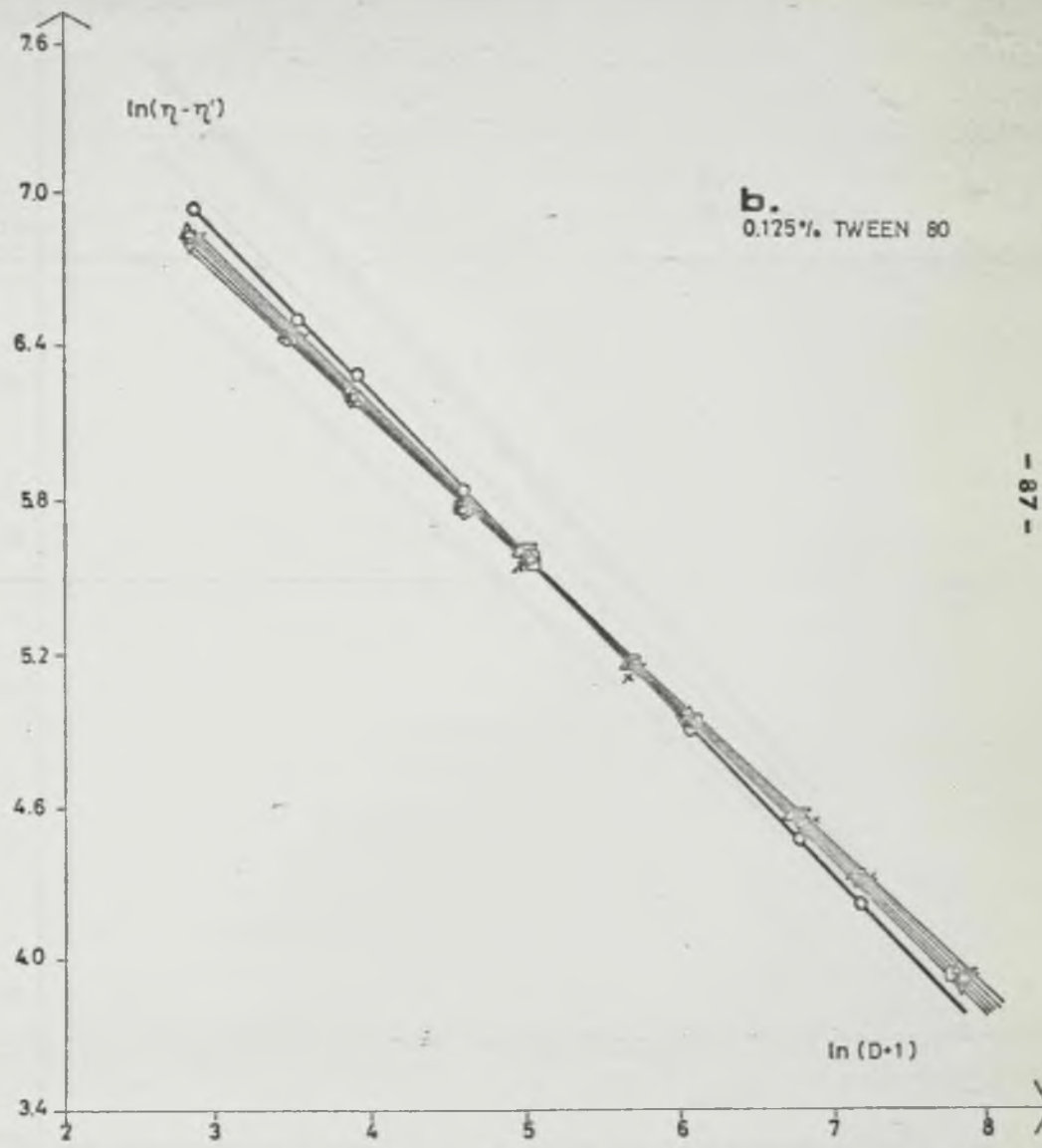
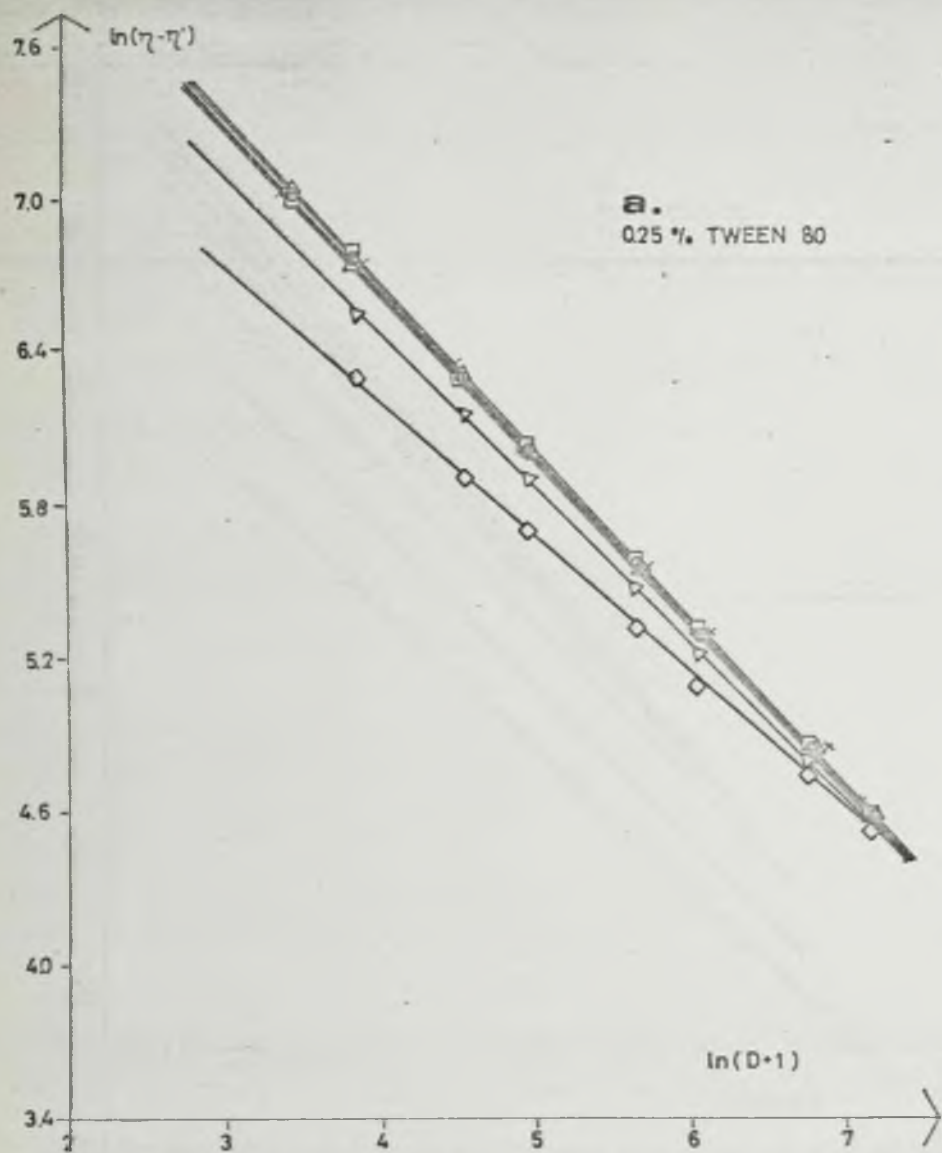
Para- me- tar	Vreme homog. min	E m u l g a t o r						
		Tween 20	Tween 40	Tween 60	Tween 65	Tween 80	NaPDBS	NaDDS
τ_0	3	69,90	35,90	37,60	22,20	25,20	12,00	85,00
	6	135,9	53,20	49,90	30,20	38,00	15,80	117,0
	12	170,6	95,50	78,80	62,90	59,00	17,20	152,0
	24	192,2	135,4	96,90	66,10	101,0	26,60	188,0
	48	223,1	246,0	114,0	80,90	122,0	43,30	243,0
	96	423,6	351,0	135,0	50,70	146,0	78,80	279,0
η''	3	10470	4904	5169	3138	3415	2398	12310
	6	20160	7490	8109	4189	6099	3066	18100
	12	24750	13740	11205	7804	9263	4776	21650
	24	29380	10830	17290	14730	14530	6324	25580
	48	33640	48540	22060	17780	17660	8758	34420
	96	60700	68460	23537	7897	22360	13440	43494
η'	3	65,0	28,3	37,7	26,0	22,3	30,7	54,0
	6	105,0	38,3	46,0	29,0	38,7	30,0	66,0
	12	105,0	65,0	51,0	12,0	48,2	46,0	72,0
	24	147,0	100,0	121,0	63,0	59,6	50,0	60,0
	48	150,0	260,0	135,0	74,8	78,3	58,0	91,0
	96	270,0	373,3	130,0	60,0	93,5	60,0	160,0

VI.2 Reološke karakteristike emulzija stabilizovanih različitom količinom emulgatora

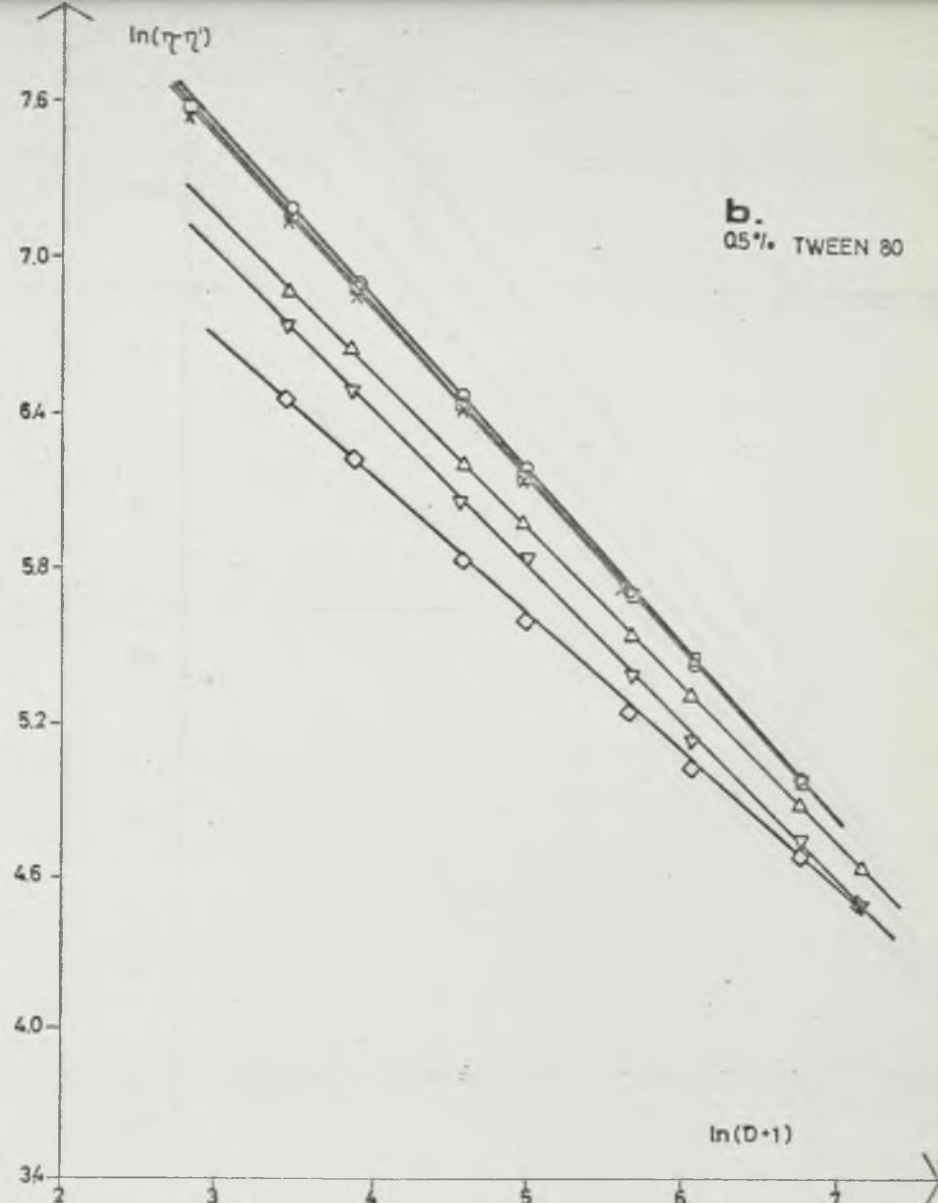
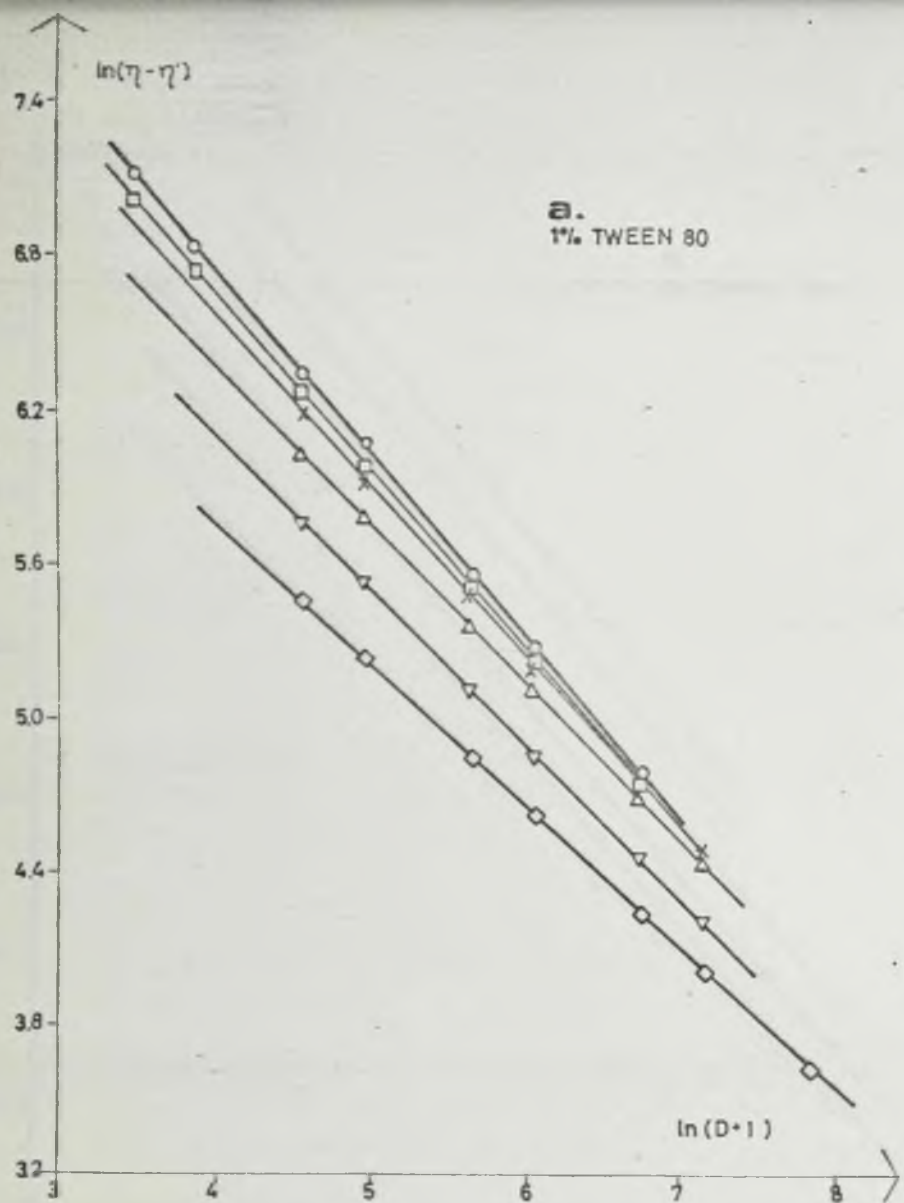
Ispitivano je reološko ponašanje 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 30% i 10% emulzija PUI parafinskog ulja i 70% i 60% emulzija PUII parafinskog ulja, stabilizovanih sa 8%, 5%, 3%, 2%, 1%, 0,5%, 0,25% i 0,125% emulgatora Tween-a 80 u intervalu vremena trajanja homogenizovanja od 96 minuta.

Promene reoloških karakteristika, odnosno parametara jednačina proticanja τ_0 , n'' i n' 70% i 60% emulzija za vreme emulgovanja izrazitiije su ukoliko je koncentracija emulgatora Tween-a 80 veća. Medjutim, ako su emulzije stabilizovane sa 0,125% Tween-a 80 viskozne osobine praktično su nezavisne od trajanja emulgovanja. Kod emulzija sa 0,25% Tween-a 80 reološke karakteristike ne menjaju se u intervalu vremena homogenizovanja od 12-96 minuta, što se vrlo dobro vidi na grafiku, na kome se krive proticanja u tom slučaju poklapaju (slika 20). Sa daljim porastom koncentracije emulgatora krive proticanja udaljavaju se jedna od druge (slike 21 i 22) što znači da se više menjaju i parametri jednačina proticanja.

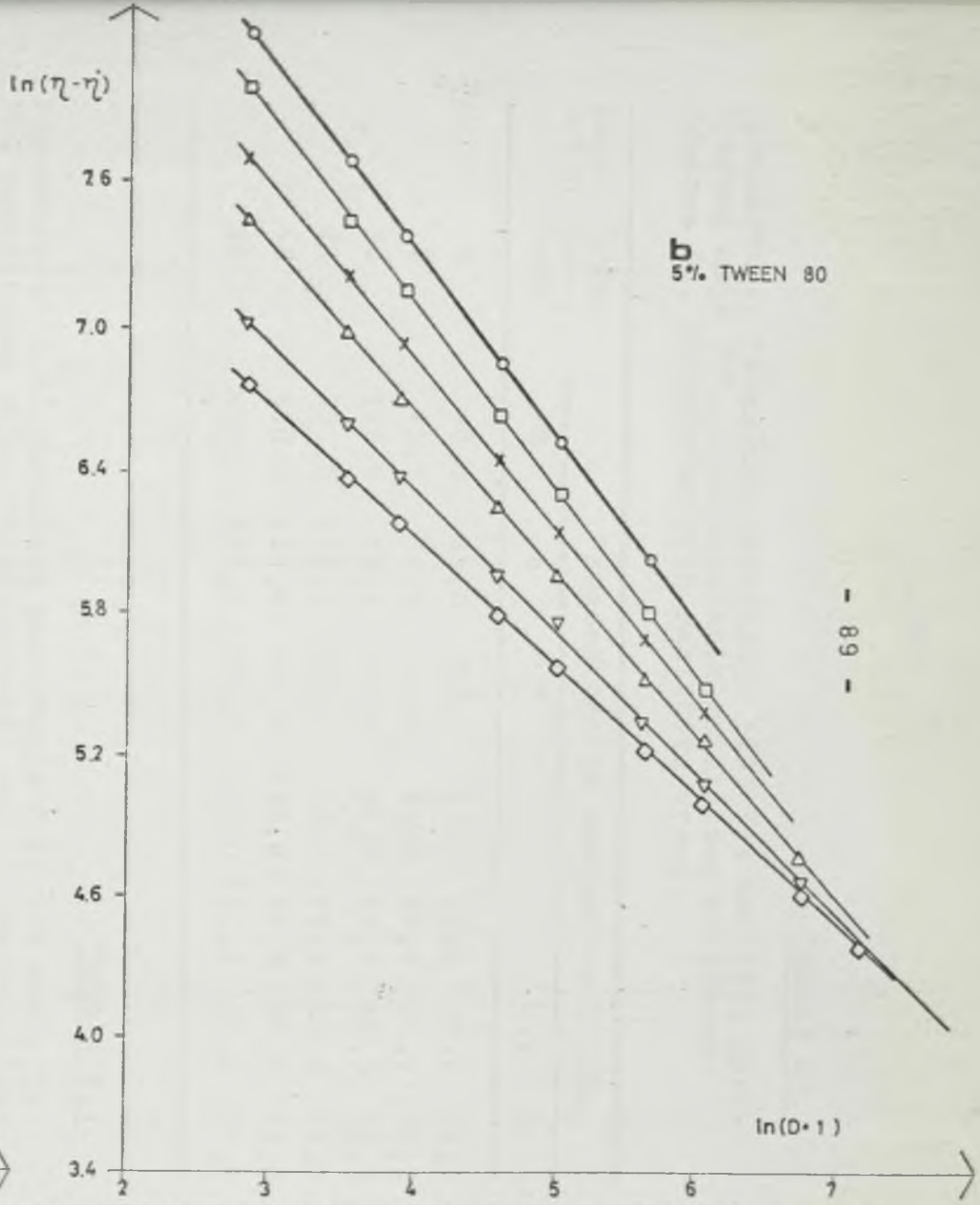
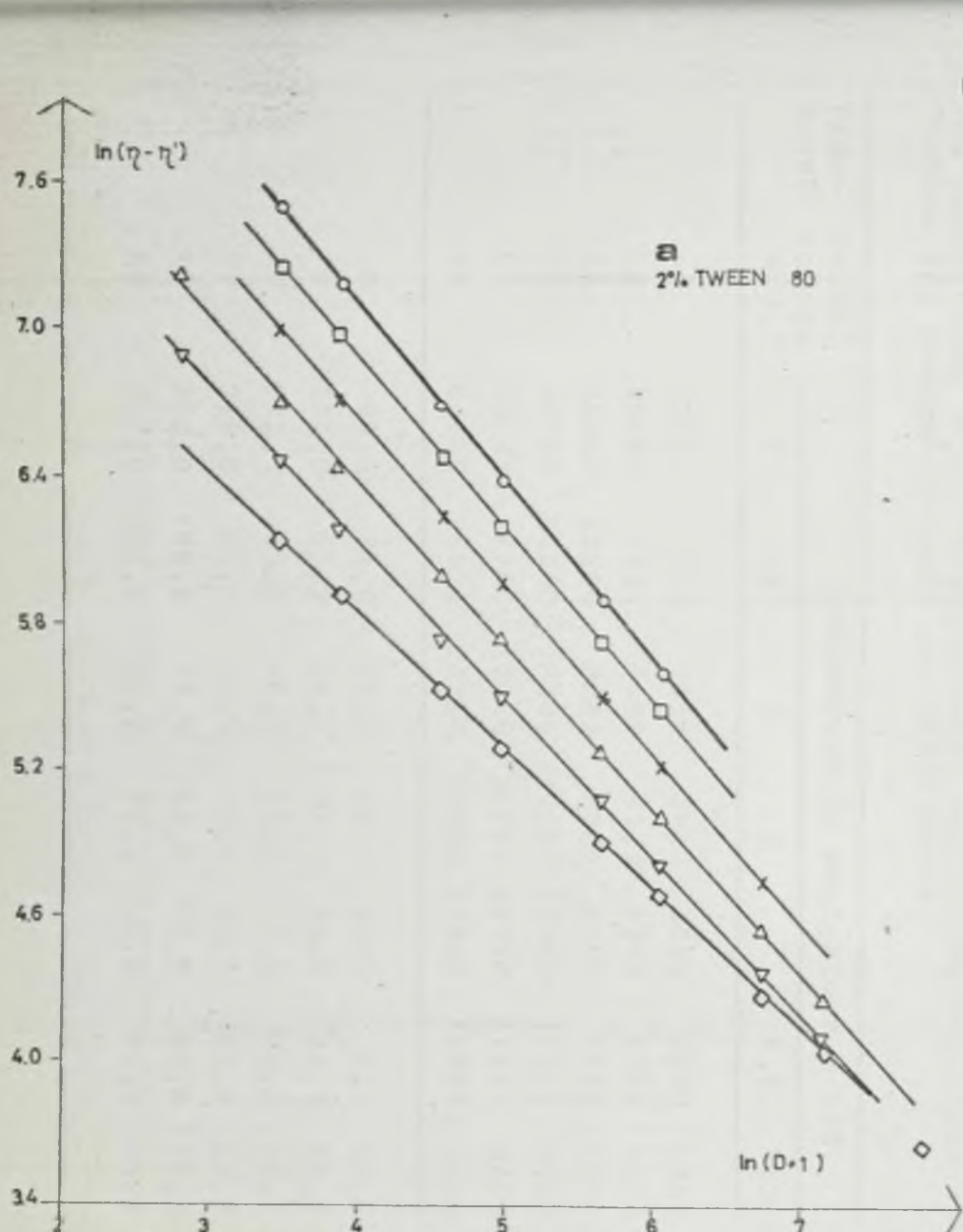
Parametar τ_0 jednačine proticanja (23) tabela 22), kao i parametri n'' i n' jednačine proticanja (16) (tabela 23) 70% emulzija povećavaju se sa vremenom homogenizovanja, utoliko više ukoliko je koncentracija Tween-a 80 veća. Takodje se zapaža da su napon smicanja τ_0 i viskoziteti n'' , odnosno n' emulzija stabilizovanih sa 0,125% Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme približno jednaki, tj. da se praktično ne menjaju tokom emulgovanja.



SLIKA 20. KRIVE PROTICANJA (16) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, STABILIZOVANIH SA 0.25% (a) I 0.125 (b) TWEENA 80, HOMOGENIZOVANIH 3(◇), 6(▽), 12(Δ), 24(x), 48(□) I 96(o) MINUTA.



SLIKA 21. KRIVE PROTICANJA (16) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU 1, STABILIZOVANIH SA 1% (a) I 0.5% (b) TWEEN-A 80, HOMOGENIZOVANIH 3(\diamond), 6(∇), 12(Δ), 24(\times), 48(\square) I 96(\circ) MINUTA



SLIKA 22. KRIVE PROTICANJA (η) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU 1, STABILIZOVANIH SA 2%.(a) I 5%.(b) TWEEN-A, HOMOGENIZOVANIH 3(\diamond), 6(∇), 12(Δ), 24(x), 48(\square) I 96(\circ) MINUTA.

Tabela 22.

Parametri τ_0 jednačine proticanja (23) 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Parametar	Vreme homog. min	Koncentracija emulgatora % tež.						
		8	5	3	2	1	0,5	0,125
τ_0	3	40,5	31,0	25,2	21,0	18,6	36,3	37,2
	6	75,3	49,8	38,0	31,9	34,0	51,5	33,2
	12	155,0	73,5	59,8	44,9	54,1	60,3	38,3
	24	321,0	116,0	101,0	79,1	81,0	85,4	36,6
	48	400,0	162,0	122,0	105,0	90,3	87,9	33,8
	96	419,0	251,0	146,0	161,0	131,0	97,3	44,6

Tabela 23.

Parametri η'' i η' jednačine proticanja (16) 70% emulzija PUI parafinskog ulja, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80, homogenizovanih različito vreme

Parametar	Vreme homog. min	Koncentracija emulgatora % tež.						
		8	5	3	2	1	0,5	0,125
η''	3	10361	4240	3414	3417	3054	3940	4563
	6	19630	7920	6099	6122	5349	6792	4675
	12	25310	12050	9262	8851	8197	7766	5000
	24	45710	18280	14530	12160	11480	12330	4654
	48	58135	27780	17660	16640	12700	12622	4526
	96	65560	36820	22360	23460	17580	14088	4684
η'	3	95,3	31,0	22,3	22,5	20,3	4,1	13,6
	6	161,0	61,2	38,7	35,3	23,0	20,2	13,6
	12	181,0	70,1	48,2	42,8	26,4	20,6	13,6
	24	218,0	98,3	59,6	49,6	35,1	23,0	13,8
	48	250,0	128,0	78,3	56,4	42,7	30,0	15,8
	96	307,0	155,0	93,5	75,2	45,8	40,1	14,1

U slučaju 60% emulzija parafinskog ulja PUIII parametar η' jednak je nuli bez obzira na vreme homogenizovanja i koncentraciju emulgatora. Medjutim, kod 60% emulzija parafinskog ulja PUI parametar η' jednak je nuli ako je vreme homogenizovanja manje od 24 minuta, a koncentracija emulgatora manja od 8%. Napon smicanja τ_0 i viskozitet η'' 60% emulzija rastu u toku homogenizovanja brzinom zavisnom od koncentracije emulgatora, kao i kod 70% emulzija.

U slučaju 50% i 40% emulzija parametar η' takodje je jednak nuli, a parametri η'' i τ_0 ne menjaju se pravilno, tako da se ne vidi da li zavise od vremena homogenizovanja.

Koeficijent viskoziteta 10%, 20% i 30% emulzija tokom emulgovanja uglavnom se povećava, ali vrlo malo. Tako su na primer razlike viskoziteta 10% emulzija homogenizovanih 3 i 96 minuta manje do desetak procenata, bez obzira na koncentraciju emulgatora, a kod 20% i 30% emulzija ove razlike ne prelaze petnaestak procenata. Radi ilustracije ovih konstatacija navedeni su u tabeli 24 viskoziteti 20% emulzija, homogenizovanih različito vreme u intervalu od 96 minuta.

Tabela 24.

Koeficijenti viskoziteta $\eta|cp|$ 20% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih Tween-om 80, homogenizovanih različito vreme

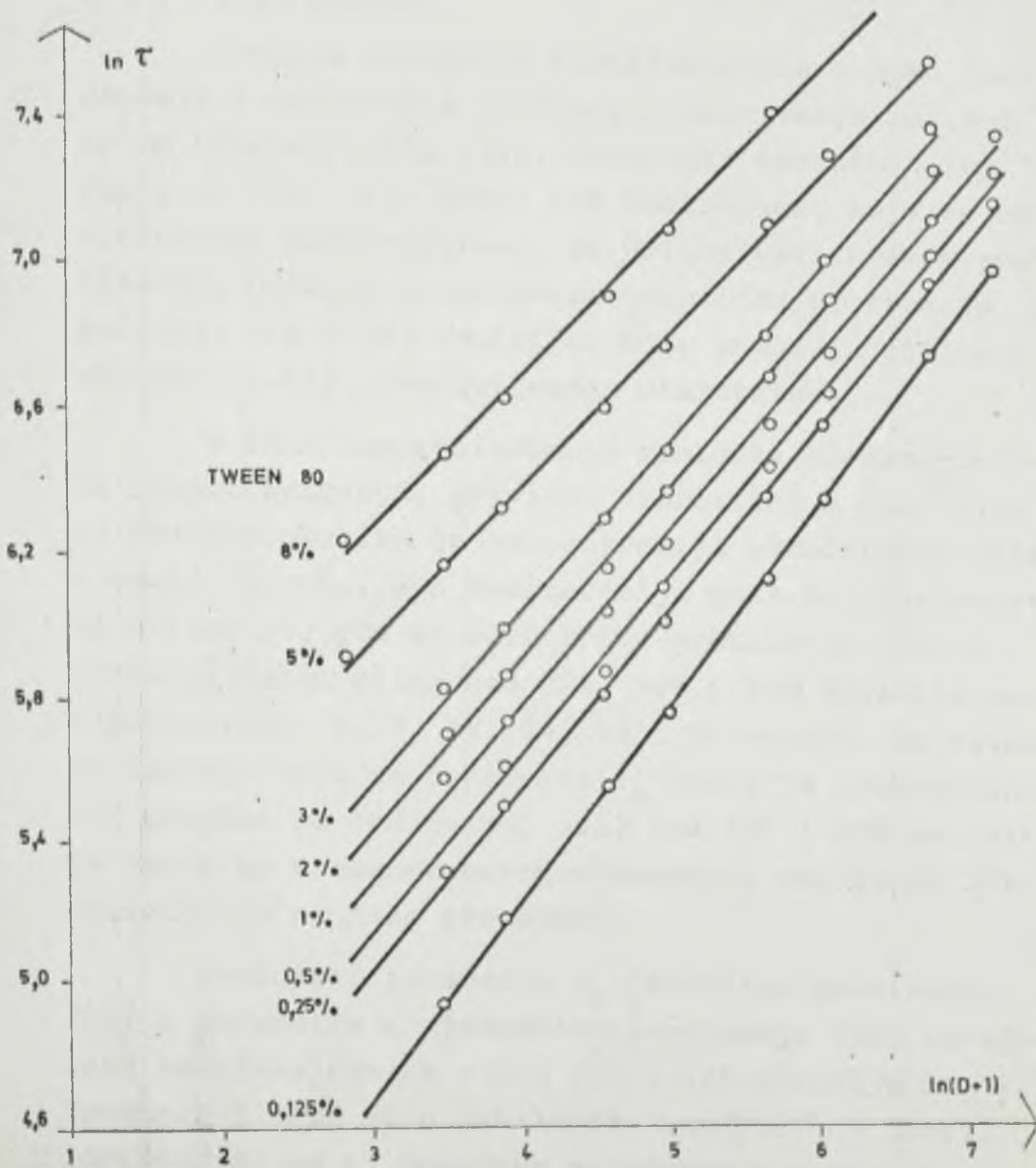
Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
	8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
3	2,11	1,96	1,92	1,81	1,81	1,83	1,80	1,80
6	2,16	2,08	1,95	1,84	1,84	1,85	1,81	1,84
12	2,17	1,98	2,00	1,97	1,92	1,90	1,90	1,84
24	2,22	2,11	2,05	1,91	1,95	1,97	1,91	1,86
48	2,22	2,11	2,10	2,00	1,95	1,99	1,92	1,92
96	2,23	2,18	2,15	2,10	1,99	2,04	1,94	1,89

Veličina prividnog viskoziteta, odnosno napona smicanja ispitivanih emulzija zavisna je ne samo od trajanja homogenizovanja nego i od koncentracije emulgatora Tween-a 80. Ovo se jasno vidi na slici 23, gde su prikazane u logaritamskom dijagramu krive proticanja (23) 70% emulzija homogenizovanih 96 minuta, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80.

Ako se u tabeli 22, odnosno 23 porede podaci za emulzije homogenizovane isto vreme, zapaža se da parametri jednačina proticanja zavise od koncentracije emulgatora. Vrednosti parametara τ_0 , η'' i η' uglavnom opadaju sa smanjenjem koncentracije Tween-a 80, pri čemu je opadanje izrazitije ako su emulzije duže homogenizovane.

Kod 60% i 50% emulzija homogenizovanih isto vreme, čija je koncentracija emulgatora Tween-a 80 u intervalu od 0,125-3% parametri jednačina proticanja ne menjaju se mnogo. Ako se koncentracija Tween-a 80 poveća na 5%, odnosno 8% porastu više i vrednosti parametara τ_0 , η'' i η' .

Koeficijenti viskoziteta 10%, 20% i 30% emulzija, homogenizovanih isto vreme povećavaju se sa porastom koncentracije emulgatora, kako to pokazuju primeri u tabeli 24. Razlike viskoziteta emulzija stabilizovanih različitom količinom emulgatora manje su izrazite ako je koncentracija ulja mala.



SLIKA 23. KRIVE PROTICANJA (τ) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU \bar{I} STABILIZOVANE RAZLIČITOM KOLIČINOM TWEEN-a 80 HOMOGENIZOVANE 96 MINUTA

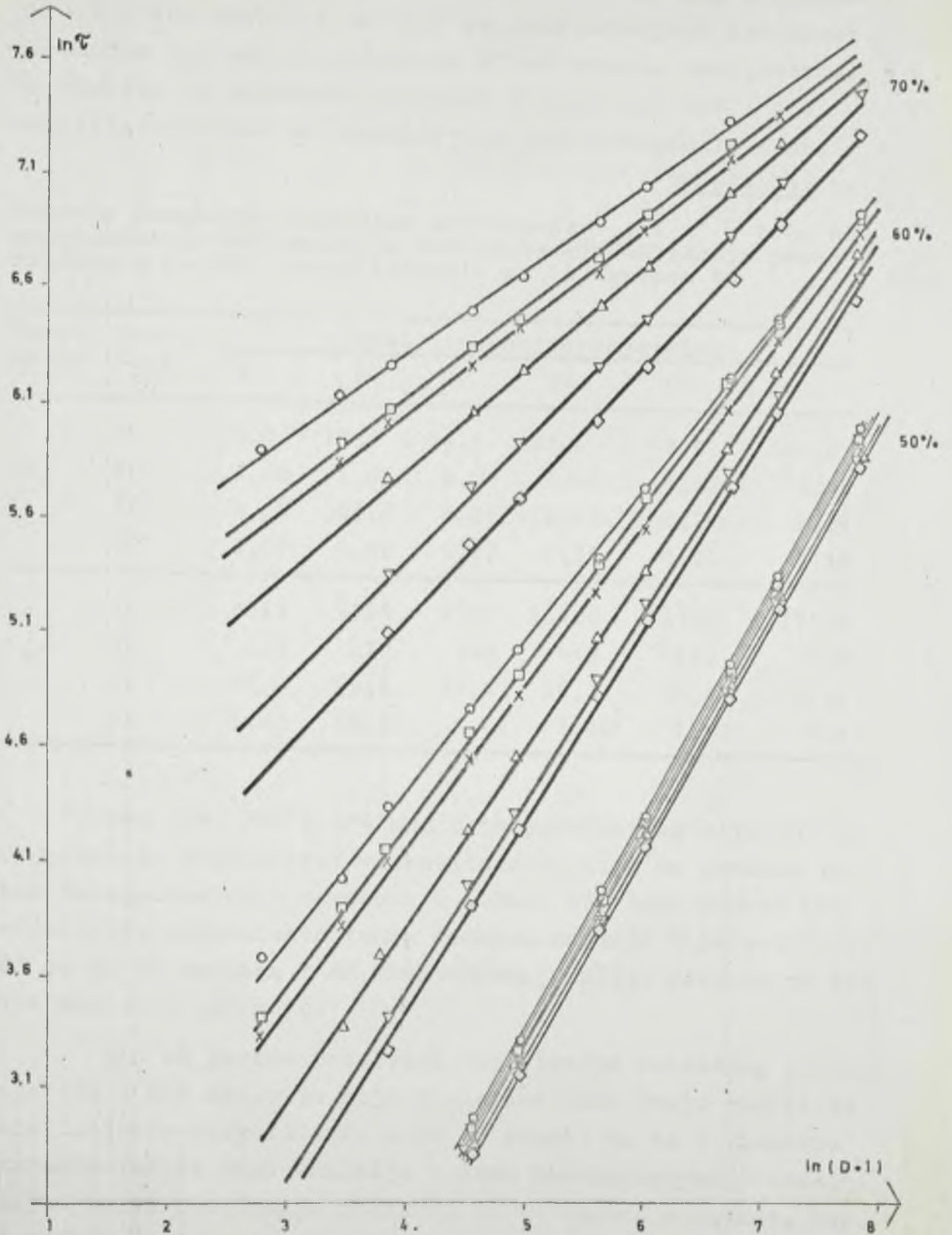
VI.3 Reološke karakteristike emulzija različitih koncentracija i viskoziteta uljne faze

Ispitano je reološko ponašanje 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% i 70% emulzija parafinskog ulja PUI, kao i 70% i 60% emulzija parafinskog ulja PUII stabilizovanih Tween-om 80, homogenizovanih 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta.

Promene reoloških karakteristika u toku emulgovanja i mogućnosti njihovog prikazivanja zavisni su od koncentracije ulja. Rezultati reoloških ispitivanja na 70%, 60%, 50% i 40% emulzijama, koje su njeutnovske tečnosti, mogu se prikazivati krivom proticanja, odnosno parametrima jednačina proticanja, a kod 30%, 20% i 10% emulzija, koje pokazuju njutnovsko proticanje, koeficijentom viskoziteta.

U toku homogenizovanja reološke karakteristike (napon smicanja, prividni viskozitet i sl.) više se menjaju ukoliko je koncentracija parafinskog ulja u emulziji veća. Ova konstatacija može se ilustrovati slikom 24, gde su date krive proticanja (23) u pravolinijskom dijagramu 70%, 60% i 50% emulzija homogenizovanih 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta. Sa slike se takodje vidi da parametar τ_0 (koji je proporcionalan odsečku na ordinatnoj osi) kod 70% i 60% emulzija raste sa vremenom homogenizovanja, dok se za 50% emulziju to ne može proceniti.

Vrednosti parametra τ_0 jednačina proticanja (23) i parametra n'' jednačine proticanja (16) izračunate za slučajeve na slici 24, i 40% emulzije sa 1% Tween-a 80 dati su u tabeli 25. Rezultati u tabeli pokazuju da se τ_0 povećava sa vremenom homogenizovanja kod 70% i 60% emulzija, što je zaključeno i na osnovu slike 24. Parametar n'' takodje raste sa vreme-



SLIKA 24. KRIVE PROTICANJA (23) 70%, 60% I 50%. EMULZIJA, STABILIZOVANIH SA 1% TWEEN-a 80 HOMOGENIZOVANIH: 3(\circ), 6(∇), 12(Δ), 24(\times), 48(\square) I 96(\diamond) MINUTA

nom emulgovanja kod 70 i 60% emulzija. Medjutim, u slučaja 50% i 40% emulzija ne vidi se neka odredjena zavisnost parametra τ_0 , kao ni parametra η' od vremena emulgovanja. Za razliku od parametra prividni viskoziteti 50% i 40% emulzija uglavnom se povećavaju u toku homogenizovanja.

Tabela 25.

Promena parametra jednačina proticanja τ_0 , i η'' u toku homogenizovanja kod emulzija različite koncentracije parafinskog ulja PUI, stabilizovanih sa 1% Tween-a 80

Parametar	Konc. ulja %	Vreme homogenizovanja min					
		3	6	12	24	48	96
τ_0	70	18,6	34,0	54,1	81,0	93,0	131,0
	60	1,10	1,25	2,09	3,84	4,17	5,86
	50	0,25	0,23	0,27	0,25	0,24	0,27
	40	0,07	0,06	0,07	0,07	0,10	0,10
η''	70	3054	5349	8197	11480	12700	17580
	60	113	129	250	449	456	738
	50	25,7	23,8	27,4	25,3	24,5	28,1
	40	0,80	5,33	7,02	7,30	7,42	7,85

Kod 10%, 20% i 30% emulzija parafinskog ulja PUI odredjivan je koeficijent viskoziteta η , čije su promene tokom homogenizovanja navedene u tabeli 26. Iako porast koeficijenta viskoziteta tokom homogenizovanja nije velik, vidi se da je zavisan i od koncentracije ulja, tako da je kod 10% emulzije najmanji.

Ako se porede rezultati ispitivanja reološkog ponašanja 70% i 60% emulzija čije disperzne faze imaju različite koeficijente viskoziteta, onda se zapaža da se i viskozne karakteristike ovih emulzija u toku homogenizovanja razlikuju. Krive proticanja pokazuju da su naponi smicanja, kao i prividni viskoziteti emulzija parafinskog ulja manjeg vi-

skožiteta (parafinsko ulje PUI) veći od odgovarajućih vrednosti napona smicanja i prividnog viskožiteta emulzija parafinskog ulja većeg viskožiteta (parafinsko ulje PUII). Promene ovih reoloških karakteristika za vreme emulgovanja izrazitije su kod emulzija PUI parafinskog ulja, što se može pokazati parametrima τ_0 i η'' jednačina proticanja (16) i (23) na primeru 70% i 60% emulzija PUI i PUII parafinskog ulja, stabilizovanih sa 2% Tween-a 80 (tabela 27). Parametri τ_0 i η'' emulzija homogenizovanih isto vreme veći su ako pripadaju emulzijama parafinskog ulja nižeg viskožiteta.

Tabela 26.

Promene koeficijenta viskožiteta $\eta|cp|$ u toku homogenizovanja 10%, 20% i 30% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih Tween-om 80

Konc. emulg. %	Konc. ulja %	Vreme homogenizovanja min					
		3	6	12	24	48	96
3	30	3,07	3,15	3,18	3,18	3,36	3,50
	20	1,92	1,95	2,00	2,05	2,10	2,15
	10	1,43	1,46	1,50	1,54	1,52	1,57
1	30	2,78	2,68	2,82	3,05	3,11	3,22
	20	1,81	1,84	1,92	1,95	1,95	1,99
	10	1,30	1,32	1,33	1,35	1,35	1,37

U vezi ovih rezultata interesantno je napomenuti da uticaj viskožiteta disperzne faze na viskožitet koncentrovanih emulzija, nije najispravnije ispitivati sa uljima različitog viskožiteta, zbog zavisnosti raspodele veličina kapljica od viskožiteta ulja. Verovatno je bolje emulzije odredjenog ulja reološki ispitivati na različitim temperaturama i na osnovu tih merenja izvoditi zaključke.

Tabela 27.

Zavisnost parametra jednačina proticanja τ_0 i η'' od vremena homogenizovanja, 70% i 60% emulzija PUI i PUII parafinskog ulja, stabilizovanih sa 2% Tween-a 80

Para- metar	Konc. ulja %	Ozna- ka u- lja	Vreme homogenizovanja min					
			3	6	12	24	48	96
τ_0	70	PUI	21,0	31,9	44,9	79,1	105,0	161,0
		PUII	7,8	13,0	22,4	32,1	45,6	54,5
	60	PUI	1,34	1,42	1,70	2,30	2,81	4,57
		PUII	0,49	0,62	0,88	0,68	0,85	1,19
η''	70	PUI	3417	6122	8851	12160	16640	23460
		PUII	1123	1732	3213	4405	6428	7863
	60	PUI	140	149	175	255	320	546
		PUII	51	63	87	70	84	111

VI.4 *Reološke karakteristike emulzija spravljenih na različitim brojevima obrtaja rotora homogenizera*

Reološki su ispitane 70% emulzije parafinskog ulja PUI, stabilizovane sa 3% Tween-a 80, homogenizovane 3, 6, 12, 24, 48 i 96 minuta homogenizerom Ultraturrax na 2.800 o/min, 5.000 o/min, 9.200 o/min i 10.700 o/min.

Viskozne osobine emulzija spravljenih na različitom broju obrtaja rotora homogenizera uzajamno se razlikuju. Veće prividne viskozitetete i napone smicanja imaju emulzije spravljene na većem broju obrtaja rotora. Vrednosti parametara jednačina proticanja zavisice takodje od broja obrtaja rotora, što se može videti u tabeli 28. Parametri τ_0 , η'' i η' tokom homogenizovanja povećavaju se utoliko više ukoliko je veći broj obrtaja rotora homogenizera.

Tabela 28.

Promene parametara jednačina proticanja τ_0 , η'' i η' u toku homogenizovanja 70% emulzija parafinskog ulja PUI stabilizovanih sa 3% Tween-a 80, spravljenih na različitom broju obrtaja rotora homogenizera

Parametar	Broj obrtaja o/min	Vreme homogenizovanja min					
		3	6	12	24	48	96
τ_0	2.800	16,9	20,0	27,3	40,5	56,4	58,8
	5.000	21,4	35,3	57,6	68,2	88,8	124,0
	9.200	25,2	38,0	54,8	101,0	122,0	146,0
	10.700	48,5	75,3	113,0	139,0	164,0	181,0
η''	2.800	1980	2361	3148	5202	6943	8321
	5.000	2983	5249	7135	9473	13210	18570
	9.200	3415	6099	9263	14530	17660	22360
	10.700	6456	12190	16830	22520	25840	29500
η'	2.800	9,0	10,0	9,8	23,0	21,0	26,8
	5.000	16,1	18,2	17,3	36,0	44,3	58,0
	9.200	22,3	38,7	48,2	59,6	78,3	93,5
	10.700	28,0	58,7	64,0	98,0	133,0	149,0

Medjutim, treba napomenuti da u slučaju 70% emulzije parafinskog ulja PUI, spravljene na 10.700 o/min, a stabilizovane sa 0,125% Tween-a 80, koja je takodje reološki ispitana, praktično u toku emulgovanja ne dolazi do promena viskoznih karakteristika, odnosno parametara jednačine raspodele.

VII. Adsorpcija emulgatora na graničnoj površini
ulje/voda u procesu emulgovanja

Odredjivana je adsorbovana količina anjonskog emulgatora Na-paradodecilbenzolsulfonata (NaPDBS) na površini kapljica ulja u intervalu vremena trajanja homogenizovanja emulzija od 96 minuta. Emulgator NaPDBS odabran je za ova ispitivanja jer njegova koncentracija u rastvoru može da se relativno jednostavno i sa dovoljnom tačnošću odredi. Ispitivanja su preduzeta kako bi se došlo do rezultata koji bi doprineli što adekvatnijem objašnjava-nju dejstva emulgatora na proces emulgovanja i boljem razumevanju pojava koje se odigravaju pri tome.

Kod 20% emulzija PUI parafinskog ulja, stabilizovanih sa 8%, 3%, 0,5%, 0,443% i 0,125% NaPDBS (% računati na težinu ulja) i 40% emulzija PUI parafinskog ulja, stabilizovanih sa 8%, 3%, 0,5%, 0,167% i 0,125% (% računati na težinu ulja), nakon homogenizovanja u trajanju od 3, 12, 24, 48 i 96 minuta, uzeti su uzorci, kod kojih je odredjena koncentracija (c_e |g/100 cm³|) NaPDBS-a u vodenoj fazi, posle izdvajanja iz emulzije kapljica uljne faze zajedno sa adsorbovanim emulgatorom. Takodje je utvrđjena koncentracija (c_o |g/100 cm³|) NaPDBS-a u rastvoru pre emulgovanja. Razlika koncentracija ($c_o - c_e$) predstavlja adsorbovanu količinu emulgatora iz 100 cm³ vodene faze emulzije. Pošto je zapremina (V |cm³|) vodene faze poznata, može se izračunati adsorbovana količina emulgatora (Q |g|) u čitavoj emulziji. Ukupna površina (P |cm²|) dispergovanih kapljica izračunata je, kao proizvod zapremine dispergovanog ulja (v |cm³|), poznate iz uslova spravljanja, i specifične površine (S |m²/cm³|), određene analizom raspodele veličina kapljica elektronskim brojačem. Količnik Q/P predstavlja količinu adsorbovanog emulgatora (q |g/cm²|) po jedinici granične površine. Prema tome, veličina q data je izrazom:

$q = (c_o - c_e) \cdot V / 100 \cdot vS \cdot 10^4$. Broj molekula ($n_m | \text{cm}^{-2} |$) NaPDBS-a adsorbovan po 1 cm^2 površine kapljica jednak je: $n_m = qN/M$, gde je M - molekulska težina NaPDBS-a, a N - Avogadrov broj, dok q ima navedeno značenje. Recipročna vrednost veličine n_m daje površinu na koju dolazi jedan molekul NaPDBS-a. Ova površina, označena sa p_1 izražavana je u Å^2 tako da je: $p_1 = 10^{16} / n_m$.

Prethodno pobrojane veličine i njihove promene u toku homogenizovanja u slučaju 20% emulzije prikazane su u tabeli 29. Veličina d koja je takodje data u tabeli 29 predstavlja udeo adsorbovanog emulgatora izražen u % u odnosu na količinu emulgatora u rastvoru pre emulgovanja, tj. data je izrazom: $d = |(c_o - c_e) / c_o| \cdot 100 | \%$. Koncentracija c_o NaPDBS-a u rastvoru pre početka emulgovanja iznosila je: $1,784 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ (za emulziju sa 8% emulgatora računato na težinu ulja), $0,682 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ (za emulziju sa 3% emulgatora), $0,1013 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ (za emulziju sa 0,5% NaPDBS-a), $0,0880 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ (za emulziju sa 0,443% NaPDBS-a) i $0,0250 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ (za emulziju sa 0,125% emulgatora).

Na osnovu podataka u tabeli 29 vidi se da od koncentracije emulgatora c_o zavisi kako će se menjati pojedine veličine u procesu homogenizovanja. U slučaju koncentracije $c_o = 1,784 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ adsorbuje se na kapljicama oko 3,25 od ukupne količine raspoloživog emulgatora i ovaj iznos se nakon 3-6 minuta homogenizovanja ne menja, što pokazuje i veličina Q . Specifična površina S se i pored toga povećava, kao i ukupna površina kapljica P . Pošto površina P tokom homogenizovanja raste, dok se ukupna količina adsorbovanog emulgatora Q ne menja, količina NaPDBS-a q izražena po jedinici površine kapljice smanjuje se. Zbog toga smanjuje se i broj molekula n_m , a povećava se površina p_1 koju zauzima jedan molekul NaPDBS-a na površini kapljica.

Kada je ulje emulgovano u rastvoru NaPDBS-a koncentracije $0,682 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ pojavljuju se izvesne razlike u od-

Tabela 29.

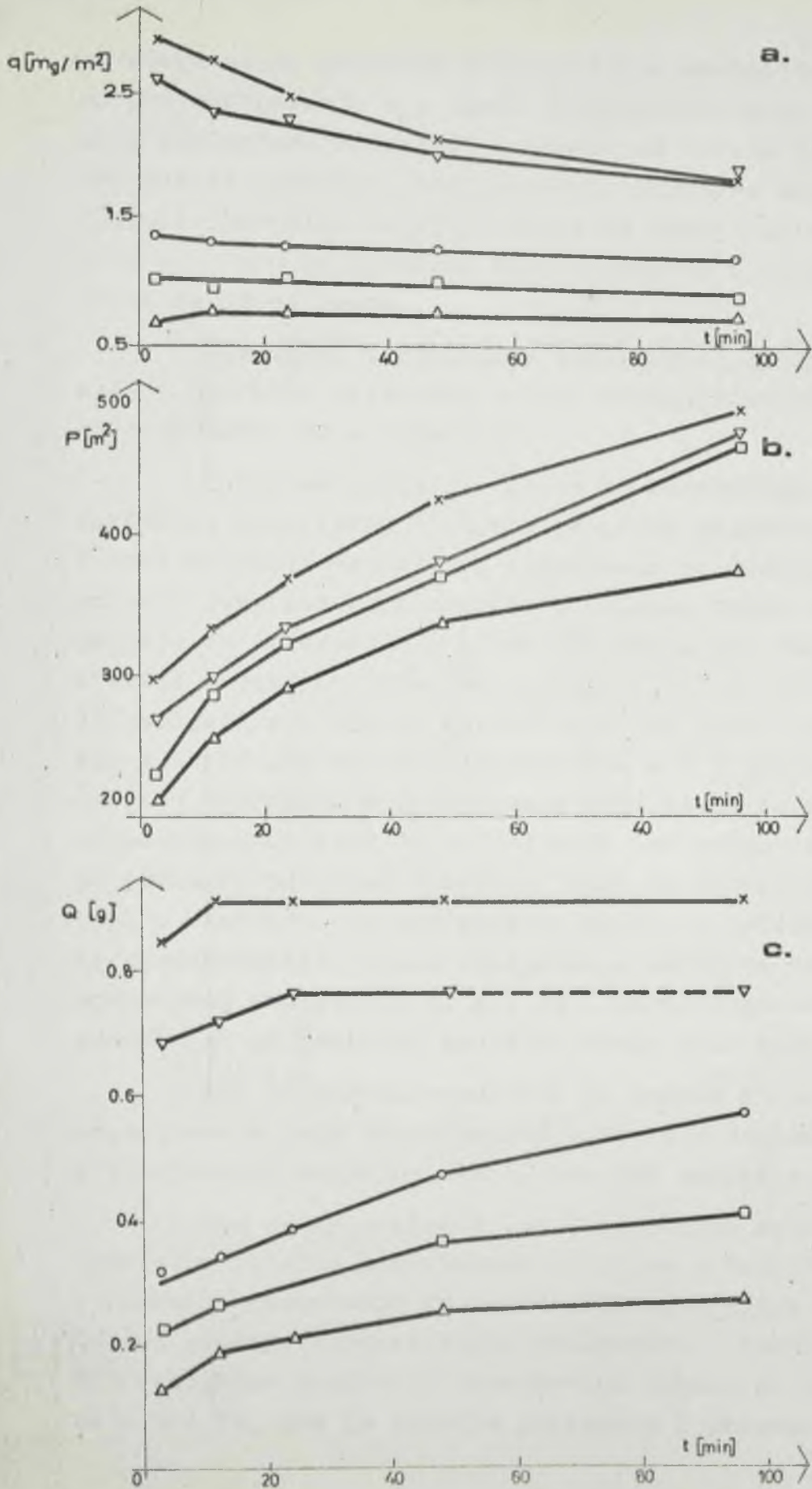
Rezultati ispitivanja adsorpcije NaPDBS-a na površini kapljica 20% emulzija PUI parafinskog ulja, homogenizovanih različito vreme t [min]

c_0 g/100 cm ³	t min	d %	Q g	S m ² /cm ³	P.10 ⁻⁷ cm ²	q.10 ⁷ g/cm ²	n_m 10 ⁻¹⁴ cm ⁻²	$P_{1/2}$ Å ²
1,784	3	3,02	0,847	0,620	0,291	2,92	5,06	20
	12	3,25	0,909	0,699	0,328	2,78	4,82	21
	24	3,25	0,909	0,786	0,369	2,47	4,29	23
	48	3,25	0,909	0,911	0,428	2,13	3,70	27
	96	3,25	0,909	1,052	0,493	1,84	3,20	31
0,682	3	6,32	0,683	0,559	0,262	2,61	4,56	22
	12	6,61	0,715	0,622	0,306	2,34	4,06	25
	24	7,03	0,762	0,700	0,328	2,32	4,03	25
	48	7,03	0,762	0,803	0,377	2,02	3,51	29
	96	8,05	0,885	1,014	0,475	1,86	3,22	31
0,1013	3	19,8	0,321	0,515	0,241	1,33	2,31	43
	12	20,9	0,339	0,560	0,268	1,29	2,24	45
	24	26,4	0,384	0,745	0,349	1,23	2,14	47
	48	28,9	0,468	0,800	0,375	1,25	2,17	46
	96	36,2	0,586	1,005	0,471	1,24	2,16	46
0,088	3	15,9	0,224	0,473	0,222	1,01	1,75	57
	12	18,8	0,264	0,559	0,281	0,94	1,63	61
	24	24,4	0,344	0,685	0,321	1,02	1,77	57
	48	25,7	0,361	0,790	0,370	0,98	1,69	59
	96	28,5	0,401	1,004	0,471	0,85	1,48	68
0,025	3	32,4	0,130	0,430	0,202	0,65	1,12	89
	12	48,0	0,192	0,531	0,249	0,77	1,34	75
	24	51,6	0,208	0,608	0,285	0,73	1,27	79
	48	63,2	0,253	0,712	0,334	0,76	1,31	76
	96	66,0	0,264	0,799	0,375	0,70	1,22	82

nosu na prethodni slučaj. Naime, ovde se tokom homogenizovanja delimično povećava količina adsorbovanog emulgatora (d , odnosno Q) što je različito u odnosu na prethodni slučaj, ali se i pored toga veličina q smanjuje, a površina p_1 povećava, kao i kod prethodne koncentracije NaPDBS-a. Ovo smanjivanje veličine q i povećavanje površine p_1 posledica je bržeg povećavanja specifične površine S od adsorbovane količine emulgatora Q .

Kada se emulguje parafinsko ulje (koncentracija ulja 20%) u rastvoru NaPDBS-a koncentracije $0,1013 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, $0,088 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ i $0,025 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, što je manje od kritične koncentracije obrazovanja micela NaPDBS-a, koja iznosi⁽⁵⁷⁾ $0,111 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, količina adsorbovanog emulgatora d , odnosno Q na površini kapljica znatno se povećava tokom homogenizovanja. Specifična površina S i ukupna površina P dispergovane faze takodje se povećavaju sa vremenom emulgovanja, ali srazmerno adsorbovanoj količini Q , tako da iznos emulgatora adsorbovan po jedinici površine vrlo malo opada (kada je $c_0 = 0,1013 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) ili je praktično konstantan ($c_0 = 0,088 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, odnosno $c_0 = 0,025 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$), a površina p_1 vrlo malo se povećava, odnosno praktično je konstantna. Promena ukupno adsorbovane količine NaPDBS-a Q , odnosno adsorbovane količine q i ukupne površine dispergovane faze P tokom homogenizovanja 20% emulzije prikazane su na slici 25.

Ako se porede rezultati iz tabele 29 za emulzije homogenizovane isto vreme, vidi se da ukupna količina emulgatora Q adsorbovana na kapljicama opada sa smanjenjem koncentracije emulgatora c_0 , dok se istovremeno % emulgatora d adsorbovan na kapljicama povećava. To pokazuje da u slučaju koncentracije $c_0 = 1,784 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, kada je adsorbovano svega 3,25% NaPDBS-a, veličina kapljica može daleko više da se smanjuje (ako bi se na primer produžilo homogenizovanje), nego kod emulzija gde je adsorbovano više od 50% "raspoloživog" emulgatora. Specifična površina S



SLIKA 25. PROMENE KOLIČINE NaPDBS q ADSORBOVANE PO JEDINICI POVRŠINE KAPLJICA (a), UKUPNE POVRŠINE P DISPERZNE FAZE (b) I UKUPNE KOLIČINE Q ADSORBOVANOG NaPDBS (c) U TOKU HOMOGENIZOVANJA 20% PARAFINSKOG ULJA PUT U RASTVORU NaPDBS-a KONCENTRACIJE: 1.784 (x), 0.682 (▽), 0.1013 (○), 0.088 (◻) I 0.025 (△) g/100cm³

povećava se sa porastom koncentracije emulgatora u rastvoru pre emulgovanja c_0 , (koja je proporcionalna koncentraciji emulgatora računatoj u odnosu na težinu ulja) što je već ranije pokazano. Broj molekula NaPDBS-a adsorbovan po jedinici površine kapljica opada sa smanjivanjem koncentracije c_0 , tako da površina koju na kapima zauzima jedan molekul NaPDBS-a raste.

Rezultati ispitivanja adsorpcije NaPDBS-a na graničnoj površini ulje/voda u toku homogenizovanja 40% emulzija navedeni su u tabeli 30.

I kod emulzija iz tabele 30 adsorbovana količina NaPDBS-a, specifična i ukupna površina disperzne faze, kao i broj molekula emulgatora adsorbovan po jedinici površine, odnosno površina koju zauzima 1 molekul tokom emulgovanja menjaju se uglavnom kao i kod 20% emulzija. Ako je koncentracija u rastvoru pre emulgovanja $4,767 \text{ g/100 cm}^3$ (što je 8% emulgatora u odnosu na težinu ulja) tokom homogenizovanja adsorbovane količine emulgatora d i Q uglavnom se ne menjaju. Površina dispergovanog ulja raste sa vremenom homogenizovanja, tako da se količina emulgatora adsorbovana po jedinici površine smanjuje. Kada su koncentracije emulgatora u rastvoru pre emulgovanja manje od kritične micelarne koncentracije, tokom emulgovanja izrazito raste udeo adsorbovanog emulgatora d , ali se i pored toga broj molekula adsorbovan po jedinici površine menja vrlo malo.

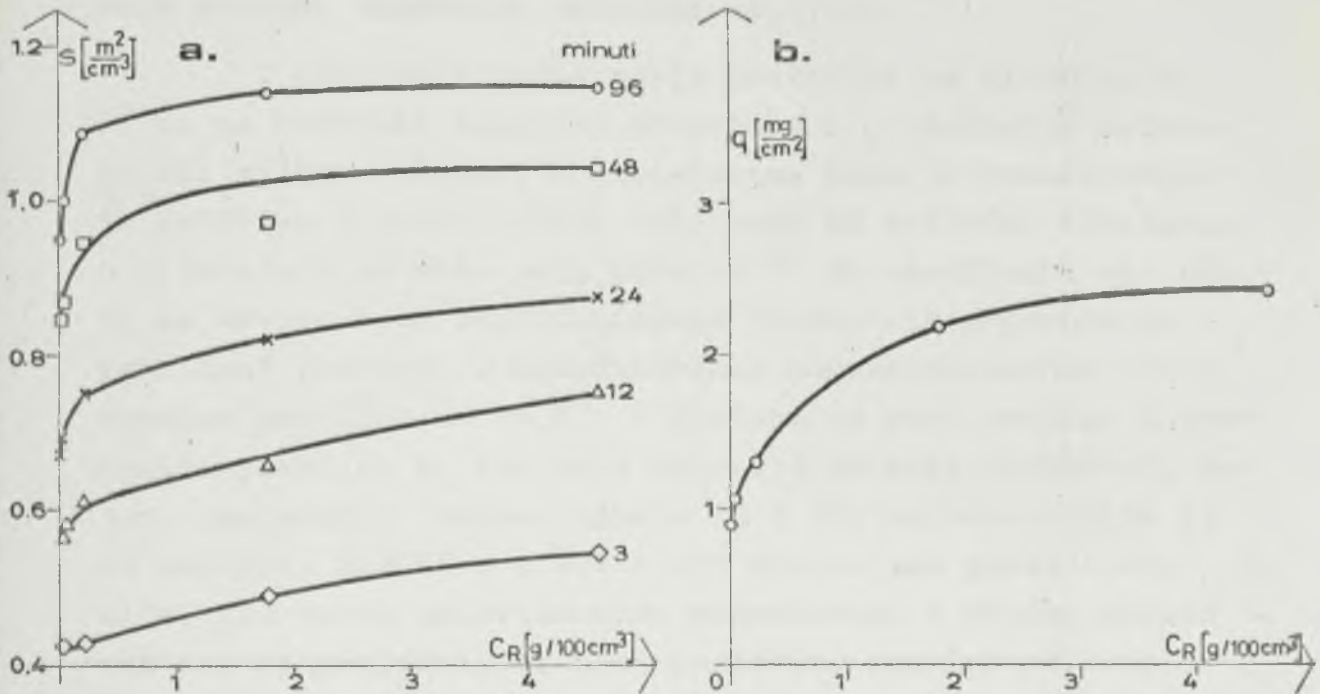
Ako se porede rezultati iz tabele 30 za emulzije homogenizovane isto vreme zapažaju se iste uzajamne zavisnosti pojedinih veličina, kao i kod 20% emulzije.

Ako se po analogiji sa adsorpcijom na medjupovršinama čvrsto/tečno adsorbovana količina q NaPDBS-a posmatra u funkciji ravnotežne koncentracije adsorptiva c_R , što je u ovom slučaju koncentracija emulgatora u kontinualnoj fazi (emulgator koji nije adsorbovan) dobiće se zavisnost kao na slici 26, gde je takodje prikazana i promena specifične

Tabela 30.

Rezultati ispitivanja adsorpcije NaPDBS-a na površini kapljica 40% emulzija PUI parafinskog ulja, homogenizovanih različito vreme t [min]

c_o g/100 cm ³	t min	d %	Q g	S m ² /cm ²	$P \cdot 10^{-7}$ cm ²	$g \cdot 10^7$ g/cm ²	$n_m \cdot 10^{-14}$ cm ²	P_1 $\frac{O_2}{A}$
4,767	3	2,88	1,557	0,541	0,507	3,07	5,33	19
	12	3,44	1,863	0,749	0,703	2,65	4,60	22
	24	3,63	1,966	0,870	0,816	2,41	4,18	24
	48	3,44	1,863	1,026	0,962	1,94	3,37	30
	96	3,44	1,863	1,150	1,078	1,52	2,64	38
0,291	3	16,4	0,586	0,430	0,403	1,45	2,52	40
	12	23,1	0,819	0,610	0,572	1,43	2,48	40
	24	25,1	0,897	0,747	0,701	1,28	2,22	45
	48	27,4	0,981	0,940	0,882	1,11	1,93	52
	96	34,4	1,196	1,086	0,975	1,17	2,03	49
0,0898	3	42,3	0,456	0,425	0,399	1,14	1,98	50
	12	50,7	0,546	0,580	0,544	1,00	1,74	58
	24	62,1	0,669	0,690	0,647	1,03	1,79	56
	48	72,2	0,777	0,862	0,808	0,96	1,67	60
	96	85,6	0,922	1,003	0,941	0,98	1,70	59
0,0644	12	65,4	0,506	0,568	0,533	0,95	1,65	61
	24	78,8	0,609	0,675	0,633	0,96	1,67	60
	48	91,5	0,708	0,846	0,793	0,89	1,55	65
	96	95,4	0,738	0,951	0,892	0,83	1,44	69



SLIKA 26. ZAVISNOST SPECIFIČNE POVRŠINE S DISPERZNE FAZE (a) I ADSORBOVANE KOLIČINE q NaPDBS (b) OD RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE C_R 40% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I

površine S sa koncentracijom c_R . Na slici 26-b vidi se, da zavisnost količine adsorptiva q (srednje vrednosti za ceo interval homogenizovanja) sa porastom "ravnotežne" koncentracije, teži nekoj graničnoj vrednosti (kao i u slučaju adsorpcije na površinama čvrsto/tečno). Ovo znači da se, pri datim uslovima (temperatura, konstruktivne karakteristike, broj obrtaja i princip dejstva homogenizera i slično) sa povećanjem koncentracije emulgatora u emulziji iznad neke odredjene, adsorbovana količina ne bi mnogo menjala, a višak emulgatora ne bi imao efekta na povećanje stepena disperznosti. U konkretnom slučaju povećanjem koncentracije NaPDBS-a iznad 4,767 g/100 cm³ udeo adsorbovanog NaPDBS-a smanjio bi se i bio bi manji od 3,44%.

Zavisnost specifične površine od "ravnotežne" koncentracije slične su prethodnoj "adsorpcionoj izotermi" i pokazuju da su kod manjih vremena homogenizovanja moguće veće promene raspodele veličina kapljica.

U vezi ovih razmatranja postavlja se pitanje, da li su na površini kapljica adsorbovani pojedinačni molekuli ili njihove micelle, u slučajevima kada je koncentracija NaPDBS-a u kontinualnoj fazi veća od kritične micelarne. U literaturi se može naći podatak⁽²⁾ da parafinski niz koji se završava sa supstituisanim benzolovim prstenom na graničnoj površini u kondenzovanom monomolekularnom sloju zauzima površinu od 24 \AA^2 . S obzirom na ovaj podatak i vrednosti površine p_1 (na koju dolazi 1 molekul NaPDBS-a), date u poslednjoj koloni tabela 29 i 30, najverovatnije je da molekuli NaPDBS-a u 20% i 40% emulzijama parafinskog ulja, pod datim uslovima nisu adsorbovani u obliku micela već kao monomolekularni sloj različite gustine pakovanja.

Vrednosti površine p_1 u tabelama 29 i 30 takodje pokazuju da je sloj emulgatora koji obavlja kapljice ulja zasićen kod emulzija homogenizovanih manje od 48 minuta sa koncentracijom NaPDBS-a u kontinualnoj fazi većom od $0,682 \text{ g/100 cm}^3$. Dalje se vidi da za postojanje gusto pakovanog monomolekularnog sloja na kapljicama emulzije nije samo značajna koncentracija emulgatora u rastvoru, nego i vreme trajanja homogenizovanja. Rezultati takodje pokazuju da se usitnjavanje formiranih kapljica, stabilizovanih emulgatorom može odvijati bez njegove dalje adsorpcije.

Sve emulzije iz tabela 29 i 30 bile su stabilne, odnosno nije zapažena koalescencija za vreme odležavanja od nekoliko meseci ni kod emulzija stabilizovanih relativno malom količinom emulgatora. U vezi toga rezultati ukazuju na značajnu činjenicu, da za obrazovanje stabilne emulzije nije neophodno da NaPDBS gradi gusto pakovan monomolekularni sloj.

VIII. Provera funkcionalnih zavisnosti parametara raspodele veličina kapljica i parametara jednačine proticanja od vremena trajanja emulgovanja

Rezultati ispitivanja raspodele veličina kapljica i reološkog ponašanja emulzija, izloženi u poglavljima V i VI omogućavaju, da se proveru važenje matematičkih izraza za promenu parametara raspodele veličina kapljica i parametara jednačine proticanja u procesu emulgovanja, do kojih se došlo teorijskim putem u poglavljima II i III. Kod izlaganja rezultata provere (da se ne bi ponavljali čitavi izrazi) izraz (10) označen je sa $S(t)$, izraz (12) sa $\bar{x}(t)$, izraz (13) sa $a(t)$, izraz (14) sa $\beta_1(t)$, izraz (15) sa $\beta_2(t)$, izraz (18) sa $\eta(t)$, izraz (19) sa $\eta''(t)$, i izraz (20) označen je sa $\eta'(t)$.

Takodje će se razmotriti mogućnosti praćenja i ocenjivanja dejstva emulgatora na proces homogenizovanja putem koeficijenata ovih matematičkih zavisnosti.

VIII.1 *Provera jednačine $S(t)$*

Koeficijenti S_∞ , S_0 i m odredjivani su metodom najmanjih kvadrata polazeći od linearnog oblika funkcionalne zavisnosti $S(t)$. Na osnovu vrednosti koeficijenata S_∞ , S_0 i m nacrtani su grafici funkcije $S(t)$, na kojima su takodje nanete i eksperimentalne vrednosti specifične površine S odredjene tokom homogenizovanja. Slaganje jednačine $S(t)$ sa eksperimentalnim rezultatima kontrolisano je putem koeficijenta korelacije r i grafika.

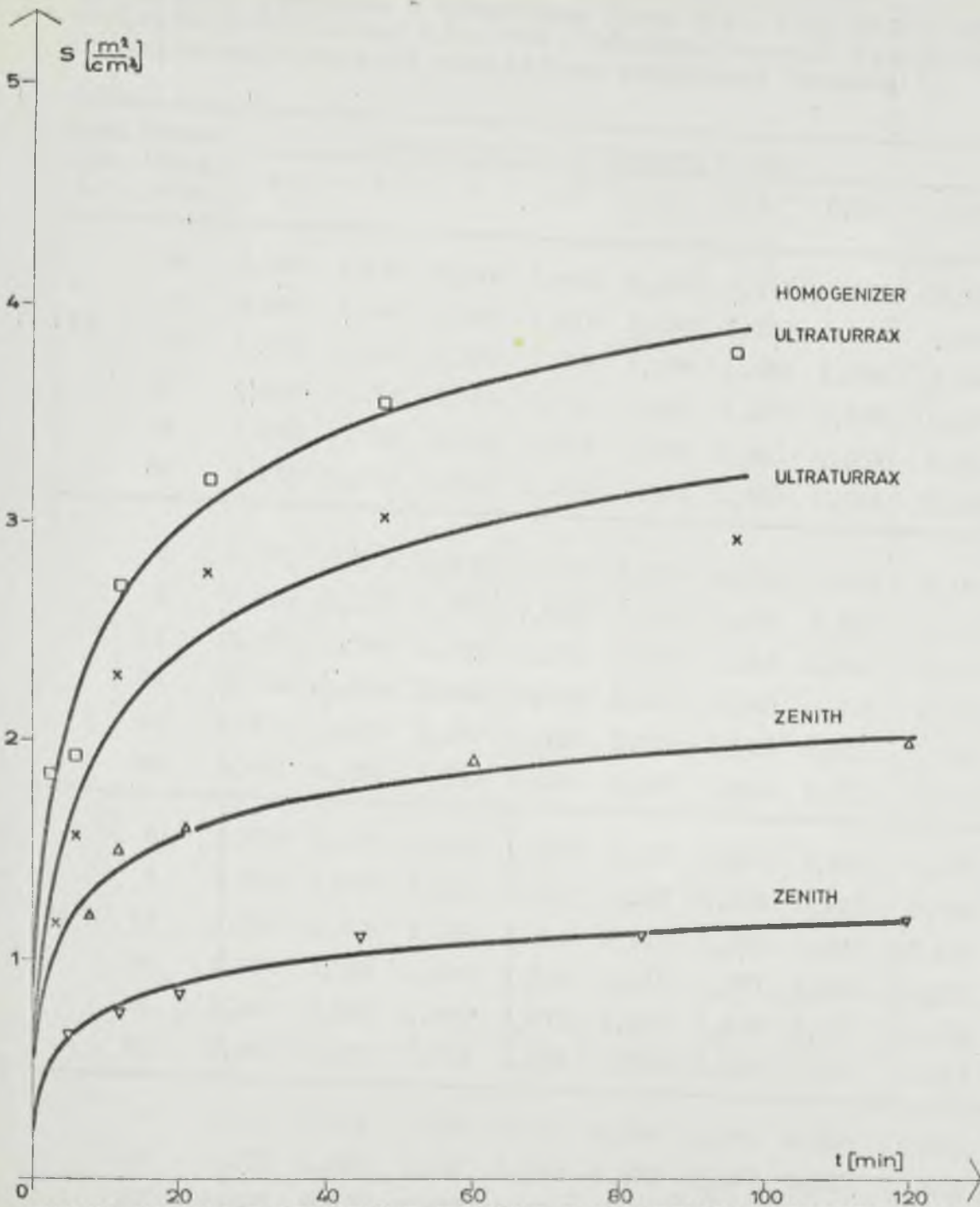
Provera je pokazala da jednačina $S(t)$ dobro odražava promenu specifične površine u toku homogenizovanja emulzija, pod vrlo različitim uslovima kao što su: konstruktivne karakteristike i broj ob-

rtaja rotora homogenizera, vrsta, koncentracija i viskozitet ulja, vrsta i koncentracija emulgatora. Ovaj zaključak potvrđuju primeri na slici 27, gde su prikazane promene specifične površine S sa vremenom homogenizovanja emulzija različitog sastava, spravljenih sa dva različita homogenizera (Zenith, Ultraturrax). Na slici 28 vidi se dobro slaganje funkcije $S(t)$ sa eksperimentalnim tačkama za 70% emulzije PUI parafinskog ulja, homogenizovane na različitim brojevima obrtaja rotora homogenizera Ultraturrax, a na slici 4 za 70% emulzije parafinskog ulja PUI stabilizovane različitim emulgatorima.

Važenje jednačine $S(t)$ takodje je proveravano kod emulzija koncentracije ulja od 10-70%, stabilizovanih Tween-om 80 u količini od 0,125-8%. Polazeći od brojnih vrednosti specifičnih površina uljne faze, navedenih u tabelama 31 i 31-a, odredjenih u raznim vremenskim intervalima homogenizovanja ovih emulzija, izračunati su koeficijenti S_{∞} , S_0 i m , na osnovu čega su nacrtani grafici funkcije $S(t)$. Na slikama 29, 30, 31 i 32 vidi se da funkcija $S(t)$ ovih emulzija dobro aproksimira eksperimentalne vrednosti specifične površine predstavljene tačkama.

Koeficijenti korelacije r (tabela 32) izračunati regresionom analizom zajedno sa koeficijentima S_{∞} , S_0 i m ukazuju na visok stepen uzajamne zavisnosti specifične površine S i vremena homogenizovanja t , čime su potvrđeni zaključci o dobrom slaganju funkcije $S(t)$ sa eksperimentalnim rezultatima do kojih se došlo na bazi posmatranja grafika 29-32. Prema tome funkcijom $S(t)$, odnosno jednačinom (10) mogu se pratiti i prikazivati promene specifične površine u toku homogenizovanja u širokom intervalu koncentracija parafinskog ulja i Tween-a 80.

U tabeli 32 pored koeficijenata korelacije dati su koeficijenti S_{∞} i S_0 funkcije $S(t)$. Koeficijenti m gotovo u svim ispitivanim slučajevima bliski su vrednosti od 0,1 pa zbog toga nisu uneti u tabelu 32.



SLIKA 27. ZAVISNOST SPECIFIČNE POVRŠINE S OD VREMENA HOMOGENIZOVANJA t KOD EMULZIJA RAZLIČITOG SASTAVA (□) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I, 3% TWEEN-a 80 (x) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU II, 3% TWEEN-a 80, (Δ) 70% EMULZIJA SUNCOKRETOVOG ULJA, 1% NaPDBS, (▽) 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU II, 3% TWEEN-a 80

Tabela 31.

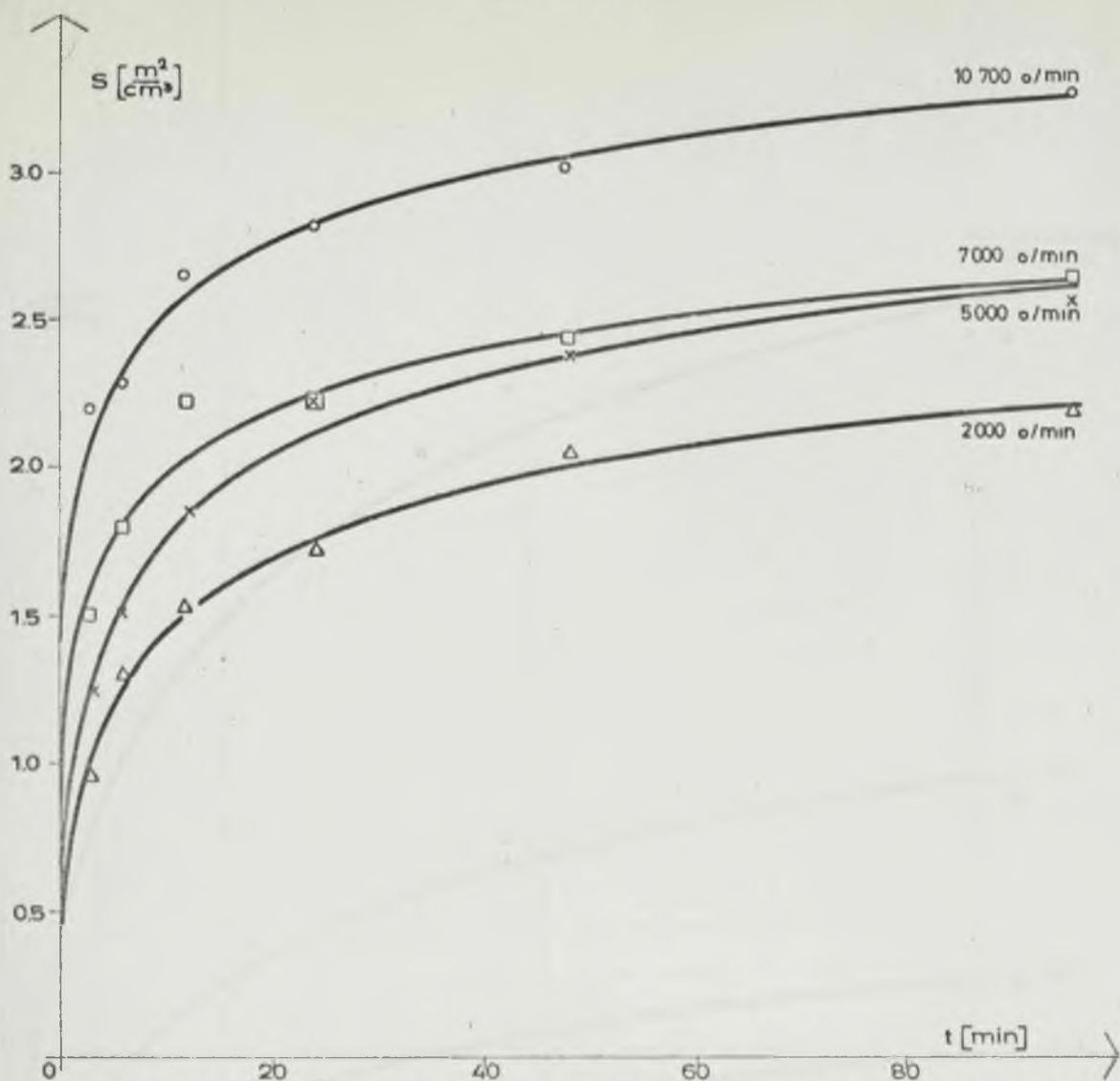
Specifična površina S disperzne faze 70%, 60%, 50% i 40% emulzija parafinskog ulja PUI, homogenizovanih različito vreme, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Vreme homog. [min]	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
70	3	3,440	2,132	1,849	1,462	1,105	1,135	0,851	0,526
	6	3,987	2,563	1,934	1,878	1,238	1,289	0,989	0,538
	12	5,429	3,134	2,710	2,034	1,434	1,408	1,035	0,554
	24	6,687	4,188	3,197	2,681	1,641	1,577	1,038	0,553
	48	7,898	4,866	3,546	3,077	1,822	1,611	1,063	0,573
	96	8,250	5,091	3,731	3,340	1,944	1,629	1,045	0,574
60	3	2,071	1,672	1,437	1,217	0,978	0,826	0,723	0,544
	6	2,621	2,003	1,771	1,487	1,205	0,966	0,807	0,547
	12	3,206	2,389	2,108	1,752	1,400	1,143	0,846	0,547
	24	3,716	3,094	2,450	2,044	1,587	1,365	0,891	0,552
	48	4,504	3,559	3,147	2,351	1,714	1,466	0,902	0,548
	96	5,467	4,196	3,300	2,653	1,824	1,439	0,971	0,553
50	3	1,460	1,174	0,970	0,972	0,890	0,846	0,698	0,575
	6	1,755	1,497	1,165	1,152	1,082	0,966	0,810	0,668
	12	2,006	1,708	1,384	1,341	1,219	1,200	1,023	0,604
	24	2,390	1,959	1,646	1,639	1,378	1,277	1,166	0,601
	48	2,633	2,250	1,999	1,872	1,570	1,453	1,167	0,593
	96	2,847	2,691	2,322	2,124	1,750	1,354	1,193	0,618
40	3	1,123	1,108	0,936	0,900	0,836	0,744	0,664	0,586
	6	1,375	1,326	1,053	1,038	0,973	0,847	0,737	0,616
	12	1,609	1,527	1,237	1,162	1,082	0,993	0,793	0,645
	24	1,924	1,796	1,476	1,367	1,244	1,167	0,821	0,616
	48	2,533	2,009	1,762	1,737	1,414	1,311	0,807	0,564
	96	2,800	2,453	2,178	2,063	1,638	1,424	0,800	0,571

Tabela 31-a.

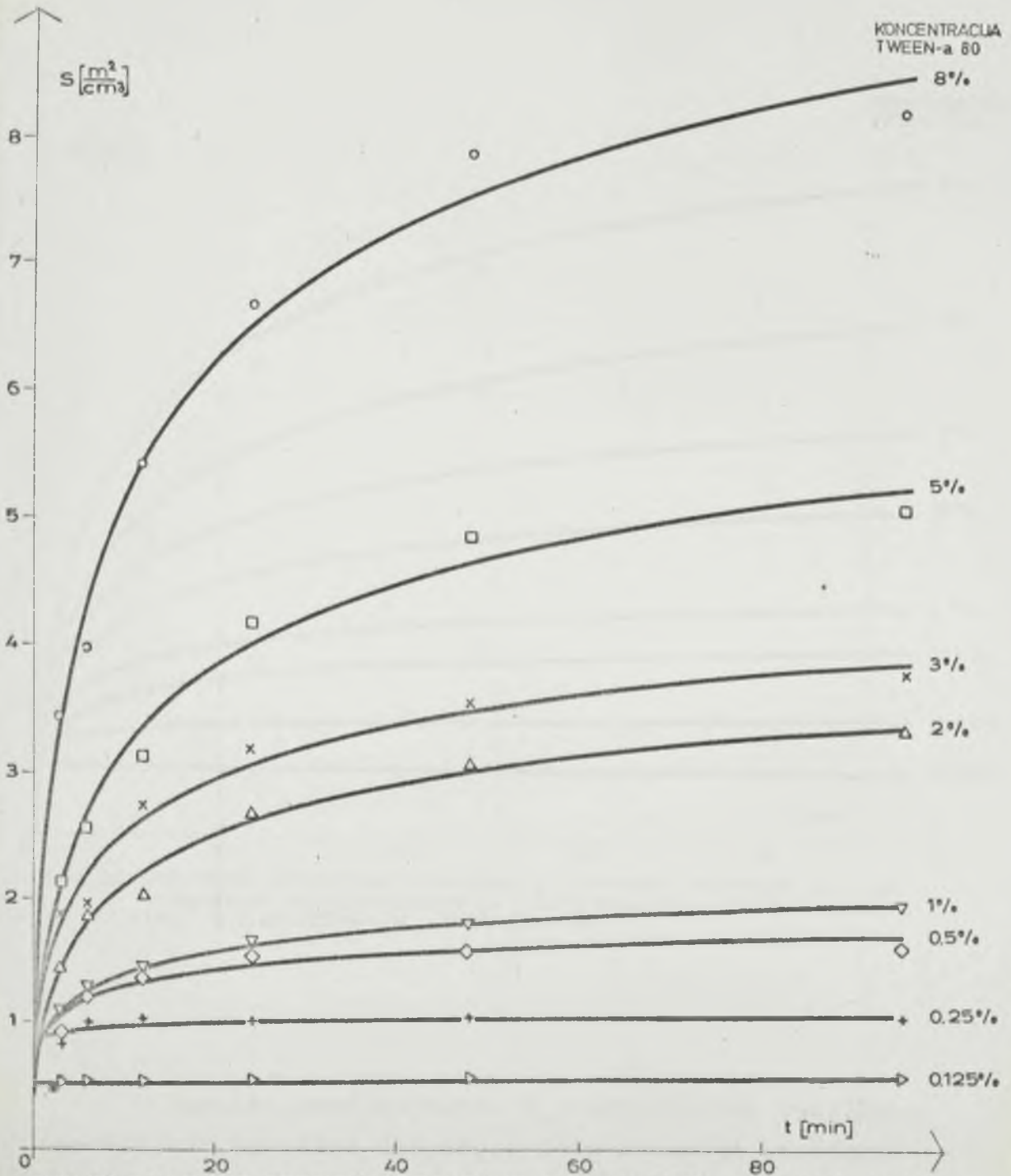
Specifična površina S disperzne faze 30%, 20% i 10% emulzija parafinskog ulja PUI, homogenizovanih različito vreme, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Vreme homog. [min.]	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
30	3	1,139	1,042	0,880	0,846	0,729	0,706	0,653	0,645
	6	1,137	1,125	0,964	0,973	0,837	0,752	0,738	0,721
	12	1,587	1,265	1,201	1,276	0,996	0,948	0,854	0,809
	24	1,485	1,469	1,336	1,569	1,184	1,071	0,903	0,862
	48	2,335	1,695	1,651	1,883	1,363	1,217	0,957	0,808
	96	2,600	2,276	2,338	2,323	1,585	1,165	0,926	0,779
	20	3	1,064	1,034	0,843	0,663	0,671	0,687	0,752
6		1,125	1,114	0,918	0,810	0,887	0,788	0,809	0,600
12		1,254	1,218	0,992	0,964	0,914	0,890	0,898	0,666
24		1,320	1,256	1,345	1,178	1,120	0,948	1,003	0,713
48		1,551	1,534	1,675	1,518	1,297	1,139	0,968	0,706
96		1,571	2,242	1,945	1,498	1,390	1,121	0,916	0,654
10		3	0,917	1,102	0,836	0,817	0,741	0,709	0,549
	6	0,977	1,130	1,016	0,954	0,844	0,773	0,685	0,771
	12	1,169	1,198	1,088	1,104	0,858	0,851	0,788	0,697
	24	1,261	1,412	1,495	1,355	0,968	0,933	0,830	0,870
	48	1,396	1,521	1,615	1,515	1,044	0,941	0,669	0,805
	96	1,687	1,649	1,799	1,621	1,086	0,951	0,687	0,774

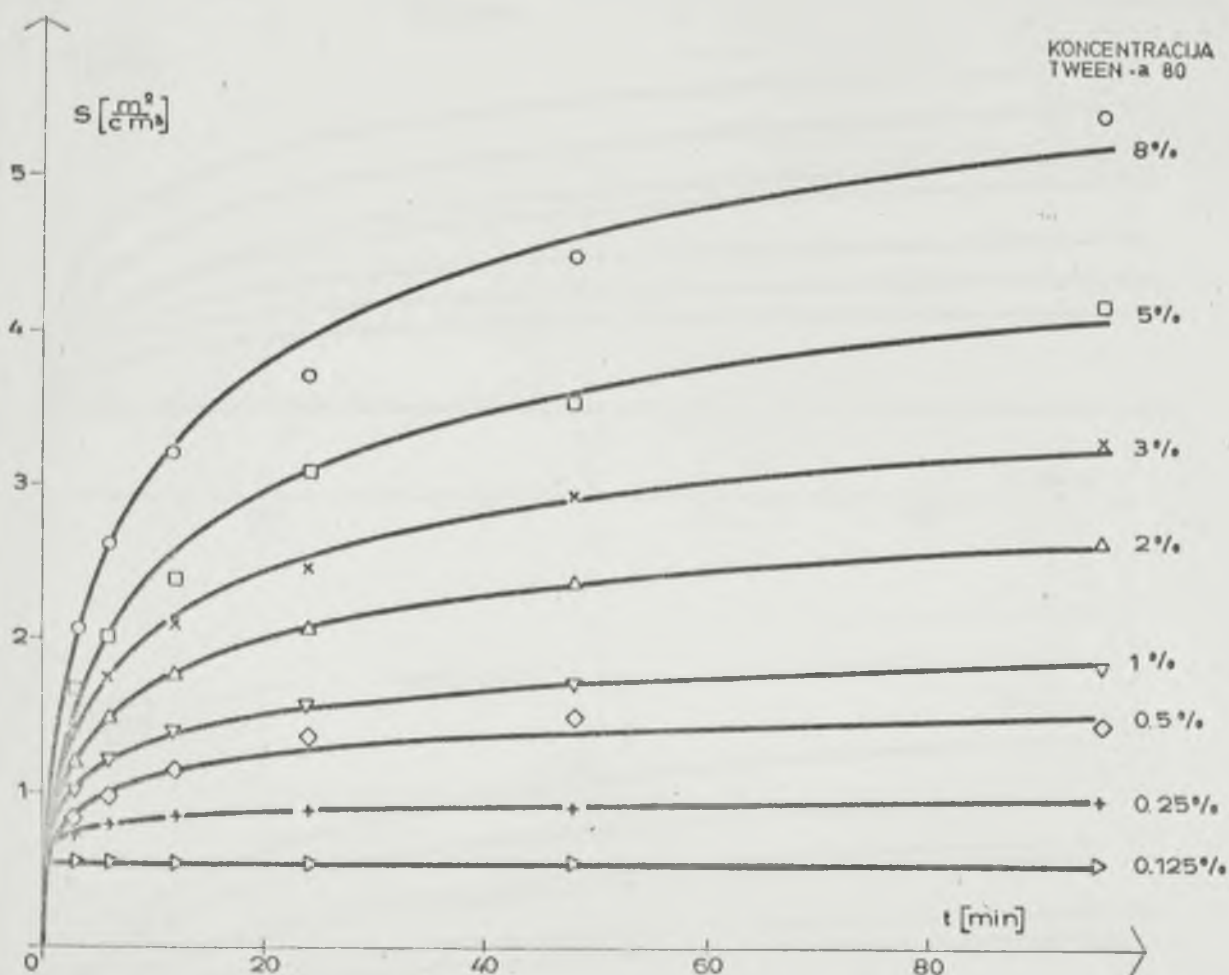


SLIKA 28. PROMENA SPECIFICE POVRŠINE S U TOKU HOMOGENIZOVANJA 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PUI, SPRAVLJENIH PRI RAZLIČITIM BROJEVIMA OBRTAJA ROTORA HOMOGENIZERA ULTRATURRAX

Koeficijenti S_{∞} i S_0 jednačine $S(t)$ 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitim emulgatorima u količini od 3% mogu se videti u tabeli 33. I u ovom slučaju koeficijenti korelacije bliski su jedinici. Kada se međusobno porede koeficijenti S_{∞} , odnosno koeficijenti S_0 emulzija sa različitim emulgatorima zapaža se da su razlike veće ako su emulgatori različitog tipa. Međutim, iako je Tween 65 nejonski emulgator koeficijenti S_{∞} i S_0 znatnije se razlikuju od odgovarajućih koeficijenata kod emulzija stabilizovanih sa drugim nejonskim emulgatorima (Tween 20, Tween 60, Tween 80).

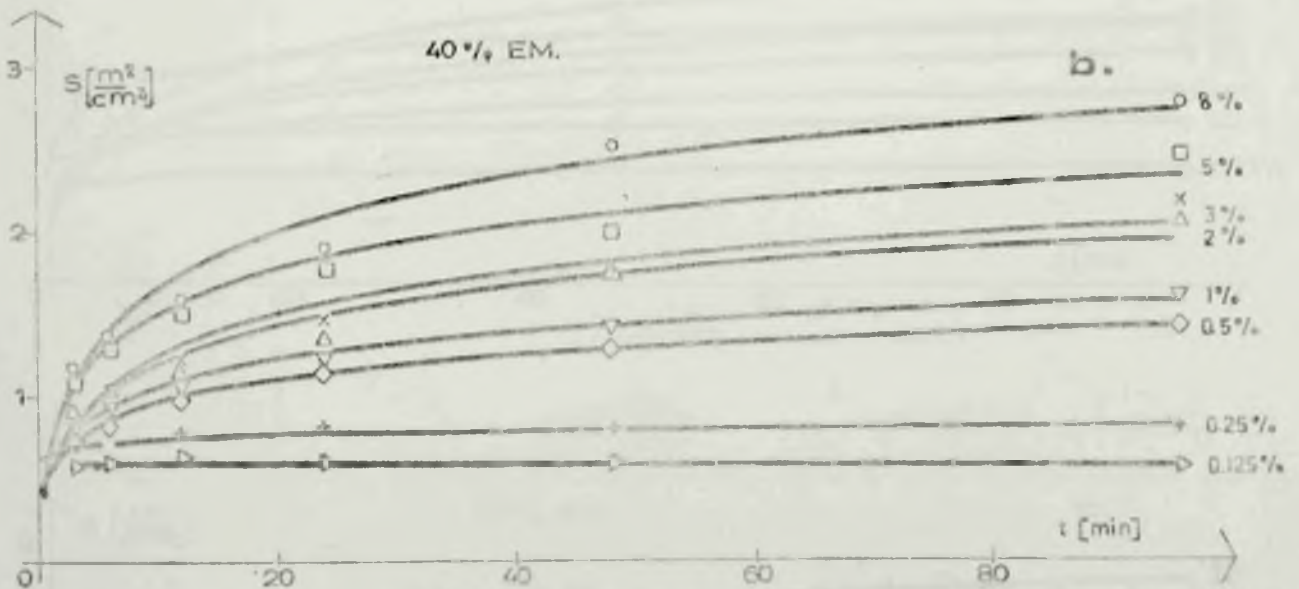
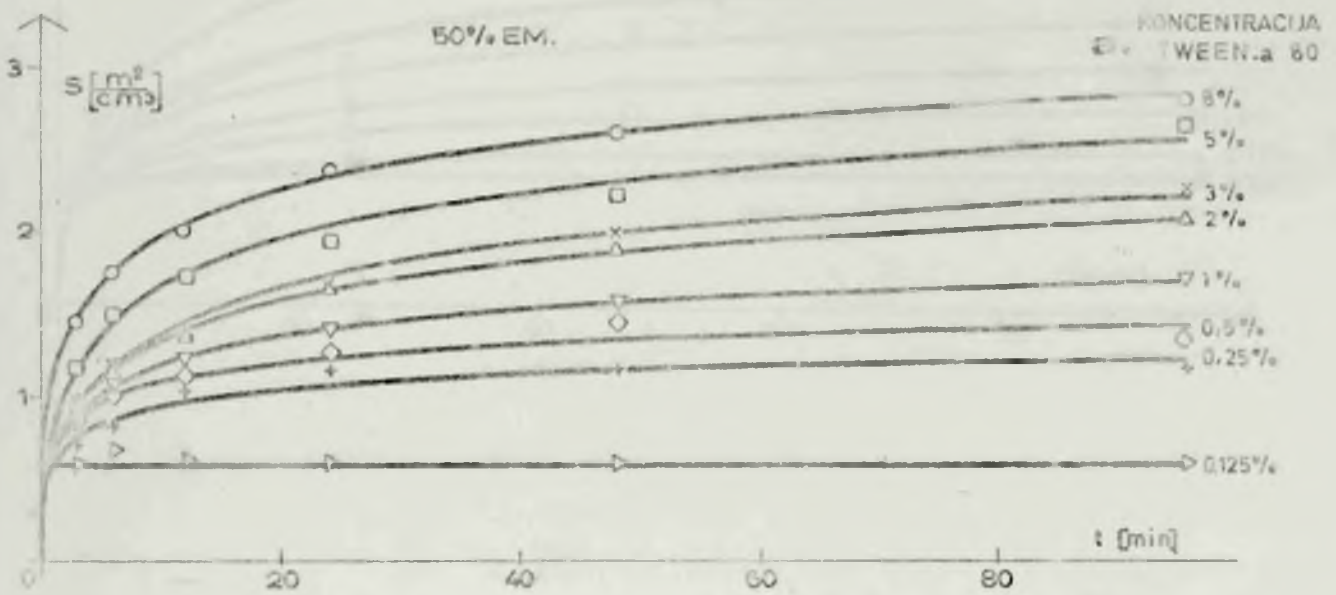


SLIKA 29. ZAVISNOST SPECIFIČNE POVRŠINE S OD VREMENA TRAJANJA HOMOGENIZOVANJA I 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU1, STABILIZOVANIH TWEEN - om 80

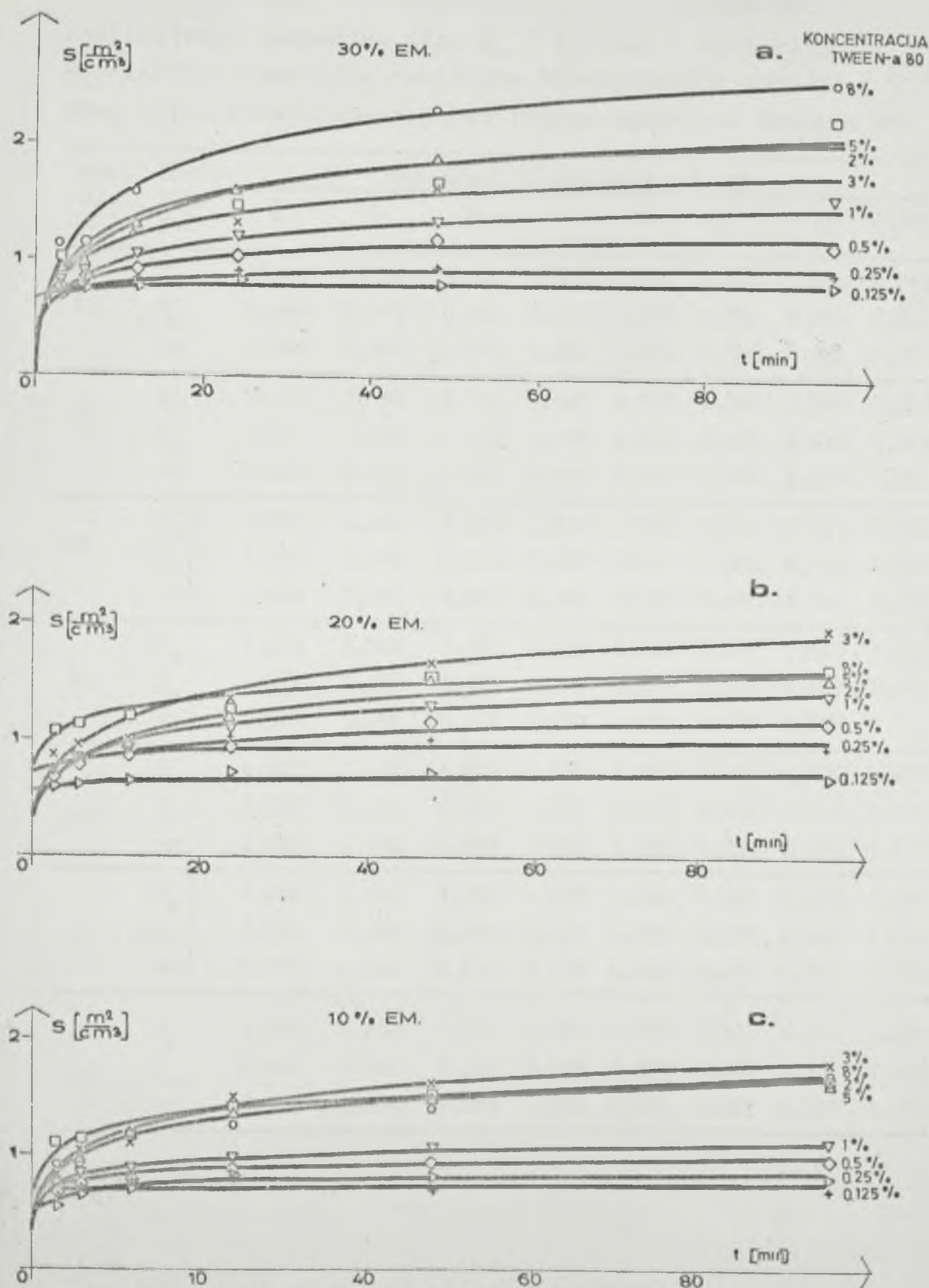


SLIKA 30. PROMENA SPECIFIČNE POVRŠINE S , ODNOSNO FUNKCIJE $s(t)$, SA VREMENOM HOMOGENIZOVANJA I 60% EMULZIJA PARAFIN. ULJA PUI STABILIZOVANIH TWEEN-om 80

Razlike koeficijenata S_{∞} adekvatne su razlikama specifičnih površina disperzne faze emulzija navedenih emulgatora.



SLIKA 31. PROMENA SPECIFICNE POVRSINE S SA VREMENOM HOMOGENIZOVANJA I 50% (a) I 40% (b) EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA FUJ STABILIZOVANIH TWEEN-om 60



SLIKA 32. PROMENA SPECIFICNE POVRŠINE S SA VREMENOM HOMOGENIZOVANJA t 30% (a), 20% (b) i 10% (c) EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I STABILIZOVANIH TWEEN-om 80

Tabela 32.

Koeficijenti jednačine (10) S_{∞} i S_O , kao i koeficijenti korelacije r emulzija različite koncentracije parafinskog ulja, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Koeficijent	Koncentracija emulgatora % tež.							
		8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
70	S_{∞}	22,40	13,80	9,400	8,500	4,250	3,400	1,450	0,700
	S_O	0,448	0,273	0,624	0,372	0,612	0,731	0,844	0,502
	$-r$	0,990	0,987	0,985	0,992	0,998	0,924	0,811	0,977
60	S_{∞}	14,10	10,80	8,200	6,400	4,000	3,250	1,550	0,572
	S_O	0,100	0,092	0,355	0,406	0,576	0,503	0,626	0,541
	$-r$	0,989	0,993	0,997	0,999	0,993	0,960	0,979	0,822
50	S_{∞}	6,600	6,400	5,900	5,200	3,900	2,950	2,580	0,690
	S_O	0,702	0,340	0,138	0,279	0,424	0,562	0,480	0,562
	$-r$	0,998	0,991	0,992	0,997	0,998	0,939	0,937	0,794
40	S_{∞}	7,200	5,800	5,300	5,100	3,700	3,300	1,150	0,600
	S_O	0,122	0,330	0,122	0,132	0,365	0,338	0,631	0,600
	$-r$	0,980	0,986	0,977	0,974	0,991	0,998	0,800	-
30	S_{∞}	6,900	5,700	4,300	5,600	3,600	2,000	1,700	0,970
	S_O	0,097	0,216	0,297	0,047	0,260	0,416	0,543	0,653
	$-r$	0,998	0,938	0,982	0,993	0,996	0,954	0,976	0,578
20	S_{∞}	3,060	3,100	5,000	4,020	3,330	2,350	1,470	0,980
	S_O	0,731	0,682	0,039	0,133	0,296	0,440	0,699	0,542
	$-r$	0,978	0,943	0,941	0,976	0,989	0,972	0,750	0,699
10	S_{∞}	3,600	3,250	4,400	3,850	2,000	1,620	0,920	1,480
	S_O	0,440	0,681	0,254	0,339	0,561	0,600	0,654	0,474
	$-r$	0,974	0,954	0,986	0,995	0,989	0,951	0,237	0,764

Tabela 33.

Koeficijenti S_{∞} i S_0 jednačine (10) i koeficijenti korelacije r , 70% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitim emulgatorima (3% na težinu ulja)

Koeficijent	E m u l g a t o r						
	Tween 20	Tween 60	Tween 80	Tween 65	NaPDBS	NaDDS	Na-kazeinat
S_{∞}	9,900	9,900	9,300	5,150	8,820	8,800	3,300
S_0	0,839	0,645	0,649	1,284	0,502	0,541	0,314
$-r$	0,997	0,981	0,982	0,989	0,995	0,989	0,959

U tabeli 32 može se posmatrati zavisnost koeficijenta S_{∞} i S_0 od koncentracije emulgatora i koncentracije ulja. Koeficijent S_0 uglavnom se ne menja pravilno sa koncentracijom ulja, kao ni sa koncentracijom emulgatora što ukazuje da S_0 verovatno ne zavisi od ovih faktora. Ovo je u saglasnosti sa pretpostavkom da je S_0 specifična površina dispergovanog ulja, koja nastaje u procesu homogenizovanja, bez adsorpcije emulgatora.

Koeficijent S_{∞} zavisi od koncentracije emulgatora i koncentracije ulja. Sa povećanjem koncentracije Tween-a 80 raste S_{∞} utoliko više, ukoliko je koncentracija ulja u emulziji veća. Kod emulzija stabilizovanih sa 0,125% i 0,25% Tween-a 80 S_{∞} ne menja se mnogo, niti sistematski sa porastom koncentracije ulja. Medjutim, ako je količina Tween-a 80 veća od 0,25% koeficijent S_{∞} povećava se sa porastom koncentracije ulja. Parametar S_{∞} i specifična površina disperzne faze emulzija homogenizovanih u istom vremenskom intervalu slično se menjaju sa koncentracijom ulja i emulgatora.

Funkcijom $S(t)$ mogu se prikazivati promene specifične površine u toku homogenizovanja i kod 70% emulzija parafinskog ulja većeg viskoziteta, stabilizovanih Tween-om 80 u količini od 0,125-8%. Kod ovih emulzija koeficijenti

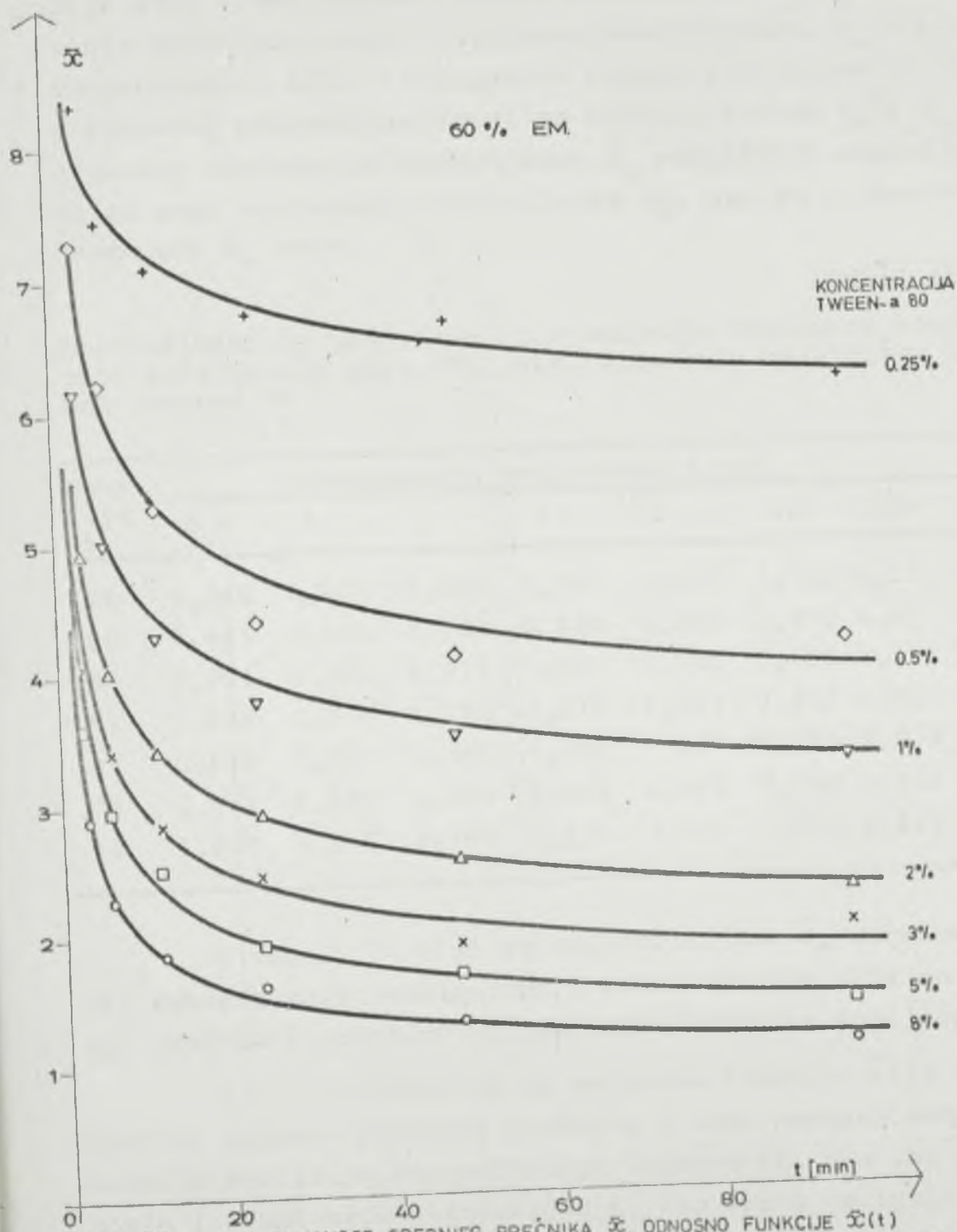
S_{∞} manji su od odgovarajućih vrednosti S_{∞} emulzija parafinskog ulja PUI (ulje manjeg viskoziteta), dok su koeficijenti S_0 istog reda veličina.

Na osnovu izloženog očigledno je da se promene specifične površine u toku homogenizovanja emulzija pod različitim uslovima (različita ulja i emulgatori, različite koncentracije i viskoziteti ulja, različite koncentracije emulgatora, različite konstruktivne karakteristike i broj obrtaja rotora homogenizera) mogu pratiti funkcijom $S(t)$, u poglavlju II označenom sa (10). Parametar S_{∞} menja se (manje ili više) u zavisnosti od uslova spravljanja, tako da odražava uticaj pojedinih faktora na raspodelu veličina kapljica.

VIII.2 Provera jednačine $\bar{x}(t)$

Jednačina $\bar{x}(t)$, u poglavlju II označena sa (12) može se izvesti polazeći od izraza (10), što je omogućavalo da se u programu (za računar) za određivanje koeficijenata funkcije $S(t)$ izračunavaju i koeficijenti \bar{x}_{∞} i \bar{x}_0 . Za parametar m u tom slučaju uzima se vrednost određena funkcijom $S(t)$, tj. 0,1. Polazeći od funkcije $\bar{x}(t)$ i brojnih vrednosti koeficijenata \bar{x}_{∞} i \bar{x}_0 izračunate su vrednosti srednjeg prečnika \bar{x} u vrlo uskim intervalima vremena homogenizovanja i na osnovu toga nacrtan je grafik funkcije $\bar{x}(t)$ zajedno sa eksperimentalnim vrednostima srednjeg prečnika.

Slaganje vrednosti srednjeg prečnika određenih funkcijom $\bar{x}(t)$ i odgovarajućih eksperimentalnih vrednosti može se pokazati slikom 33 na primerima 60% emulzija, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80.



SLIKA 33.

ZAVISNOST SREDNJEG PREČNIKA \bar{d} , ODNOSNO FUNKCIJE $\bar{d}(t)$ OD VREMENA HOMOGENIZOVANJA t, 60% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU1, STABILIZOVANIH TWEEN-OM 80

Ako se posmatraju brojne vrednosti koeficijenata funkcije $\bar{x}(t)$, zapaža se da \bar{x}_∞ opada sa porastom koncentracije ulja i emulgatora (tabela 34), dok se \bar{x}_0 uglavnom ne menja pravilno. Ovakva zavisnost koeficijenata \bar{x}_∞ i \bar{x}_0 od koncentracije ulja i emulgatora razumljiva je jer su oni u obrnutoj proporcionalnosti sa koeficijentima S_∞ i S_0 . Međusobna odstupanja koeficijenta \bar{x}_0 različitih emulzija veća su nego odstupanja koeficijenta S_0 , jer su i apsolutne vrednosti \bar{x}_0 veće.

Tabela 34.

Koeficijenti \bar{x}_∞ jednačine (12) emulzija različite koncentracije parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Konc. ulja %	Koncentracija emulgatora % tež.							
	8	5	3	2	1	0,5	0,25	0,125
70	0,268	0,435	0,638	0,706	1,412	1,765	4,139	8,571
60	0,421	0,546	0,732	0,938	1,500	1,846	3,87	10,49
50	0,909	0,938	1,017	1,154	1,538	2,034	2,326	8,696
40	0,833	1,034	1,132	1,176	1,622	1,818	5,217	10,00
30	0,870	1,154	1,395	1,071	1,667	2,308	3,529	6,186
20	1,961	1,936	1,200	1,493	1,818	2,253	4,082	6,122
10	1,667	1,846	1,364	1,158	3,000	3,704	6,522	4,054

U tabeli 34 vidi se da koeficijent \bar{x}_∞ odražava uticaj koncentracije emulgatora i koncentracije ulja na srednji prečnik \bar{x} , odnosno na raspodelu veličina kapljica.

Slika 33 pokazuje da se putem funkcije $\bar{x}(t)$ mogu pratiti promene srednjeg prečnika u toku homogenizovanja emulzija različite koncentracije Tween-a 80. Ukoliko se menjaju i drugi uslovi spravljanja, kao vrsta emulgatora i ulja, koncentracija i viskozitet ulja, konstruktivne karakteristike i broj obrtaja rotora homogenizera funkcija $\bar{x}(t)$ takodje se može koristiti za praćenje procesa emulgovanja i prikazivanje uticaja pojedinih faktora.

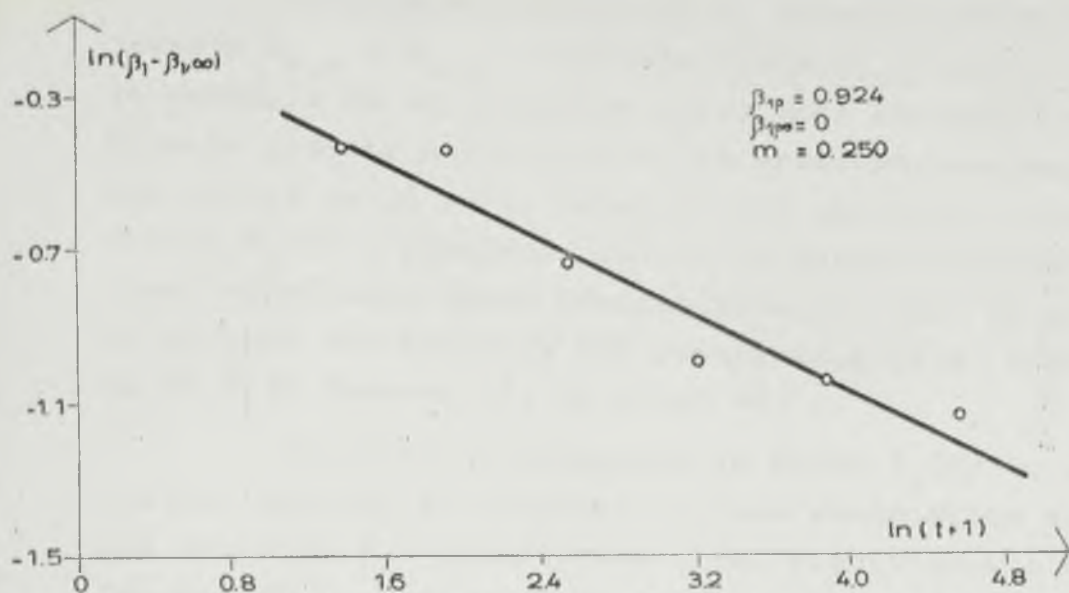
VIII.3 Provera jednačina $a(t)$, $\beta_1(t)$ i $\beta_2(t)$

Proveravano je važenje funkcionalnih zavisnosti $\beta_1(t)$ i $\beta_2(t)$, jer vrednosti asimetrije i spljoštenosti uz vrednosti srednjeg prečnika, disperzije i specifične površine pružaju kompletniju sliku o raspodeli veličina kapljica.

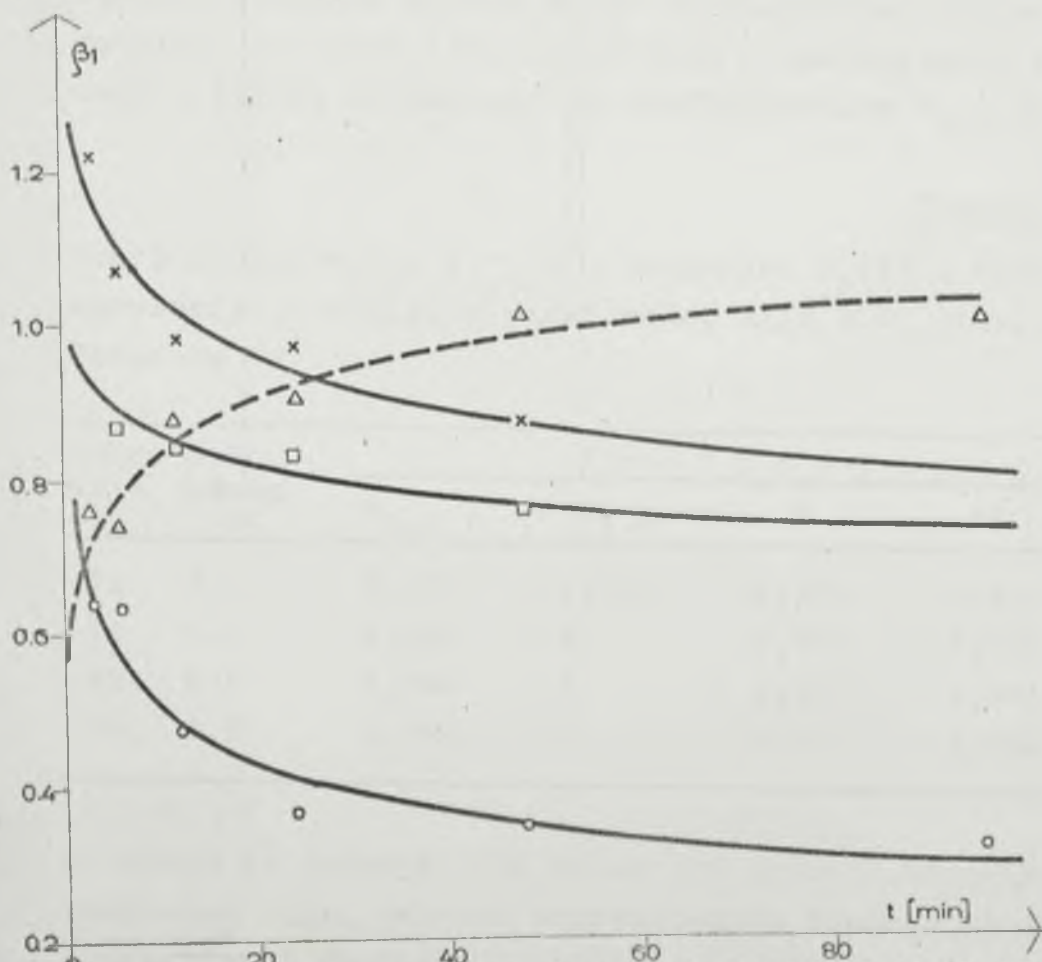
Da li se funkcijom $a(t)$ mogu prikazivati promene koeficijenta a tokom homogenizovanja kontrolisano je, pre svega zbog činjenica da se u slučaju poznavanja vrednosti koeficijenta a može sastaviti jednačina gama raspodele, ako se raspolaže još sa vrednošću srednjeg prečnika ili najviše zastupljenog prečnika, odnosno specifične površine.

Medjutim, s obzirom da su a , β_1 i β_2 brojne karakteristike slučajne veličine koje se manje koriste u praksi, izlaganje rezultata provere neće biti tako detaljno kao u slučaju prethodne dve jednačine.

Parametri β_1 sa vremenom homogenizovanja uglavnom se smanjuju, ali isto tako mogu i da se povećavaju, što je bio slučaj kod emulzija sa koncentracijom Tween-a 80 od 8% i 5%. Zbog toga su koeficijenti funkcije $\beta_1(t)$, $\beta_{1,\infty}$, $\beta_{1,0}$ m odredjivani po dva različita programa na računaru metodom najmanjih kvadrata. | Pošto je jednačina $\beta_1(t)$ nelinearna po parametrima primenjen je postupak iteracije, pri čemu se u slučaju povećavanja β_1 sa vremenom homogenizovanja t u programu $\beta_{1,\infty}$ menjalo u intervalu $\beta_{1,j} < \beta_{1,\infty} < \infty$ ($\beta_{1,j}$ - najveća eksperimentalna vrednost asimetrije, a u slučaju smanjivanja parametra β_1 sa vremenom t u programu se β_1 , menjalo od nule do najmanje eksperimentalne vrednosti za β_1 . Za svaku vrednost $\beta_{1,\infty}$ iz pomenutih intervala izračunata su i ostala dva parametra ($\beta_{1,0}$ i m), a kao rešenje uzimana je ona trojka parametara ($\beta_{1,\infty}$, $\beta_{1,0}$ i m) koja daje najmanji srednji kvadrat odstupanja vrednosti β_1 izračunatih iz jednačine $\beta_1(t)$ od eksperimentalnih vrednosti. |



SLIKA 34. LOGARITAMSKI DIJAGRAM $\ln(\beta_1 - \beta_{1,\infty}) - \ln(t+1)$ 70% EMULZIJE PRARAFINSKOG ULJA PU1 STABILIZOVANE SA 0.5% TWEEN-a 80



SLIKA 35. ZAVISNOST ASIMETRIJE β_1 , ODNOSNO FUNKCIJE $\beta_1(t)$, OD VREMENA TRAJANJA EMULGOVANJA t , 70% EMULZIJE PARAFINSKOG ULJA PU1, STABILIZOVANE SA 8% TWEEN-a 80 (Δ), KAO I 70% (o), 40% (□) I 20% (x) EMULZIJE PARAFINSKOG ULJA PU1, STABILIZOVANE SA 0.5% TWEEN-a 80

Ukoliko se asimetrija β_1 povećava tokom homogenizovanja $\beta_{1,\infty} > \beta_{1,0}$, a ukoliko opada $\beta_{1,\infty} < \beta_{1,0}$. Provera je pokazala da se jednačina $\beta_1(t)$ može koristiti za prikazivanje promene asimetrije β_1 sa vremenom homogenizovanja bez obzira da li se β_1 smanjuje ili povećava. Slaganje funkcije $\beta_1(t)$ u linearnom obliku sa eksperimentalnim podacima, određenim tokom homogenizovanja, može se pokazati na primeru 70% emulzije PUI parafinskog ulja, stabilizovane sa 0,5% Tween-a 80, na slici 34.

Na slici 35 prikazana je kriva $\beta_1(t)$ (u stepenom obliku) zajedno sa eksperimentalnim vrednostima asimetrije 70% emulzije PUI parafinskog ulja, stabilizovane sa 8% Tween-a 80 (u ovom slučaju parametar β_1 raste tokom homogenizovanja) i 70%, 40% i 20% emulzije, stabilizovane sa 0,5% Tween-a 80 (asimetrija β_1 opada sa vremenom trajanja emulgovanja). Slaganje krivih $\beta_1(t)$ sa eksperimentalnim tačkama na slici je dobro, što potvrđuju i koeficijenti korelacije dati u tabeli 35 zajedno sa koeficijentima $\beta_{1,\infty}$, $\beta_{1,0}$ i m.

Tabela 35.

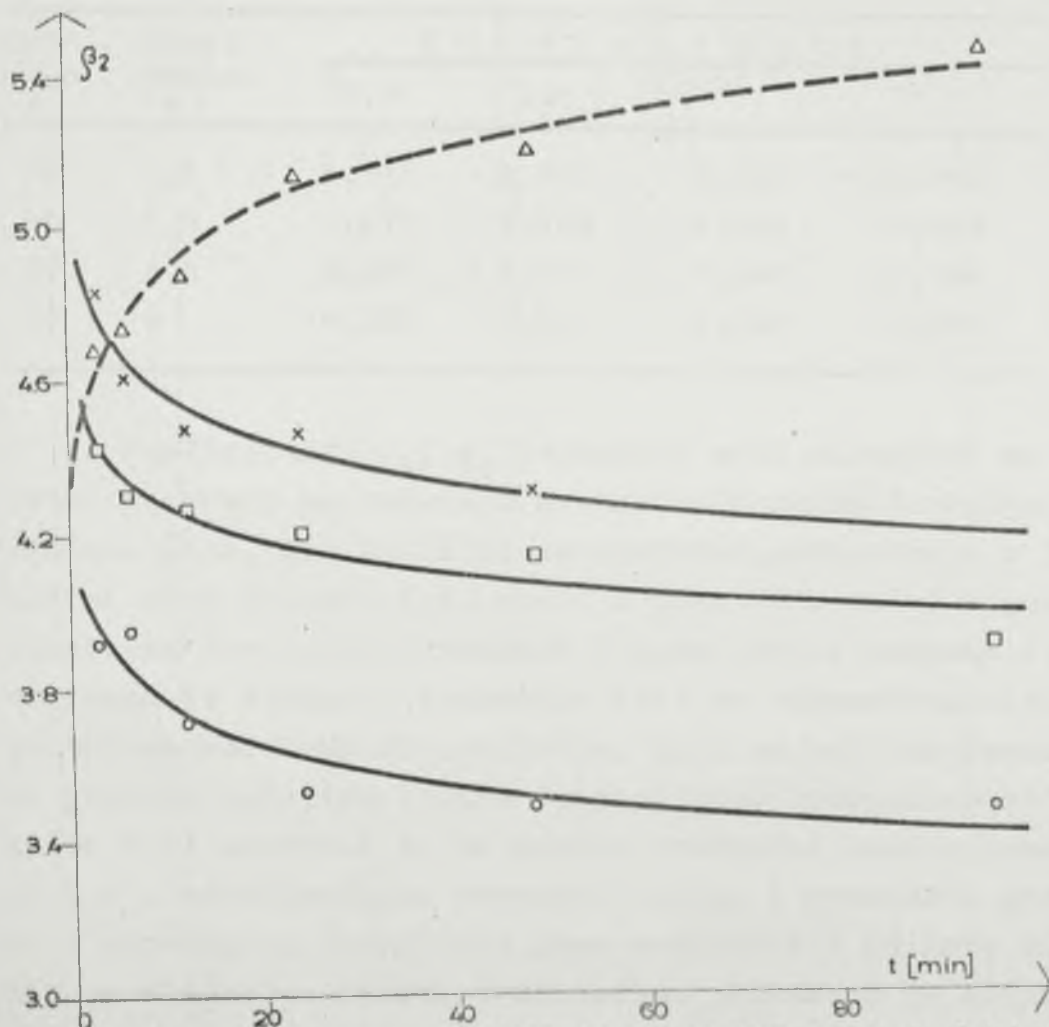
Koeficijenti $\beta_{1,0}$, $\beta_{1,\infty}$ i m jednačine $\beta_1(t)$ i koeficijenti korelacije r emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih Tween-om 80

Konc. ulja %	Konc. emulg. %	K o e f i c i j e n t i			
		$\beta_{1,0}$	$\beta_{1,\infty}$	m	-r
70	8	0,577	1,810	0,101	0,951
70	0,5	0,924	0	0,245	0,966
40	0,5	1,038	0	0,077	0,961
20	0,5	1,394	0	0,121	0,963

U tabeli se takodje vidi da se pri promeni koncentracije parafinskog ulja, odnosno koncentracije Tween-a 80 menjaju i koeficijenti funkcije $\beta_1(t)$.

Kada se parametar β_1 ne menja pravilno tokom homogenizovanja, što je slučaj sa emulzijama stabilizovanim sa 2% ili 3% Tween-a 80, promene asimetrije nije moguće prikazivati jednačinom $\beta_1(t)$.

Zavisnost parametra gama raspodele β_2 od vremena trajanja emulgovanja može se prikazati funkcijom $\beta_2(t)$ bez obzira da li se spljoštenost povećava ili smanjuje sa vremenom (slika 36).

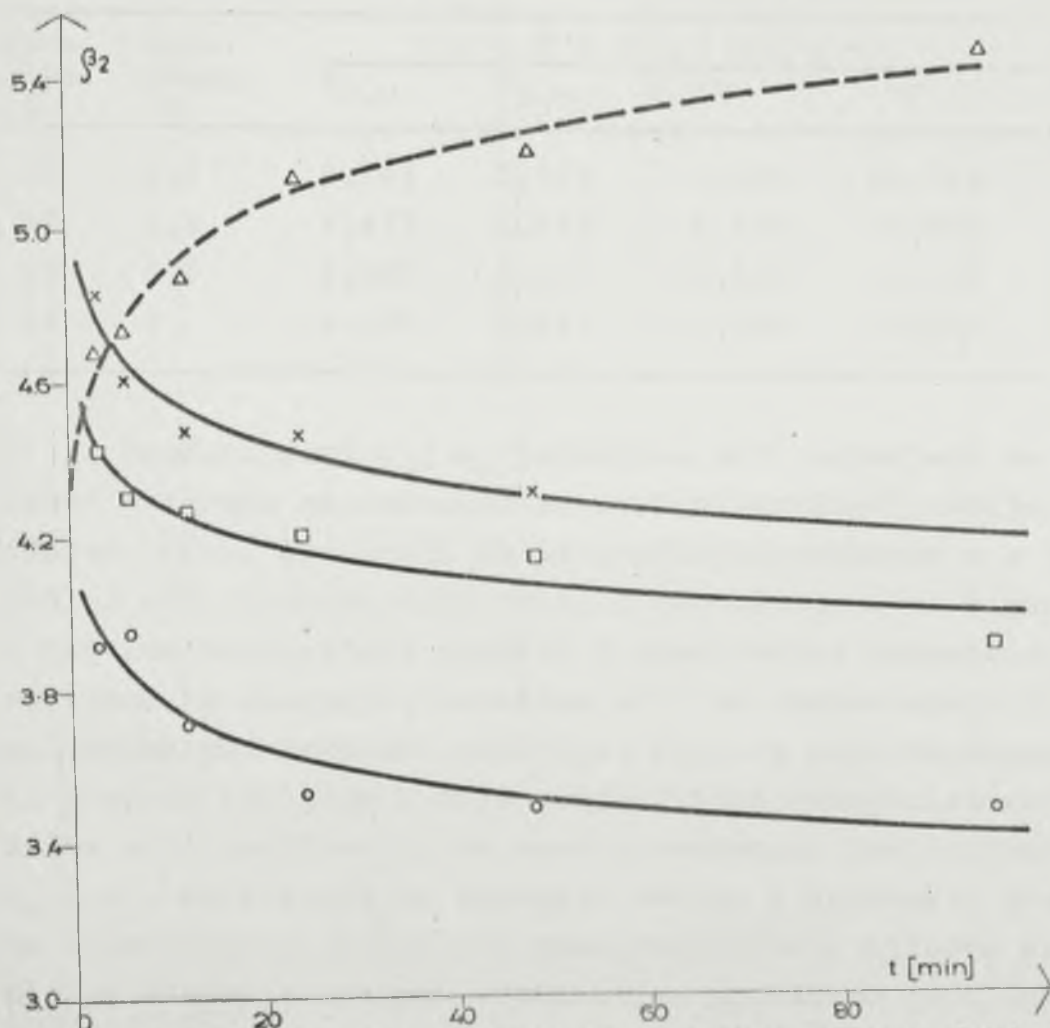


SLIKA 36.

ZAVISNOST SPLJOŠTENOSTI β_2 , ODNOSNO FUNKCIJE $\beta_2(t)$, OD VREMENA TRAJANJA EMULGOVANJA t , 10% EMULZIJE PARAFINSKOG ULJA PUI, STABILIZOVANE SA 8% TWEEN-a 80 (Δ) KAO I 70% (o), 40% (\square) I 20% (x) EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PUI, STABILIZOVANIH SA 0,5% TWEEN-a 80

Kada se parametar β_1 ne menja pravilno tokom homogenizovanja, što je slučaj sa emulzijama stabilizovanim sa 2% ili 3% Tween-a 80, promene asimetrije nije moguće prikazivati jednačinom $\beta_1(t)$.

Zavisnost parametra gama raspodele β_2 od vremena trajanja emulgovanja može se prikazati funkcijom $\beta_2(t)$ bez obzira da li se spljoštenost povećava ili smanjuje sa vremenom (slika 36).



SLIKA 36.

ZAVISNOST SPLJOŠTENOSTI β_2 , ODNOSNO FUNKCIJE $\beta_2(t)$, OD VREMENA TRAJANJA EMULGOVANJA t , 10% EMULZIJE PARAFINSKOG ULJA PUI, STABILIZOVANE SA 8% TWEEN-a 80 (Δ) KAO I 70% (\circ), 40% (\square) I 20% (\times) EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PUI, STABILIZOVANIH SA 0,5% TWEEN-a 80

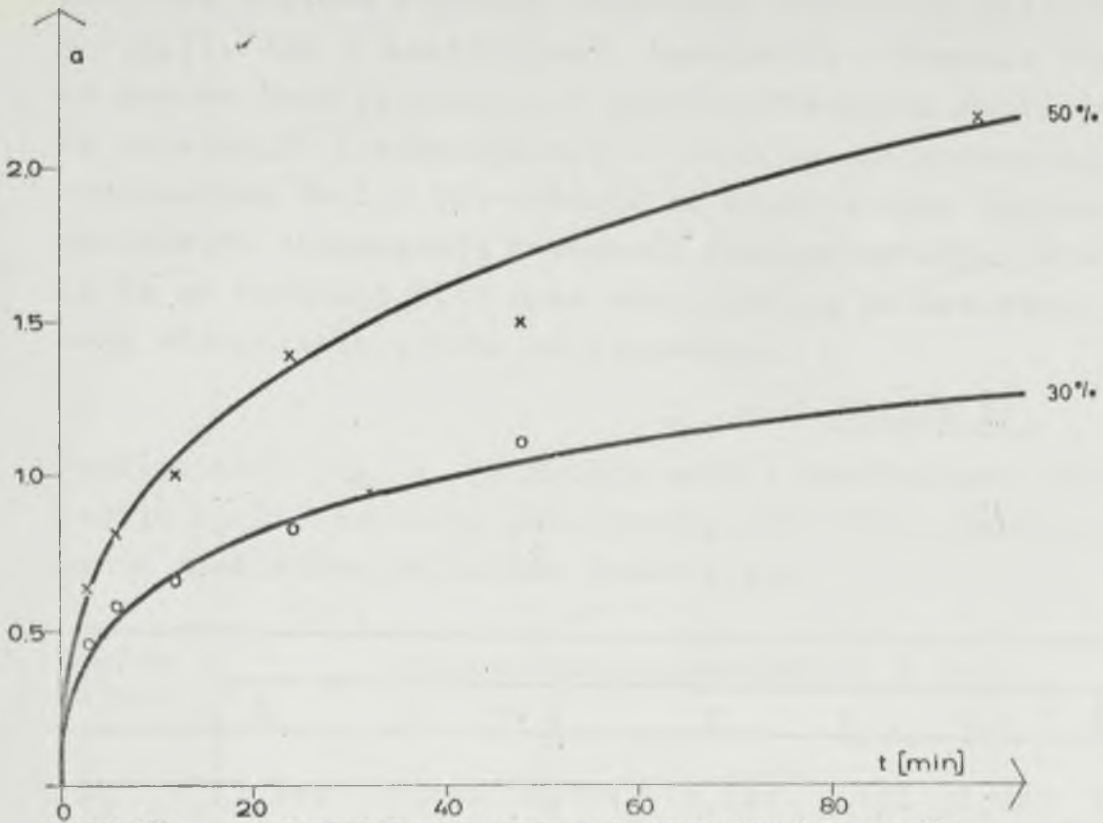
Koeficijenti $\beta_{2,\infty}$, $\beta_{2,0}$ i m određeni su linearnom regresijom, zajedno sa koeficijentima korelacije koji pokazuju da funkcija $\beta_2(t)$ dobro aproksimira eksperimentalne vrednosti spljoštenosti β_2 . Ovo se može pokazati na primeru 10% emulzije, stabilizovane sa 8% Tween-a 80, kao i 70%, 40% i 20% emulzije stabilizovane sa 0,5% Tween-a 80 (tabela 36).

Tabela 36.

Koeficijenti $\beta_{2,0}$, $\beta_{2,\infty}$ i m funkcionalne zavisnosti $\beta_2(t)$ i koeficijenti korelacije r emulzija PUI parafinskog ulja, stabilizovanih Tween-om 80

Konc. ulja %	Konc. emulg. %	K o e f i c i j e n t i			
		$\beta_{2,0}$	$\beta_{2,\infty}$	m	$-r$
70	0,5	4,248	1,959	0,100	-0,942
40	0,5	4,677	2,789	0,100	0,946
20	0,5	5,093	2,624	0,100	0,963
10	8	4,197	7,490	0,100	0,983

Koeficijenti a_∞ , a_0 jednačine $a(t)$ određeni su u istom programu na računaru sa koeficijentima funkcije $S(t)$, odnosno $\bar{x}(t)$, što znači da je vrednost parametra m u jednačini $a(t)$ jednaka 0,1. Pošto u jednačini $a(t)$ figurira i najviše zastupljeni prečnik X gama brojne raspodele, proveravano je slaganje jednačine $a(t)$ sa eksperimentalnim rezultatima kod nekoliko emulzija, čiji se najviše zastupljeni prečnik kapljica X nije menjao tokom homogenizovanja. Krive $a(t)$ nacrtane su na osnovu vrednosti koeficijenata a_∞ i a_0 , određenih na pomenuti način, i vrednosti prečnika X određenog jednačinom gama raspodele i njihovo slaganje sa eksperimentalnim vrednostima prikazano je slikom 37.



SLIKA 37.

ZAVISNOST KOEFICIJENTA α , ODNOSNO FUNKCIJE $\alpha(t)$ OD VREMENA HOMOGENIZOVANJA t 50% (x) I 30% (o) EMULZIJE PARAFINSKOG ULJA PU 1, STABILIZOVANIH SA 1% TWEEN-A 80

VIII.4 Provera jednačina $\eta(t)$, $\eta''(t)$ i $\eta'(t)$

Ranije izloženi rezultati pokazali su da se reološke karakteristike emulzija menjaju usled promene raspodele veličina kapljica emulzija, spravljenih pod različitim uslovima. Stoga je proveravano da li se putem jednačina $\eta(t)$, $\eta''(t)$, odnosno $\eta'(t)$ mogu prikazivati viskozne osobine emulzija u procesu emulgovanja i na taj način pratiti dejstvo pojedinih uticaja.

Funkcija $\eta(t)$, izvedena u poglavlju III ove teze, označena sa (18) predstavlja matematičku zavisnost koeficijenta viskoziteta η od vremena trajanja homogenizovanja t , tako da je njeno važenje proveravano kod Njutnovskih emulzija. Radi toga odredjeni su linearnom regresijom koeficijenti η_{∞} i η_0 funkcije $\eta(t)$ (za koe-

ficijent m uzeta vrednost odredjena jednačinom $S(t)$, tj. $m = 0,1$), kao i koeficijenti korelacije r (tabela 37), na osnovu čega je nacrtan i grafik. Vrednosti koeficijenta korelacije i slaganja krivih $\eta(t)$ sa eksperimentalnim vrednostima (slika 38) ukazuju na visok stepen uzajamne zavisnosti viskoziteta i vremena homogenizovanja, što znači da se funkcija $\eta(t)$ može koristiti za prikazivanje promena viskoziteta u toku emulgovanja.

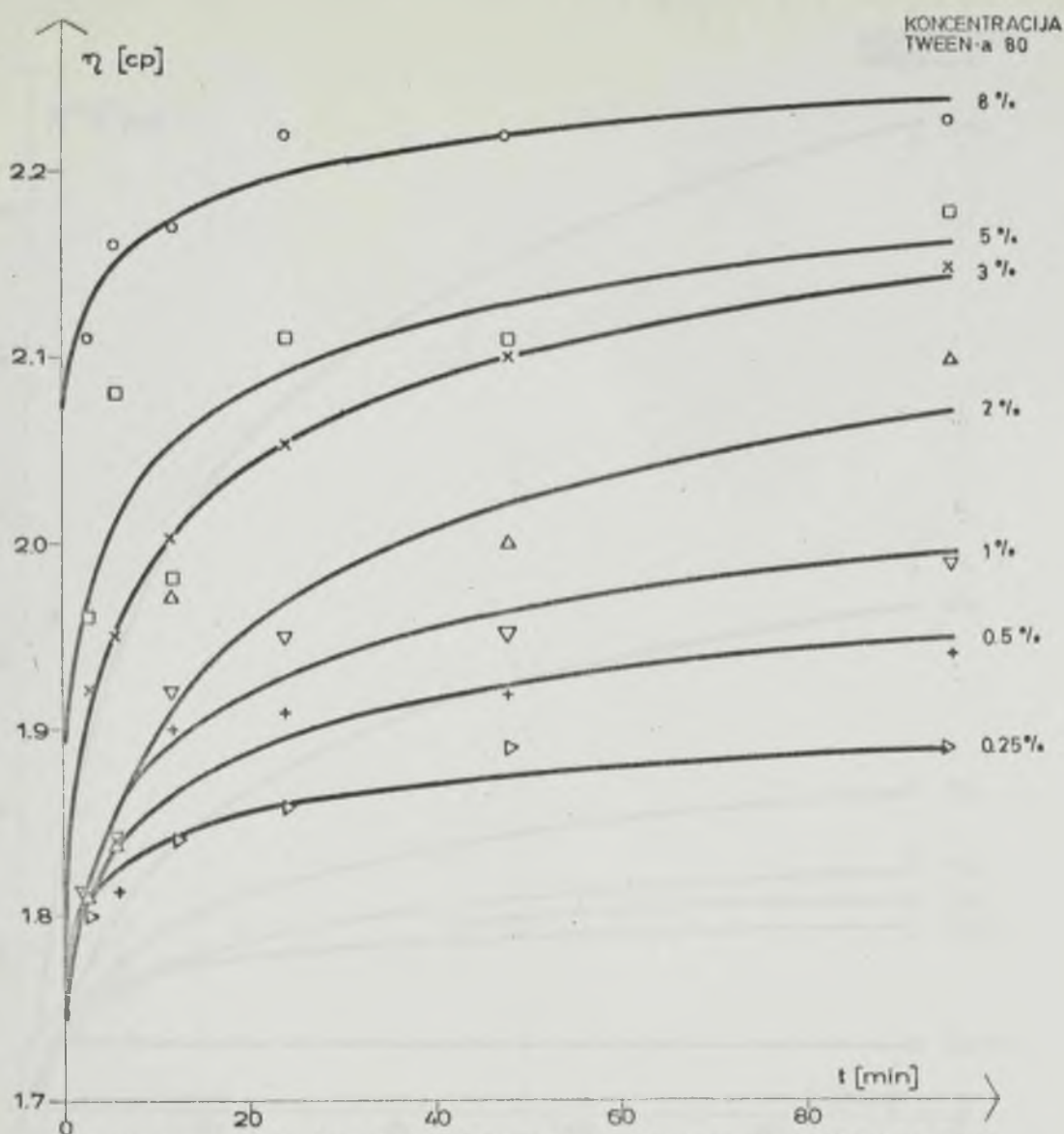
Tabela 37.

Koeficijenti η_{∞} , η_0 jednačine $\eta(t)$ i koeficijenti korelacije r , 20% emulzija parafinskog ulja PUI, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Koeficijent	Koncentracija emulgatora % tež.						
	8	5	3	2	1	0,5	0,125
η_{∞}	2,540	2,660	2,770	2,788	2,461	2,332	2,106
η_0	2,065	1,874	1,780	1,656	1,727	1,730	1,766
$-r$	0,947	0,945	0,998	0,926	0,961	0,953	0,926

Jednačine $\eta''(t)$ i $\eta'(t)$, koje su takodje izvedene u poglavlju III ove teze, daju zavisnost parametara η'' i η' jednačine proticanja (16) od vremena trajanja homogenizovanja. Važenje jednačina proveravano je stoga kod 70% i 60% emulzija PUI i PUII parafinskog ulja (nenjutnovske tečnosti), gde su se eksperimentalno odredjene vrednosti parametara η'' i η' pravilno menjale tokom homogenizovanja.

Rezultati kontrole važenja jednačina $\eta''(t)$ i $\eta'(t)$ pokazali su zadovoljavajuće slaganje vrednosti parametara η'' i η' izračunati putem jednačina i odgovarajućih eksperimentalnih vrednosti, odredjenih tokom emulgovanja, što se može ilustrovati slikama 39 i 40. Na slikama su ucrtane krive $\eta''(t)$ (slika 39) i $\eta'(t)$ (slika 40) na osnovu brojnih vre-

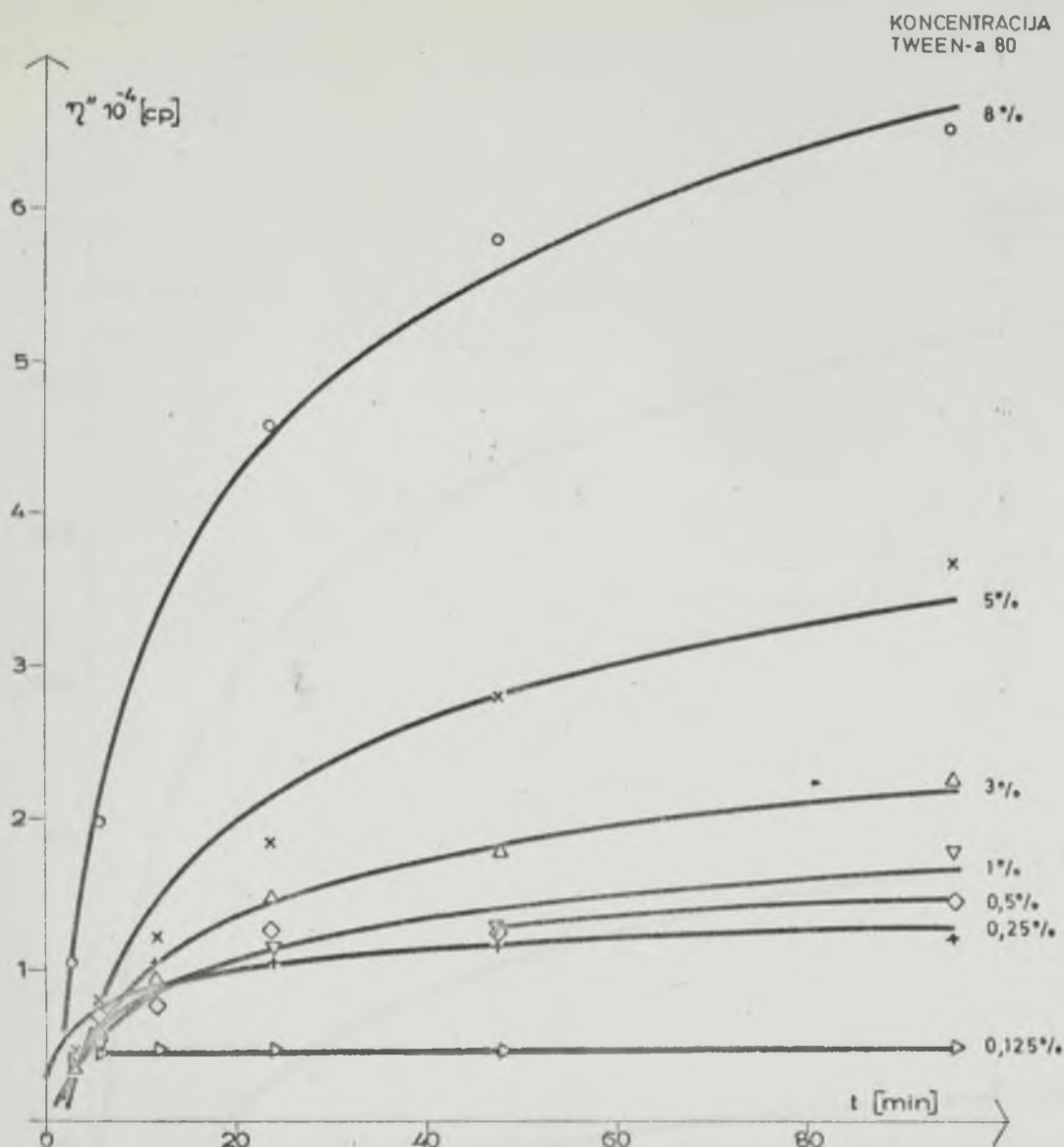


SLIKA 38.

ZAVISNOST KOEFICIJENTA VISKOZITETA η , ODNOSNO FUNKCIJE $\eta(t)$ OD VREMENA TRAJANJA EMULGOVANJA t , 20% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I. STABILIZOVANIH TWEEN-OM 80

dnosti koeficijenata η''_{∞} , η''_0 , odnosno η'_{∞} , η'_0 i m , kao i eksperimentalne vrednosti parametara η'' , odnosno η' 70% emulzija homogenizovanih različito vreme u intervalu od 96 minuta, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80.

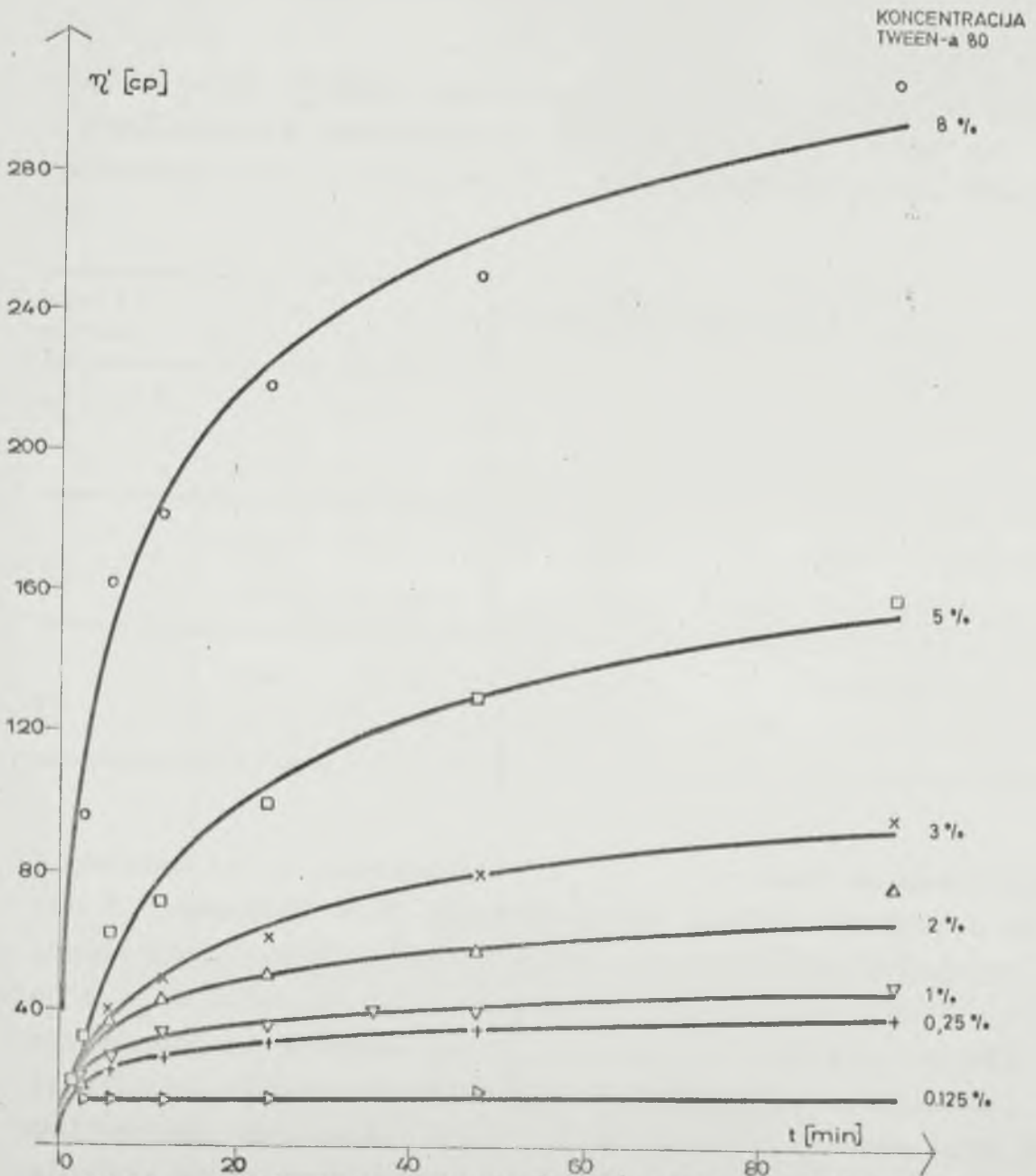
Koeficijenti η''_{∞} i η'_0 , odnosno η'_{∞} i η'_0 određeni linearnom regresijom po metodi najmanjih kvadrata |vrednost koeficijenta $m = 0,1$ izračunata je funkcijom $S(t)$], kao i



SLIKA 39.

ZAVISNOST PARAMETRA η'' JEDNAČINE PROTICANJA(16),
ODNOSNO FUNKCIJE $\eta''(t)$ OD VREMENA TRAJANJA EMUL-
GOVANJA t , 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU1,
STABILIZOVANIH RAZLIČITOM KOLIČINOM TWEEN-a 80

koeficijenti korelacije r 70% emulzija parafinskog ulja dva različita viskoziteta dati su u tabeli 38, odnosno tabeli 39. Vrednosti koeficijenata korelacije kod emulzija iz tabela 39 i 40 bliske su jedinici što je još jedna potvrda da funkcija $\eta''(t)$ odnosno $\eta'(t)$ dobro aproksimira eksperimentalne vrednosti parametra η'' , odnosno η' određene tokom homogenizovanja emulzija. U tabelama se takodje vidi da koefi-



SLIKA 40.

ZAVISNOST PARAMETRA η' JEDNAČINE PROTICANJA (16), ODNOSNO FUNKCIJE $\eta'(t)$ OD VREMENA TRAJANJA EMULGOVANJA t , 70% EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU I STABILIZOVANIH RAZLIČITOM KOLIČINOM TWEEN-A 80

cijenti η_{∞}'' i η_{∞}' zavise od koncentracije emulgatora. Brojne vrednosti koeficijenata η_{∞}'' i η_{∞}' opadaju sa smanjivanjem koncentracije Tween-a 80, i na taj način odražavaju uticaj koncentracije emulgatora na reološke karakteristike emulzija u čitavom vremenskom intervalu procesa homogenizovanja.

Tabela 38.

Koeficijenti η_{∞}'' ($D=0, t \rightarrow \infty$) i η_{∞}' ($D=0, t=0$) jednačine (19) i koeficijenti korelacije r 70% emulzija PUI i PUII parafinskog ulja, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Koeficijent	Oznaka ulja	Koncentracija emulgatora % tež.						
		8	5	3	2	1	0,5	0,25
$\eta_{\infty}'' \cdot 10^{-3}$	PUI	219,0	123,0	72,00	-	52,00	41,50	29,50
	PUII	46,9	42,4	29,40	26,40	23,50	15,70	13,80
$\eta_{\infty}' \cdot 10^{-3}$	PUI	21,3	17,1	8,11	-	4,47	1,11	-2,69
	PUII	3,62	5,65	3,08	3,29	2,21	-0,178	-0,272
-r	PUI	0,99	0,98	1,00	-	0,98	0,972	0,920
	PUII	0,97	0,99	0,98	0,99	1,00	0,979	0,908

S obzirom da su koeficijenti η_{∞}'' i η_{∞}' povezani sa koeficijentom S_0 jednačine (10) uglavnom ne bi trebali da zavise od koncentracije emulgatora. Brojne vrednosti koeficijenata η_{∞}'' i η_{∞}' u tabelama 38 i 39 nisu približne (kao što je to bio slučaj sa vrednostima S_0) ali se isto tako ne zapaža pravilnost njihove promene sa koncentracijom emulgatora. Medjusobna odstupanja koeficijenata η_{∞}'' ili η_{∞}' mogu biti posledica manje preciznosti viskozimetrijskih merenja od merenja veličina kapljica i relativno malog broja podataka za regresionu analizu. Ukoliko bi se u intervalu vremena tra-

janja emulgovanja od 0-3 minuta mogle ispitati reološke karakteristike većeg broja uzoraka uzetih iz emulzije i koeficijent η''_0 , odnosno η'_0 mogao bi se odrediti sa većom tačnošću.

Tabela 39.

Koeficijenti η''_∞ ($D \rightarrow \infty$, $t \rightarrow \infty$) i η'_0 ($D \rightarrow \infty$, $t=0$) jednačine (20) i koeficijenti korelacije 70% emulzija PUI i PUII parafinskog ulja, stabilizovanih različitom količinom Tween-a 80

Koefi- cijent	Oznaka ulja	Koncentracija emulgatora % tež.						
		8	5	3	2	1	0,5	0,25
η''_∞	PUI	782,0	485,0	279,0	170,6	103,0	-	88,0
	PUII	170,4	101,6	172,8	132,0	93,4	68,2	68,6
η'_0	PUI	12,5	-43,2	-17,5	3,58	10,5	-	7,66
	PUII	-8,76	-6,88	-2,75	5,08	16,3	20,0	15,2
-r	PUI	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98	-	1,00
	PUII	0,99	0,97	0,98	0,99	0,95	0,89	0,94

Kod 60% emulzija kako je rečeno mogu se jednačinama $\eta''(t)$ i $\eta'(t)$ prikazivati promene parametara η'' i η' tokom homogenizovanja, ali se kod ove koncentracije ulja η''_∞ i η''_0 ($D=0$), odnosno η''_∞ i η'_0 ($D \rightarrow \infty$) uglavnom ne menjaju sistematski sa promenom koncentracije emulgatora.

Vrednosti koeficijenata η''_∞ , odnosno η''_0 70% emulzija zavisice ne samo od koncentracije emulgatora nego i od drugih uslova spravljanja, kao što su: vrsta emulgatora, viskozitet ulja, broj obrtaja i konstruktivne karakteristike homogenizera.

VIII.5 *Mogućnosti praćenja i ocenjivanja dejstva emulgatora na proces emulgovanja*

Izloženi rezultati pokazali su da veličina i raspodela veličina kapljica i reološke karakteristike emulzije kao i njihove promene u procesu homogenizovanja u mnogome zavise od koncentracije i vrste emulgatora, ali isto tako i od drugih faktora, kao što su: vrsta, koncentracija i viskozitet ulja, konstruktivne karakteristike i broj obrtaja rotora homogenizera. Ovo pokazuje da se dejstvo emulgatora u procesu emulgovanja ne može posmatrati i ocenjivati mimo uslova u kojima deluje. To dalje znači da bi jedan isti emulgator mogao da pokazuje različitu efikasnost pod različitim uslovima spravljanja emulzije, ako bi se kao merilo efikasnosti uzimao odredjeni parametar raspodele veličina kapljica, na primer specifična površina disperzne faze emulzije. S obzirom da više različitih faktora koji mogu da variraju pri spravljanju emulzija nije moguće istovremeno uzeti u obzir u jednom matematičkom izrazu, potrebno je odredjeni broj od njih održavati konstantnim. Konstantni faktori pri spravljanju emulzija (radi ocenjivanja emulgatora), treba da budu pre svega oni koji ne potiču od same emulzije, kao konstruktivne karakteristike i broj obrtaja rotora homogenizera, temperatura spravljanja (viskozitet ulja), dimenzije pribora i sl. Pošto je ulje jedna od komponenata emulzije od čije hemijske prirode i medjudejstva sa emulgatorom takodje zavisi raspodela veličina kapljica, čini se najcelishodnijim da se efikasnost emulgatora ne posmatra nezavisno od uljne faze. Prema tome reč bi bila o efikasnosti, odnosno uspešnosti odredjenog emulgatora u obrazovanju emulzije odredjenog ulja. To dalje znači da bi pojam efikasnosti emulgatora ustvari značio i predstavljao "sposobnost" sistema ulje/voda/emulgator da obrazuje emulziju

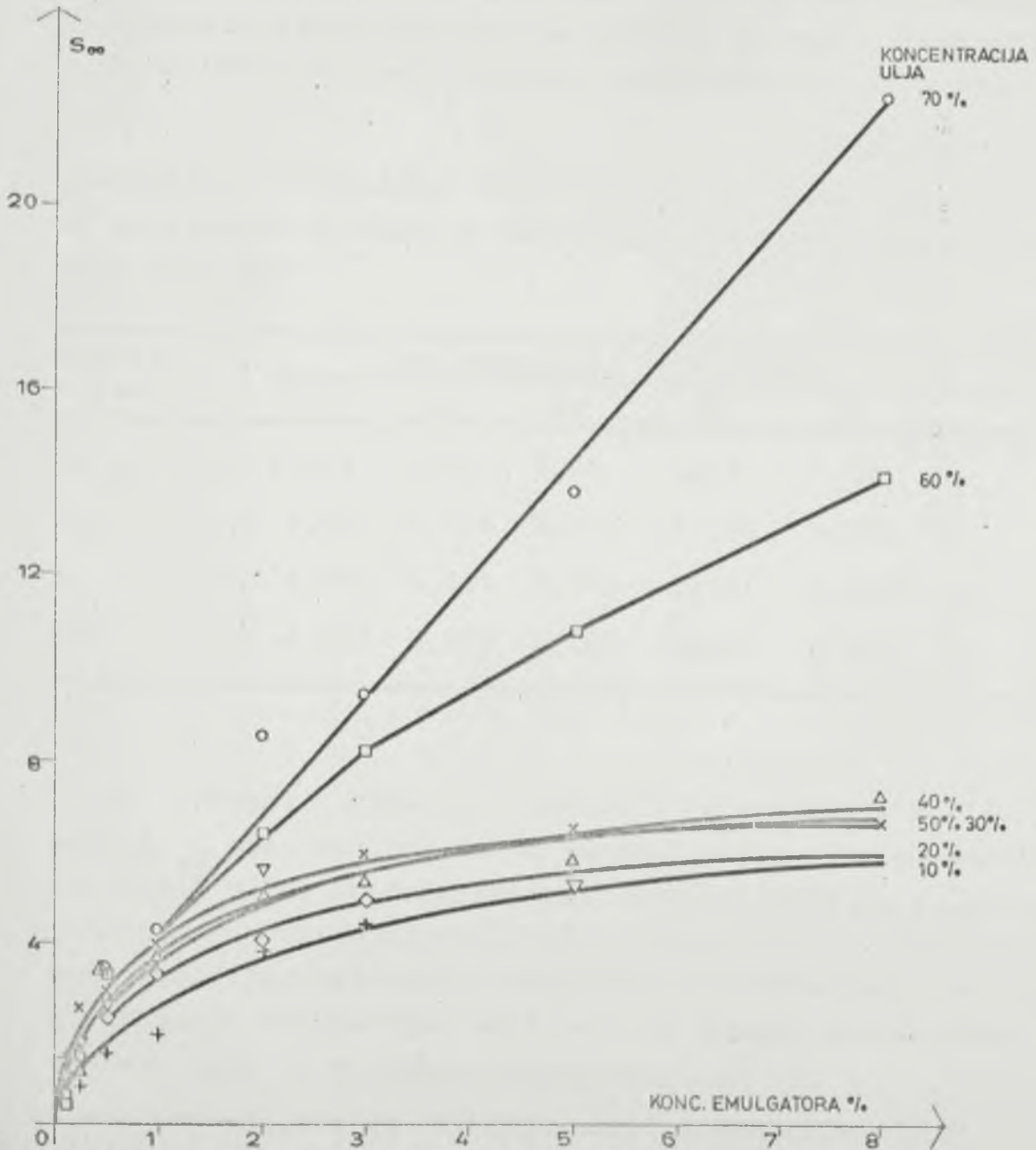
određenih osobina, ili konkretnije emulziju što veće specifične površine, odnosno što manjeg srednjeg prečnika, što homogeniju i sl. Ako se pojam efikasnosti tako posmatra, isti emulgator u emulgovanju različitih ulja imao bi različitu efikasnost, kao što bi i različiti emulgatori na emulgovanju istih ulja pokazivali različitu efikasnost.

Ako se uzme u obzir napred rečeno, onda radi ispitivanja uspešnosti emulgatora u obrazovanju emulzije nekog ulja, ustvari treba menjati pri spravljanju i koncentracije ulja i koncentracije emulgatora. U tom slučaju raspodela veličina, odnosno parametri raspodele biće funkcije tri promenljive, tj. koncentracije emulgatora, koncentracije ulja i vremena trajanja homogenizovanja. Ako se medjusobno porede specifične površine ili srednji prečnici kapljica emulzija stabilizovanih različitim emulgatorima, koje imaju istu koncentraciju ulja i emulgatora, a homogenizovani su u jednakim vremenskim intervalima, onda razlike parametara kvantitativno odražavaju razlike uspešnosti emulgatora. Medjutim, za izražavanje uspešnosti emulgatora pogodnije bi bilo, polazeći od parametara raspodele veličina, naći pokazatelje (kriterijume) koji neće zavisiti od koncentracije emulgatora, koncentracije ulja i vremena trajanja homogenizovanja. Mogućnosti za iznalaženje takvog pokazatelja emulgujuće sposobnosti daju izvedene i proverene matematičke zavisnosti parametara raspodele veličina kapljica i parametara jednačina proticanja od vremena trajanja emulgovanja. Pre svega dolazi u obzir funkcionalna zavisnost $S(t)$ jer zadovoljava kod emulzija spravljenih pod različitim uslovima. Koeficijenti S_{∞} i S_0 ove jednačine nezavisni su od vremena trajanja homogenizovanja. Pored toga izloženi rezultati ukazuju da je parametar S_0 nezavisan i od koncentracije emulgatora i ulja. Ali, s obzirom da S_0 predstavlja specifičnu površinu koja u procesu emulgovanja nastaje pre adsorpcije emulgatora, ovaj koeficijent ne bi ukazivao na dejstvo emulgatora u procesu homogenizovanja, već bi odražavao uticaj prirode ulja na "početnu" raspodelu veličina kapljica.

Koeficijent S_{∞} jednačine $S(t)$, iako je zavisan od koncentracije ulja i emulgatora, može biti merilo vrednosti (uspešnosti) emulgatora. Tako, ukoliko je pri određenoj koncentraciji ulja i emulgatora koeficijent S_{∞} veći emulgator je uspešniji. S obzirom da koeficijent S_{∞} (granična vrednost specifične površine S kada $t \rightarrow \infty$) raste sa koncentracijom emulgatora, treba videti kakva je ta zavisnost. (Najjednostavnije je da se na osnovu grafika, na kome su na apscisi nanete vrednosti koncentracije emulgatora Tween-a 80, a na ordinati odgovarajuće vrednosti koeficijenta S_{∞} , pokuša zaključiti o kakvom se tipu zavisnosti radi). Izgled krivih na grafiku (slika 41) ukazuje da se radi o zavisnosti tipa jednačine (10), tj. kada se koncentracija emulgatora približava nuli specifična površina S_{∞} teži nekoj konstanti. Ova konstanta predstavjala bi specifičnu površinu disperzne faze emulzije bez emulgatora, odnosno specifičnu površinu koja nastaje pre adsorpcije emulgatora, što znači da bi bila identična sa koeficijentom S_0 jednačine (10). Grafik dalje pokazuje da, kada nezavisno promenljiva (koncentracija emulzije) teži beskonačnosti, S_{∞} teži nekoj graničnoj vrednosti ($S_{\infty, N}$). Po analogiji sa jednačinom (10), u tom slučaju zavisnost specifične površine S od koncentracije emulgatora (c_e) bila bi:

$$S = S_{\infty, N} - \frac{S_{\infty, N} - S_0}{(c_e + 1)^z} \quad (24)$$

gde je: S_{∞} - koeficijent jednačine (10), odnosno specifična površina disperzne faze kada $t \rightarrow \infty$, c_e - koncentracija emulgatora, $S_{\infty, N}$ - specifična površina S_{∞} kada $c_e \rightarrow \infty$, S_0 - ima isto značenje kao u jednačini (10) i z - eksponent. Koeficijenti jednačine (24) $S_{\infty, N}$ i z nezavisni su kako od vremena homogenizovanja tako i od koncentracije emulgatora.



SLIKA 41.

ZAVISNOST KOEFICIJENTA S_{∞} JEDNAČINE (10) OD KONCENTRACIJE EMULGATORA C_e EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PU 1

Polazeći od podataka za S_{∞} i c_e iz tabele 32, vrednosti za $S_0 = 0,425$ (prosek svih vrednosti S_0 iz tabele 32) i linearnog oblika jednačine (24) regresionom analizom određeni su koeficijenti $S_{\infty, N}$ i z , koji su zajedno sa koeficijentom korelacije r dati u tabeli 40 za 10%, 20%, 30%, 40% i 50% emulziju. (Podaci za 60% i 70% emulziju nisu pogodni za regresionu analizu, tj. da bi se dobili verodostojniji koeficijenti potrebno bi bilo da se znaju vrednosti S_{∞} i za veće vrednosti koncentracije Tween-a 80 od 8%).

Tabela 40.

Koeficijenti jednačine (24) $S_{\infty, N}$, S_0 i z , kao i koeficijenti korelacije r emulzija različite koncentracije parafinskog ulja PUI

Koeficijent	Koncentracija ulja % tež.				
	10	20	30	40	50
$S_{\infty, N}$	10,75	7,25	7,71	8,90	7,20
S_0	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
z	0,340	0,761	0,873	0,667	1,145
$-r$	0,963	0,992	0,938	0,975	0,995

Podaci u tabeli 40 pokazuju da vrednosti koeficijenta $S_{\infty, N}$ nisu zavisne ni od koncentracije ulja u području od 10-50% ulja. Srednja vrednost koeficijenta $S_{\infty, N}$ (koja za područje koncentracije ulja od 10-50% iznosi $9,16 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) pokazatelj je uspešnosti emulgatora i u poredjenju sa odgovarajućim vrednostima dobijenim sa drugim emulgatorima ukazuje koji je emulgator uspešniji.

S obzirom da viskozne osobine emulzija u procesu homogenizovanja ne zavise samo od raspodele veličina kapljica, nego naprotiv, pre svega od zapreminskog udela disperz-

ne faze, ako se reološkim putem želi pratiti dejstvo emulgatora na proces emulgovanja i ocenjivati njegova uspešnost, potrebno je ograničiti ispitivanja na jednu koncentraciju ulja, koja treba da bude što veća. Isto tako ako se zna unapred koncentracija ulja u emulziji koju treba spraviti, onda uspešnost i podobnost različitih emulgatora treba ispitati baš kod te koncentracije ulja. Ova dva primera pokazuju da i kada pokazatelj uspešnosti emulgatora zavisi od koncentracije ulja dovoljno ga je odrediti kod jedne koncentracije ulja.

Reološke karakteristike emulzija koje se homogenizuju menjaju se usled promene raspodele veličina kapljica, što se može pratiti jednačinama (18), (19) odnosno (20). Koeficijenti η_{∞} , η'' i η' menjaju se pri promeni vrste i koncentracije emulgatora. Polazeći od ovih koeficijenata slično prethodnom postoji mogućnost da se nadju kriterijumi koji će biti merilo efikasnosti emulgatora. Ovi pokazatelji uglavnom bi se koristili kada se poredi uspešnost različitih emulgatora kod emulgovanja istog ulja.

Postoji mogućnost da se uspešnost emulgatora izražava i količnikom koeficijenata jednačine (24), tj. sa $S_{\infty, N}/S_0$. Količnik $S_{\infty, N}/S_0$ ukazivao bi na "čist efekat" dejstva emulgatora u procesu homogenizovanja emulzije (koja ima neku "početnu" raspodelu veličina kapljica okarakterisanu sa S_0).

Ako se emulzije istog sastava spravljaju različitim homogenizerima, onda parametri raspodele veličina kapljica i koeficijenti matematičkih zavisnosti parametara raspodele od vremena trajanja homogenizovanja i veličine izvedene na osnovu koeficijenata ovih zavisnosti ukazuju koji je homogenizer efikasniji.

U našim ranijim radovima ukazivano je na mogućnost ocenjivanja emulgatora prema njegovom dejstvu na proces emulgovanja. Izloženi rezultati potvrđuju ovu mogućnost i

ukazuju na način i kriterijume za ocenu, čime se dalje doprinosi razvoju brzog metoda za procenu uspešnosti emulgatora.

Z A K L J U Č C I

Rezultati do kojih se došlo u ovoj tezi omogućuju da se formulišu sledeći važniji zaključci:

1) Polazeći od diferencijalne jednačine procesa homogenizovanja (3), matematičkim putem pokazano je da u procesu homogenizovanja srednji prečnik i specifična površina kapljica emulzije teže nekoj graničnoj vrednosti, dok "brzina homogenizovanja", izražena količnikom diferencijala specifične površine i vremena dS/dt , teži nuli. Na bazi tih činjenica, koje su i eksperimentalno potvrđene, izvedena je matematička zavisnost specifične površine S od vremena trajanja emulgovanja koja glasi:

$$S = S_{\infty} - \frac{S_{\infty} - S_0}{(t+1)^m}, \quad (10)$$

čiji koeficijenti S_{∞} i S_0 imaju izvesno fizičko značenje.

2) Na osnovu diferencijalne jednačine (11) funkcije $S(t)$ dobijene su funkcionalne zavisnosti i ostalih parametara gama raspodele veličina kapljica od vremena trajanja emulgovanja, i to: srednjeg prečnika \bar{x} [zavisnost (12)], koeficijenta funkcije gustine gama raspodele verovatnoća α [izraz (13)], asimetrije β_1 [jednačina (14)] i spljoštenosti β_2 [jednačina (15)].

3) Uzimajući u obzir da je "brzina promene viskoziteta sa specifičnom površinom" (izražena količnikom diferencijala viskoziteta i specifične površine, $d\eta/dS$) tokom emulgovanja konstantna, matematičkim putem došlo se do zavisnosti viskoziteta η , kao i parametara n'' i n' jednačine proticanja (16), od vremena trajanja homogenizovanja [izrazi (18), (19) i (20)].

4) Rezultati provere potvrdili su važenje izvedenih zavisnosti i ispravnost postavki na bazi kojih se u teorijskom delu teze došlo do ovih jednačina.

Provera jednačina $S(t)$ i $\bar{x}(t)$ pokazala je da se njihovi koeficijenti S_{∞} , odnosno \bar{x}_{∞} menjaju manje ili više u zavisnosti od uslova spravljanja, i dobro održavaju uticaj pojedinih faktora na proces emulgovanja. Koeficijenti S_0 i \bar{x}_0 uglavnom su nezavisni od koncentracije emulgatora i ulja. Eksponent m jednačina (10) i (12) uglavnom je imao vrednost od 0,1.

5) Na veličinu i raspodelu veličina kapljica i njihove promene u procesu emulgovanja utiču vrsta i koncentracija emulgatora, koncentracija i viskozitet ulja, konstruktivne karakteristike i broj obrtaja rotora homogenizera. Od svih nabrojanih faktora najznačajniji uticaj na veličinu i raspodelu veličina kapljica i njihove promene u toku homogenizovanja ima emulgator, odnosno njegova koncentracija. Upravo od koncentracije emulgatora zavisi, bez obzira na ostale uslove spravljanja, da li se raspodela veličina kapljica menja tokom homogenizovanja i kojom brzinom.

Kod emulzija homogenizovanih u istom vremenskom intervalu, sa povećanjem koncentracije emulgatora (Tween 80) specifična površina raste u svim ispitivanim slučajevima, asimetrija i spljoštenost uglavnom, dok se srednji prečnik i standardno odstupanje smanjuju.

Sa povećanjem koncentracije emulgatora postaje izrazitiji uticaj koncentracije i viskoziteta parafinskog ulja na veličinu i raspodelu veličina kapljica.

6) Tokom emulgovanja, pri koncentracijama emulgatora Tween-a 80 od 0,25-8%, srednji prečnik kapljica i standardno odstupanje prečnika smanjuje se, dok se specifična površina disperzne faze povećava; asimetrija i spljoštenost krive raspodele povećavaju se (ako koncentracija emulgato-

tora iznosi 8%) ili se smanjuje (kada je koncentracija emulgatora 0,25-1%). Brzina promene srednjeg prečnika i specifične površine u procesu emulgovanja smanjuje se ukoliko opada koncentracija emulgatora Tween-a 80.

Kod koncentracije Tween-a 80 od 0,125%, specifična površina i srednji prečnik kapljica emulzija parafinskog ulja gotovo da se ne menjaju tokom homogenizovanja u intervalu od 3-96 minuta, bez obzira kolika je koncentracija ulja, viskozitet ulja i broj obrtaja rotora homogenizera. Promene su sve izrazitije ukoliko je koncentracija emulgatora veća.

7) Najviše zastupljeni prečnik kapljica emulzija parafinskog ulja u toku emulgovanja pod različitim uslovima (koncentracija Tween-a 80 od 0,125-8%, koncentracija ulja 10-70%, viskozitet ulja 55,2 cp i 167 cp na 20°C, broj obrtaja rotora homogenizera 2.800-10.700 o/min), uglavnom se ne menja ili se samo izvestan kraći period menja. Ovi rezultati su u saglasnosti sa pretpostavkom da prečnik kapljica tokom homogenizovanja teži najviše zastupljenom prečniku, koja je do sada bila proveravana na emulzijama kod čijeg spravljanja nije varirano toliko faktora.

8) Na viskozne karakteristike emulzija imaju uticaja vreme trajanja homogenizovanja, vrsta i koncentracija emulgatora, koncentracija i viskozitet ulja, kao i broj obrtaja rotora homogenizera. Pored koncentracije ulja najznačajnije utiču na viskozne osobine emulgator, odnosno njegova koncentracija. Reološke karakteristike emulzija menjaju se tokom homogenizovanja zavisno i od veličine i raspodele veličina kapljica. To dalje znači da se uticaj pojedinih faktora, a pre svega koncentracije i vrste emulgatora, na raspodelu veličina kapljica u procesu emulgovanja može pratiti i viskozimetrijskim putem.

Različiti parametri raspodele veličina i reološke karakteristike emulzija, stabilizovanih sa 0,125% Tween-a

80, određeni tokom emulgovanja pokazuju da viskozne osobine emulzija istog sastava više zavise od specifične površine disperzne faze, odnosno površinskog proseka srednjeg prečnika nego od drugih parametara raspodele.

9) Homogenizovanje emulzije, kada je koncentracija natrijum paradodecilbenzolsulfonata u kontinualnoj fazi veća od kritične micelarne, odvija uz smanjenje adsorbovane količine emulgatora po jedinici površine kapljica, pošto se površina disperzne faze brže povećava od ukupno adsorbovane količine emulgatora.

10) Molekul anjonskog emulgatora natrijum paradodecilbenzolsulfonata zavisno od uslova spravljanja zauzima na kapljici ulja površinu od 19-82 Å², što pokazuje da su molekuli emulgatora adsorbovani kao monomolekularni sloj, različite gustine pakovanja. To dalje znači da pri adsorpciji u medjupovršini dolazi do razrušavanja micela.

11) Površina koju pokriva molekul natrijum paradodecilbenzolsulfonata na kapljicama ulja i činjenica da kod emulzija (stabilizovanih ovim emulgatorom) u vremenskom intervalu od nekoliko meseci nije zapažena vidljiva koalescencija pokazuju, da za obrazovanje stabilne emulzije nije neophodno da je emulgator u adsorpcionom sloju oko kapljica gusto pakovan.

12) Dejstvo emulgatora na proces emulgovanja može da se prati parametrima raspodele veličina kapljica, parametrima jednačine proticanja emulzija i njihovim viskozitetom, kao i koeficijentima matematičkih zavisnosti ovih veličina od vremena trajanja homogenizovanja. Time je potvrđena mogućnost ocenjivanja uspešnosti emulgatora prema njegovom dejstvu na proces emulgovanja.

L i t e r a t u r a

1. Sumner G., "Clayton's Theory of Emulsions and Their Technical Treatment" Churchill Ltd. London 1954.
2. Becher P., "Emulsions, Theory and Practice" Reinhold Publishing Corporation, New York 1966.
3. Sherman P., "Emulsion Science" Academic Press, London 1969.
4. Kolmogorov A., Doklady Akademij nauk SSSR 31 99 (1941)
5. Rajagopal S., Kolloid-Z. 162 85 (1959)
6. Schwarz N. and Bezemer C., Kolloid-Z. 146 139 (1956)
7. Shotton S. and Davis S., J. Pharm. Pharmac. 20 430 (1968)
8. Djaković Lj., Dokić P. i Radivojević P., Zbornik radova - Tehnološkog fakulteta, Novi Sad 3, 23 (1972)
9. Djaković Lj., Dokić P. and Radivojević P., Kolloid-Z. u.Z. Polymere 244 324 (1971)
10. Becher P., J. Colloid Interface Sci. 24 91 (1967)
11. Rehfeld S., J. Colloid Interface Sci. 24 358 (1967)
12. Lankveld J. and Lyklema J., J. Colloid Interface Sci. 41 475 (1972)
13. Rowe E., J. Pharm. Sci. 54 260 (1965)
14. Princen L., Stolp J. and Kwolek W., J. Paint Technology 39 182 (1967)
15. Mitsui T., Nakamura S., Hurusava F. and Machida Y., Kolloid-Z. u.Z. Polymere 250 227 (1972)
16. Ravdelj A., Novikova N. i Derevjagina V., Kolloidnyj žurnal 28 258 (1966)
17. Djaković Lj., "Reološko ponašanje koncentrovanih sistema", BIGZ-Beograd, 1971.
18. Sherman P., J. Pharm. Pharmac. 16 1 (1964)

19. Djaković Lj. i Dokić P., Zbornik radova - Tehnološkog fakulteta - Novi Sad 1 5 (1967)
20. Rajagopal S., Z. Phys. Chem. 23 342 (1960)
21. Shotton E. and Davis S., J. Pharm. Pharmac. 20 780 (1968)
22. Shotton E. and Davis S., J. Pharm. Pharmac. 20 439 (1968)
23. Djaković Lj., Hemijska industrija 23 33 (1969)
24. Boyd J., Parkinson G. and Sherman P., J. Colloid Interface Sci. 41 359 (1972)
25. Abramzon A. i Slavina Z., Koloidnyj žurnal 31 635 (1969)
26. Helmy A., Mahrous F. and Lemberger A., J. Pharm. Sci. 57 1836 (1968)
27. Riengelman S. and Pichon G., Am. Perfumer 73 31 (1962)
28. King A. and Mukherjee L., J.Soc. Chem. Ind. 58 243 (1939)
29. King A. and Mukherjee L., J.Soc. Chem. Ind. 59 185 (1940)
30. Jellinek H. and Anson H., J. Soc. Chem. Ind. 69 229 (1950)
31. Peck E., De Kay G. and Banker S., J. Am. Pharm. Assoc. (Sci. Ed.) 49 75 (1960)
32. Sprow F., Chem. Eng. Sci. 22 435 (1967)
33. Jürgen-Lohman L., Kolloid-Z. 124 41 (1951)
34. Briggs R. and Schmidt H., J. Phys. Chem. 19 488 (1915)
35. Clark G. and Mann W., J.Biol. Chem. 52 157 (1922)
36. Nikitina S. i Simnakova A., Kolloidnyj žurnal 31 730 (1969)
37. Unilever-Emery Technical Sales Bulletin "Emulsifiers in Calf-feed Milk-replacer"
38. "Emulbesto" - a Lucas Mayer publication (Hamburg)

39. Jellinek G., and Anson A., J. Soc. Chem. Ind. 68 108
(1949)
40. Kremnev L. i Soskin S., Kolloidnyj žurnal 9 269
(1947)
41. Löring A., Lelkes M., and Wolfram E., Acta Chimica
Academiae Hungaricae 77 155 (1973)
42. Vold R. and Mittal K., J. Colloid Interface Sci. 38
451 (1972)
43. Beal N. and Skauen D., J. Am. Pharm. Assoc. 44 490
(1955)
44. Neobjavljeni rezultati
45. Djaković Lj., Dokić P., Radivojević P. i Kler V.,
"Investigation of the Dependence of
Rheological Characteristics of the
Parameters of Particle Size Distribution
at O/W Emulsions", u štampi
46. Kendall M. and Stuart A., "Teorija raspredeljeniy",
Nauka, Moskva 1966.
47. Kottler F., J. Franklin Institute 250 339 (1950)
48. Rajagopal E., Kolloid-Z. 167 17 (1960)
49. Abromzom A. i Slavina Z., Doklady Akademii Nauk SSSR
186 116 (1969)
50. Coulter-Counter Instruction Manual, ili Wachtel E.
and La Mer K., J. Colloid Sci. 17 531
(1962)
51. Matthews B. and Rhodes C., J. Colloid Interface Sci.
32 339 (1970)
52. Shrenzel M., Pharmaceutica Acta Helvetiae 41 218
(1966)
53. Grigorov M. i str., Rukovodstvo k praktičeskim ra-
botam po Kolloidnoj himii, "Himija"
Moskva 1964.
54. Marron I. and Shifferly J., Ind. Eng. Chem. (Anal Ed.)
18 49 (1946)

55. Abezgaуз G. i dr., "Spravočnik po verojatnostnym rasčetaм", Voenoe Izdateljstvo Ministerstva Oborony SSSR, Moskva 1966.
56. Snidikor Dž. i Kohren V. Statistički metodi (prevod sa engleskog) Vuk Karadžić, Beograd 1971.
57. Shinozuka N., Suzuki H. and Hayano S., Kolloid-Z. u.Z. Polymere 248 959 (1971)