

Mr Verica Sovilj

ISPITIVANJE ADSORPCIJE I FORMIRANJA FILMOVA NA GRANIČNIM
POVRŠINAMA ULJA I MASTI DISPERGOVANIH U RASTVORIMA
ŽELATINA I NATRIJUMDODECILBENZENSULFONATA

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 1988. god.

S A D R Ž A J

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	4
2.1. POJAVE NA GRANIČNIM POVRŠINAMA FAZA	7
2.2. INTERAKCIJA PROTEINA I PAM U RASTVORU	11
2.3. MIKROKAPSULACIJA	15
2.4. UMREŽAVANJE ŽELATINA	18
3. EKSPERIMENTALNI DEO	20
3.1. MATERIJAL	20
3.2. INSTRUMENTI	21
3.3. KARAKTERISANJE ŽELATINA	21
3.3.1. <i>Odredjivanje IET želatina</i>	22
3.3.2. <i>Fracionisanje želatina</i>	24
3.3.3. <i>Odredjivanje IET frakcija želatina</i>	25
3.3.4. <i>Odredjivanje molekulskih masa želatina i frakcija želatina</i>	26
3.3.5. <i>Odredjivanje unutrašnjeg viskoziteta želatina i frakcija želatina</i>	32
3.4. PRIPREMANJE RASTVORA NATRIJUMDODECILBENZENSULFONATA (NADES-A), ŽELATINA I FRAKCIJA ŽELATINA	35
3.5. ODREDJIVANJE POVRŠINSKOG NAPONA RASTVOPA	35
3.6. ODREDJIVANJE UGLA KVAŠENJA	36
3.7. FORMIRANJE MAKROFILMOVA	37
3.8. PRIPREMANJE EMULZIJA	38
3.9. ODREDJIVANJE VELIČINA I RASPODELE VELIČINA KAPI EMULZIJA	40
3.10. ADSORPCIJA MATERIJA NA KAPIMA EMULZIJA	41

3.10.1. Odredjivanje koncentracije želatina --	42
3.10.2. Odredjivanje koncentracije NaDBS-a ---	43
3.11. MIKROKAPSULACIJA U "SPRAY DRYER-U" -----	45
3.12. ODREDJIVANJE OSOBINA MIKROKAPSULA -----	47
4. REZULTATI I DISKUSIJA -----	48
4.1 OSOBINE RASTVORA NADES-A, ŽELATINA I FRAK- CIJA ŽELATINA -----	48
4.1.1. Površinski napon rastvora NaDBS-a i ugao kvašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor-	48
4.1.2. Površinski napon rastvora želatina i frakcija želatina i ugao kvašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor -----	55
4.2. OSOBINE MAKROFILMOVA -----	67
4.3. OSOBINE 20%-TNIH EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA ŽE- LATINA I NADES-A -----	69
4.3.1. Veličina i raspodela veličina kapi emul- zija pripremanih u rastvorima želatina --	70
4.3.2. Veličina i raspodela veličina kapi emul- zija pripremanih u rastvorima NaDBS-a ---	74
4.3.3. Adsorpcija želatina na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti -----	76
4.3.4. Adsorpcija NaDBS-a na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti -----	78
4.4. MIKROKAPSULACIJA EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA ŽELATINA -----	81
4.4.1. Izgled i osobine čestica osušenog rastvo- ra želatina u "Spray Dryer-u" -----	81
4.4.2. Izgled i osobine mikrokapsula -----	83

4.4.2.1. Suspendovanje mikrokapsula u vodi -----	87
4.4.2.2. Stabilnost mikrokapsula -----	90
4.5. OSOBINE 20%-TNIH EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA SMEŠA NaDBS-A I ŽELATINA -----	93
4.5.1. <i>Veličina i raspodela veličina kapi emulzija</i> -----	93
4.5.2. <i>Adsorpcija NaDBS-a i želatina na kapima emulzija</i> -----	95
4.6. OSOBINE 20%-TNIH EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA NaDBS-A UZ DODATAK ŽELATINA -----	97
4.6.1. <i>Veličina i raspodela veličina kapi emulzija</i> -----	97
4.6.2. <i>Ukupna adsorpcija NaDBS-a i želatina na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti</i> -----	99
4.6.3. <i>Adsorpcija želatina i adsorpcije NaDBS-a na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti</i> -----	104
4.7. MIKROKAPSULACIJA EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA NaDBS-A UZ DODATAK ŽELATINA -- -----	116
4.7.1. <i>Izgled i osobine mikrokapsula</i> -----	116
4.7.2. <i>Suspendovanje mikrokapsula u vodi</i> -----	120
4.7.3. <i>Stabilnost mikrokapsula</i> -----	123
4.8. ZAVISNOST STABILNOSTI MIKROKAPSULA OD ADSORPCIJE MATERIJA NA KAPIMA EMULZIJA -----	127
5. ZAKLJUČCI -----	132
LITERATURA -----	139

Posebno mi je zadovoljstvo da se zahvalim mento-
ru dr Ljubomiru Djakoviću, redovnom profesoru Tehnološkog
fakulteta u Novom Sadu, na korisnim savetima i sugestijama
tokom izrade i pisanja doktorske disertacije.

Iskreno se zahvaljujem dr Petru Dokiću, redovnom
profesoru Tehnološkog fakulteta, na stalnom interesovanju
i korisnim savetima prilikom definitivnog uobličavanja ra-
da.

Zahvalnost dugujem i saradnicima na predmetu Ko-
loidna hemija, Ivanu Šeferu na pomoći pri obradi rezulta-
ta na računaru, a Vesni Marjanović i Verici Rošulj na po-
moći pri eksperimentalnom radu.

Autor

1. UVOD

Proces adsorpcije i formiranje adsorpcionih slojeva na graničnim površinama faza, kao i na njihovim međupovršinama, zavisi od osobina i uzajamnog medjudejstva adsorbensa i adsorbujuće materije. S druge strane, na adsorpciju utiče i niz drugih faktora, kao što su temperatura, pH vrednost, prisustvo elektrolita i dr., koji mogu da menjaju ili modifikuju osobine faza, odnosno, granične površine i adsorpcionih slojeva.

Pri izučavanju osobina i ponašanja disperznih sistema značajna je njihova stabilnost, koja zavisi od prisustva materija koje imaju sposobnost da se nakupljaju u graničnim površinama i adsorbuju na čestice dispergovane faze. Stabilni disperzni sistemi sadrže stabilizator, tj. površinski aktivnu materiju (PAM), koja u obliku adsorpcionog sloja ili filma okružuje česticu, kapljicu dispergovane faze. Osim površinski aktivnih materija, osobinu nakupljanja na granici faza poseduju i različite makromolekularne materije prirodnog ili sintetičkog porekla, a najčešće su to razni proteini. Osobine adsorpcionog sloja oko dispergovane faze od značaja su ne samo za stabilnost sistema, već i za druge njegove osobine i ponašanje, posebno ako je adsorbovana makromolekularna materija koja ima filmogena svojstva.

Izučavanja osobina adsorpcionih slojeva formiranih na graničnim površinama materija dispergovanih u nekom tečnom medijumu od teorijskog i praktičnog je značaja.

Adsorpcija na graničnim površinama faza u tečno/čvrstim i tečno/tečnim disperznim sistemima iz rastvora u kome je prisutna samo površinski aktivna materija, ili samo protein, dosta je izučavana sa različitih aspekata. Medjutim, nedovoljno je ispitivana adsorpcija PAM i proteina iz ras-

tvora njihovih smeša. Poznato je da protein, kao amfolit, i jonogena PAM u rastvoru stupaju u medjudejstvo preko svojih aktivnih grupa, stvarajući kompleks PAM-protein. Ovo medjudejstvo, tj. interakcija PAM-a i proteina u rastvoru odvija se u nekoliko stupnjeva, po odredjenom mehanizmu. Posledica ove interakcije su, u manjem ili većem stepenu izražene, konformacijske promene na molekulu proteina, pa se može pretpostaviti da će one uticati na adsorpciju kompleksa PAM-protein. Pri izučavanju adsorpcije na kapima u disperznim sistemima koji sadrže PAM i protein u rastvoru, veoma je važno znati u kakvom je stanju adsorbovan kompleks. Naime, konformacijske promene na molekulu proteina uticaće na mogućnost umrežavanja adsorbovanog proteina na kapima i formiranja mikrofilmova oko kapi, tj. formiranje mikrokapsula. U zavisnosti od sastava i strukture adsorbovanog sloja na kapima formirane mikroopne imaće različitu propusljivost, što će uticati na stabilnost mikrokapsula.

Zbog svega napred iznetog, cilj istraživanja sprovedenih u ovom radu je da se na osnovu odredjivanja adsorpcije PAM-a i proteina na kapima tečno/tečnih disperznih sistema, tj. emulzija, dodje do podataka o sastavu adsorpcionog sloja. Na osnovu toga, mogli bi se pretpostaviti mogući mehanizmi interakcije PAM-a i proteina na kapima, i izvoditi zaključci o strukturi adsorpcionog sloja.

Takodje, ispitivaće se uticaj sastava i strukture adsorpcionog sloja na mogućnost formiranja mikrofilmova oko kapi emulzija i na stabilnost formiranih mikrokapsula. Na osnovu ovih ispitivanja odrediće se najpovoljniji uslovi, tj. način pripreme emulzija, koncentracije i odnosi komponenata u emulziji, pri kojima dolazi do formiranja adsorpcionog sloja PAM-a i proteina na kapima. Utvrdiće se takav sastav, odnosno struktura adsorpcionog sloja koji omogućava umrežavanje proteina oko kapi i formiranje stabilnih mikrokapsula.

Ova ispitivanja su od posebnog teorijskog i praktičnog značaja, s obzirom na sve veću primenu mikrokapsulacije, posebno u prehrambenoj, hemijskoj, a naročito u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji.

Procesom mikrokapsulacije mogu se izolovati mnoge reaktivne i toksične materije, materije podložne oksidaciji, jako higroskopne i lako isparljive materije ili maskirati neprijatni mirisi i ukusi, što je značajno u prehrambenoj industriji. U farmaceutskoj industriji mikrokapsulacija je našla najveću primenu pri dobijanju mikrokapsula raznog lekovitog sadržaja. U poslednje vreme, mnogo se radi na iznalaženju takvih opni mikrokapsula koje će imati određenu propustljivost u cilju kontrolisanog doziranja lekova, odnosno, kod lekova produženog dejstva.

Osobine opni mikrokapsula, a naročito selektivna propustljivost, u tesnoj su vezi sa strukturom opni mikrokapsula, tj. adsorpcionog sloja na kapima emulzija iz kojih su nastale. Zbog važnosti mikrokapsulacije, vitalni podaci koji su dostupni u literaturi su nepotpuni, a uglavnom su zaštićeni patentima.

Sve napred navedeno ukazuje na opravdanost istraživanja koja će se izvršiti u ovom radu. Dobijeni rezultati će dati značajan doprinos boljem poznavanju procesa adsorpcije i umrežavanja na kapima emulzija složenog sastava, u kojima na adsorpciju i strukturu adsorpcionog sloja utiču kako osobine samih komponenata, tako i niz drugih pojava koje se u sistemu dešavaju paralelno sa adsorpcijom, kao što su interakcija komponenata i konformacijske promene.

2. PREGLED LITERATURE

Adsorpcija materija na graničnim površinama faza do sada je dosta izučavana /1,2,3,4/, a posebno kada se radi o materijama koje pokazuju veliku površinsku aktivnost, kao što su površinski aktivne materije (PAM). Ove materije su niskomolekularne sa specifičnom gradjom molekula. One imaju sposobnost da se nakupljaju na graničnim površinama faza /5,6/, pri čemu dolazi do promena površinskog napona rastvora /7,8/ na granici faza tečno/gas (T/G), dok na granici faza tečno/čvrsto (T/č) dolazi do promene ugla kontakta, tj. do pojave kvašenja. Kod tečno/tečnih (T/T) sistema dolazi do promena medjupovršinskog napona, a kada se radi o T/T disperznim sistemima, prisustvo PAM povećava stabilnost sistema i utiče na veličinu i raspodelu veličina čestica disperzne faze u toku pripremanja sistema /9,10/. Pomenute pojave na graničnim površinama faza zavise od prirode i gradje molekula PAM, od njihove koncentracije u rastvoru, temperature, prisustva elektrolita i drugih materija /5,11/, kao i od osobine faze na kojoj se vrši adsorpcija /17,12,13/.

Od makromolekularnih materija najviše je ispitivana adsorpcija proteina na graničnim površinama faza, pošto su to polielektroliti amfoternog karaktera. Njihova adsorpcija zavisi od mnogih faktora, kao što su pH vrednost sredine /12,14,15/, molekulska masa /16,18/, konformacijske promene na molekulima u graničnom sloju /3,19,20/, prisustvo elektrolita /21,22/, ili prisustvo drugih materija, a posebno PAM /11,23,24,25/.

Ako se PAM i protein nadju zajedno u rastvoru, oni stupaju u medjudejstvo (interakciju) preko suprotno naelektrisanih aktivnih grupa, obrazujući kompleks PAM-protein /26,27,28/. Stvoreni kompleks ima različitu sposobnost ad-

sorpcije u graničnom sloju tečno/gas od pojedinačnih komponentata /23/, što menja osobine adsorpcionog sloja. Medjudejstvo PAM-protein u rastvoru bilo je predmet istraživanja mnogih autora. Ispitivani su uslovi stvaranja i osobine kompleksa u zavisnosti od pH vrednosti sredine /15,25,29/, od vrste PAM kao što su anjonske /25,30/, nejonske /23,31/, katjonske /32,33/, od vrste proteina /34,35/, od uzajamnog odnosa proteina i PAM u rastvoru /13,23/ i od prisustva elektrolita /11/. Ovo medjudejstvo karakteriše se promenom površinskog napona rastvora, debljinom adsorpcionog sloja, vrednošću viskoziteta ili promenom pH vrednosti rastvora.

Dok o medjudejstvu PAM-protein u rastvoru i adsorpciji na granici faza T/G postoji veliki broj radova, malo je radova koji obradjuju adsorpciju na granici faza T/č. Ova ispitivanja se uglavnom odnose na makropovršine /13,28,36/, kada je relativno jednostavno doći do adsorpcionih podataka. Takođe, malo ima dostupnih radova koji obradjuju adsorpciju proteina i PAM iz rastvora njihovih smeša na granici faza T/T disperznih sistema, tako da se o uslovima i načinu adsorpcije u ovakvim sistemima iz literaturnih podataka malo može doznati.

Adosobrovan protein dodatkom određenih agenasa može da se umrežava /37,38/ stvarajući oko tečne disperzne faze tanak film, tj. omotač /38,39/, pri čemu se formira mikrokapsula. Pogodnim metodama mikrokapsule se mogu izdvojiti iz disperznog sredstva.

Mikrokapsulacija u poslednje vreme dobija sve veći značaj zbog praktične primene u prehrambenoj, hemijskoj, a naročito u farmaceutskoj industriji sa razvojem proizvodnje novih farmakološki aktivnih supstanci i lekova.

Najnovija istraživanja u ovoj oblasti uglavnom se odnose na izučavanje brzine difuzije sadržaja mikrokapsula u zavisnosti od raznih spoljašnjih faktora, kao što su dejstvo raznih fermentata /38/, temperature, pH vrednosti sredine /38,40/ itd. Neki autori su ispitivali zavisnost debljine

opni mikrokapsula od njihovog srednjeg prečnika /41,42/ ili dejstvo različitih PAM na razgradnju opni mikrokapsula /43, 44,45/.

Sva napred navedena ispitivanja se vrše na već formiranim mikrokapsulama, dok su uslovi i način formiranja mikrokapsula zaštićeni patentima, a podaci o tome su nepotpuni. Malo je radova koji ispituju uslove pri kojima se formiraju opne mikrokapsula željenih osobina, kao što je određena propustljivost, ili uticaj strukture adsorpcionog sloja oko kapi u emulzijama na osobine opni mikrokapsula i njihovu stabilnost.

Zbog svega napred iznetog u ovom radu se pristupilo izučavanju adsorpcije, umrežavanja i formiranja filmova, tj. opni na graničnim površinama faza u emulzijama U/V koje u kontinualnoj fazi sadrže protein i PAM. Kao disperzna faza odabane su dve hidrofobne materije od kojih je jedna tečna-parafinsko ulje, a druga čvrsta-svinjska mast na sobnoj temperaturi.

Kao površinski aktivna materija odabran je natrijumdodecilbenzensulfonat (NaDBS). To je izrazito anjonska PAM koja pri malim koncentracijama obrazuje stabilne T/T disperzne sisteme, tj. emulzije. Osim toga, uticaj NaDBS-a na stabilnost emulzija i njegova adsorpcija na granici faza T/T i T/G već je ranije dosta izučavana /9, 17, 69/, dok se malo zna o adsorpciji NaDBS-a u prisustvu proteina u T/T disperznim sistemima.

Od proteina odabran je želatin, čija su filogena svojstva poznata /46/ i koriste se kod mnogih proizvoda. Adsorpcija želatina na graničnim površinama faza izučavana je sa različitih aspekata /22,46,47/. Isto tako, dobro je poznat i mehanizam stvaranja kompleksa PAM-želatin u rastvoru /26,48,81/. Medjutim, adsorpcija želatina u uslovima stvaranja kompleksa sa PAM na graničnim površinama T/T i T/č disperznih sistema malo je ispitivana i nije dovoljno poznata, posebno kada se radi o kompleksu sa NaDBSom /12,13,36/.

2.1. POJAVE NA GRANIČNIM POVRŠINAMA FAZA

Kada je površinski aktivna materija rastvorena u vodi, dolazi do adsorpcije molekula PAM na granici faza, pri čemu se menjaju osobine granične površine. Ako je rastvor PAM u kontaktu sa vazduhom, adsorpcija PAM izaziva promenu površinskog napona rastvora, koji se smanjuje sve dok se na granici faza ne formira adsorbovan monomolekulski sloj PAM. Nakon toga, površinski napon ima konstantnu vrednost. Kada se adsorpcija PAM iz vodenog rastvora odvija na graničnim površinama T/č, tada i osobine čvrste faze utiču na adsorpciju. Ako je čvrsta granična površina hidrofobnog karaktera, molekuli PAM će se orijentisati svojim hidrofobnim delovima prema graničnoj površini, a hidrofilnim prema rastvoru. Takođe, adsorpcija PAM na hidrofobnim graničnim površinama zavisi od njene koncentracije u rastvoru. Pri adsorpciji monomolekulskog sloja PAM, hidrofobna granična površina postaje hidrofilna, a pri koncentracijama višim od KMK može doći do obrazovanja i drugog adsorpcionog sloja PAM i granična površina ponovo postaje delimično ili potpuno hidrofobna /49/.

Posledica medjudejstva molekula u graničnim površinama T/č je pojava kvašenja čije je merilo ugao koji se formira izmedju tangente na kap rastvora i granične površine, tj. kontaktni ugao ili ugao kvašenja. Odredjivanjem ugla kvašenja na čvrstim graničnim površinama za rastvore različitih koncentracija, može se doći do podataka o afinitetu ispitivanih rastvora prema odredjenoj graničnoj površini /21/.

Ako je ugao kvašenja manji od 90° , rastvor kvasi čvrstu površinu, a ako je veći od 90° tada ne kvasi. Pri potpunom kvašenju površine ugao kvašenja je jednak nuli.

Ugao kvašenja se može odrediti na više načina. Najčešće se odredjuje merenjem dimenzija formirane kapi na horizontalnoj graničnoj površini, uglavnom optičkim metodama /50,54/. Tada se ugao kvašenja izračunava na osnovu izmere-

ne visine i prečnika kapi ili se direktno meri različitim postupcima. Ovakve metode odredjivanja ugla kvašenja najviše su zastupljene u radovima Neuman-a /55,56/, Good-a /57/, Padday-a /58/, Malcolm-a /59/, Herzberg-a /36/ i drugih.

Metoda kod koje se ugao kvašenja odredjuje preko merenja maksimalne visine kapi, zasniva se na činjenici da je kod dovoljno velike kapi maksimalna visina kapi nezavisna od njene veličine /50,60,63,64/.

Za porozne površine izvedene su mnoge jednačine za izračunavanje ugla kvašenja. Jedna od najpogodnijih je ona koju su izveli Kossen i Heertjes /61,62/ uvođenjem faktora poroznosti ϵ , a data je izrazom:

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3(1-\epsilon)(1-Bh^2/2)}} \quad (1)$$

gde su: $B = \rho g / 2\sigma_t$ (ρ - gustina tečnosti, g/cm^3 , g - gravitacija, cm/s^2 , σ_t - površinski napon, mN/m), ϵ - poroznost podloge, h - maksimalna visina kapi, cm . Ako je podloga neporozna $\epsilon = 0$, jednačina (1) prelazi u sledeći oblik:

$$\cos \theta = 1 - \sqrt{\frac{Bh^2}{3 - 1,5 Bh^2/2}} \quad (2)$$

Fox i Zisman /50,53/ su dali najveći doprinos izučavanju pojave kvašenja na graničnim površinama tečno/čvrsto, ispitujući zavisnost ugla kvašenja različitih tečnosti na nisko energetskim čvrstim površinama. Crtanjem grafika zavisnosti $\cos \theta$ od površinskog napona tečnosti, dobije se prava linija koja ekstrapolacijom na $\cos \theta = 1$ daje vrednost površinskog napona pri kojoj dolazi do potpunog kvašenja čvrste površine. Ova vrednost se naziva kritični površinski napon kvašenja σ_k i karakteristična je veličina za dati sistem tečno/čvrsto. Ujedno, to je i površinski napon čvrste

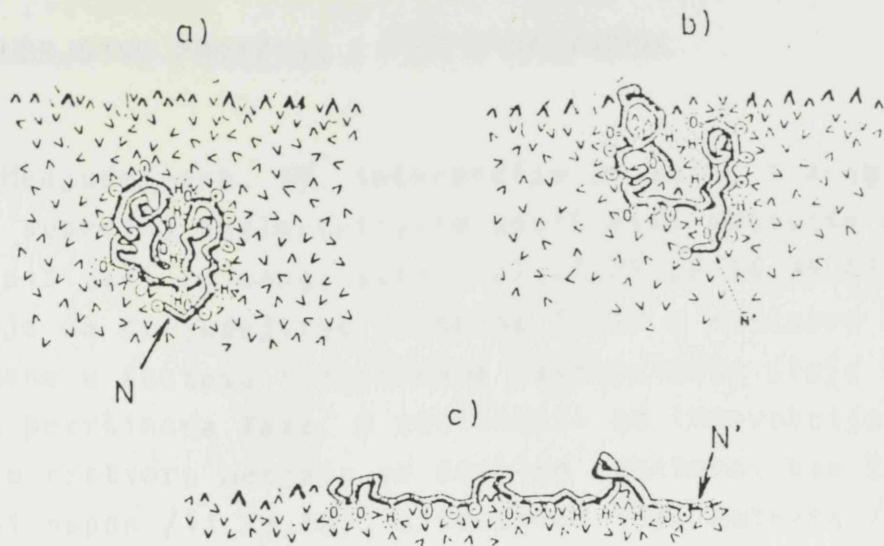
površine, jer pri $\theta = 0^{\circ}$ $\sigma_k = \sigma_c = \sigma_t$.

Pri merenju površinskog napona makromolekularnih materija primećeno je da se pri ponovljenim merenjima dobijaju sve niže i niže vrednosti /5,65/, što znači da je potrebno da prodje izvesno vreme dok se uspostavi ravnoteža na granici faza.

Promenu površinskog napona rastvora želatina i drugih proteina sa vremenom ispitivali su Kragh /5/ i Samanta /65/. Oni su, na osnovu ponavljanja merenja površinskog napona u različitim vremenskim intervalima, došli do zaključka da je za dostizanje ravnotežnog stanja na granici faza, za određenu koncentraciju proteina, potrebno da prodje vreme od 5 do 10 minuta.

Graham i Phillips /3,47,66/ su ispitivali promenu površinskog pritiska rastvora proteina i adsorpciju proteina na graničnoj površini T/G u zavisnosti od koncentracije proteina. Gonzalez i sar. /19/ su ispitivali brzinu adsorpcije proteina u površinskom sloju sa vremenom, dok Silberberg /4/ i Saraga /20/ objašnjavaju mehanizam i kinetiku adsorpcije proteina u graničnom sloju u zavisnosti od konformacijskih promena na molekulima proteina. Bez obzira na način ispitivanja u navedenim radovima, došlo se do rezultata da je za postizanje ravnotežnog stanja potrebno izvesno vreme. U razblaženim vodenim rastvorima proces adsorpcije sklopčanih proteina na graničnoj površini faza može se prikazati šemom na slici 1. /20/.

Pod (a) prikazan je molekul proteina u sklopčanom konformacijskom obliku kada se nalazi u vodenom rastvoru. Hidrofobni delovi molekula su okrenuti unutar molekula, dok su hidrofilne grupe okrenute ka vodi. Difuzijom molekula do granične površine molekul proteina dolazi u neko "aktivirano" stanje, stupajući u kontakt sa površinskim molekulima vode, što uslovljava odmotavanje molekula (b). Delimično odmotan molekul proteina adsorbuje se na graničnoj površini (c),



Slika 1. Šematski prikaz procesa adsorpcije proteina na graničnoj površini faza. (a) Nativni protein N u vodenom rastvoru, (b) protein blizu površine u kontaktu sa molekulima vode i (c) adsorbovan delimično odmotan molekul proteina

s tim što su hidrofилne grupe u kontaktu sa molekulima vode a hidrofobni delovi molekula su okrenuti prema graničnoj površini.

U koncentrovanim rastvorima proteina situacija je složenija, zbog interakcija molekula u rastvoru i pojačanin uticaja naelektrisanja. Tada se u adsorbovanom proteinskom filmu na graničnoj površini nalaze potpuno opruženi i delimično opruženi molekuli u ravnoteži sa molekulima u rastvoru /47/. Prema nekim teorijama dolazi do obrazovanja i drugog adsorpcionog sloja /16/ u kome su molekuli delimično pretrpeli konformacijske promene /67/.

Na adsorpciju makromolekularnih materija utiče i broj kontakata koji molekul može da ostvari sa površinom, pa dolazi do različitog pakovanja lanaca makromolekula u graničnom sloju /3,66/. Pri tome veliki značaj ima molekul-ska masa i stepen polidsperznosti uzorka. Ispitivanja su pokazala da veće molekul-ske mase imaju veći iznos adsorpcije od manjih /22,46/.

2.2. MEDJUDEJSTVO PROTEINA I PAM U RASTVORU

Medjudejstvo, tj. interakciju proteina i drugih polimera sa suprotno naelektrisanim površinski aktivnim materijama ispitivali su mnogi autori /7,27,28,30,34,35,68,69/. Dokazano je da medjudejstvo proteina i PAM u rastvoru izaziva promene u sastavu i osobinama adsorpcionog sloja na graničnim površinama faza. U zavisnosti od interakcije komponenata u rastvoru menjaju se osobine rastvora, kao što su površinski napon /11,23,48/, viskozitet /7/, mutnoća /70/, površinski pritisak /15,71/, pH vrednost /11/ i drugo.

Goddard i sar. /28,72/ su dokazali da protein u rastvoru pH vrednosti ispod IET, tj. u kiseljoj sredini, uz dodatak anjonske PAM precipituje. Pri tome je na svaki pozitivan jon proteina vezan negativan jon PAM, stvarajući kompleks PAM-protein.

Dodatkom viška PAM dolazi do prelaženja kompleksa u rastvor, tj. do peptizacije usled dodatnog vezivanja PAM na protein. Na taj način PAM transformiše kompleks u anjonski polielektrolit. Ovakva transformacija uključuje i određene konformacijske promene na molekulu proteina. Takav protein pokazuje izmenjene osobine u odnosu na prvobitno stanje pre vezivanja sa PAM. Zbog toga je ispitivanje uslova i mehanizama stvaranja kompleksa PAM-protein predmet mnogih istraživanja.

Najveći doprinos izučavanju medjudejstva proteina i PAM dali su Knox i sar. /11,26/. Oni su metodom ravnotežne dijalize odredjivali masu vezanog natrijumdodecilsulfata (SDS) na molekule želatina i pratili promenu površinskog napona rastvora SDS-a u prisustvu želatina. Slična ispitivanja sa želatinom različitog porekla izveli su Wünstneck i sar. /7,24,48,71/, a sa modifikovanim želatinom Arora i sar. /27/. Pored želatina, interakcija (medjudejstvo) je ispitivana i

na drugim proteinima sa različitim PAM (anjonske, katjonske) /30,32,73,74/, kao i interakcija nekih sintetičkih polielektrolita sa PAM /23,28,31,72,75/.

Na osnovu navedenih istraživanja može se zaključiti da se interakcija želatina kao polielektrolita i PAM - SDS-a, odvija u tri stupnja. U prvom stupnju interakcija je inicirana elektrostatičkim privlačenjem i jonskim vezivanjem negativnih grupa SDS-a na pozitivne baze grupe želatina (na amino-kiselinama arginin, lizin, hidrokisilizin i histidin), koje su dostupne na sklopčanom molekulu želatina. Prema Knox-u /26/, kada se na polovinu od ukupnog broja baznih grupa želatina vezao SDS, kompleks je nerastvorljiv i dolazi do precipitacije. Pri tome je vezano $0,48 \cdot 10^{-3}$ mola SDS-a po gramu želatina. Daljim povećanjem koncentracije SDS-a, molekuli SDS-a prodiru unutar sklopčanog molekula želatina, što izaziva odmotavanje lanca molekula želatina. Na taj način se otkrivaju nove aktivne grupe na molekulu želatina za dodatno vezivanje molekula SDS-a. Ovaj proces se nastavlja sve dok se ne zauzmu sve bazne grupe želatina sa SDS-om, što se postiže kada je vezano $0,98 \cdot 10^{-3}$ mola SDS-a po gramu želatina. Stvoreni kompleks i dalje precipituje.

Po završetku ovog procesa, vezivanje SDS-a na želatin se nastavlja po hidrofobnom mehanizmu, tako da se hidrofobni delovi molekula SDS-a orijentišu prema hidrofobnim delovima vezanih molekula SDS-a na želatin. Pri ovome dolazi do naglog porasta vezivanja molekula SDS-a na želatin /27/ i do postepene peptizacije kompleksa. Prema Knox-u i /26/ molekuli želatina su potpuno peptizovani kada je vezano $1,8 \cdot 10^{-3}$ mola SDS-a po gramu želatina. U tom slučaju je na svakom molekulu SDS-a koji je vezan jonskom vezom za želatin, hidrofobno vezan još jedan molekul SDS-a.

U opštem slučaju, može se smatrati da početna interakcija molekula PAM i proteina nastaje uspostavljanjem jonskih veza suprotno naelektrisanih aktivnih grupa. Dalje jonsko vezivanje se nastavlja u kombinaciji sa odmotavanjem lan-

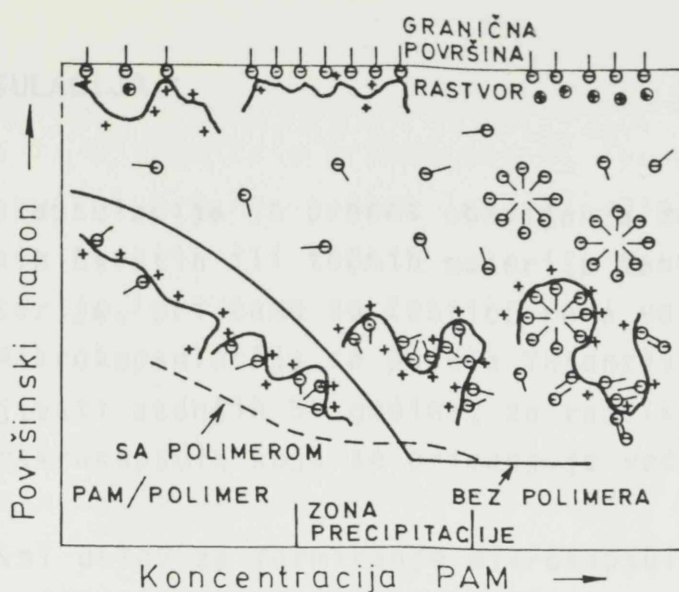
ca molekula proteina. Kada su sve jonske grupe na molekulu proteina zasićene sa PAM, nastaje hidrofobno vezivanje.

Merenjem površinskog napona rastvora SDS-a u prisustvu želatina /5,11/, pri koncentracijama SDS-a nižim od KMK, utvrđeno je da on ima niže vrednosti površinskog napona nego rastvor samog SDS-a iste koncentracije. Ovakve promene površinskog napona nastaju usled stvaranja kompleksa PAM-želatin, koji ima jače izraženu površinsku aktivnost od rastvora samog SDS-a i samog želatina. Pri višim koncentracijama SDS-a od KMK u prisustvu želatina površinski napon rastvora ima vrednosti kao da je SDS sam prisutan u rastvoru /48,71/.

Wünstneck i sar. /71/ su merenjem debljine površinskog filma rastvora želatina u prisustvu PAM utvrdili da je u površinskom sloju sa povećanjem koncentracije SDS-a iznad KMK došlo do zamene molekula želatina sa molekulima SDS-a. Na taj način je potvrđeno da kompleks u prisustvu hidrofobno vezanog PAM na njega, nema izraženu površinsku aktivnost.

Rendall i sar. /73/ su ispitivali vezivanje različitih anjonskih PAM na molekule proteina i dokazali da prisustvo benzenovog prstena u molekulu PAM (NaDBS) nema specifični uticaj na interakciju sa molekulom proteina u odnosu na PAM iste dužine alkilnog lanca (SDS). Na osnovu toga može se zaključiti da svi načini vezivanja SDS-a za želatin odgovaraju i za sisteme NaDBS-protein /25/.

Po litetaturnim podacima /25,28/, razlike u interakciji različitih polielektrolita (prirodnog ili sintetičkog porekla) i anjonskih PAM su vrlo male. Goddard /23,28/ je, na osnovu svojih i istraživanja drugih autora, dao opšti mehanizam interakcije u koji se uklapaju gotovo svi sistemi anjonska PAM-polimer, a koji je prikazan na slici 2. Na slici 2. su predstavljene krive zavisnosti površinskog napona rastvora od koncentracije PAM bez i u prisustvu polimera. Istovremeno, prikazani su i molekuli PAM i polimera u rastvoru i na graničnoj površini.



Slika 2. Molekuli PAM i polimera u unutrašnjosti na graničnoj površini rastvora njihovih smeša. Puna linija je hipotetička kriva zavisnosti površinskog napona od koncentracije za PAM, a isprekidana linija odgovara smeši PAM-polimer

Po Goddard-u /28/ u vodenom rastvoru polimera dodatkom anjonske PAM, jonskim vezivanjem PAM-a za polimer, dolazi do obrazovanja kompleksa, koji je površinski aktivan i opada površinski napon rastvora. Daljim povećanjem koncentracije PAM, kada se na polovinu aktivnih grupa polimera jonski vezao PAM, nastaje precipitacija kompleksa i ona se nastavlja sve dok se sve aktivne grupe polimera ne zasite molekulima PAM. U tom intervalu koncentracija PAM površinski napon je konstantan. Nastali kompleks je dalje površinski aktivan, pošto još uvek ima slobodnih aktivnih grupa na molekulu polimera koje mogu da se adsorbuju u graničnom sloju. Nakon toga, daljim povećanjem koncentracije nastaje hidrofobno vezivanje PAM na polimer, kompleks počinje da peptizuje a površinski napon ponovo opada. Kada je završeno hidrofobno vezivanje, rastvor se ponaša kao da polimer nije ni prisutan. Ovo se dešava pri koncentracijama PAM višim od KMK. Tada se na graničnoj površini nalaze adsorbovani samo molekuli PAM, dok se u rastvoru nalaze molekuli PAM, micelle PAM i peptizovani molekuli kompleksa PAM-polimer, medjusobno u ravnoteži.

2.3. MIKROKAPSULACIJA

Mikrokapsulacija je proces obavijanja malih čestica dispergovanih čvrstih ili tečnih materija tankim slojem neke druge materije, pri čemu su čestice reda veličina od 5 do 5.000 μm . Mikrokapsulacija se počela intenzivnije proučavati i primenjivati zadnjih 50 godina, za razliku od tehnike dobijanja makrokapsula koja se primenjuje već 150 godina /39/.

Osnovni uslov za formiranje mikrokapsula je da je materija koja se želi mikrokapsulirati dispergovana u nerastvaraču koji sadrži materiju koja će formirati omotač oko dispergovanih čestica, tj. filmogenu materiju /40/. Na ovaj način se mogu mikrokapsulirati u vodi nerastvorljive materije u vodenom rastvoru filmogena i u vodi rastvorljive materije u organskom rastvoru filmogena.

Materije koje čine jezgro mikrokapsula mogu biti različite vrste ulja, enzimi, steroidi, vitamini, boje, minerali, soli, šećeri, aminokiseline, lekovi i dr.

Omotač mikrokapsula mogu da grade makromolekularne materije prirodnog ili sintetičkog porekla. Najčešće se koriste želatin, gumarabika, skrob, dekstran, karboksimetilceluloza, metilceluloza, polivinilalkohol, polietilen, polivinilacetat, celuloza, šelak i razne vrste voskova /37/.

Prilikom izbora materije jezgra i omotača mikrokapsula mora se voditi računa da filmogena materija ima veliku sposobnost adsorpcije na površinama čestica dispergovane materije jezgra i da te dve materije hemijski ne reaguju. Masa filmogene materije čini 1- 30% ukupne mase disperzije, a dobijene mikrokapsule imaju debljinu omotača od 1 - 200 nm, što zavisi od ukupne površine dispergovanih čestica i fizičkih karakteristika sistema. Dobijene opne mikrokapsula mogu da budu nepropusne ili sa različitom propusnom moći. I jedne i druge mikrokapsule imaju veliki praktični značaj. Obič-

no nema nekog ustaljenog odnosa komponenata u sistemu niti koncentracija pri kojima bi se dobijale mikrokapsule željenih osobina, a koji bi bio primenljiv na sve sisteme. Često uspeh u formiranju mikrokapsula željenih osobina zavisi od umešnosti istraživača.

Ukoliko je mikrokapsule potrebno izdvojiti iz disperznog sredstva u obliku individualnih čestica, materija koja čini omotač mikrokapsula može se očvrnuti. To se izvodi termalno, tehnikom desolvatacije ili umrežavanjem /37/.

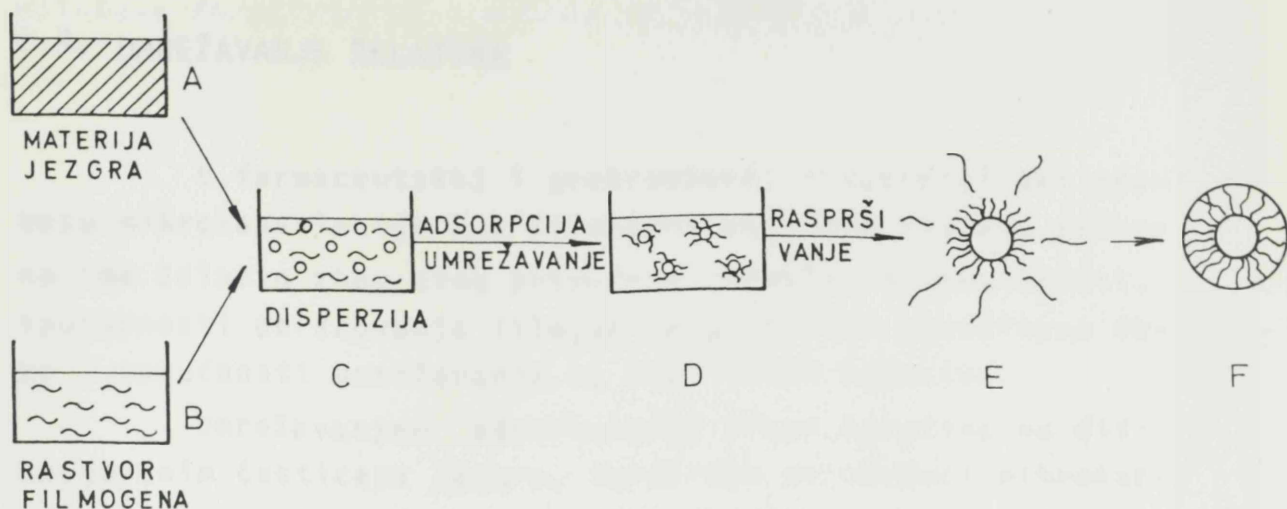
Postoje razne metode mikrokapsulacije od kojih su najznačajnije: "spray drying" metoda, fazna separacija koacervacijom i medjupovršinska polimerizacija.

Mikrokapsulacija ima najveći značaj za prehrambenu i farmaceutsku industriju, a primenjuje se u cilju prevodjenja tečnih komponenti u praškasto stanje. Na taj način se pripremaju mnoge praškaste smeše koje u svom sastavu imaju tečnu, tj. uljnu komponentu. Osim toga, mikrokapsulacijom se izoluju razne reaktivne materije, maskiraju neprijatni ukusi i mirisi, a u farmaceutske svrhe uljna komponenta služi kao nosač u ulju rastvorljivih aktivnih supstanci, koje se unete u obliku mikrokapsula mogu kontrolisano dozirati /38,39,76/.

Najčešće primenjivana metoda mikrokapsulacije je "spray drying" metoda /39,40/ pomoću koje se mikrokapsule dobijaju u obliku praha. Na slici 3, proces mikrokapsulacije "spray drying" metodom je prikazan šematski.

Materija jezgra - čvrsta ili tečna (A) se disperguje u rastvoru filmogena (B) i obrazuje se disperzija (C). U sledećem stupnju filmogen se adsorbuje na kapima ili česticama dispergovane materije stvarajući omotač, koji po potrebi može da se umrežava (D). Raspršivanjem disperzije u uređaju "Spray Dryer-u", rastvarač isparava (E) i stvara se mikrokapsula (F) u vidu finog praha.

Ovim procesom, kada se radi sa tečnim materijama jezgra, obrazuju se mikrokapsule sfernog oblika, dok mikro-



Slika 3. Šematski prikaz procesa mikrokapsulacije "spray drying" metodom.

kapsule koje sadrže čvrstu materiju jezgra imaju oblik čestica čvrste materije. Često nastaju anomalije u izgledu mikrokapsula kao posledica sušenja u raspršivaču. Naime, kada disperzija dodje u kontakt sa strujom toplog vazduha brzo se dostiže temperatura viša od temperature ključanja rastvarača, tj. disperznog sredstva. Rastvarač sa površine omotača jezgra isparava brže od onog iz unutrašnjosti. Pošto je prenos toplote brži od difuzije rastvarača, u unutrašnjosti opne stvara se napon pare koji prouzrokuje raskidanje opne kapsule ili se stvaraju izbočine u vidu pupoljka.

2.4. UMREŽAVANJE ŽELATINA

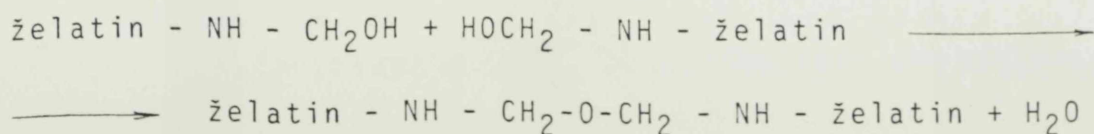
U farmaceutskoj i prehrambenoj industriji pri procesu mikrokapsulacije kao filmogena materija najveću primenu ima želatin zbog svog prirodnog porekla, netoksičnosti, sposobnosti obrazovanja filmova na graničnim površinama faza i mogućnosti umrežavanja sa različitim agensima.

Umrežavanjem adsorbovanog sloja želatina na dispergovanim česticama jezgra, formiraju se omotači mikrokapsula koji su otporni na mehaničko dejstvo i razne uticaje iz spoljašnje sredine. Pravilnim izborom koncentracije želatina, koncentracije i vrste umreživača, mogu se dobiti filmovi željenih osobina.

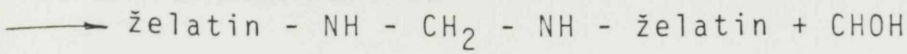
Kao umreživači želatina koriste se aldehidi, ketoni, anhidridi kiselina i dr. /16,38,39/. Najčešće se koriste aldehidi i to formaldehid, koji ima malu molekulsku masu, što je od značaja za proces umrežavanja. Naime, mali molekuli će brže difundovati kroz već umrežene delove molekula želatina, što će omogućiti dalje umrežavanje. Osim toga, umrežavanje teče brzo, a uspešno je i sa vrlo malim koncentracijama. Ovo je naročito važno kada se formaldehid koristi kao umreživač u proizvodima namenjenim ljudskoj ishrani, zbog njegove moguće toksičnosti /76/. Umrežavanje se odvija na bočnim NH_3^+ grupama aminokiselina u molekulu želatina na taj način što se prvo formira metilol supstituent amino grupe po formuli /18,77/:



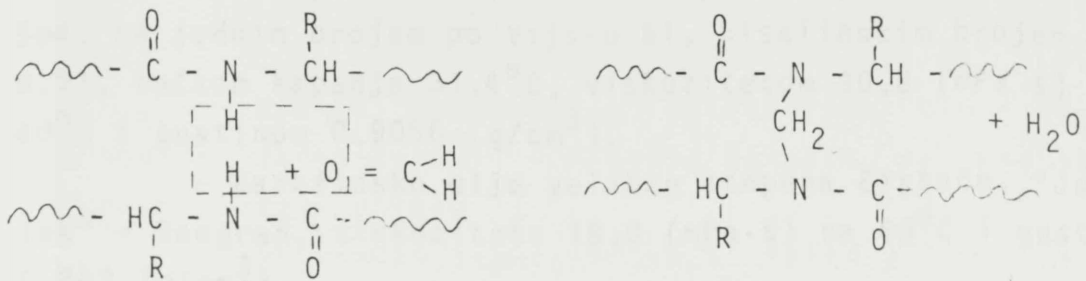
Zatim dva metilol supstituenta reaguju:



Pošto je ova veza nestabilna, dolazi do izdvajanja jednog molekula formaldehida i stvara se stabilnija veza:



Umrežavanje sa formaldehidom može se odvijati i na peptidnoj vezi izmedju susednih lanaca molekula želatina /6/:



3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. MATERIJAL

Pri istraživanjima u ovom radu korišćeni su:

- Svinjska mast, proizvodnje "Neoplanta" - Novi Sad, sa jodnim brojem po Vijs-u 61, kiselinskim brojem 0,51, tačkom kapanja $31,4^{\circ}\text{C}$, viskozitetom 30,8 (mPa s) na 40°C i gustinom $0,9056 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

- Parafinsko ulje velikog stepena čistoće, "Jugolek" - Beograd, viskoziteta 18,0 (mPa.s) na 40°C i gustine $0,843 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

- Parafin u čvrstom stanju, proizvodnje "Kemika" - Zagreb, tačke topljenja $57 - 60^{\circ}\text{C}$.

- Natrijumdodecilbenzensulfonat (NaDBS), proizvodnje "Serva" - SR Nemačka, koji je jonska PAM sa hemijskom formulom $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ i molekulskom masom 348 (g/mol). Da bi se uklonile prisutne nečistoće, NaDBS je prečišćavan višestepenom rekristalizacijom u apsolutnom alkoholu, zatim je uparavan u vakuumu i sušen u sušnici na 105°C . Prečišćavanje je ponavljano sve dok se nije dobilo 98-99% aktivne materije u uzorku, koja je odredjivana metodom Marron Schifferly /78/. Provera stepena prečišćenosti vršena je i na osnovu izgleda krive zavisnosti površinskog napona od koncentracije NaDBS-a. Kriva ne bi smela da ima minimum u oblasti kritične micelarne koncentracije (KMK) /1,2,23/ kod dobro prečišćenog uzorka.

- Želatin, proizvodnje "Kemika" - Zagreb, visokog stepena čistoće, vlage 11,82%.

- Formaldehid (FA), CH_2O , 35%-tni, proizvodnje "Zorka" - Šabac.



3.2. INSTRUMENTI

U istraživanjima su korišćeni sledeći instrumenti i pribori:

- Digitalni tenziometar tip K-10, proizvodnje "Krüss" - SR Nemačka, za merenje provršinskog napona rastvora metodom prstena.

Kod ovog tenziometra je moguće održavati temperaturu sa tačnošću od $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$.

- Pribor za merenje kontaktnog ugla "Contact anglo-
metar" - model 1501, proizvodnje "Mikromeritics" - USA.

- Mehanički homogenizer "Ultraturrax" tip - 45, proizvodnje "Janke-Kunkel" - Zapadna Nemačka, sa regulatorom broja obrtaja rotora.

- Elektronski impulsni brojač čestica "Coulter-Counter", proizvodnje "Elektronics LTD" - Engleska, sa mernim cevima otvora prečnika 50 - 70 μm , i priborom za filtraciju "Sartorius" pod povišenim pritiskom.

- Centrifuga maksimalnog broja obrtaja rotora 5000 min^{-1} , "Tehnica" LC 320 - železniki, i preparativna centrifuga sa hladjenjem, maksimalnog broja obrtaja rotora 25.000 min^{-1} "Sorvall" RC-5B, Du Point Instruments - USA.

- Uredjaj za sušenje uzoraka raspršivanjem, "Mini Spray Dryer" model Büchi 190, "Büchi" - Švajcarska.

- Skenirajući elektronski mikroskop (SEM), "Jeol" model JSM-35, Japan.

- Računar "Hewlett Packard" model 9890 - USA, sa odgovarajućim programima za obradu rezultata istraživanja.

3.3. KARAKTERISANJE ŽELATINA

Pre nego se pristupilo istraživanjima sa rastvorima želatina, bilo je potrebno odrediti one osobine koje imaju uticaja na njegovu adsorpciju. To se pre svega odno-

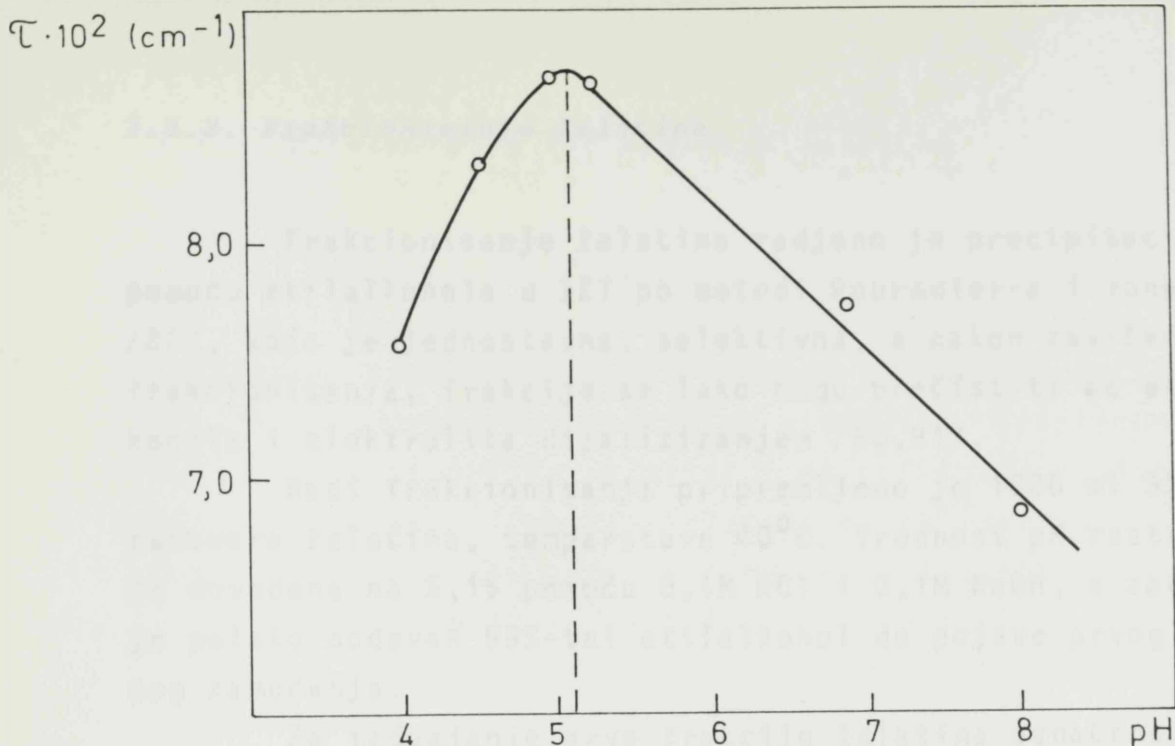
si na određivanje izoelektrične tačke želatina (IET) i prosečne vrednosti molekulske mase \bar{M} , s obzirom na to da je želatin polidisperzan. Pošto svaka frakcija želatina srazmerno svom udelu utiče na prosečnu vrednost molekulske mase, želatin je frakcionisan i na isti način je izvršeno karakterisanje svake frakcije.

3.3.1 Određivanje IET želatina

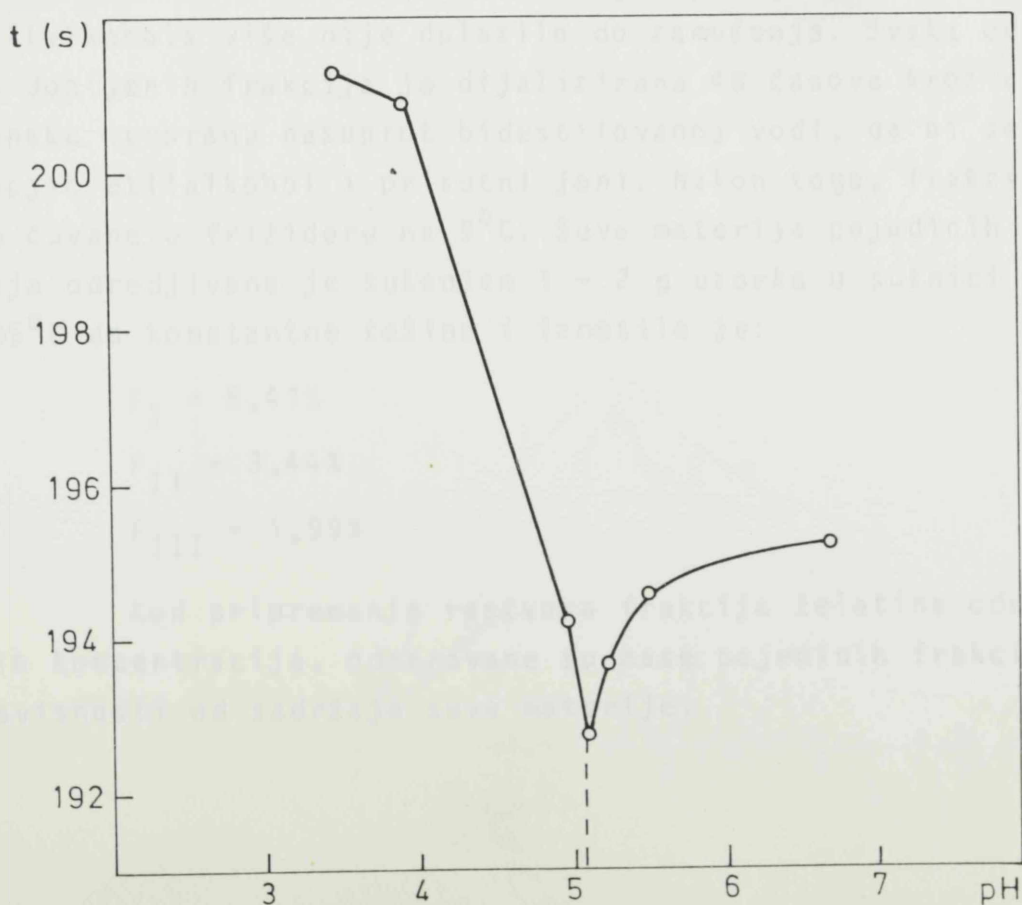
Određivanje IET želatina vršeno je na dva načina i to merenjem mutnoće rastvora i viskozimetrijski.

Za određivanje IET merenjem mutnoće, odnosno intenziteta rasipanja svetla, pripremani su 1,0%-tni rastvori želatina u puferima (0,2M Na-fosfat i 0,1M limunska kiselina) različitih pH vrednosti. U 5 ml rastvora želatina u puferu dodavano je 10 ml etilalkohola, pri čemu se stvaralo zamućenje koje je bilo najvećeg intenziteta u IET (80,81). Mutnoća rastvora je zatim merena u vizuelnom nefelometru model NFM (SSSR). Na osnovu maksimuma krive zavisnosti mutnoće $\tau(\text{cm}^{-1})$ od pH vrednosti, određena je IET želatina pri pH 5,15, slika 4.

Radi provere, IET je određivana i viskozimetrijski. Pomoću Ubelhode-ovog kapilarnog viskozimetra mereno je vreme isticanja rastvora želatina različitih pH vrednosti podešenih sa 0,1M NaOH i 0,1M HCl na temperaturi od 35°C, pošto je na ovoj temperaturi želatin molekularno rastvoren. Kada se grafički prikaže zavisnost vremena isticanja od pH vrednosti, dobije se kriva koja ima minimumu pri pH = 5,15, što predstavlja IET želatina, slika 5. Vidi se da je IET želatina dobijena viskozimetrijski i merenjem mutnoće identična.



Slika 4. Zavisnost mutnoće 1%-tnog rastvora želatina od pH vrednosti



Slika 5. Zavisnost vremena isticanja 1%-tnog rastvora želatina od pH vrednosti na 35°C

3.3.2. Frakcionisanje želatina

Frakcionisanje želatina radjeno je precipitacijom pomoću etilalkohola u IET po metodi Pouradier-a i Vanet-a /82/, koja je jednostavna, selektivna, a nakon završenog frakcionisanja, frakcije se lako mogu prečistiti od etilalkohola i elektrolita dijaliziranjem /80,81/.

Radi frakcionisanja pripremljeno je 1000 ml 3%-tnog rastvora želatina, temperature 40°C. Vrednost pH rastvora je dovedena na 5,15 pomoću 0,1M HCl i 0,1M NaOH, a zatim je polako dodavan 99%-tni etilalkohol do pojave prvog trajnog zamućenja.

Za izdvajanje prve frakcije želatina označene sa F_I dodato je 1340 ml etilalkohola, za izdvajanje druge frakcije označene sa F_{II} još 300 ml, a za treću frakciju F_{III} još 570 ml etilalkohola. Nakon toga, pri daljem dodavanju etilalkohola više nije dolazilo do zamućenja. Svaka od ovako dobijenih frakcija je dijalizirana 48 časova kroz celofansku membranu nasuprot bidestilovanoj vodi, da bi se izdvojio etilalkohol i prisutni joni. Nakon toga, frakcije su čuvane u frižideru na 9°C. Suva materija pojedinih frakcija odredjivana je sušenjem 1 - 2 g uzorka u sušnici na 105°C do konstantne težine i iznosila je:

$$F_I = 5,41\%$$

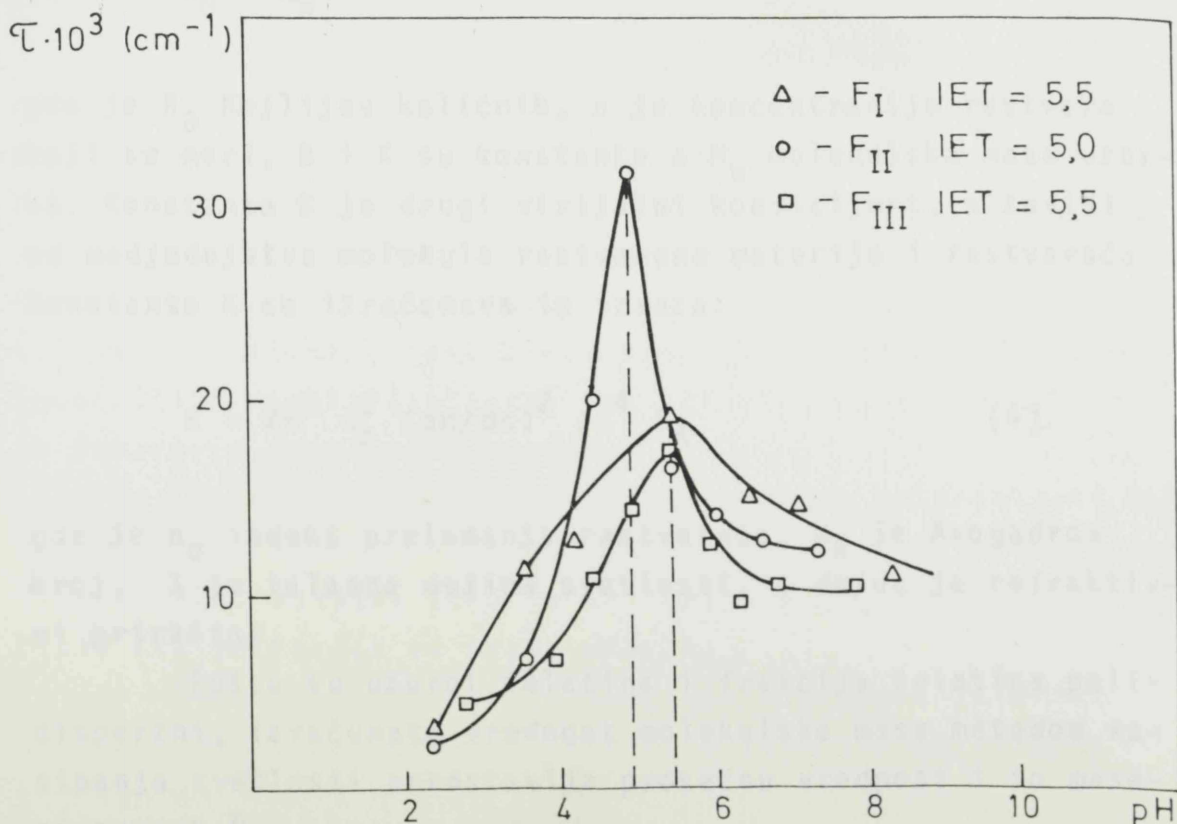
$$F_{II} = 3,44\%$$

$$F_{III} = 1,99\%$$

Kod pripremanja rastvora frakcija želatina odredjenih koncentracija, odmeravane su mase pojedinih frakcija u zavisnosti od sadržaja suve materije.

3.3.3. Odredjivanje IET frakcija želatina

Pošto su dobijene relativno male količine pojedinih frakcija, IET je odredjivana samo metodom rasipanja svetlosti, odnosno merenjem mutnoće rastvora frakcija želatina u puferima različitih pH vrednosti. Pripremani su 0,75%-tni rastvori, a na slici 6 su prikazane zavisnosti mutnoće rastvora frakcija želatina od pH vrednosti. Iz maksimuma krivih su odredjene pH vrednosti koje odgovaraju IET pojedinih frakcija i koje iznose za $F_I = 5,5$, za $F_{II} = 5,0$ i za $F_{III} = 5,5$. Poznavanje IET frakcija je jedna od važnih karakteristika koja je potrebna za odredjivanje molekulskih masa.



Slika 6. Zavisnost mutnoće rastvora različitih frakcija želatina od pH vrednosti

3.3.4 Odredjivanje molekulskih masa želatina i frakcija želatina

Molekulska masa želatina i frakcija želatina određivana je metodom rasipanja svetlosti (Light scattering) /46,80/ pomoću fotoelektričnog nefelometra "Shimadzu" model PG-21 - Japan. Korišćen je trigonometrijski metod merenja /6,84/ kod kojeg se intenzitet rasipanja svetlosti od strane rastvora meri pri uglovima od 45° , 90° i 135° .

Ukoliko se radi o rastvorima koji sadrže čestice manje od $\lambda/20$ i koji su jako razblaženi, molekulska masa se izračunava iz jednačine /84/:

$$\frac{Kc}{R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + Bc \quad (3)$$

gde je R_{θ} Rejlijev količnik, c je koncentracija rastvora koji se meri, B i K su konstante a M_w molekulska masa uzorka. Konstanta B je drugi virijalni koeficijent, a zavisi od medjudejstva molekula rastvorene materije i rastvarača. Konstanta K se izračunava iz izraza:

$$K = 2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / \lambda^4 N_A \quad (4)$$

gde je n_0 indeks prelamanja rastvarača, N_A je Avogadrov broj, λ je talasna dužina svetlosti, a dn/dc je refraktivni priraštaj.

Pošto su uzorci želatina i frakcija želatina polidisperzni, izračunata vrednost molekulske mase metodom rasipanja svetlosti predstavlja prosečnu vrednost i to maseni prosek \bar{M}_w .

Rastvori želatina i frakcija želatina za određivanje molekulske mase treba da su dobro pripremljeni, a to

znači da su dovoljno razblaženi, da ne sadrže agregate molekula na temperaturi merenja i da ne sadrže čestice prašine koje takodje rasipaju svetlost.

Odredjivanje napovoljnijeg rastvarača za merenje molekulskih masa želatina na temperaturi od 25°C bilo je predmet istraživanja mnogih autora, kao što su Kraemer /87/, Doty i Broedtker /86/, Williams /67/, Gouinlock /87/, Stainsby /88/, Scholten /89/ i dr. Variranjem temperature, pH vrednosti sredine, vrste rastvarača i prisustva elektrolita, došlo se do zaključka da je najmanji uticaj interakcije molekula i prisustva naelektrisanja kada se kao rastvarač koristi vodeni rastvor 2M KCNS u puferima pH vrednosti IET ispitivanog uzorka. Dokazano je da 2M KCNS sprečava agregaciju molekula želatina na temperaturama mnogo nižim od temperature želiranja, tj. na temperaturama nižim od 25°C /86/.

Na osnovu napred navedenog u ovom radu kao rastvarač za želatin i frakcije želatina koristio se 2M KCNS u puferima (0,2M Na-fosfat i 0,1M limunska kiselina u bides-tilovanoj vodi) pH vrednosti IET datog uzorka.

Odstranjivanje čestica prašine iz rastvora i rastvarača vršeno je filtriranjem kroz filtre prečnika pora od $0,1\ \mu\text{m}$. Filtriranje rastvarača nastavljeno je sve dok iznos intenziteta rasute svetlosti pri uglovima od 45° i 135° nije pokazivao konstantne vrednosti.

Sa ovako profiltriranim rastvaračem pripremljeni su početni rastvori želatina od $1,0\ (\text{g}/100\ \text{cm}^3)$, koji su tokom merenja razblaživani tako da se dobijalo ukupno pet različitih koncentracija za svaki uzorak.

Intenzitet rasipanja svetlosti rastvora želatina i njegovih frakcija meren je na dve talasne dužine i to na $\lambda = 436\ \text{nm}$ i na $\lambda = 546\ \text{nm}$.

Da bi se izračunala molekulska masa iz jednačine(3) potrebno je prethodno odrediti konstantu K odnosno refraktivni priraštaj dn/dc .

Refraktivni priraštaj je određivan diferencijalnim refraktometrom tip DR-3 "Shimadzu" - Japan, na talasnim dužinama od 436 nm i 546 nm. Za svaki uzorak pri različitim koncentracijama određena je promena indeksa prelamanja Δn . Crtanjem grafika zavisnosti Δn od koncentracije c , dobije se prava linija čiji koeficijent pravca predstavlja vrednost dn/dc . Za rastvor želatina ova vrednost je prikazana na slici 7, za obe talasne dužine. Vidi se da nema razlike u vrednosti dn/dc pri različitim talasnim dužinama i ona iznosi $0,163 \text{ (cm}^3/\text{g)}$.

Refraktivni priraštaj se češće prikazuje izrazom /91,90/:

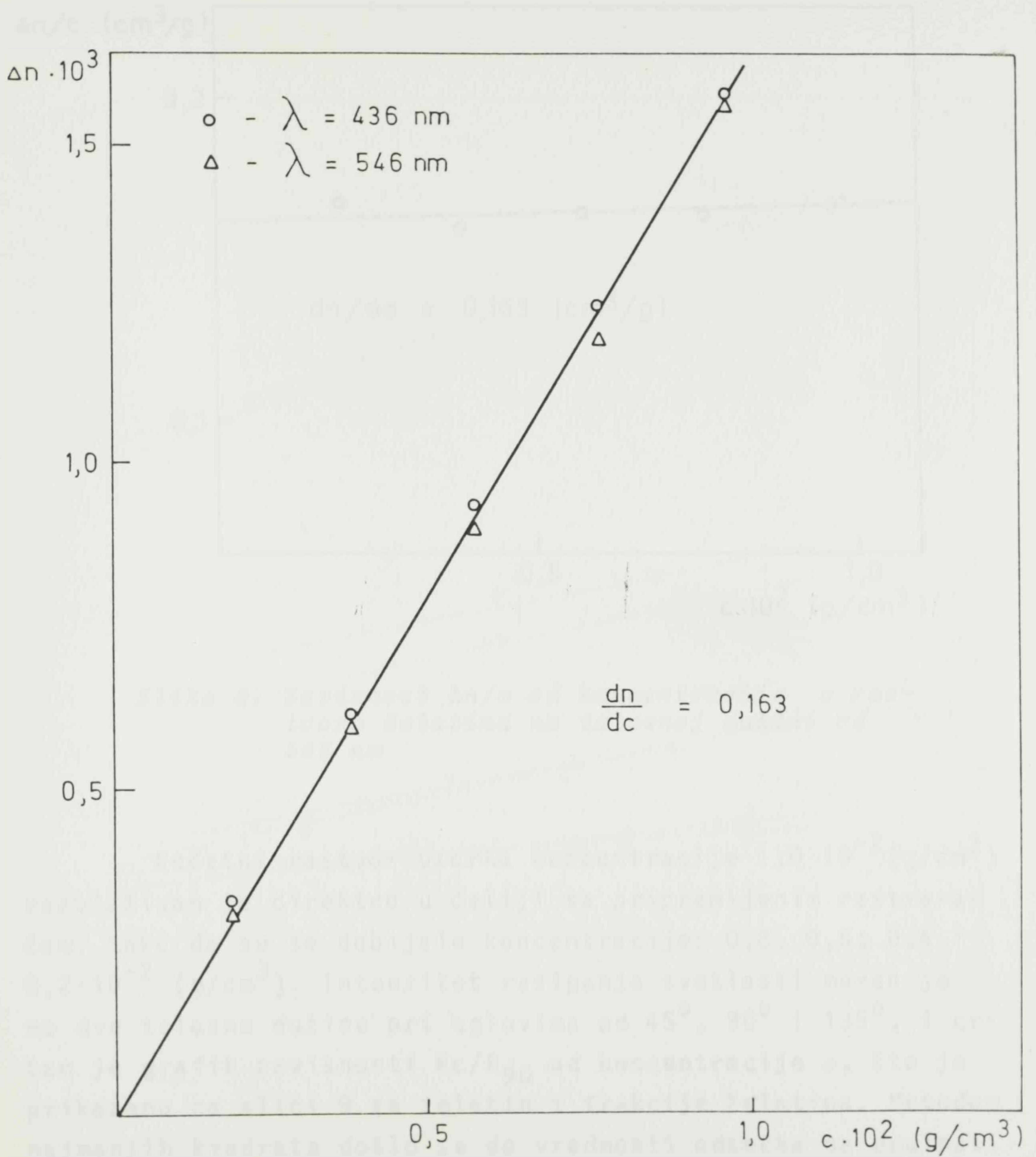
$$(dn/dc) = \lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/c)_{T, \lambda} \quad (5)$$

Na konstantnoj temperaturi i talasnoj dužini, vrednost dn/dc se određuje kao odsečak na ordinati pri $c=0$, koji se dobije iz grafičke zavisnosti $\Delta n/c$ prema c . Ova zavisnost je data za želatin na slici 8. pri talasnoj dužini od 546 nm. Vrednosti dn/dc za frakcije želatina se nisu razlikovale od vrednosti dobijene za želatin, pa se u daljem radu za sva istraživanja molekulskih masa koristila vrednost od $0,163 \text{ (cm}^3/\text{g)}$.

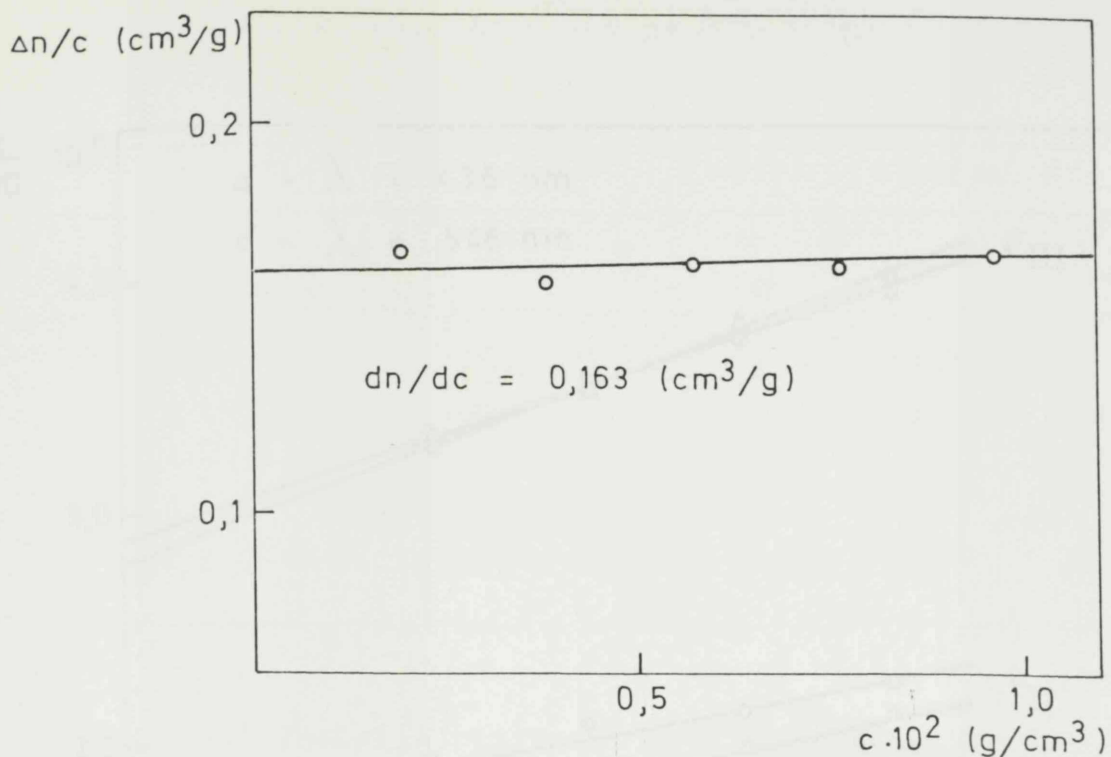
Na osnovu vrednosti dn/dc i indeksa prelamanja rastvarača $n_0 = 1,3662$ (određen Abbe-ovim refraktometrom) izračunate su vrednosti konstante K i one iznose:

$$\begin{array}{ll} \text{za } \lambda = 436 \text{ nm} & K = 4,50 \cdot 10^{-7} \\ \text{za } \lambda = 546 \text{ nm} & K = 1,83 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

Merenje intenziteta rasipanja svetlosti u fotoelektričnom nefelometru radjeno je sa okruglom ćelijom. Konstanta ćelije je određena pomoću metode staklenog bloka i iznosi $\emptyset_{436} = 5,8 \cdot 10^{-4}$ i $\emptyset_{546} = 8,55 \cdot 10^{-4}$.

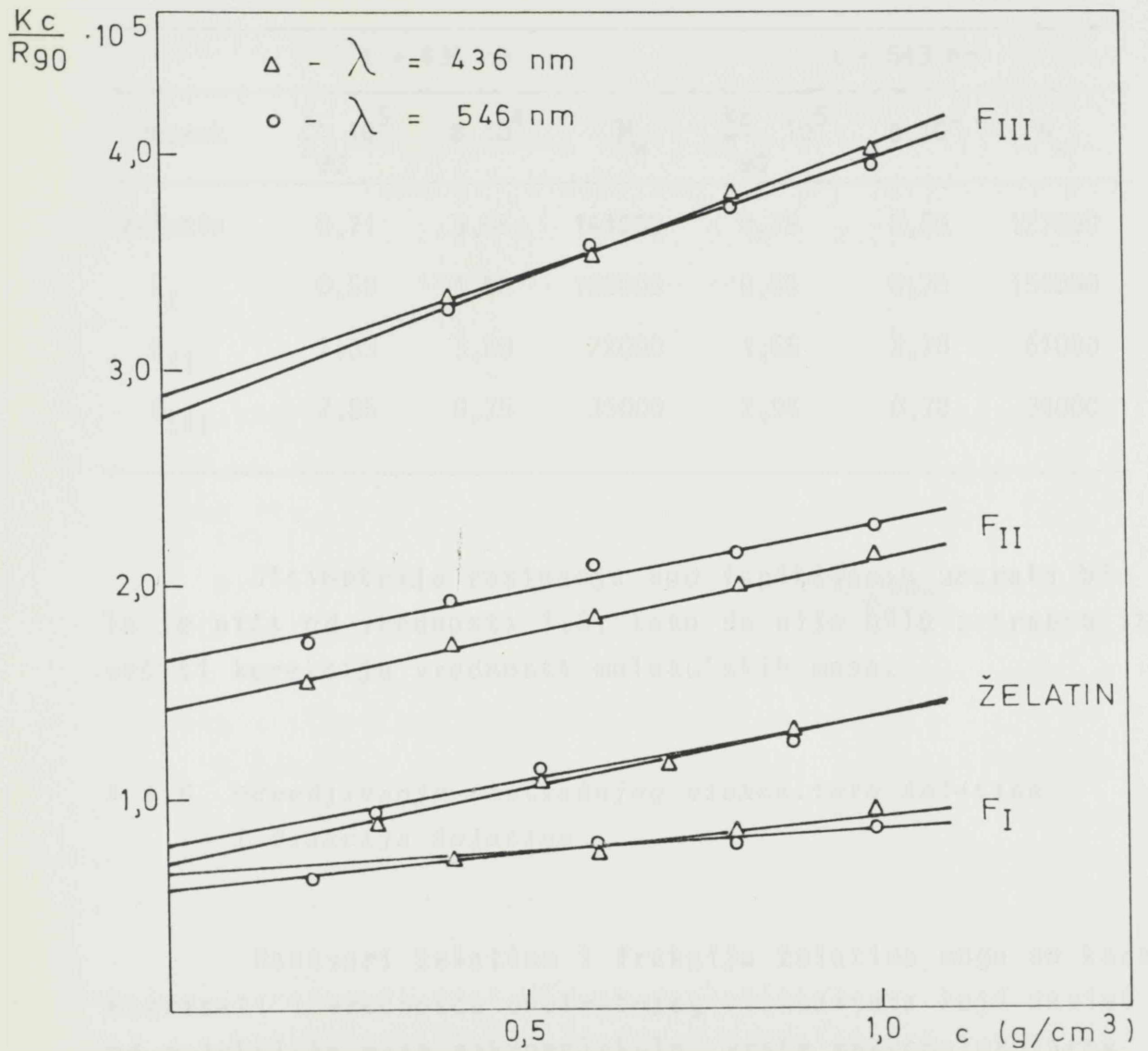


Slika 7. Zavisnost promene indeksa prelamanja Δn od koncentracije c rastvora želatina na dve talasne dužine.



Slika 8. Zavisnost $\Delta n/c$ od koncentracije c rastvora želatina na talasnoj dužini od 546 nm

Početni rastvor uzorka koncentracije $1,0 \cdot 10^{-2}$ (g/cm³) razblaživan je direktno u ćeliji sa pripremljenim rastvaračem, tako da su se dobijale koncentracije: 0,8; 0,6; 0,4 i $0,2 \cdot 10^{-2}$ (g/cm³). Intenzitet rasipanja svetlosti meren je na dve talasne dužine pri uglovima od 45° , 90° i 135° , i crtan je grafik zavisnosti Kc/R_{90} od koncentracije c , što je prikazano na slici 9 za želatin i frakcije želatina. Metodom najmanjih kvadrata došlo se do vrednosti odsečka na ordinati koji predstavlja recipročnu vrednost molekulske mase \bar{M}_w , a nagib prave predstavlja dvostruku vrednost virijalnog koeficijenta B. Vrednosti za Kc/R_{90} , virijalne koeficijente B i molekulske mase \bar{M}_w , prikazane su u tabeli 1 za sve ispitivane uzorke želatina.



Slika 9. Zavisnost Kc/R_{90} od koncentracije c rastvora želatina i frakcija želatina na dve talasne dužine.

Tabela 1. Vrednosti Kc/R_{90} , B , i \bar{M}_w za ispitivane uzorke želatina, određene na dve talasne dužine.

Uzorak	$\lambda = 436 \text{ nm}$			$\lambda = 543 \text{ nm}$		
	$\frac{Kc}{R_{90}} 10^5$	$B 10^4$	\bar{M}_w	$\frac{Kc}{R_{90}} 10^5$	$B 10^4$	\bar{M}_w
želatin	0,71	3,05	141000	0,79	2,90	127000
F _I	0,59	1,50	169000	0,65	0,75	154000
F _{II}	1,33	3,60	72000	1,65	2,70	61000
F _{III}	2,85	0,75	35000	2,94	0,70	34000

Disimetrija rasipanja kod ispitivanih uzoraka bila je niža od vrednosti 1,3, tako da nije bilo potrebno izvršiti korekciju vrednosti molekulskih masa.

3.3.5 Odredjivanje unutrašnjeg viskoziteta želatina i frakcija želatina

Rastvori želatina i frakcija želatina mogu se karakterisati i vrednošću unutrašnjeg viskoziteta koji zavisi od molekulske mase makromolekula, vrste makromolekularne materije, vrste rastvarača i temperature, a ne zavisi od koncentracije i brzinskog gradijenta.

Prema radovima Pouradier-a i Venet-a /83/, Madan-a /80/, Veis-a /46/ i drugih, koji su odredjivali molekulsku masu želatina viskozimetrijski pri različitim uslovima, za dobijanje napouzdanijih vrednosti unutrašnjeg viskoziteta potrebno je raditi u takvim uslovima da se spreči želiranje rastvora i pojava elektroviskoznog efekta. Ovo se pos-

tiže radom na povišenim temperaturama od 35 do 40°C i pri pH vrednosti koja odgovara IET ispitivanog uzorka želatina.

Merenje vremena isticanja rastvora želatina i frakcija želatina izvršeno je Ubelhode-ovim kapilarnim viskozimetrom na temperaturi od 35°C. Rastvori početnih koncentracija od 1,0 (g/100 cm³) u puferima (Na fosfat i limunska kiselina u bidestilovanoj vodi) pH vrednosti IET uzorka, razblaživani su tako da je dobijeno još pet različitih koncentracija i to: 0,66; 0,50; 0,40; 0,33 i 0,28 (g/100 cm³).

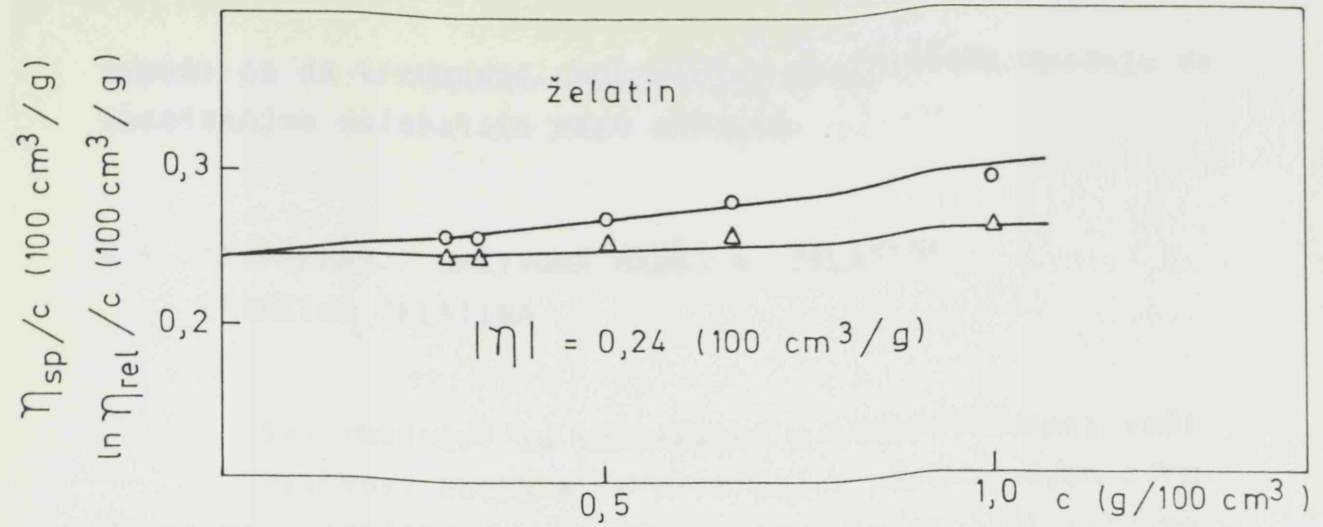
Na osnovu vremena isticanja želatina i rastvarača crtan je grafik zavisnosti η_{sp}/c i $\ln\eta_{rel}/c$ od koncentracije c , što je prikazano na slici 10. Ekstrapolacijom pravih na nulu koncentracije, određena je vrednost unutrašnjeg viskoziteta $|\eta|$, koji je po definiciji $|\eta| = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ ili $|\eta| = \lim_{c \rightarrow 0} \ln\eta_{rel}/c$.

Na isti način određene su vrednosti unutrašnjeg viskoziteta i za frakcije želatina, što je prikazano na slici 11, a radi preglednosti prikazane su samo zavisnosti redukovanog viskoziteta η_{sp}/c od koncentracije c .

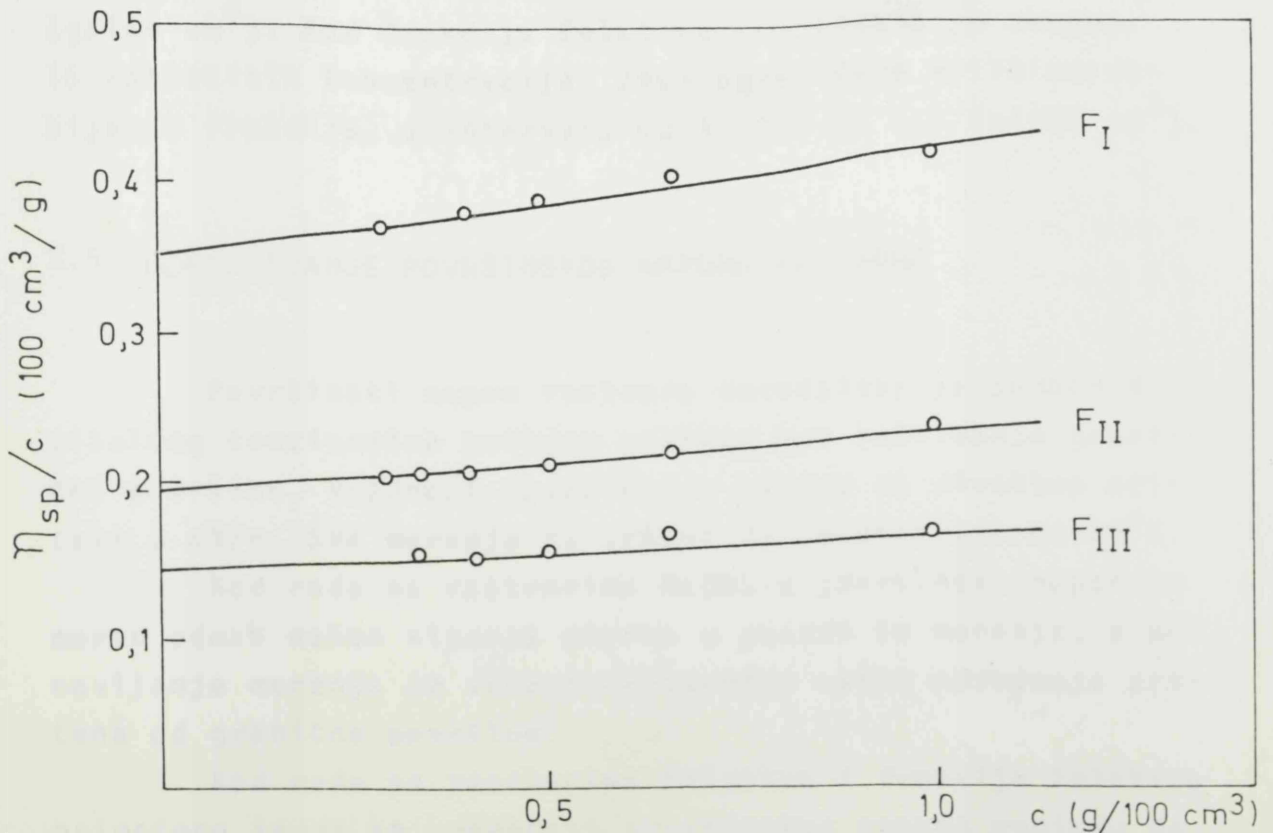
U tabeli 2 prikazane su vrednosti unutrašnjih viskoziteta ispitivanih rastvora želatina i frakcija želatina, kao i odgovarajuće vrednosti molekulskih masa \bar{M}_w određenih metodom rasipanja svetlosti.

Tabela 2. Vrednosti unutrašnjih viskoziteta $|\eta|$ i molekulskih masa \bar{M}_w za želatin i frakcije želatina.

Uzorak	$ \eta $ (100 cm ³ /g)	\bar{M}_w ⁻⁴³⁶ (g/mol)
želatin	0,245	141.000
F _I	0,362	169.000
F _{II}	0,195	72.000
F _{III}	0,150	35.000



Slika 10. Zavisnost η_{sp}/c i $\ln \eta_{rel}/c$ od koncentracije c želatina, pri $\text{pH} = 5,15$ i temperaturi 35°C .



Slika 11. Zavisnost η_{sp}/c od koncentracije c frakcija želatina, pri $\text{pH} = \text{IET}$ i temperaturi od 35°C .

Zapaža se da vrednosti unutrašnjeg viskoziteta opadaju sa smanjivanjem molekulske mase uzoraka.

3.4. PRIPREMANJE RASTVORA NaDBS-A, ŽELATINA I FRAKCIJA ŽELATINA

Svi rastvori su pripremani u bidestilovanoj vodi.

Rastvori NaDBS-a su pripremani rastvaranjem određene mase prečišćenog NaDBS-a, računato na 100% aktivne materije.

Rastvori želatina i frakcija želatina pripremani su rastvaranjem na 40°C određene mase želatina ili frakcija želatina, računato na suhu materiju.

Pripremano je ukupno 20 različitih koncentracija rastvora NaDBS-a i želatina u intervalu od $1 \cdot 10^{-5}$ do 1,5 (g/100 cm³). Kod frakcija želatina pripremano je ukupno 15 različitih koncentracija, zbog ograničene količine dobijenih frakcija, u intervalu od $5 \cdot 10^{-5}$ do 1,5 (g/100 cm³).

3.5. ODREĐIVANJE POVRŠINSKOG NAPONA RASTVORA

Površinski napon rastvora određivan je pomoću digitalnog tenziometra metodom prstena bez raskidanja granične površine. Vrednost površinskog napona se direktno očitava u mN/m. Sva merenja su vršena na temperaturi od 20°C.

Kod rada sa rastvorima NaDBS-a površinski napon je meren odmah nakon sipanja uzorka u posudu za merenje, a ponavljanje merenja je vršeno neposredno nakon odvajanja prstena od granične površine.

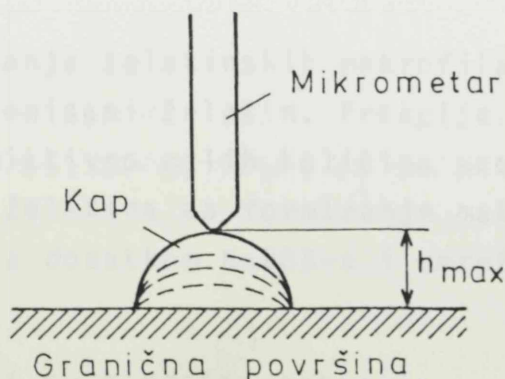
Kod rada sa rastvorima želatina i frakcija želatina primećeno je da se vrednosti površinskog napona menjaju sa vremenom, odnosno kod svakog ponovljenog merenja dobijale

su se sve niže vrednosti površinskog napona. Ova pojava je karakteristična za makromolekularne materije i kod njih je potrebno da prodje izvesno vreme da bi se uspostavila ravnoteža /19/.

Da bi se odredio optimalan vremenski interval za postizanje ravnotežnog stanja u graničnom sloju, izvršeno je prethodno ispitivanje. Ovo je izvedeno na taj način što je prsten tenziometra zaronjen u rastvor želatina, odveden neposredno ispod granične površine i ostavljen da stoji jedan minut. Nakon toga, meren je površinski napon. Za svako sledeće merenje vremenski interval je produžavan za po jedan minut. Nakon vremenskog intervala od 5 minuta izmerene vrednosti površinskog napona se više nisu menjale. Zbog toga su sva merenja površinskog napona rastvora želatina i frakcija želatina vršena nakon 5 minuta od formiranja granične površine, odnosno od prethodnog merenja.

3.6. ODREĐIVANJE UGLA KVAŠENJA

Ugao kvašenja određivan je pomoću anglometra. Princip rada se zasniva na merenju maksimalne visine kapi, što je šematski prikazano na slici 12.



Slika 12. Šematski prikaz principa merenja visine kapi

Odredjivan je ugao kvašenja rastvora NaDBS-a, želatina i frakcija želatina na makropovršinama od parafina i svinjske masti na temperaturi od 20°C. Površine su pripremane izlivanjem otopljenog parafina odnosno svinjske masti na metalni nosač, koji je zatim u horizontalnom položaju ohladjen na 20°C. Na metalni nosač sa pripremljenom površinom se uvrne kućište od pleksiglasa sa mikrometrom.

Merenje se izvodi tako što se stavi jedna kap uzorka na površinu ispod mikrometra. Spuštanjem mikrometra dok on ne dodirne kap izmeri se visina kapi. Postojeća zapremina kapi se postepeno povećava sve dok visina kapi ne počne da opada, usled razlivanja kapi po površini. Za izračunavanje ugla kvašenja uzima se izmerena maksimalna visina kapi h_{max} , koja se uvrštava u jednačinu (1) po Kossen-u /6/, preporučenu od proizvođača instrumenta. Pošto su površine parafina odnosno svinjske masti neporozne, koristio se izmenjeni oblik jednačine za slučaj kada je poroznost jednaka nuli, $\epsilon = 0$.

Za izračunavanje ugla kvašenja po napred navedenoj jednačini bile su potrebne i gustine rastvora, koje su određene digitalnim gustomerom "Anton Paar", tip DMA 46 - Austrija, na temperaturi od 20°C.

3.7. FORMIRANJE MAKROFILMOVA

Za formiranje želatinskih makrofilмова korišćen je primarni nefrakcionisani želatin. Frakcije želatina nisu korišćene zbog relativno malih količina uzoraka.

Rastvori želatina za formiranje makrofilмова pripremani su bez i sa dodatkom NaDBS-a i umreživača formaldehida (FA).

Pripremani su sledeći rastvori:

1. Rastvori želatina koncentracije 3,0 (g/100 cm³) u bidestilovanoj vodi na temperaturi od 40⁰C, kojima je dodavano 0; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; i 6,0% formaldehida na masu želatina.

2. Rastvori smeše želatina i NaDBS-a koncentracije 6,0 (g/100 cm³) u bidestilovanoj vodi. Maseni odnos komponenata u smeši iznosio je 1:1. Nakon rastvaranja želatina i NaDBS-a na temperaturi od 40⁰C, dodavano je 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0 i 15,0% formaldehida na masu želatina.

Po jedan mililitar navedenog rastvora je razlivan po horizontalnoj staklenoj površini, tako da se formirao krug prečnika 3 cm, a zatim su sušeni 24 časa na dva načina:

- a) na sobnoj temperaturi od 20⁰C
- b) u sušnici na temperaturi od 40⁰C.

Dobijeni makrofilmovi su odvajani od staklene površine i ispitivan im je izgled, čvrstina, elastičnost i rastvorljivost u vodi temperature 20, 40 i 100⁰C.

3.8. PRIPREMANJE EMULZIJA

Emulzije su pripremane na dva načina i to: homogenizovanjem bez prekida i sa prekidom.

1. Homogenizovanjem bez prekida pripremane su 20%-tne (zapreminski procenti) emulzije parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima NaDBS-a, želatina i njihovih smeša. Ukupne koncentracije rastvora iznosile su 0,6; 1,5 i 3,0 (g/100 cm³), s tim da je kod rastvora smeša svaka koncentracija pripremana u tri različita odnosa komponenata NaDBS: želatin i to 2:2; 1:1 i 2:1.

Emulzije su pripremane tako što su prvo odmerene odgovarajuće zapremine parafinskog ulja ili svinjske mas-

ti i rastvora NaDBS-a, želatina ili njihovih smeša na temperaturi od 40°C . Odmerene zapremine komponenata (ukupno 150 cm^3) su zatim homogenizovane na istoj temperaturi pomoću mehaničkog homogenizera u trajanju od 15 minuta, pri broju obrtaja rotora od $6000\text{ (min}^{-1}\text{)}$.

Nakon homogenizovanja emulzije su stajale jedan sat na temperaturi od 40°C da bi se uspostavila ravnoteža između adsorpcionih slojeva na kapljicama dispergovane faze. Ovako pripremljenim emulzijama je zatim određivana veličina i raspodela veličina kapljica i iznos adsorpcije.

Za raspršivanje emulzija u "Spray Dryer-u", odnosno za mikrokapluslaciju, nakon homogenizovanja u emulzije koje sadrže želatin dodavano je 3% FA na masu želatina, uz mešanje 5 minuta sa magnetnom mešalicom. Emulzije su takodje stajale jedan sat na temperaturi od 40°C .

2. Homogenizovanjem sa prekidom pripremane su:

- 20%-the (zapr.proc.) emulzije parafinskog ulja u rastvorima NaDBS-a koncentracija 0,24; 0,48; 0,80; 1,02; 1,55; 2,02 i 3,01 ($\text{g}/100\text{ cm}^3$) uz dodatak 3,12 ($\text{g}/100\text{ cm}^3$) želatina i 3% FA na masu želatina.

- 20%-tne (zapr. proc.) emulzije svinjske masti u rastvorima NaDBS-a koncentracija 0,24; 0,48; 0,77; 1,05; 1,59; 1,85 i 3,03 ($\text{g}/100\text{ cm}^3$) uz dodatak 3,12 ($\text{g}/100\text{ cm}^3$) želatina i 3% FA na masu želatina.

Pripremano je ukupno po 100 cm^3 emulzije.

Emulzije su pripremane tako što je odgovarajuća zapremina parafinskog ulja ili svinjske masti prvo homogenizovana 7,5 minuta pri $6000\text{ (min}^{-1}\text{)}$ na 40°C u rastvoru NaDBS-a određene koncentracije. Zatim je dodavana potrebna masa želatina ($3,12\text{ g}/100\text{ cm}^3$) u suvom stanju. Nakon rastvaranja želatina homogenizovanje je nastavljeno pri istim uslovima još 7,5 minuta. Na taj način dobiju se emulzije sa ukupnim vremenom homogenizovanja od 15 minuta (kao i u prethodnom

načinu pripremanja). Posle homogenizovanja emulzije su stajale jedan sat na temperaturi od 40°C, a zatim su vršena dalja ispitivanja.

Za raspršivanje emulzija u "Spray Dryer-u" u svaku od njih je nakon homogenizovanja dodavano 3% FA na masu želatina.

3.9. ODPREDJIVANJE VELIČINE I RASPODELE VELIČINA KAPI EMULZIJA

Veličina i raspodela veličina kapi emulzija određivana je pomoću elektronskog brojača "Coulter-Counter". Pri radu na brojaču, uzorci su razblaživani elektrolitom (0,9%-tnim NaCl), koji je prethodno profiltriran da se otklone čestice prašine. Pomoću vakuuma usisivana je zapremina uzorka od 0,05 ml kroz mernu cev otvora 50 μm ili 70 μm. Svaka čestica, tj. kap, prolaskom kroz otvor prouzrokuje električni impuls. Visina impulsa srazmerna je zapremini kapi i impulsi se svrstavaju prema veličini u 16 kanala. Očitavanjem broja impulsa po pojedinim kanalima dobijaju se podaci koji se koriste za izračunavanje raspodele veličina kapi.

Kod obrade rezultata merenja raspodele veličina kapi, pomoću računara su izračunavani parametri gama-raspodele koristeći funkciju gustine raspodele /92,93/.

Opšti oblik jednačine gama-raspodele dat je izrazom:

$$y = G x^{aX+b} e^{-ax} \quad (6)$$

Kod brojčane raspodele $b=0$, kod prečničke $b=1$, kod površinske $b=2$ i kod zapreminske $b=3$.

Koeficijenti jednačine raspodele a , aX i G određeni su prevodjenjem jednačine (6) u logaritamski oblik:

$$\ln y + ax = (aX + b) \ln x + \ln G \quad (7)$$

Zamenom $(\ln y + ax) = Y$; $\ln x = Z$ $(aX + b) = A$ i $\ln G = B$, prethodna relacija prevodi se u regresionu jednačinu:

$$Y = A \cdot Z + B \quad (8)$$

Brojčana vrednost konstante a se dobija na osnovu eksperimentalnih podataka. Uz pomoć ove vrednosti i eksperimentalnih podataka za x i y , metodom najmanjih kvadrata se iz jednačine (8) odredjuju brojčane vrednosti za A i B . Iz ovih vrednosti zatim se odredjuju konstante aX i G u jednačini (7). Zamenom odgovarajuće vrednosti za konstantu b u jednačinu (6), zavisno od vrste raspodele, dobiće se parametri odgovarajuće raspodele i to: srednji prečnik kapi emulzija $\bar{x}(\mu\text{m})$, varijansa σ^2 , standardna devijacija σ , asimetrija β , spljoštenost β_2 , specifična površina $S(\text{m}^2/\text{cm}^3)$, najzastupljeniji prečnik $X(\mu\text{m})$ i konstanta a . Sve navedene veličine su izračunate iz eksperimentalnih podataka, kao i na osnovu odgovarajuće jednačine raspodele.

Pošto se proces adsorpcije odvija na površinama kapi, u daljem radu su korišćeni parametri površinske gama-raspodele.

3.10 ADSORPCIJA MATERIJA NA KAPIMA EMULZIJA

Da bi se odredila adsorpcija NaDBS-a i želatina na kapima emulzija, najpre su odvojene krupne kapi centrifugiranjem na $4.000 (\text{min}^{-1})$ u trajanju od 15 minuta. Za odvijanje i preostalih fino dispergovanih kapi, ponovljeno je centrifugiranje pri $18.000 (\text{min}^{-1})$ na 35°C u trajanju od 15 min.

U rastvoru nakon centrifugiranja odredjivane su koncentracije NaDBS-a i želatina.

Ako se sa c_o (g/100 cm³) označi koncentracija materije u rastvoru pre emulgovanja ulja, a sa c_e (g/100 cm³) preostala koncentracija u rastvoru nakon adsorpcije na kapima, onda razlika ove dve koncentracije ($c_o - c_e$) predstavlja masu materije adsorbovane iz 100 cm³ vodene faze emulzije. Pošto je poznata zapremina vodene faze emulzije V (cm³), može se izračunati ukupna masa adsorbovane materije Q (g) u datoj zapremini emulzije. Ukupna površina dispergovanih kapljica P (cm²) u datoj zapremini emulzije izračunava se množenjem specifične površine S (m²/cm³), dobijene određivanjem raspodele veličina kapi emulzije, i zapremine dispergovane faze v (cm³) koja je poznata iz uslova spravljanja. Količnik Q/P predstavlja masu adsorbovane materije po jedinici površine kapi a (g/m²) i izračunava se iz izraza /9,105/:

$$a \text{ (g/m}^2\text{)} = \frac{(c_o - c_e) \cdot V}{v \cdot S \cdot 100} \quad (9)$$

3.10.1. Odredjivanje koncentracije želatina

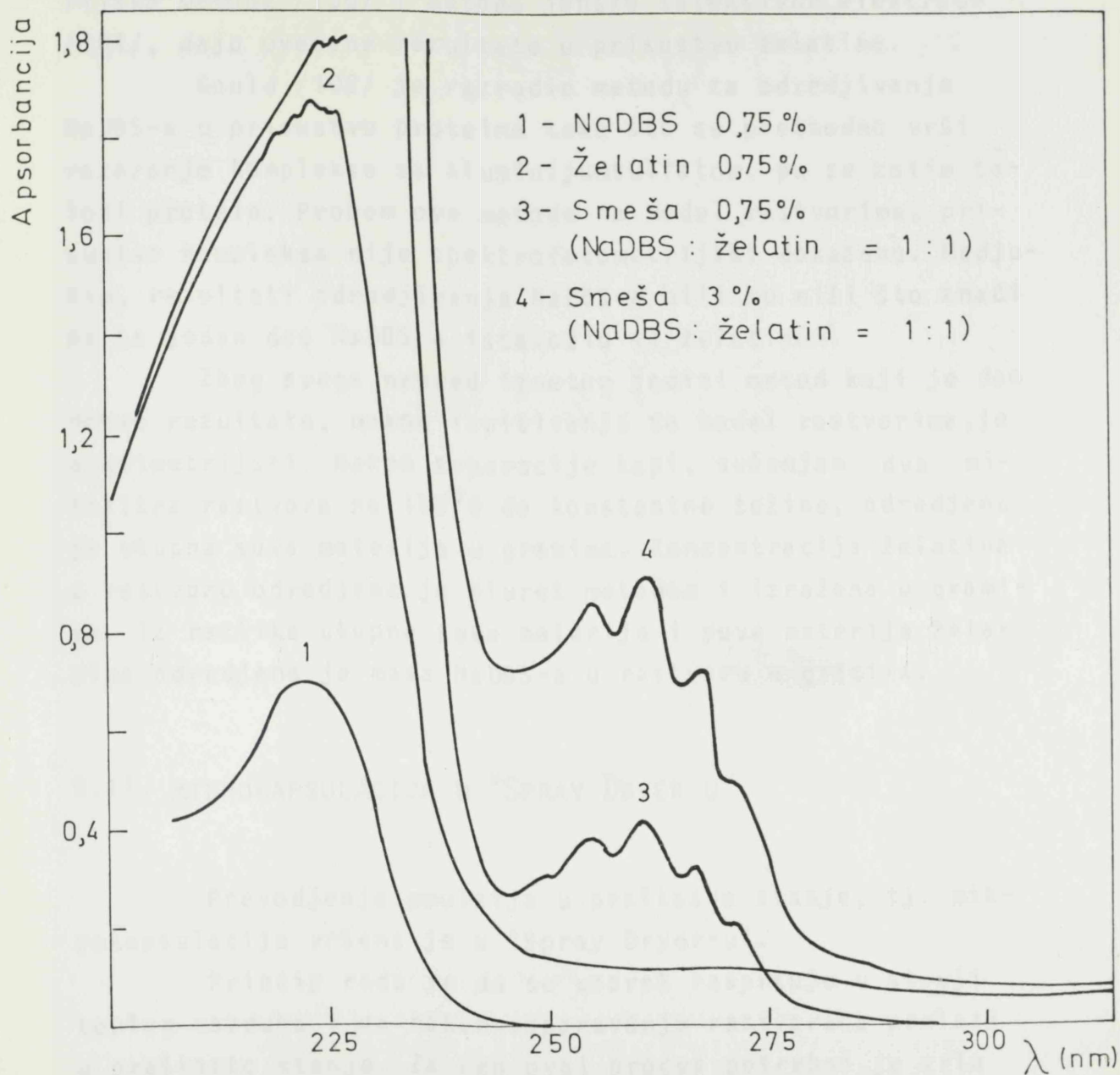
Koncentracija želatina je odredjivana biuret metodom /94/, koja se zasniva na stvaranju kompleksa izmedju bakra i molekula želatina povezivanjem preko peptidnih veza /95/. Kompleks je plavo obojen i intenzitet boje je meren na spektrofotometru "Spekol" K-10 na talasnoj dužini od $\lambda = 540$ nm.

Ova metoda je korišćena i za odredjivanje koncentracije želatina iz rastvora u kome je prisutan i NaDBS. Proveravanjem na model rastvorima dokazano je da NaDBS u koncentracijama koje se koriste u radu, nije uticao na rezultate odredjivanja želatina.

3.10.2. Odredjivanje koncentracije NaDBS-a

Koncentracija rastvora NaDBS-a odredjivana je metodom Marron i Schifferly /78/, koja se zasniva na sposobnosti NaDBS-a da gradi kompleks sa paratoluidinhidrohloridom koji se ekstrahuje pomoću ugljentetrahlorida. Masa stvorenog kompleksa odredjuje se titracijom sa NaOH i ekvivalentna je utrošku NaOH. Ova metoda je specifična za NaDBS i koristi se u industriji za odredjivanje aktivne materije u uzorku /96/. Odredjivanje koncentracije NaDBS-a na ovaj način bilo je moguće samo u slučaju kada u rastvoru nije prisutan želatin. U prisustvu želatina pri odredjivanju koncentracije NaDBS-a po ovoj metodi, dobijale su se mnogo veće vrednosti nego što su iznosile početne koncentracije. Uzrok ovome je što je jedan deo želatina vezan za NaDBS u vidu kompleksa i ekstrahuje se zajedno sa NaDBS-om. Kompleksno vezan želatin se takodje titriše sa NaOH i na taj način se dobijaju uvećani rezultati.

Prisustvo kompleksa dokazano je UV spektrofotometrijski. Na slici 13. pod 1 prikazan je apsorpcioni spektar za NaDBS, a pod 2 za želatin, pri čemu oba spektra imaju maksimum na talasnoj dužini od 225 nm. Kada su u rastvoru prisutni i želatin i NaDBS, dobijaju se apsorpcioni spektri prikazani pod brojevima 3 i 4. U oblasti talasnih dužina od 250 nm do 275 nm pojavljuju se novi pikovi koji potiču od kompleksno vezanog NaDBS-a i želatina, dok se pri talasnoj dužini od 225 nm pojavljuje pik koji odgovara slobodnom NaDBS-u i želatinu u rastvoru. Prema tome, u rastvoru smeše nakon adsorpcije nalaze se tri komponente i to NaDBS, želatin i njihov kompleks, a koncentracija svake komponente je nepoznata. Odredjivanje koncentracije NaDBS-a preko mase stvorenog kompleksa takodje nije moguća, jer je na model rastvoru dokazano da masa stvorenog kompleksa ne zavisi od odnosa masa NaDBS-a i želatina u rastvoru.



Slika 13. UV-apsorpcijski spektri vodenih rastvora NaDBS-a, želatina i njihovih smeša

Sve poznate i često primenjivane metode za određivanje koncentracije NaDBS-a, kao što su metoda Jones-a /97/, ili modifikacija iste metode /98/, titracione metode sa cetiltrimetilamonijumbromidom /99/, spektrofotomet-

rijske metode /100/ i metode jonske selektivne elektrode /101/, daju uvećane rezultate u prisustvu želatina.

Gould /102/ je razradio metodu za određivanje NaDBS-a u prisustvu proteina tako što se prethodno vrši razaranje kompleksa sa aluminijumsulfatom, pa se zatim taloži protein. Probom ove metode na model rastvorima, prisustvo kompleksa nije spektrofotometrijski dokazano. Međutim, rezultati određivanja NaDBS-a bili su niži što znači da se jedan deo NaDBS-a istaložio sa želatinom.

Zbog svega napred iznetog jedini metod koji je dao dobre rezultate, nakon ispitivanja sa model rastvorima, je gravimetrijski. Nakon separacije kapi, sušenjem dva mililitra rastvora na 105°C do konstantne težine, određena je ukupna suva materija u gramima. Koncentracija želatina u rastvoru određena je biuret metodom i izražena u gramima. Iz razlike ukupne suve materije i suve materije želatina određena je masa NaDBS-a u rastvoru u gramima.

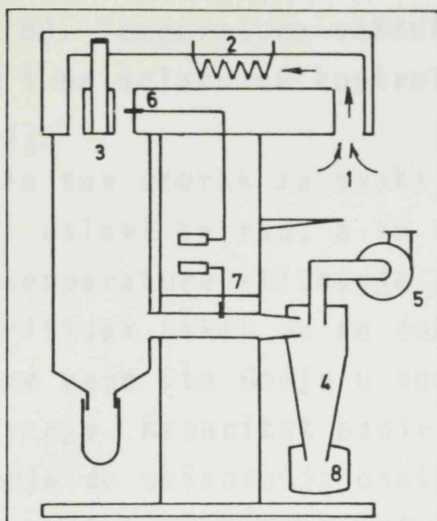
3.11. MIKROKAPSULACIJA U "SPRAY DRYER-U"

Prevodjenje emulzija u praškasto stanje, tj. mikrokapsulacija vršena je u "Spray Dryer-u".

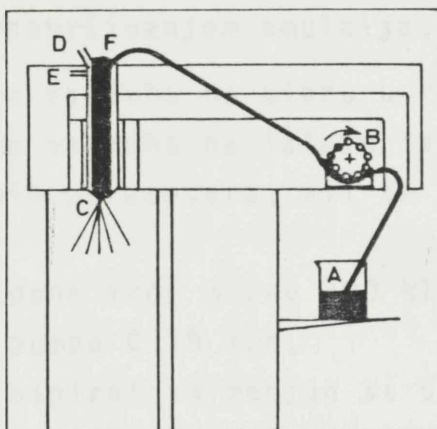
Princip rada je da se uzorak raspršuje u struji toplog vazduha i da nakon isparavanja rastvarača prelazi u praškasto stanje. Za ceo ovaj proces potrebno je vrlo kratko vreme i obično je dovoljno od 0,3 do 1 sekunde. Šema uređaja data je na slici 14.

Uzorak (A) se peristaltičkom pumpom (B) ubacuje u diznu (C) koja se hladi vodom (E) i u kojoj se uzorak pomoću vazduha visokog pritiska (D) raspršuje u sitne kapi kroz otvor na dizni od 0,7 mm. Ulazeći u komoru za raspršivanje (3), uzorak se suši strujom toplog vazduha (1), koji se zagreva pomoću grejača (2). Radom aspiratora (5), uzorak se uvlači u ciklon (4) gde se izdvaja i skuplja u

ŠEMA PROTOKA
VAZDUHA



ŠEMA PROTOKA
UZORKA



Slika 14. Šema uređjaja za raspršivanje "MINI SPRAY DRYER"

Šema protoka vazduha:

1-ulaz vazduha, 2-zagrevanje, 3-komora za raspršivanje, 4-ciklon, 5-aspirator, 6-termoelement za ulaznu temperaturu, 7-termoelement za finalni produkt, 8-posuda za produkt

Šema protoka uzorka:

A - uzorak, B - peristaltička pumpa, C - dizna, D - priključak za vazduh pod pritiskom, E - voda za hladjenje, F - igla za pročišćavanje dizne

kolektorskoj posudi (8). Temperatura vazduha na ulazu u komoru za raspršivanje i na izlazu se kontroliše pomoću termoelemenata (6) i (7).

Da bi se dobio suv uzorak za svaki sistem mora da se pronadju optimalni uslovi za rad, a to su da ulazna temperatura bude iznad temperature ključanja rastvarača, da je dotok vazduha, tj. pritisak takav da se dobiju sitne kapi koje će se osušiti pre nego što dodju u kontakt sa zidovima komore za raspršivanje. Kapacitet aspiratora mora se podešiti tako da ne dodje do usisavanja osušenog uzorka.

Optimalni parametri rada "Spray Dryer-a" za obrazovanje mikrokapsula raspršivanjem emulzija, bili su:

- temperatura vazduha na ulazu u raspršnu cev 175°C ,
- temperatura vazduha na izlazu iz raspršne cevi zavisila je od stalnih parametara, ali se uglavnom kretala od 110 do 115°C ,
- protok vazduha kroz diznu 700 Nl/h ,
- kapacitet pumpe $0,18 \text{ l/h}$,
- kapacitet aspiratora menjao se u zavisnosti od uzorka, a podešen je tako da se omogući skupljanje uzorka u posudi za finalni produkt.

3.12. ODREDJIVANJE OSOBINA MIKROKAPSULA

Odredjivane su sledeće osobine mikrokapsula:

- izgled vizuelnim posmatranjem, pod optičkim mikroskopom i u elektronskom mikroskopu,
- sposobnost redispergovanja mikrokapsula u bides-tilovanoj vodi,
- raspodela veličina čestica suspenzije mikrokapsula u bidestilovanoj vodi,
- stabilnost mikrokapsula posmatranjem promena u izgledu praha mikrokapsula tokom vremenskog perioda od jedne godine.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. OSOBINE RASTVORA NaDBS-A, ŽELATINA I FRAKCIJA ŽELATINA

4.1.1 *Površinski napon rastvora NaDBS-a i ugao krašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor*

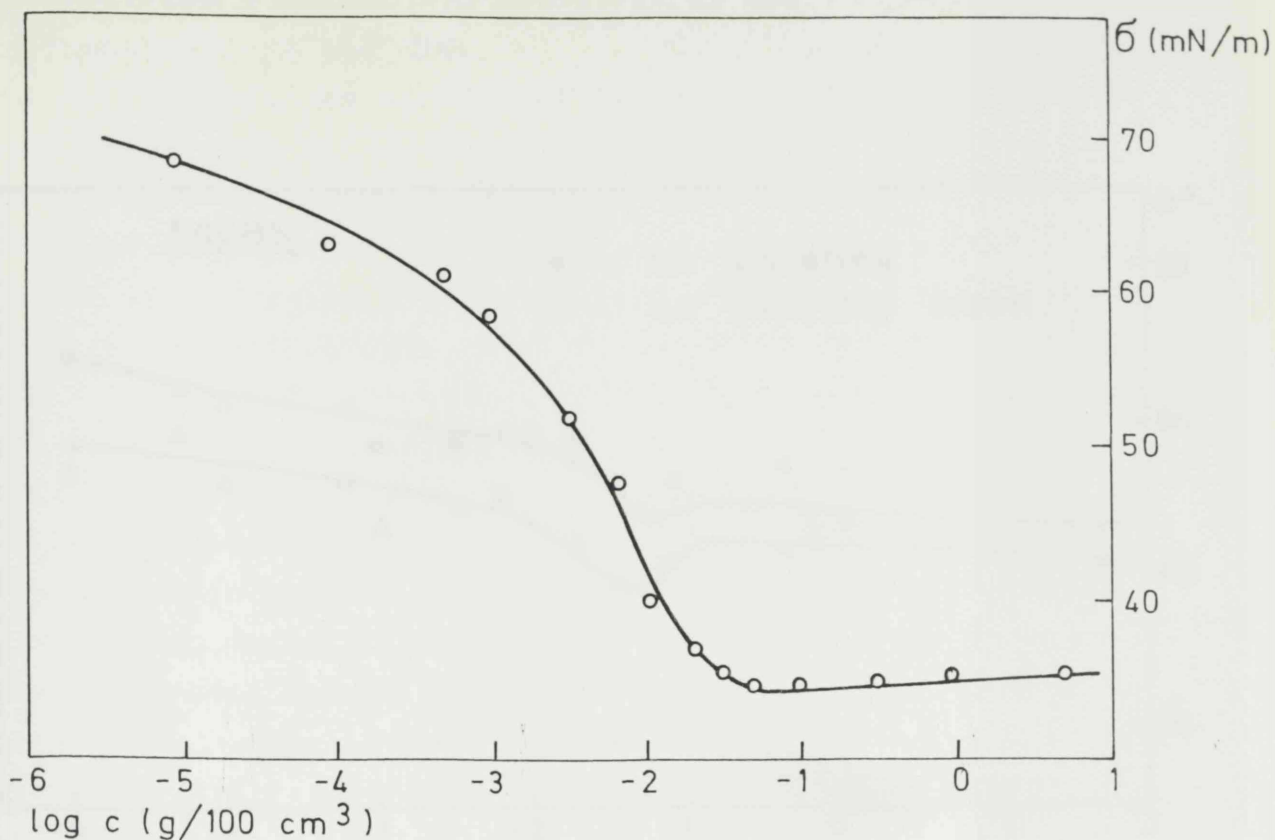
Izmerene vrednosti površinskog napona rastvora NaDBS-a na 20°C, σ (mN/m), date su u tabeli 3, a na slici 15 prikazana je zavisnost površinskog napona od logaritma koncentracije rastvora NaDBS-a. Iz dijagrama se vidi da NaDBS pokazuje izrazite osobine površinski aktivnih materija. Naime, površinski napon opada sa povećanjem koncentracije NaDBS-a do neke određene vrednosti, a zatim se vrlo malo menja daljim povećanjem koncentracije, pri čemu se obrazuje tačka preloma na dijagramu. Koncentracija NaDBS-a u tački preloma predstavlja kritičnu micelarnu koncentraciju (KMK). Za ispitivane rastvore NaDBS-a na temperaturi od 20°C KMK iznosi 0,05 (g/100 cm³).

Oblik krive zavisnosti površinskog napona od logaritma koncentracije govori o dobroj čistoći uzorka, jer se u predelu KMK ne javlja minimum, koji je posledica prisustva nečistoća /1,23/.

Najmanja vrednost površinskog napona koju je moguće postići dodatkom NaDBS-a iznosi 35,2 (mN/m) i ona se postiže pri koncentracijama višim od kritične micelarne koncentracije. Pri tim koncentracijama na graničnoj površini dolazi do maksimalne adsorpcije molekula NaDBS-a odnosno do zasićenja površine molekulima NaDBS-a.

Tabela 3. Vrednosti površinskog napona σ rastvora NaDBS-a različitih koncentracija c , kao i vrednosti ugla kvašenja θ^0 na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor, na temperaturi od 20^0C

NaDBS		Na parafinu		Na sv.masti	
c (g/100 cm ³)	σ (mN/m)	θ^0	cos θ	θ^0	cos θ
1,5	35,2	46,3	0,6909	42,8	0,7337
1,0	35,2	46,7	0,6858	29,9	0,8669
0,75	35,3	47,8	0,6717	45,0	0,7071
0,50	34,4	54,9	0,5750	43,2	0,7290
0,25	35,7	48,5	0,6626	45,9	0,6959
0,10	35,5	49,2	0,6534	52,4	0,6101
0,08	35,2	52,3	0,6115	41,0	0,7547
0,06	35,1	46,1	0,6934	39,9	0,7672
0,05	35,3	48,8	0,6587	56,9	0,5461
0,04	34,7	50,5	0,6361	39,8	0,7683
0,03	35,5	53,1	0,6004	39,7	0,7694
0,02	37,0	57,9	0,5314	43,6	0,7242
0,01	40,2	59,0	0,5150	25,8	0,9003
0,006	47,6	58,3	0,5255	50,5	0,6361
0,003	51,7	57,8	0,5329	48,9	0,6574
0,001	58,7	56,3	0,5548	45,8	0,6972
0,0005	62,4	56,1	0,5548	53,9	0,5892
0,0001	65,6	62,4	0,4633	51,7	0,6198
0,00005	62,2	63,9	0,4399	58,9	0,5165
0,00001	69,0	61,2	0,4818	50,3	0,6388

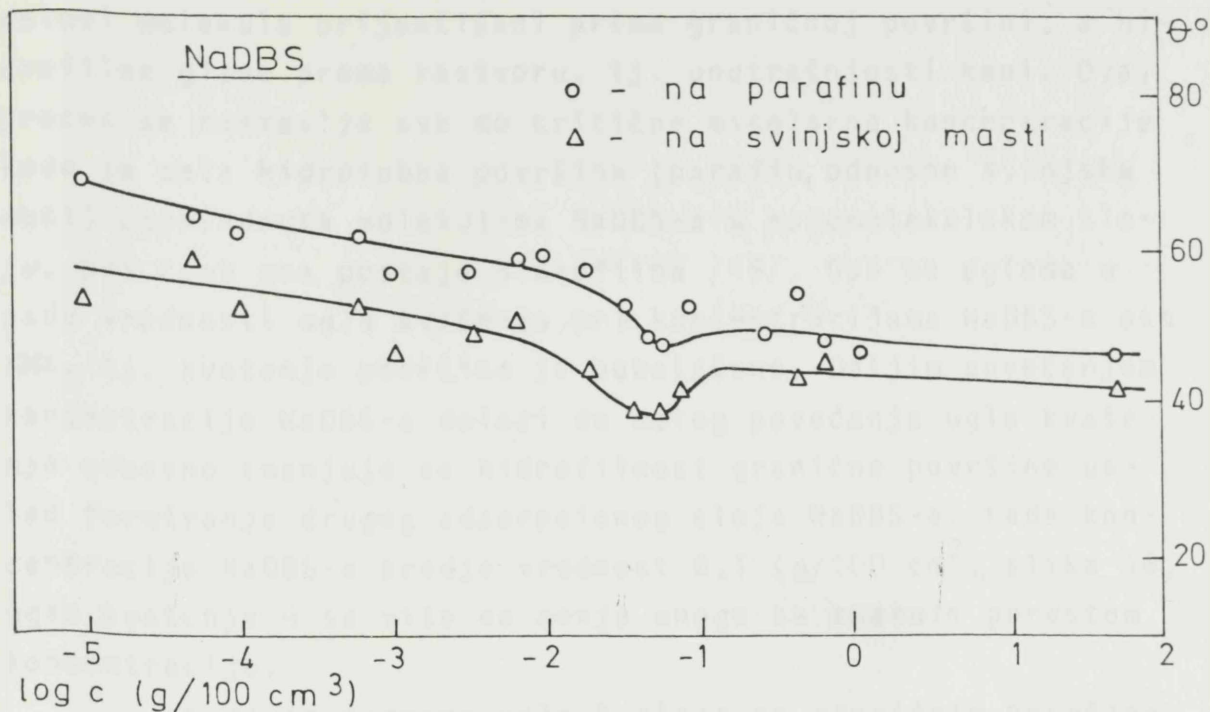


Slika 15. Zavisnost površinskog napona σ od logaritma koncentracije loge rastvora NaDBS-a, na temperaturi od 20°C

Afinitet rastvora NaDBS-a prema graničnim površinama određivan je merenjem ugla kvašenja na makropovršinama od čvrstog parafina odnosno svinjske masti na temperaturi od 20°C, pošto se na toj temperaturi svinjska mast nalazi u čvrstom stanju. Merenja su vršena pomoću angloметра na ranije opisani način.

Izmerene vrednosti ugla kvašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor za rastvore NaDBS-a različitih koncentracija date su takodje u tabeli 3.

Na slici 16 prikazana je zavisnost ugla kvašenja θ od logaritma koncentracije rastvora NaDBS-a.



Slika 16. Zavisnost ugla kvašenja Θ na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor od logaritma koncentracije $\log c$ rastvora NaDBS-a, na temperaturi od 20°C

Sa slike 16 se može zapaziti da ugao kvašenja opada sa povećanjem koncentracije NaDBS-a. U predelu koncentracije oko KMK dolazi do naglog pada vrednosti ugla kvašenja a zatim do povećanja, pri čemu se na krivoj obrazuje minimum, što je karakteristika kako za graničnu površinu parafin/rastvor tako i za graničnu površinu svinjska mast/rastvor. Nakon ovog povišenja ugao kvašenja se ne menja mnogo sa znatnim povećanjem koncentracije. Ovakvo ponašanje ugla kvašenja može se objasniti adsorpcijom molekula NaDBS-a na hidrofobnu graničnu površinu i menjanjem njenog karakte-

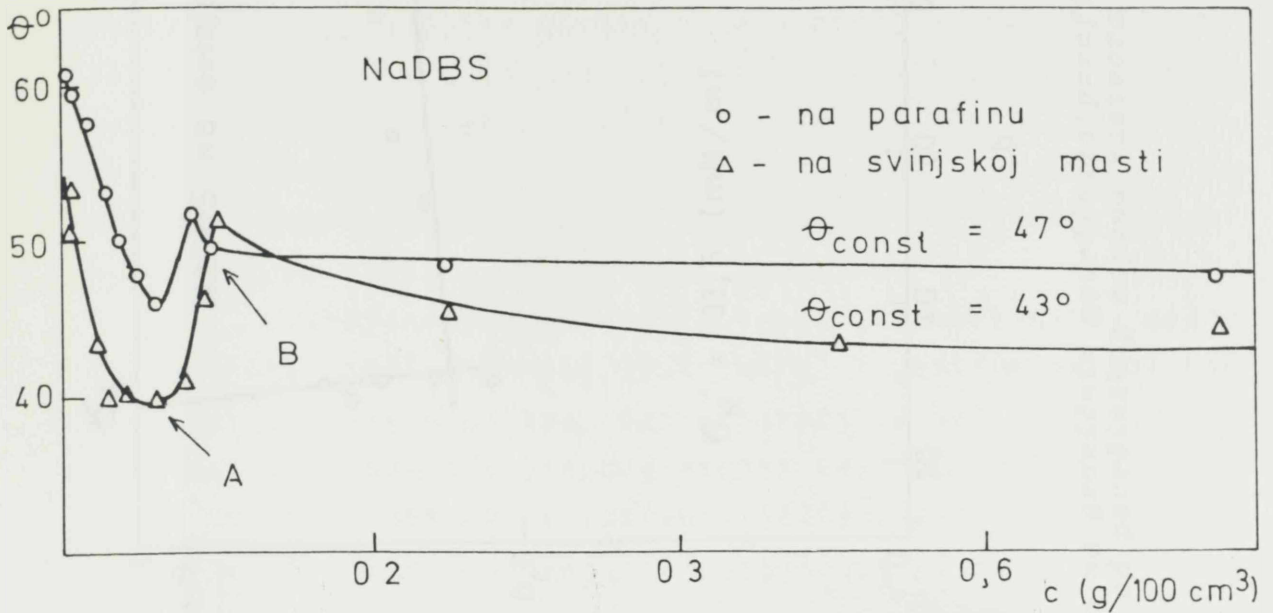
ra prelaskom u hidrofилnu /49/, što se sve odigrava u oblasti koncentracija oko KMK.

Povećanjem koncentracije NaDBS-a dolazi do adsorpcije NaDBS-a na hidrofobnu površinu tako da su hidrofobni delovi molekula orijentisani prema graničnoj površini, a hidrofилne glave prema rastvoru, tj. unutrašnjosti kapi. Ovaj proces se nastavlja sve do kritične micelarne koncentracije kada je cela hidrofobna površina (parafin, odnosno svinjska mast) zaposednuta molekulima NaDBS-a u monomolekulskom sloju, pri čemu ona postaje hidrofилna /49/. Ovo se ogleda u padu vrednosti ugla kvašenja pri koncentracijama NaDBS-a oko KMK, tj. kvašenje površine je poboljšano. Daljim povećanjem koncentracije NaDBS-a dolazi do malog povećanja ugla kvašenja odnosno smanjuje se hidrofилnost granične površine usled formiranja drugog adsorpcionog sloja NaDBS-a. Kada koncentracija NaDBS-a predje vrednost $0,1 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$, slika 16, ugao kvašenja θ se više ne menja mnogo sa znatnim porastom koncentracije.

Kada se promene ugla kvašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mašt/rastvor prikažu u zavisnosti od koncentracije rastvora NaDBS-a, kao što je dato na slici 17, bolje se uočavaju promene ugla kvašenja pri promeni karaktera granične površine. Ovo je na slici 17 označeno sa A i B. Takodje, može se zapaziti da povećanjem koncentracije rastvora NaDBS-a iznad $0,1 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ ugao kvašenja teži da zauzme konstantnu vrednost označenu sa θ_{const} , koja za graničnu površinu parafina iznosi 47° , a za graničnu površinu svinjske masti 43° .

Pošto su vrednosti ugla kvašenja na graničnoj površini svinjska mast/rastvor niže nego na graničnoj površini parafin/rastvor, može se reći da rastvori NaDBS-a bolje kvasu površinu svinjske masti odnosno imaju veći afinitet prema svinjskoj masti.

Da bi se za rastvor NaDBS-a odredila vrednost kritičnog površinskog napona σ_k pri kojoj bi došlo do potpunog

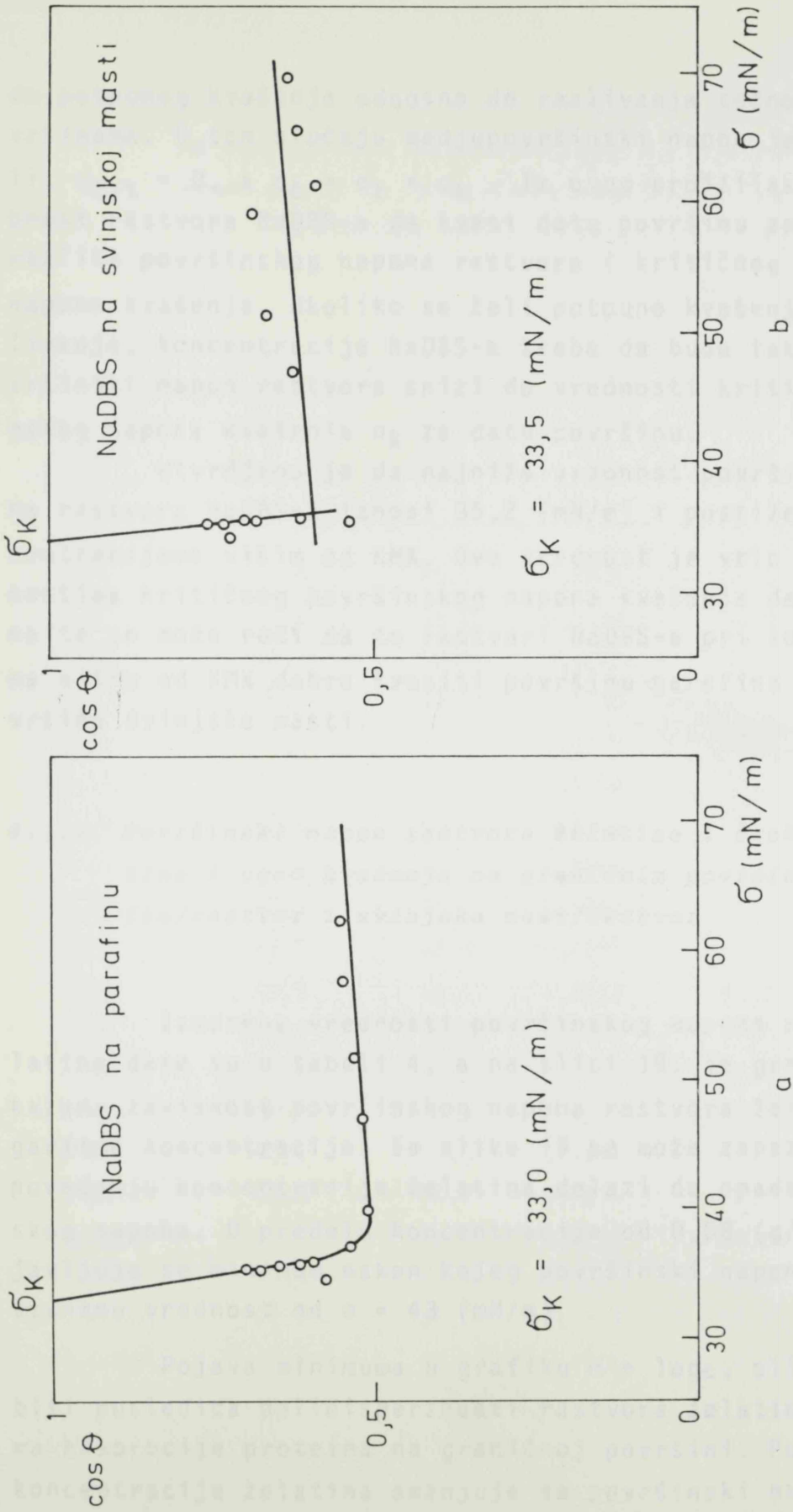


Slika 17. Zavisnost ugla kvašenja θ na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor od koncentracije c rastvora NaDBS-a

(A - prelaz hidrofobne površine u hidrofилnu,
B - prelaz hidrofилne površine u hidrofobnu)

kvašenja date granične površine, po Zismanu i sar. /53,103/, potrebno je da se nacрта zavisnost $\cos \theta$ od površinskog napona. Ova zavisnost za rastvore NaDBS-a data je na slici 18. Zapaža se da u predelu vrednosti površinskog napona koja odgovara KMK dolazi do naglog porasta vrednosti $\cos \theta$, što je karakteristično za sve površinski aktivne materije.

Ako se prava linija iza KMK produži do vrednosti $\cos \theta = 1$ dobija se vrednost kritičnog površinskog napona kvašenja, koja za površinu parafina iznosi $\sigma_k = 33$ (mN/m) i za površinu svinjske masti $\sigma_k = 33,5$ (mN/m). Kada bi rastvori NaDBS-a imali ove vrednosti površinskog napona, došlo bi



Slika 18. Zavisnost $\cos \theta$ rastvora NaDBS-a na graničnim površinama parafin/rastvor (a) i svinjska mast/rastvor (b) od površinskog napona rastvora σ , na temperaturi od 20°C

do potpunog kvašenja odnosno do razlivanja tečnosti po površinama. U tom slučaju medjupovršinski napon je jednak nuli, $\sigma_{\zeta}/t = 0$, a $\sigma_{\zeta} = \sigma_t = \sigma_k$. Iz ovog proizilazi da sposobnost rastvora NaDBS-a da kvasi datu površinu zavisi od razlike površinskog napona rastvora i kritičnog površinskog napona kvašenja. Ukoliko se želi potpuno kvašenje, tj. razlivanje, koncentracija NaDBS-a treba da bude takva da se površinski napon rastvora snizi do vrednosti kritičnog površinskog napona kvašenja σ_k za datu površinu.

Utvrđeno je da najniža vrednost površinskog napona rastvora NaDBS-a iznosi 35,2 (mN/m) i postiže se pri koncentracijama višim od KMK. Ova vrednost je vrlo bliska vrednostima kritičnog površinskog napona kvašenja datih površina te se može reći da će rastvori NaDBS-a pri koncentracijama višim od KMK dobro kvasiti površinu parafina odnosno površinu svinjske masti.

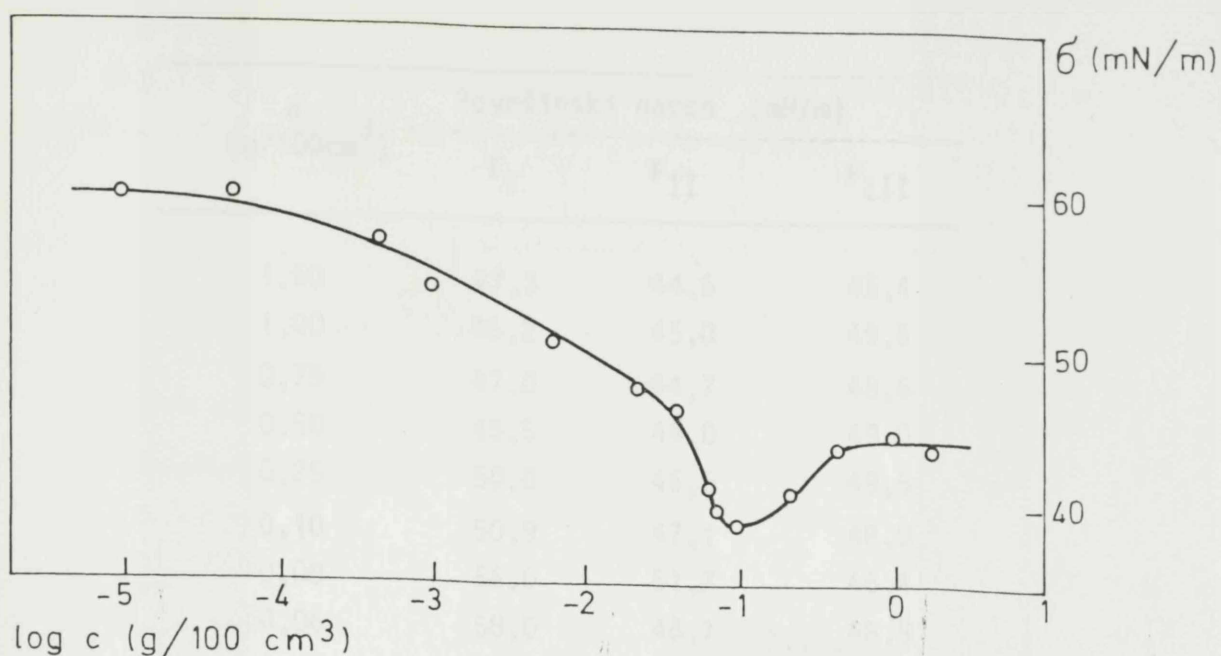
4.1.2. Površinski napon rastvora želatina i frakcija želatina i ugao kvašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor

Izmerene vrednosti površinskog napona rastvora želatina date su u tabeli 4, a na slici 19. je grafički prikazana zavisnost površinskog napona rastvora želatina od logaritma koncentracije. Sa slike 19 se može zapaziti da pri povećanju koncentracije želatina dolazi do opadanja površinskog napona. U predelu koncentracije od 0,08 (g/100 cm³) pojavljuje se minimum nakon kojeg površinski napon zauzima konstantnu vrednost od $\sigma = 43$ (mN/m).

Pojava minimuma u grafiku $\sigma \pm \log c$, slika 19 može biti posledica polidisperznosti rastvora želatina i mehanizma adsorpcije proteina na graničnoj površini. Povećanjem koncentracije želatina smanjuje se površinski napon rastvo-

Tabela 4. Vrednosti površinskog napona σ rastvora želatina različitim koncentracijama c , i vrednosti ugla kvašenja θ na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor, na temperaturi od 20°C

Želatin		Na parafinu		Na sv. masti	
c (g/100 cm ³)	σ (nN/m)	θ°	$\cos\theta$	θ°	$\cos\theta$
1,5	44,8	60,5	0,4924	66,5	0,3827
1,0	44,6	59,0	0,5150	64,0	0,4384
0,75	45,1	58,2	0,5270	66,1	0,4051
0,50	44,9	58,6	0,5210	60,3	0,4955
0,25	41,5	61,5	0,4772	57,3	0,5402
0,10	39,2	64,1	0,4368	57,4	0,5388
0,08	40,9	64,4	0,4321	54,4	0,5821
0,06	41,4	58,3	0,5255	58,8	0,5180
0,05	45,4	56,9	0,5461	53,7	0,5920
0,04	47,5	62,9	0,4555	50,9	0,6307
0,03	48,3	63,1	0,4524	61,0	0,4848
0,02	49,1	59,6	0,5060	61,0	0,4848
0,01	53,1	59,9	0,5150	56,7	0,5490
0,006	50,9	60,7	0,4894	50,1	0,4985
0,003	50,1	57,0	0,5446	60,8	0,4879
0,001	55,5	54,2	0,5850	56,2	0,5563
0,0005	57,5	52,9	0,6032	54,0	0,5878
0,0001	55,0	55,1	0,5721	55,9	0,5606
0,00005	61,7	57,5	0,5373	55,6	0,5650
0,00001	60,2	52,7	0,6060	55,7	0,5635



Slika 19. Zavisnost površinskog napona σ od logaritma koncentracije $\log c$ rastvora želatina, na temperaturi od 20°C

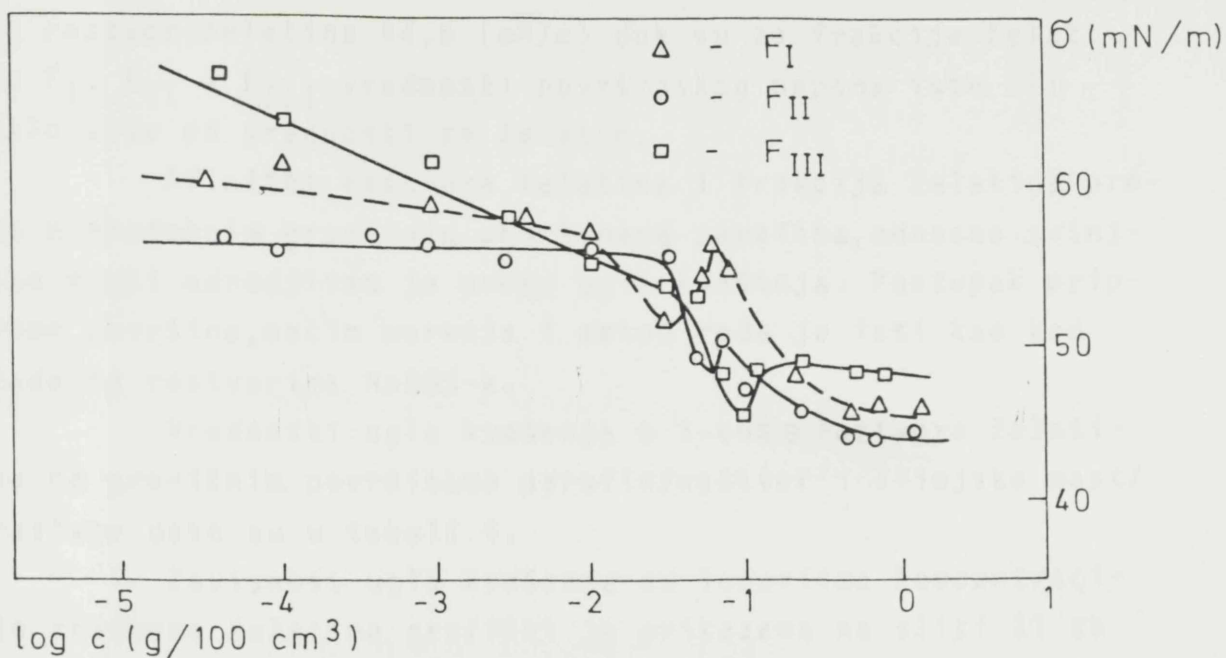
ra, to znači da se molekuli želatina adsorbuju na graničnoj površini sve dok se ne formira zasićen monomolekulski sloj. Daljim povećavanjem koncentracije želatina dolazi do "reorganizacije" molekula u graničnom sloju usled prodiranja i sklopčanih molekula želatina u monosloj, pri čemu dolazi do malog povećanja površinskog napona i formira se minimum u izgledu krive zavisnosti $\sigma \pm \log c$. Nakon toga, pri koncentracijama želatina višim od 0,1 (g/100 cm³) površinski napon dostiže konstantnu vrednost. To znači da se u graničnom sloju postiglo ravnotežno stanje /104/. Prema nekim autorima /3,47,66/ daljom adsorpcijom želatina dolazi do formiranja i drugog adsorpcionog sloja, što ne utiče na promenu površinskog napona.

Tabela 5. Vrednosti površinskog napona σ rastvora frakcija želatina različitih koncentracija c , na temperaturi od 20°C.

c (g/100cm ³)	Površinski napon (mN/m)		
	F _I	F _{II}	F _{III}
1,50	47,3	44,5	45,4
1,00	45,2	45,0	49,6
0,75	47,0	44,7	48,6
0,50	45,5	44,0	49,0
0,25	50,0	46,5	49,5
0,10	50,9	47,1	48,0
0,08	56,0	51,7	46,4
0,06	58,0	48,7	48,8
0,05	53,0	49,0	53,1
0,04	53,0	56,8	52,9
0,01	58,0	56,3	54,9
0,003	57,0	54,9	55,5
0,001	60,0	54,3	63,7
0,0001	62,0	55,7	64,3
0,00005	57,7	56,5	67,4

Izmerene vrednosti površinskog napona rastvora frakcija želatina date su u tabeli 5, a na slici 20 su grafički prikazane krive zavisnosti površinskog napona od logaritma koncentracije. Zapaža se da se kod svih frakcija pojavljuje minimum u oblasti koncentracija od 0,04 do 0,10 (g/100 cm³). Raspon koncentracija koji taj minimum obuhvata je utoliko veći ukoliko je uzorak polidisperzniji. Tako, ta je oblast najšira kod nefrakcionisanog želatina, nešto uža kod frakcije F_I, a najuža kod frakcije F_{III}. To znači

da ukoliko je uzorak polidisperzniji sporije se postiže ravnotežno stanje u graničnom sloju. Takodje, smanjenjem molekulskih masa frakcija želatina minimum se pomera prema višim koncentracijama, što se vidi iz tabele 6, pa se može reći da su kod manjih molekulskih masa potrebne više koncentracije u rastvoru da bi došlo do zasićenja monosloja.



Slika 20. Zavisnost površinskog napona σ od logaritma koncentracije $\log c$ frakcija želatina na temperaturi od 20°C

Tabela 6. Vrednosti molekulskih masa želatina i frakcija želatina i koncentracija pri kojima dolazi do minimuma krive zavisnosti $\sigma - \log c$

Uzorak	\bar{M}_w (g/mol)	c_{\min} (g/100 cm ³)
NF želatin	141.000	0,08
F _I	169.000	0,04
F _{II}	72.000	0,07
F _{III}	35.000	0,10

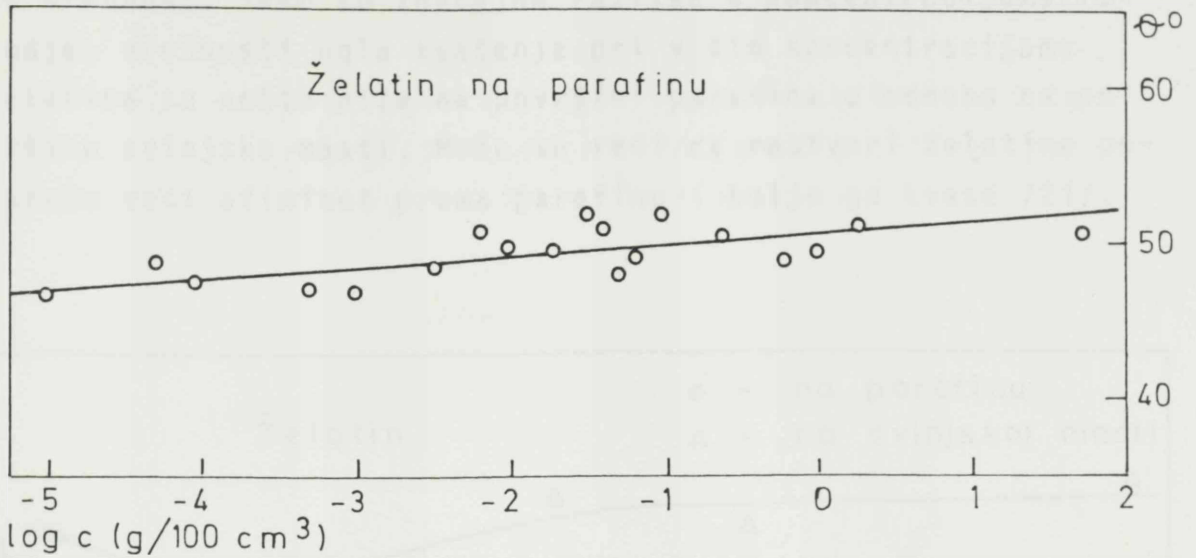
Poredjenjem vrednosti površinskog napona za rastvore želatina i frakcija želatina sa vrednostima dobijenim za rastvore NaDBS-a, može se reći da rastvori želatina i frakcija želatina pokazuju manje izraženu površinsku aktivnost, odnosno, imaju veće vrednosti površinskog napona pri istim koncentracijama, za oko 10 (mN/m). Tako u oblasti koncentracija gde se uspostavlja konstantna vrednost površinskog napona, za rastvore NaDBS-a ona iznosi 35,2 (mN/m), za rastvor želatina 44,6 (mN/m) dok su za frakcije želatina F_I , F_{II} i F_{III} vrednosti površinskog napona iste ili malo više od vrednosti za želatin.

Afinitet rastvora želatina i frakcija želatina prema hidrofobnim graničnim površinama parafina, odnosno svinjske masti odredjivan je preko ugla kvašenja. Postupak pripreme površine, način merenja i metod rada je isti kao kod rada sa rastvorima NaDBS-a.

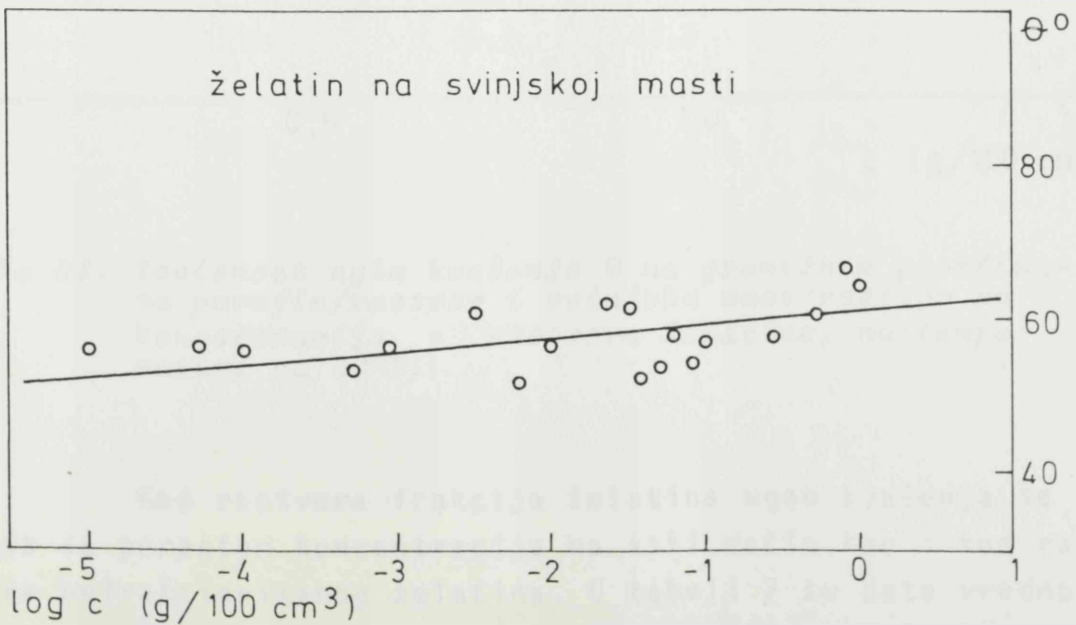
Vrednosti ugla kvašenja θ i $\cos\theta$ rastvora želatina na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor date su u tabeli 4.

Zavisnost ugla kvašenja od logaritma koncentracije rastvora želatina grafički je prikazana na slici 21 za graničnu površinu parafina i na slici 22 za površinu svinjske masti. Dobijena pravolinijska zavisnost pokazuje da u oblasti koncentracija kod kojih se javlja minimum površinskog napona ne dolazi do odgovarajućih promena ugla kvašenja. To znači da je pojava minimuma površinskog napona kod rastvora želatina posledica polidsperznosti uzorka. Pri tim koncentracijama kod rastvora želatina ne dolazi do takvih promena u adsorpcionom sloju koje bi dovele do promena karaktera granične površine, kao što je to u slučaju kod rastvora NaDBS-a.

Zavisnost ugla kvašenja na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor od koncentracije rastvora želatina prikazana je na slici 23. Pri nižim koncentracijama želatina od 0,1 (g/100 cm³) dolazi do većih

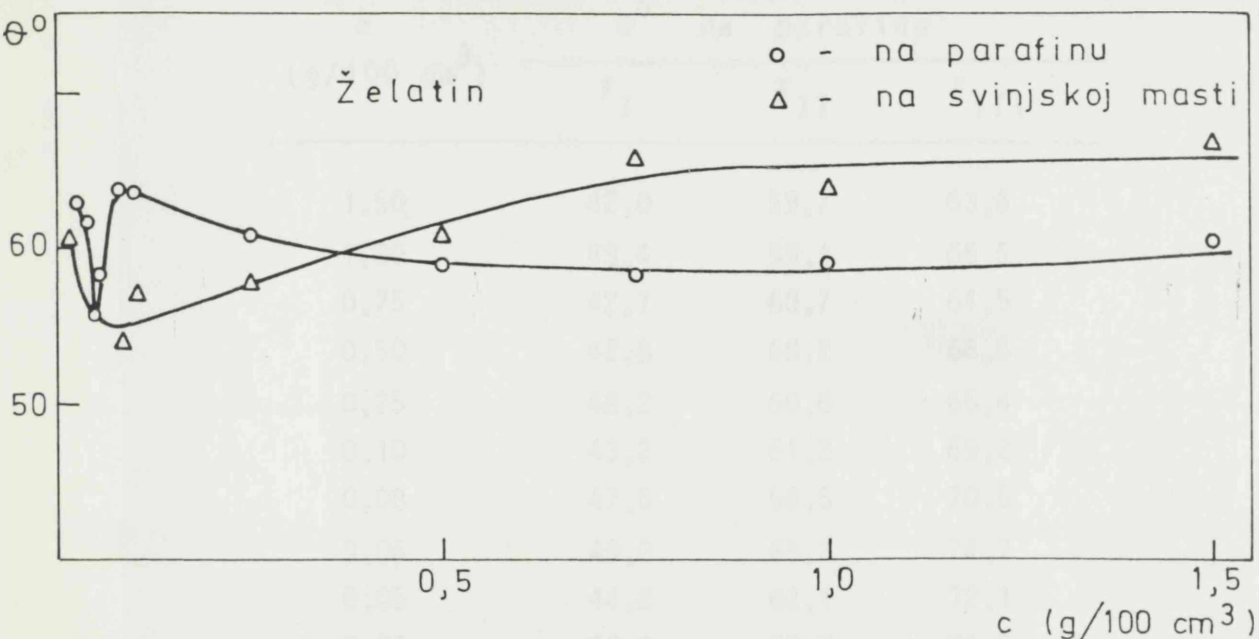


Slika 21. Zavisnost ugla kvašenja Θ na graničnoj površini parafin/rastvor od logaritma koncentracije $\log c$ rastvora želatina, na temperaturi od 20°C



Slika 22. Zavisnost ugla kvašenja Θ na graničnoj površini svinjska mast/rastvor od logaritma koncentracije $\log c$ rastvora želatina, na temperaturi od 20°C

promena u vrednostima ugla kvašenja. Nasuprot tome, pri višim koncentracijama ugao kvašenja teži da zauzme konstantnu vrednost, iako su značajne razlike u koncentracijama. Takođe, vrednosti ugla kvašenja pri višim koncentracijama želatina su nešto niže na površini parafina u odnosu na površinu svinjske masti. Može se reći da rastvori želatina pokazuju veći afinitet prema parafinu i bolje ga kvase /21/.



Slika 23. Zavisnost ugla kvašenja Θ na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor od koncentracije c rastvora želatina, na temperaturi od 20°C.

Kod rastvora frakcija želatina ugao kvašenja se menja sa porastom koncentracije na isti način kao i kod rastvora nefrakcionisanog želatina. U tabeli 7 su date vrednosti ugla kvašenja za rastvore frakcija želatina različitih koncentracija na graničnoj površini parafin/rastvor, a odgovarajući dijagram na slici 24. Pri višim koncentracijama

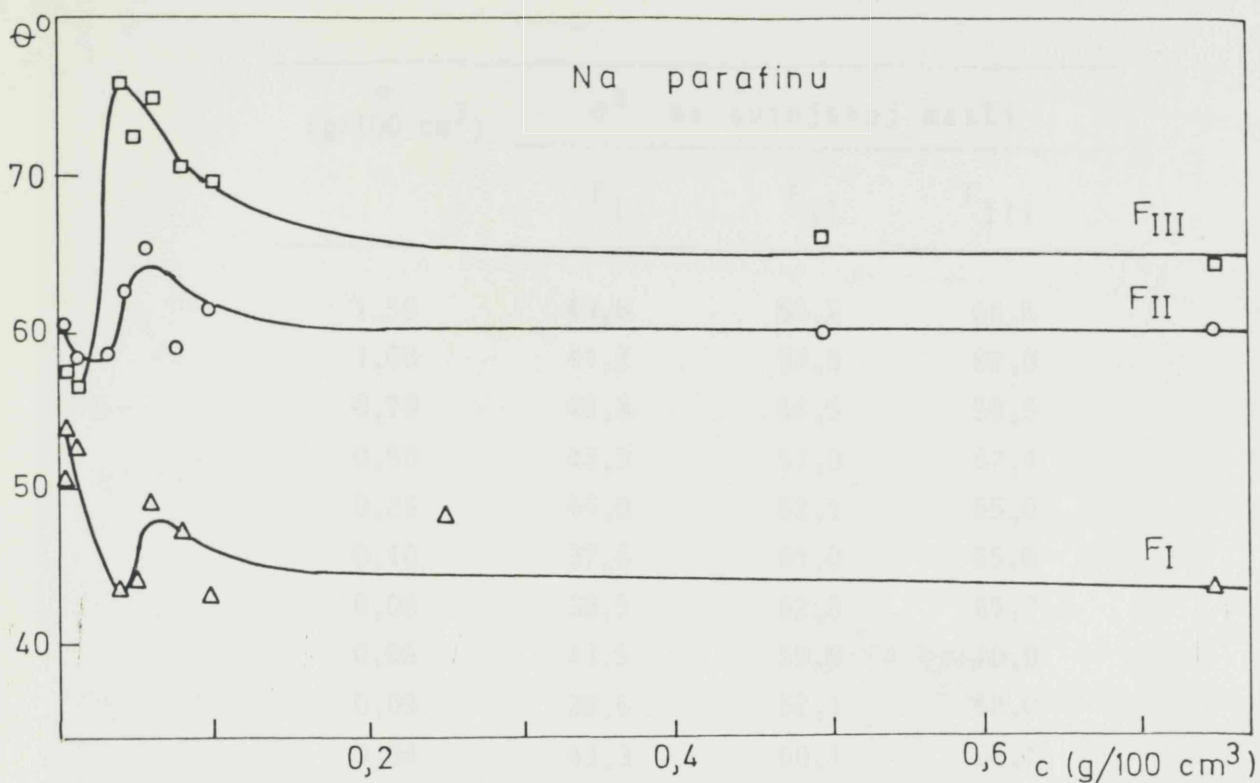
od 0,1 (g/100 cm³) i ovde, kao i kod rastvora nefrakcionisanog želatina, dolazi do uspostavljanja konstantne vrednosti ugla kvašenja.

Tabela 7. Vrednosti ugla kvašenja θ rastvora frakcija želatina različitih koncentracija na graničnoj površini parafin/rastvor, na temperaturi od 20°C

c (g/100 cm ³)	θ° na parafinu		
	F _I	F _{II}	F _{III}
1,50	42,0	59,7	63,6
1,00	43,4	59,1	65,5
0,75	42,7	60,7	64,5
0,50	42,8	60,2	66,6
0,25	48,2	60,6	65,4
0,10	43,2	61,2	69,2
0,08	47,6	58,5	70,5
0,06	49,0	65,2	74,7
0,05	44,2	62,1	72,1
0,04	43,4	58,7	76,0
0,01	52,4	57,8	56,8
0,003	51,5	59,1	57,9
0,001	53,2	69,5	59,6
0,0001	55,0	52,3	68,4
0,00005	52,4	60,4	66,9

Sa slike 24 se vidi da su vrednosti ugla kvašenja najviše kod frakcije F_{III}, dok su kod frakcije F_{II} bliže vrednostima ugla kvašenja frakcije F_{III}. Može se reći da frakcija F_I bolje kvasi površinu parafina nego frakcija F_{II}

i F_{III}.



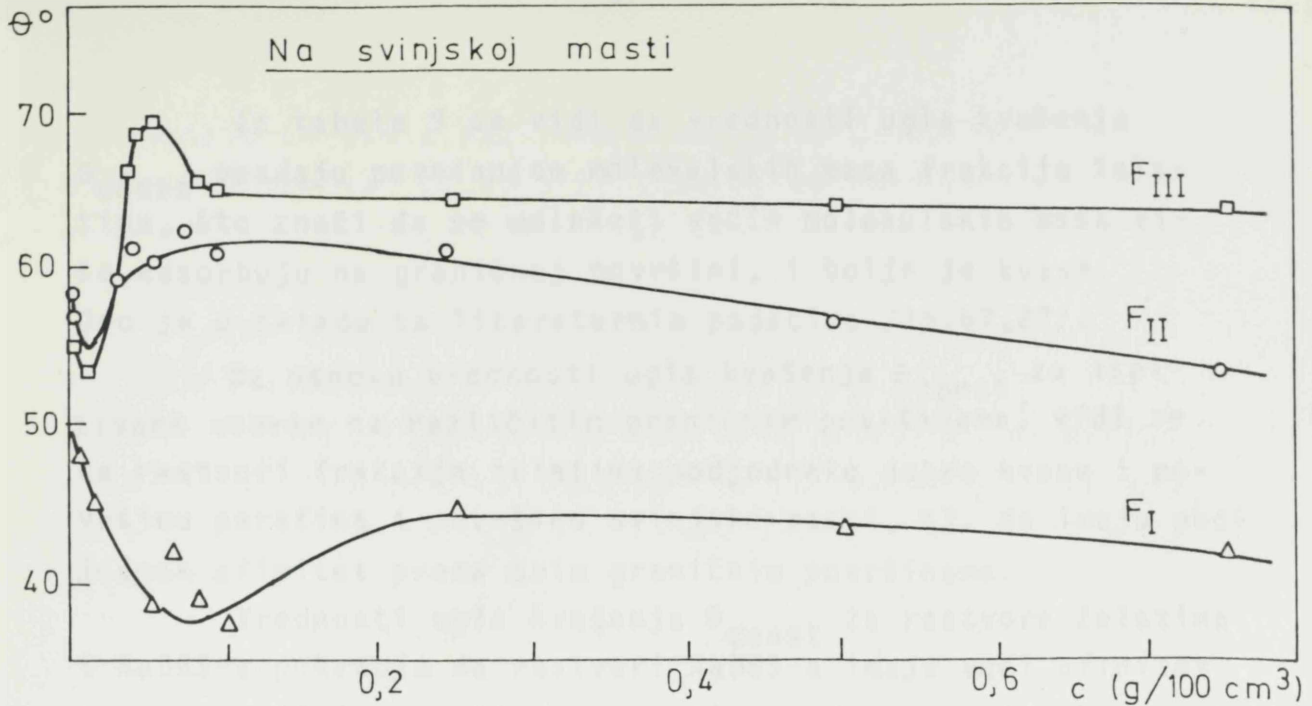
Slika 24. Zavisnost ugla kvašenja Θ na graničnoj površini parafin/rastvor od koncentracije c rastvora frakcija želatina, na temperaturi od 20°C

Slični rezultati su dobijeni za vrednosti ugla kvašenja kod frakcija želatina na graničnoj površini svinjska mast/rastvor, tabela 8 i slika 25. Vrednosti ugla kvašenja za frakcije želatina i na površini svinjske masti, nakon koncentracije rastvora od 0,1 (g/100 cm³), značajnije se ne menjaju. Ako ove vrednosti ugla kvašenja označimo sa Θ_{const} , kao i kod rastvora NaDBS-a, tada bi one predstavljale vrednost ugla kvašenja koju može da dostigne ispitivani rastvor na datoj graničnoj površini. Tada se u kapi rastvora koja se nalazi na graničnoj površini molekuli koji su u kontaktu sa površinom nalaze u ravnoteži sa onim u

Tabela 8. Vrednosti ugla kvašenja Θ rastvora frakcija želatina različitih koncentracija na graničnoj površini svinjska mast/rastvor, na temperaturi od 20°C

c (g/100 cm ³)	Θ^0 na svinjskoj masti		
	F_I	F_{II}	F_{III}
1,50	43,8	56,2	65,5
1,00	41,2	57,0	62,0
0,75	42,3	54,5	59,5
0,50	43,3	57,0	67,4
0,25	44,0	62,1	65,0
0,10	37,6	61,0	65,8
0,08	38,5	62,8	65,7
0,06	43,5	59,9	70,0
0,05	38,5	62,1	68,0
0,04	43,3	60,1	66,7
0,01	47,0	53,9	53,2
0,003	51,0	65,8	45,7
0,001	52,0	65,7	49,7
0,0001	53,4	69,2	49,7
0,00005	50,4	48,0	51,4

unutrašnjosti kapi. Ovo ravnotežno stanje zavisi kako od osobina rastvora, tako i od osobina granične površine. Prema tome, vrednost ugla kvašenja Θ_{const} bi predstavljala karakterističnu veličinu za dati rastvor i graničnu površinu.



Slika 25. Zavisnost ugla kvašenja θ rastvora frakcija želatina na graničnoj površini svinjska mast/rastvor od koncentracije c , na temperaturi od 20°C

Vrednosti ugla kvašenja θ_{const} za sve ispitivane rastvore (rastvori želatina, frakcija želatina i NaDBS-a) na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor prikazane su u tabeli 9.

Tabela 9. Vrednosti ugla kvašenja θ_{const} rastvora želatina, frakcija želatina i NaDBS-a na različitim graničnim površinama, kao i odgovarajuće molekulske mase \bar{M}_w

Uzorak	\bar{M}_w (g/mol)	$\theta_{\text{const}}^{\circ}$ na parafinu	$\theta_{\text{const}}^{\circ}$ na sv. masti
Želatin	141.000	59	65
F _I	169.000	43	42
F _{II}	72.000	60	57
F _{III}	35.000	65	65
NaDBS	348	47	43

Iz tabele 9 se vidi da vrednosti ugla kvašenja Θ_{const} opadaju povećanjem molekulskih masa frakcija želatina, što znači da se molekuli većih molekulskih masa više adsorbuju na graničnoj površini, i bolje je kvase. Ovo je u skladu sa literaturnim podacima /16,67,22/.

Na osnovu vrednosti ugla kvašenja Θ_{const} za ispitivane uzorke na različitim graničnim površinama, vidi se da rastvori frakcija želatina podjednako dobro kvase i površinu parafina i površinu svinjske masti, tj. da imaju podjednak afinitet prema ovim graničnim površinama.

Vrednosti ugla kvašenja Θ_{const} za rastvore želatina i NaDBS-a pokazuju da rastvori NaDBS-a imaju veći afinitet prema graničnim površinama parafina, odnosno svinjske masti u odnosu na rastvor želatina.

4.2. OSOBINE MAKROFILOMOVA

Želatinski makrofilmovi su formirani sušenjem rastvora želatina koncentracije 3,0 (g/100 cm³) uz dodatak različitih koncentracija FA na staklenoj površini. Nakon toga, formirani film je odvajan od staklene površine i posmatran je izgled i ispitivana rastvorljivost u bidestilovanoj vodi na različitim temperaturama.

Pošto je u emulzijama osim želatina prisutan i NaDBS, potrebno je ispitati i njegov uticaj na osobine formiranih makrofilmova. U tom cilju u rastvor želatina različitog sadržaja FA dodavano je i 3,0 (g/100 cm³) NaDBS-a.

Filmovi formirani iz rastvora želatina koncentracije 3,0 (g/100 cm³) bez i uz dodatak FA različitih koncentracija ne razlikuju se po izgledu. Oni su prozirni, bezbojni i neelastični. Medjutim, rastvorljivost filmova se razlikuje u zavisnosti od sadržaja FA. Filmovi formirani bez dodataka FA (gde nije došlo do umrežavanja želatina), u vodi temperature 20°C bubre i postepeno se rastvaraju. Nasuprot tome, filmovi formirani iz rastvora želatina i 0,5% FA

rastvaraju se tek u vodi temperature 40°C , dok se ostali filmovi, umreženi sa 1,0% FA i više, ne rastvaraju ni u vodi temperature ključanja, već samo omekšavaju i lako se raskidaju. Nisu primećene razlike u izgledu i rastvorljivosti želatinskih filmova formiranih na sobnoj temperaturi i onih formiranih u sušnici na 40°C .

Filmovi formirani iz rastvora želatina koncentracije $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ uz dodatak $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ NaDBS-a i različitih koncentracija FA pokazuju drugačije osobine od prethodnih.

Već prilikom razlivanja rastvora po staklenoj površini primećeno je da su rastvori tečnije konzistencije iako je ukupna koncentracija rastvora duplo veća, tj. $6,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$. Formirani filmovi su bledomlečni, elastični i otporni na kidanje. Rastvorljivost ovih filmova se ne razlikuje od rastvorljivosti filmova bez dodatka NaDBS-a. I ovi filmovi bez dodatka FA se rastvaraju u vodi temperature 20°C , sa 0,5% FA u vodi temperature 40°C , a sa 1,0% i više FA ne rastvaraju se ni pri dužem zagrevanju u vodi temperature ključanja. Za razliku od umreženih želatinskih filmova bez NaDBS-a, filmovi sa NaDBS-om u vodi znatnije bubre i obrazuju fine elastične opne koje se taško raskidaju.

Na osnovu ispitivanja osobina želatinskih makrofilмова može se zaključiti da je za potpuno umrežavanje rastvora želatina koncentracije $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ dovoljno dodati 1,0% FA na masu želatina, a isto toliko je dovoljno i za umrežavanje istog tog rastvora želatina u prisustvu $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ NaDBS-a.

Izmenjene osobine umreženih želatinskih opni u prisustvu NaDBS-a (jače bubrenje i elastičnost) su posledica interakcije molekula NaDBS-a i želatina u rastvoru. Naime, usled konformacijskih promena na molekulu želatina izazvanih interakcijom sa molekulima NaDBS-a, zbijenost lanaca molekula želatina je manja, pa je i smanjena mogućnost umrežavanja sa FA. Ove omogućava prodiranje molekula vode unu-

tar opne i njeno jače bubrenje. Medjutim, bubrenje ne do-
vodi do rastvaranja opni, već se samo povećava elastičnost
i mehanička otpornost, što je kvalitet više u odnosu na
želatinske makrofilmove bez prisustva NaDBS-a. Prema tome,
ako dolazi do formiranja umreženih želatinskih filmova u
prisustvu maksimalnog sadržaja NaDBS-a i 1,0% FA, oni će se
formirati i pri nižim sadržajima NaDBS-a, kada je njegov u-
ticaj na molekule želatina manji.

Na osnovu ispitivanja osobina želatinskih makrofil-
mova bez i u prisustvu NaDBS-a može se pretpostaviti da će
se na kapima emulzija nakon procesa mikrokapsulacije formi-
rati elastične i mehanički otporne umrežene želatinske mik-
roopne, tj. mikrofilmovi. Medjutim, uslovi umrežavanja pri
formiranju makrofilmova nisu isti kao kod emulzija. Makro-
filmovi su formirani sušenjem rastvora 24 časa, i tokom ce-
log tog perioda je moguće umrežavanje sa FA. Kod emulzija
FA se dodaje nakon pripremanja, a nakon jednog sata staja-
nja emulzija se raspršivanjem u "Spray Dryer-u" osuši za
nekoliko sekundi. Prema tome, kod emulzija vremenski period
za proces umrežavanja je sveden praktično na jedan sat. Zbog
toga je, radi sigurnosti, odlučeno da se koristi veći sadr-
žaj FA od 1,0%, tako da je dodavano 3% FA na masu želatina.
Povećani sadržaj FA bi trebao da omogući umrežavanje želati-
na u vremenskom periodu od jednog sata.

4.3. OSOBINE 20%-TNIH EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA ŽELATINA I NaDBS-A

Na osnovu prethodnih ispitivanja osobina rastvora
želatina i NaDBS-a za dalja istraživanja odabrane su koncen-
tracije pri kojima je definisana površinska aktivnost rast-
vora i afinitet prema parafinu i svinjskoj masti. To su, kao
što je već rečeno, koncentracije želatina i NaDBS-a veće od
0,1 (g/100 cm³). Na osnovu toga su pripremane 20%-tne emul-

zije parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima želatina i NaDBS-a koncentracija 0,6; 1,5 i 3,0 (g/100 cm³).

4.3.1. Veličina i raspodela veličina kapi emulzija pripremanih u rastvorima želatina

Rezultati određivanja veličine i raspodele veličina kapi ispitivanih emulzija obradjeni su na računaru. Za svaki uzorak je dobijena tabela parametara raspodele određenih iz eksperimentalnih podataka (e) i računski dobijenih podataka (r) iz regresione jednačine. Izračunate vrednosti parametara raspodele prikazane su u tabeli 10 na primeru 20%-tne emulzije svinjske masti u rastvoru 3,0 (g/100cm³) želatina.

U tabeli 10 su prikazani parametri za brojčanu, prečničku, površinsku i zapreminsku raspodelu. Za površinsku raspodelu je određen i histogram raspodele (za eksperimentalne podatke) sa ucrtanom krivom gama-raspodele dobijenom iz parametara regresione jednačine, što je prikazano na slici 26 za primer iz tabele 10.

Od izračunatih parametara u daljem radu će se pratiti samo promene parametara površinske raspodele i to: srednji prečnik kapi \bar{x} (μm), specifična površina S (m^2/cm^3), kao i standardno odstupanje izmerenih prečnika od srednje vrednosti σ (μm). Ostali parametri površinske raspodele pobježe karakterišu raspodelu i izgled krive raspodele, ali nemaju značaja za proces adsorpcije. Isto tako iz tabele 10 i slike 26 se može videti dobro slaganje eksperimentalnih i računski dobijenih vrednosti parametara raspodele. Kod nekih uzoraka funkcija gama-raspodele ne koreliše tako dobro eksperimentalne podatke i kod njih dolazi do manjeg ili većeg odstupanja računskih od eksperimentalnih vrednosti. Zbog toga će se u daljem izlaganju pratiti i prikazivati samo eksperimentalne vrednosti parametara raspodele.

Tabela 10. Parametri raspodele veličina kapi i parametri regresione jednačine 20%-tne emulzije svinjske masti u rastvoru 3,0 (g/100 cm³) želatina.

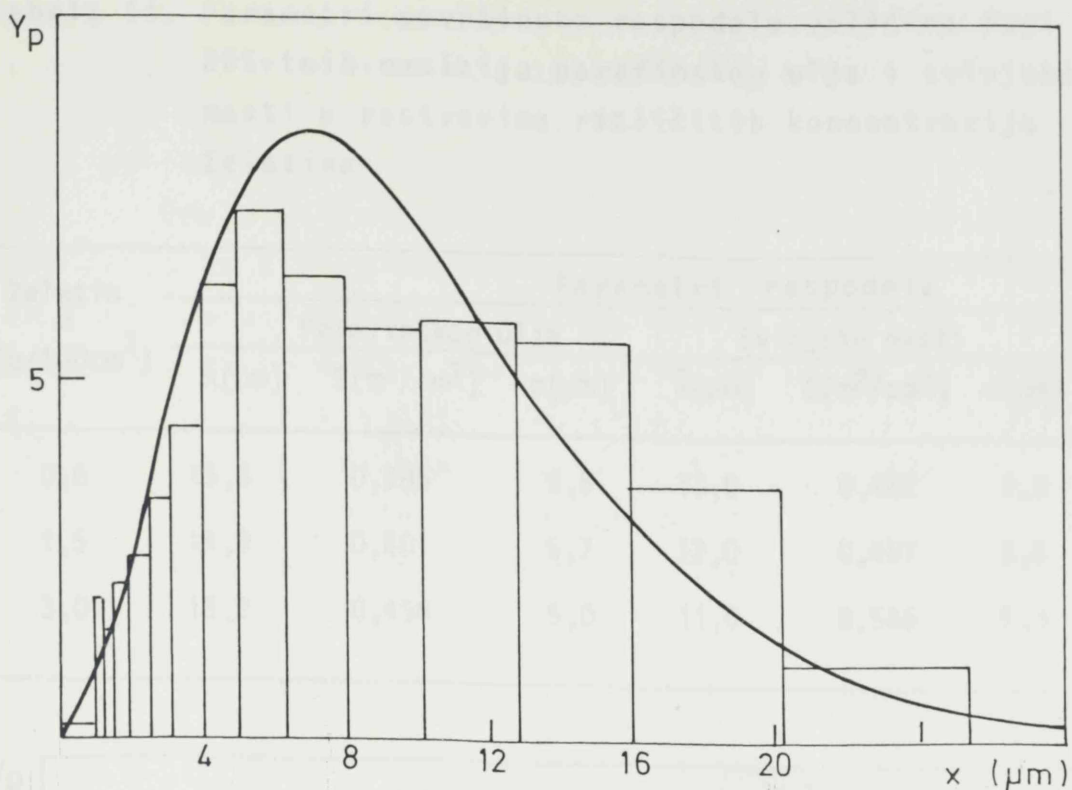
Parametri raspodele		Brojčane	Prečničke	Površinske	Zapreminske
Srednji preč. \bar{x} (μm)	e	3,83	7,49	10,9	13,7
	r	4,21	7,13	10,0	13,0
Varijansa	e	14,0	16,2	29,9	27,3
	r	12,3	20,8	29,3	37,9
Stand.odstup. σ (μm)	e	3,75	5,12	5,47	5,22
	r	3,51	4,56	5,42	6,12
Asimetrija β_1	e	3,47	0,799	0,101	0,002
	r	2,78	1,64	1,16	0,900
Spljoštenost β_2	e	6,98	3,16	2,27	2,26
	r	7,16	5,46	4,74	4,35
a	e	0,273	0,286	0,363	0,503
	r	0,343	0,343	0,343	0,343
Spec.površ. S (m^2/cm^3)	e	0,546	0,546	0,546	0,546
	r	0,597	0,597	0,597	0,597
Najzastuplj.pr. X (μm)	e	1,13	1,13	5,69	14,4
	r	1,30	4,21	7,13	10,1

Parametri regresione jednačine $Y_p = AZ + B$

A = 2,4439

B = - 0,2233 $Y_p = 2,4439 Z - 0,2233$

R = 0,9965



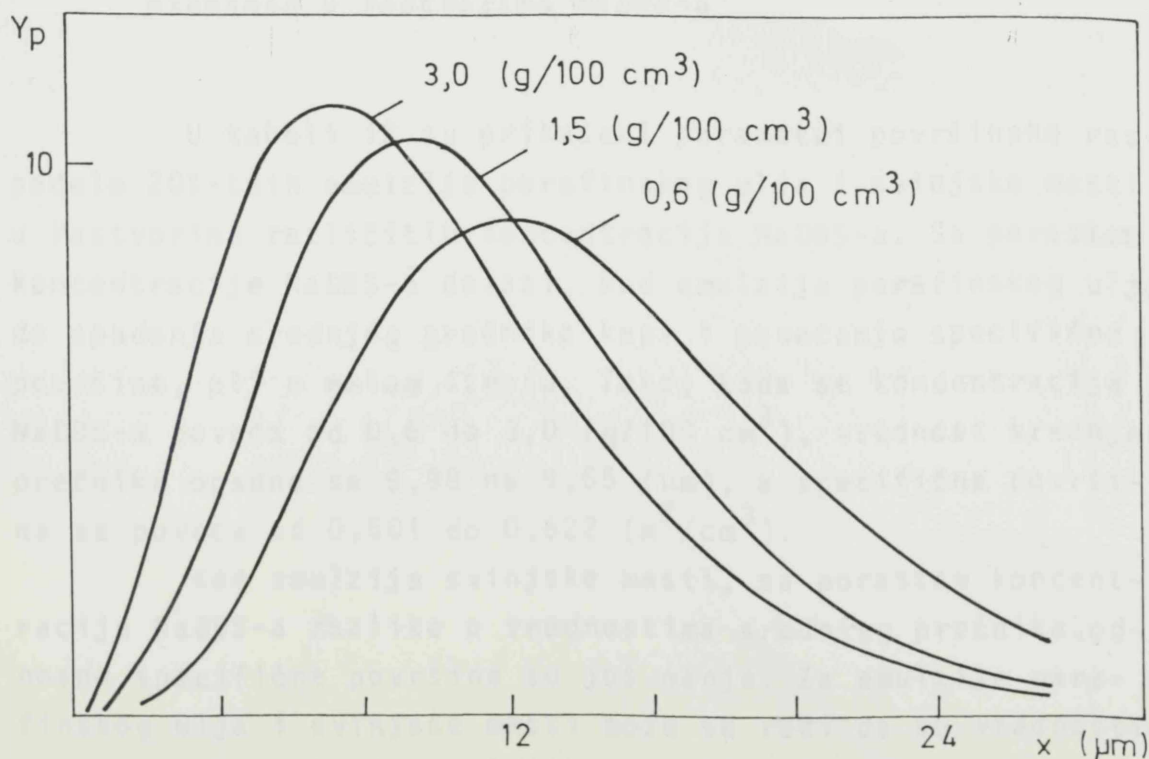
Slika 26. Histogram i kriva površinske gama-raspodele 20%-tne emulzije svinjske masti u rastvoru 3,0 (g/100 cm³) želatina

U tabeli 11 prikazane su vrednosti parametara površinske raspodele 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija želatina.

Kod svih ispitivanih emulzija sa povećanjem koncentracije želatina opada srednji prečnik kapi, a raste specifična površina. Standardno odstupanje od srednje vrednosti prečnika kapi opada sa porastom koncentracije želatina, što govori o manjoj polidisperznosti uzorka. Kako se menja raspodela veličina kapi kod emulzija sa porastom koncentracije želatina mnogo je uočljivije kada se porede krive raspodele, što je dato primerom 20%-tne emulzije svinjske masti prikazanim na slici 27. Zapaže se da se maksimum

Tabela 11. Parametri površinske raspodele veličina kapi 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima različitim koncentracija želatina

Želatin c (g/100cm ³)	Parametri raspodele					
	Parafinskog ulja			Svinjske masti		
	\bar{x} (μ m)	S(m ² /cm ³)	σ (μ m)	\bar{x} (μ m)	S(m ² /cm ³)	σ (μ m)
0,6	15,6	0,385	5,5	13,0	0,462	5,9
1,5	14,9	0,401	5,7	12,0	0,497	5,5
3,0	13,2	0,456	5,0	11,0	0,546	5,5



Slika 27. Krive površinske gama-raspodele 20%-tnih emulzija svinjske masti u rastvorima želatina različitim koncentracija

krivih raspodele pomera prema nižim vrednostima prečnika sa povećanjem koncentracije želatina. Iz porasta maksimuma krivih i smanjenja njihovih širina vidi se da se smanjuje polidisperznost uzoraka.

Emulzije svinjske masti imaju niže vrednosti srednjeg prečnika kapi u odnosu na emulzije parafinskog ulja, što znači da u prisustvu želatina dolazi do boljeg dispergovanja svinjske masti, iako želatin ima nešto veći afinitet prema parafinskom ulju. Medjutim, dispergovanje svinjske masti se vrši na temperaturi od 40°C , pri čemu je mast u tečnom stanju, te je izraženije dejstvo prisutnih komponenti svinjske masti na adsorpciju želatina.

4.3.2. Veličina i raspodela veličina kapi emulzija pripremanih u rastvorima NaDBS-a

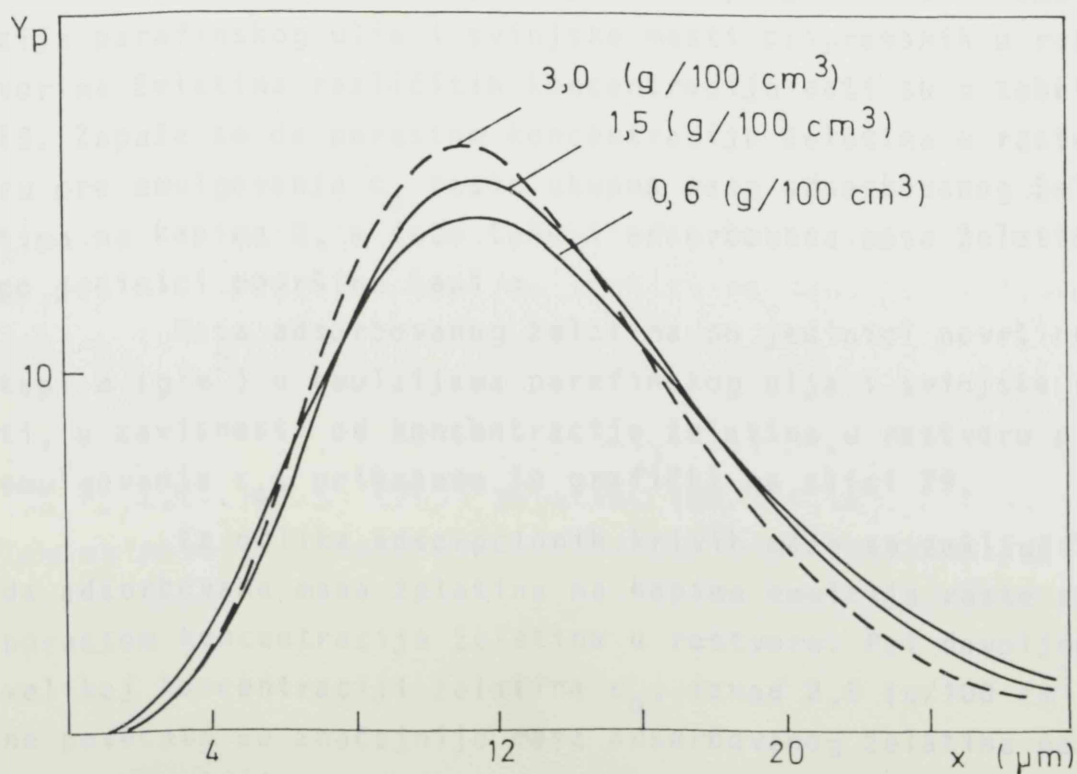
U tabeli 12 su prikazani parametri površinske raspodele 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a. Sa porastom koncentracije NaDBS-a dolazi, kod emulzija parafinskog ulja, do opadanja srednjeg prečnika kapi i povećanja specifične površine, ali u malom iznosu. Tako, kada se koncentracija NaDBS-a poveća od 0,6 do 3,0 (g/100 cm³), vrednost srednjeg prečnika opadne sa 9,98 na 9,65 (μm), a specifična površina se poveća od 0,601 do 0,622 (m²/cm³).

Kod emulzija svinjske masti, sa porastom koncentracije NaDBS-a razlike u vrednostima srednjeg prečnika, odnosno specifične površine su još manje. Za emulzije parafinskog ulja i svinjske masti može se reći da su vrednosti srednjeg prečnika i specifične površine kapi konstantne sa porastom koncentracije NaDBS-a od 0,6 do 3,0 (g/100 cm³). Jedino se smanjuje polidisperznost emulzija, što se vidi iz opadanja vrednosti standardnog odstupanja σ . Izgled kri-

Tabela 12. Parametri površinske raspodele veličina kapi 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a

NaDBS-a (g/100 cm ³)	Parametri raspodele					
	Parafinskog ulja			Svinjske masti		
	\bar{x} (μm)	S(m ² /cm ³)	σ(μm)	\bar{x} (μm)	S(m ² /cm ³)	σ(μm)
0,6	9,98	0,601	4,4	10,00	0,600	5,1
1,5	9,93	0,604	4,1	10,05	0,597	4,8
3,0	0,65	0,622	4,2	10,07	0,596	4,6

vih površinske gama-raspodele dobijenih za različite koncentracije NaDBS-a ovo jasno pokazuje, što se vidi iz primera na slici 28.



Slika 28. Krive površinske gama-raspodele 20%-tnih emulzija svinjske masti i rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a

Razlike u raspodeli veličina kapi emulzija parafinskog ulja i svinjske masti su minimalne, odnosno može se reći da se vrednosti srednjeg prečnika kapi kod emulzija parafinskog ulja kreću oko 9,9 (μm), a kod emulzija svinjske masti oko 10,0 (μm). Medjutim, kada se porede vrednosti srednjih prečnika kapi emulzija pripremanih u rastvorima NaDBS-a sa odgovarajućim u rastvorima želatina, ove razlike su značajnije. Emulzije pripremane u rastvorima NaDBS-a imaju niže vrednosti srednjeg prečnika od onih sa želatinom za 30-50%. Ovo je i logično s obzirom da je NaDBS površinski aktivna materija sa većom površinskom aktivnošću i afinitetom prema parafinskom ulju i svinjskoj masti u odnosu na želatin.

4.3.3. Adsorpcija želatina na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti

Rezultati odredjivanja adsorpcije 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima želatina različitih koncentracija dati su u tabeli 13. Zapaža se da porastom koncentracije želatina u rastvoru pre emulgovanja c_0 raste ukupna masa adsorbovanog želatina na kapima Q , a isto tako i adsorbovana masa želatina po jedinici površine kapi α .

Masa adsorbovanog želatina po jedinici površine kapi α (g/m^2) u emulzijama parafinskog ulja i svinjske masti, u zavisnosti od koncentracije želatina u rastvoru pre emulgovanja c_0 , prikazana je grafički na slici 29.

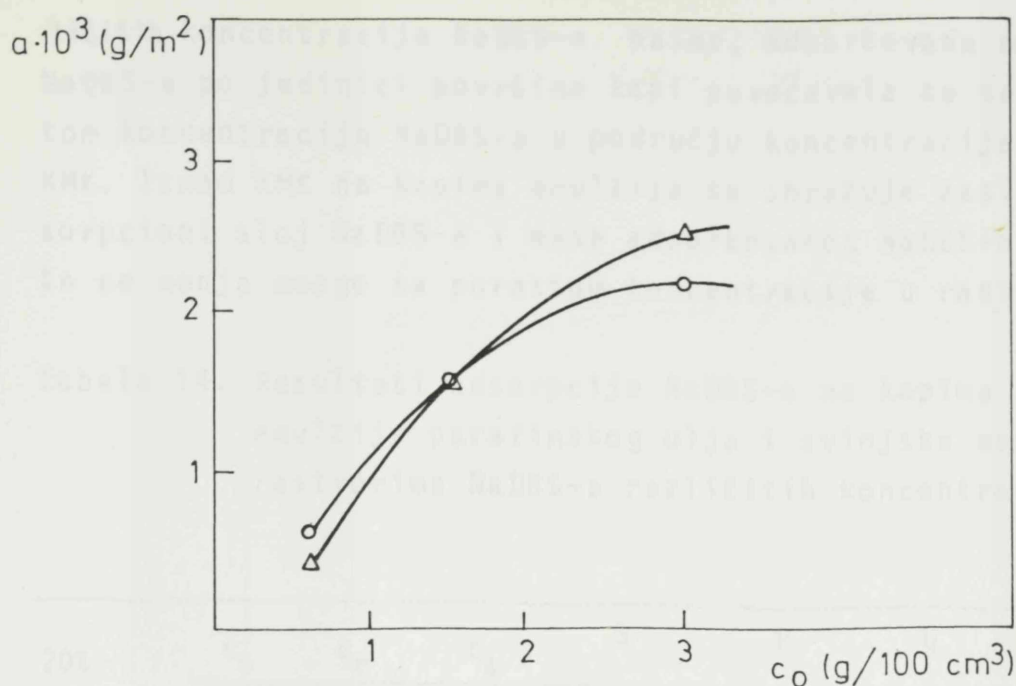
Iz oblika adsorpcionih krivih može se zaključiti da adsorbovana masa želatina na kapima emulzija raste sa porastom koncentracije želatina u rastvoru. Pri dovoljno velikoj koncentraciji želatina c_0 , iznad 2,5 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$), ne povećava se značajnije masa adsorbovanog želatina na kapima emulzija.

Tabela 13. Rezultati adsorpcije želatina na kapima 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima želatina različitih koncentracija

20% Emul- zija	c_0 (g/100 cm ³)	c_e (g/100 cm ³)	c_a (g/100 cm ³)	S (m ² /cm ³)	P (m ²)	Q (g)	$a \cdot 10^3$ (g/m ²)
Paraf. ulja	0,6	0,594	0,006	0,385	11,6	0,0072	0,623
	1,5	1,484	0,016	0,401	12,0	0,0192	1,596
	3,0	2,975	0,025	0,456	13,7	0,0300	2,193
Svinj. masti	0,6	0,595	0,006	0,462	13,9	0,0066	0,476
	1,5	1,480	0,020	0,497	14,9	0,0240	1,610
	3,0	2,965	0,035	0,547	16,4	0,0420	2,559

Masa adsorbovanog želatina na kapima emulzija svinjske masti je viša nego kod emulzija parafinskog ulja, pri istoj koncentraciji želatina u rastvoru. To takodje potvrđuje da želatin ima veći afinitet prema svinjskoj masti nego prema parafinskom ulju, u uslovima kada je svinjska mast u tečnom stanju.

Važno je napomenuti da je pH vrednost vodenih rastvora želatina korišćenih u ovom radu bila 5,18, što je blisko izoelektričnoj tački želatina (pH = 5,15). U ovim uslovima moguća je maksimalna adsorpcija želatina na kapima, što je važno za formiranje omotača oko kapi u procesu mikrokapsulacije.



Slika 29. Adsorbovana masa želatina a na kapima emulzija parafinskog ulja (o) i svinjske masti (Δ) u zavisnosti od koncentracije želatina u rastvoru pre emulgovanja c_0

4.3.4 Adsorpcija NaDBS-a na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti

Rezultati adsorpcije NaDBS-a na kapima 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti dati su u tabeli 14, a adsorpcione krive su prikazane na slici 30.

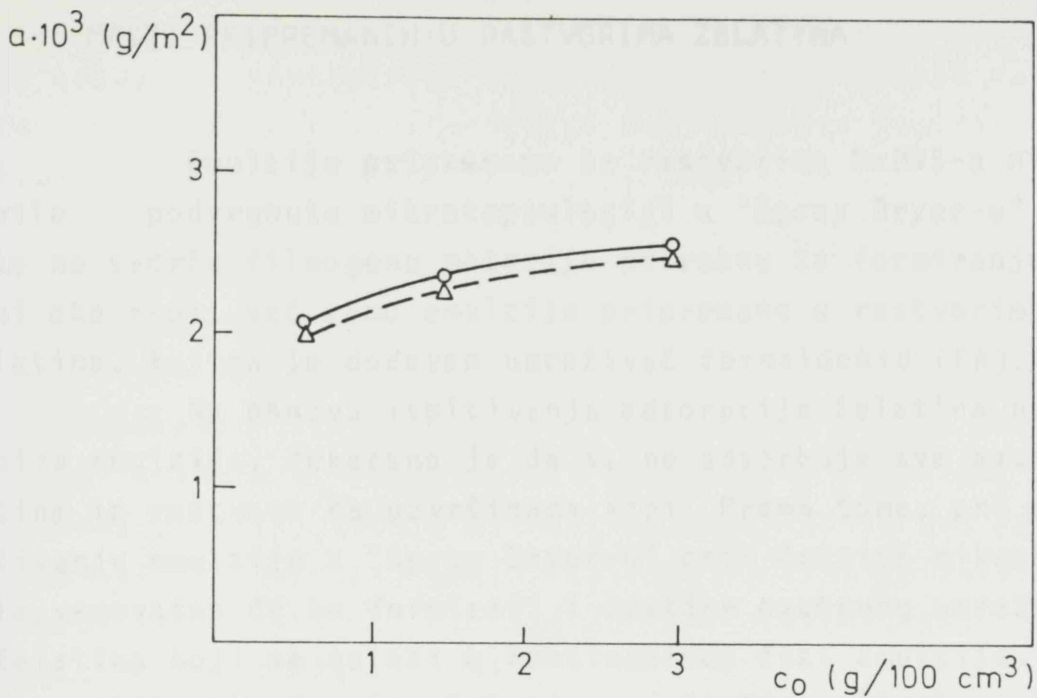
Iz tabele 14 se vidi da se masa adsorbovanog NaDBS-a po jedinici površine kapi a malo povećava sa porastom koncentracije NaDBS-a u rastvoru c_0 , što potvrđuje i izgled adsorpcionih krivih. Dobijeni rezultati adsorpcije su u saglasnosti sa podacima iz naših ranijih radova, Dokić i sar. /9/, gde je ispitivana adsorpcija NaDBS-a na kapima 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvorima ra-

ličitih koncentracija NaDBS-a. Naime, adsorbovana masa NaDBS-a po jedinici površine kapi povećavala se sa porastom koncentracije NaDBS-a u području koncentracija ispod KMK. Iznad KMK na kapima emulzija se obrazuje zasićen adsorpcioni sloj NaDBS-a i masa adsorbovanog NaDBS-a se više ne menja mnogo sa porastom koncentracije u rastvoru.

Tabela 14. Rezultati adsorpcije NaDBS-a na kapima 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima NaDBS-a različitih koncentracija

20% emul- zija	c_o (g/100 cm ³)	c_e (g/100 cm ³)	c_a (g/100 cm ³)	S (m/cm ³)	P (m ²)	Q (g)	$a \cdot 10^3$ (g/m ²)
Paraf. ulja	0,6	0,570	0,030	0,601	18,03	0,036	2,01
	1,5	1,465	0,035	0,604	18,12	0,042	2,32
	3,0	2,960	0,040	0,622	18,66	0,048	2,55
Svinjske masti	0,6	0,571	0,029	0,600	18,00	0,0348	1,98
	1,5	1,466	0,034	0,597	17,91	0,0408	2,28
	3,0	2,963	0,037	0,596	17,88	0,0444	2,48

Ako se zna da KMK NaDBS-a iznosi 0,05 (g/100 cm³), jasno je da su koncentracije korišćene u ovom radu daleko iznad ove vrednosti, te otuda i mali porast adsorbovane mase NaDBS-a a sa porastom njegove koncentracije u rastvoru.



Slika 30. Adsorbovana masa NaDBS-a a na kapima emulzija parafinskog ulja (o) i svinjske masti (Δ) u zavisnosti od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0

4.4. MIKROKAPSULACIJA EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA ŽELATINA

Emulzije pripravane sa rastvorima NaDBS-a nisu bile podvrgnute mikrokapsulaciji u "Spray Dryer-u" pošto ne sadrže filmogenu materiju potrebnu za formiranje opni oko kapi, već samo emulzije pripravane u rastvorima želatina, kojima je dodavan umreživač formaldehid (FA).

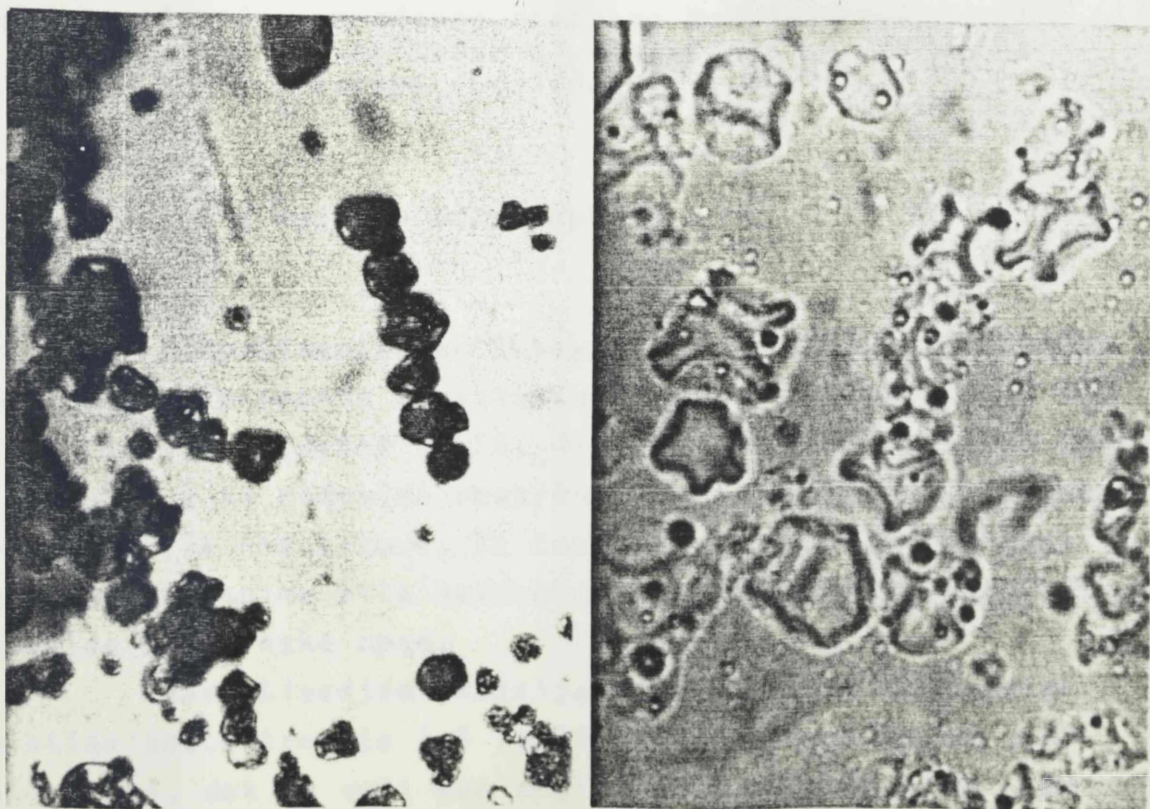
Na osnovu ispitivanja adsorpcije želatina na kapi emulzija, dokazano je da se ne adsorbuje sva masa želatina iz rastvora na površinama kapi. Prema tome, pri raspršivanju emulzije u "Spray Dryer-u", osim čestica mikrokapsula, verovatno će se formirati i čestice osušenog umreženog želatina koji se nalazi u kontinualnoj fazi emulzije. Da bi se razlikovale čestice želatina od čestica mikrokapsula parafinskog ulja i svinjske masti, sušenjem u raspršivaču je podvrgnut i rastvor želatina koncentracije $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$, uz dodatak 3% FA na masu želatina.

4.4.1. Izgled i osobine čestica osušenog rastvora želatina u "Spray Dryer-u"

Nakon raspršivanja želatina koncentracije $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$, pri sadržaju FA 3% na masu želatina, dobile su se čestice u obliku finog praha bele boje. Posmatranjem pod mikroskopom čestice nisu bile pravilnog sfernog oblika, što se vidi sa fotografije na slici 31 pod (a). Čestice su reda veličine od oko $4 \mu\text{m}$ do $6 \mu\text{m}$ /108/. Da bi se jasnije uočio oblik, čestice su snimljene u skenirajućem elektronskom mikroskopu pri uveličanju od 10.000 puta, slika 32. Sa snimka se vidi da su čestice u obliku kuglica koje su ulubljene (zgužvane) i verovatno šuplje. Ova šupljina se formira tokom sušenja rastvora želatina u "Spray Dryer-u". Na-

ime, raspršivanjem rastvora u vidu kapi u struji toplog vazduha, spoljašnji sloj kapi želatina se brže osuši formirajući opnu, a u unutrašnjosti kapi, usled isparavanja rastvarača, vodena para stvara pritisak koji formira šupljinu. Ova šupljina ostaje i nakon izlaženja vodene pare.

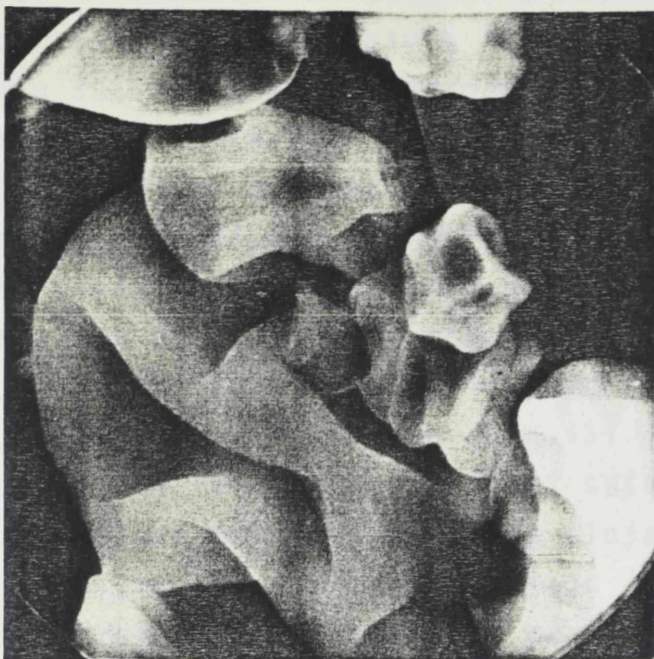
Suspendovanjem čestica praha želatina u vodi temperature 20°C , ulubljeni oblik se ne gubi već postaje još izraženiji usled bubrenja (slika 31 pod b). Zagrevanjem suspenzije na 40°C ne dolazi do rastvaranja čestica, pa čak ni na temperaturi ključanja. Nerastvorljivost čestica želatina u vodi ukazuje na visok stepen umreženosti želatina, a nepromenjen oblik ukazuje na neelastičnost opni. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja osobina želatinskih makrofilmova koji su, kao što je konstatovano, takodje nerastvorljivi i neelastični.



a

b

Slika 31. Čestice umreženog rastvora želatina nakon sušenja u "Spray Dryer-u" (a) i suspendovane čestice u vodi (b) (uveličanje 1000 x)



Slika 32. Čestice umreženog rastvora želatina nakon sušenja u "Spray Dryer-u", snimljene na elektronskom mikroskopu (uveličanje 10.000 x)

4.4.2. Izgled i osobine mikrokapsula

Raspršivanjem u "Spray Dryer-u" emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvoru želatina koncentracije $0,6$ ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) uz dodatak 3% FA, nije došlo do obrazovanja mikrokapsula, a na zidovima raspršne cevi izdvajala se uljna faza i curila niz zidove. To znači da je adsorbovana masa želatina na kapima bila nedovoljna za obrazovanje umrežene stabilne želatinske opne.

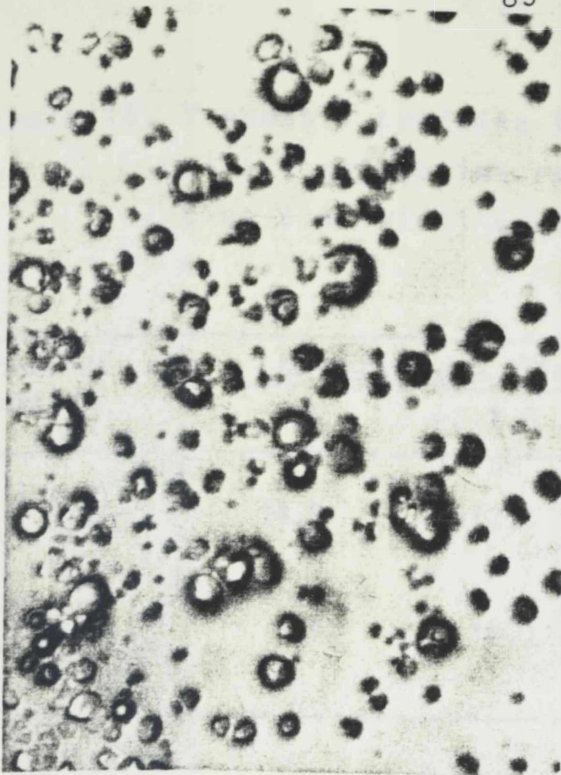
Raspršivanjem emulzija pripremanih u rastvorima želatina koncentracije $1,5$ ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$), formiralo se vrlo malo praha, dok je veći deo emulzije bio slepljen na zidovima raspršne cevi u vidu masnog sloja. Tek raspršivanjem emulzije sa $3,0$ ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) želatina došlo je do obrazovanja praha, odnosno mikrokapsula.

Da bi se odredila koncentracija želatina koja je dovoljna za obrazovanje mikrokapsula "spray drying" metodom, pripremane su, osim napred navedenih, i 20%-tne emulzije parafinskog ulja u rastvorima želatina koncentracija 2,0 i 4,0 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) uz dodatak 3% FA na masu želatina. Raspršivanjem ovih emulzija u "Spray Dryer-u" došlo je do obrazovanja mikrokapsula u vidu finog belog praha.

Posmatranjem dobijenih uzoraka praha pod mikroskopom uočavaju se čestice mikrokapsula koje su u zavisnosti od sadržaja želatina grupisane u veće ili manje agregate /37,106/. Agregati se formiraju u fazi sušenja raspršene emulzije slepljivanjem još neosušenog sloja želatina na kapima, koje u daljem toku sušenja dobijaju i zajednički omotač. Oblik mikrokapsula u većoj ili manjoj meri odstupa od sfernog i one su izdužene sa glatkom površinom. Na slici 33 pod A, B, C i D prikazani su snimci mikrokapsula, dobijenih iz emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvorima želatina različitih koncentracija. Sa snimka se vidi da su mikrokapsule većih dimenzija što je veća koncentracija želatina u emulziji. Medjutim, srednji prečnici kapi emulzija iz kojih su nastale opadaju sa povećanjem koncentracije želatina. Radi poredjenja, u tabeli 16 su prikazane vrednosti srednjih prečnika kapi emulzija i prividni srednji prečnici odgovarajućih mikrokapsula, izmereni sa slike 33.

Vrednost srednjeg prečnika mikrokapsula nije bilo moguće sa sigurnošću odrediti zbog grupisanja mikrokapsula u agregate, tako da se realne dimenzije pojedinačnih čestica nisu mogle izmeriti. Ukoliko je koncentracija želatina viša dolazi do stvaranja većih agregata.

Iz emulzije parafinskog ulja pripremane u rastvoru želatina koncentracije 1,5 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) formiraju se mikrokapsule prečnika znatno nižih od srednjeg prečnika kapi polazne emulzije. Pri koncentraciji želatina od 2,0 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$)



A



B



C



D

Slika 33. Mikrokapsule dobijene raspršivanjem u "Spray Dryer-u" 20%-tnih emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvorima želatina koncentracija 1,5 (A), 2,0 (B), 3,0 (C) i 4,0 (D) (g/100 cm³), uz dodatak 3% FA na masu želatina

Tabela 16. Vrednosti prečnika kapi 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvorima različitih koncentracija želatina i prividni srednji prečnici mikrokapsula

Prečnici čestica	Koncentracija želatina (g/100 cm ³)			
	1,5	2,0	3,0	4,0
\bar{x} (μm) Emulzija	14,9	13,8	13,2	12,6
\bar{x} (μm) Mikrokapsula	6,0	10,0	13,0	15,0

mikrokapsule imaju prečnike koji su još uvek ispod vrednosti srednjeg prečnika kapi polazne emulzije, dok pri koncentraciji želatina od 3,0 (g/100 cm³) formirane mikrokapsule imaju prečnike reda veličine srednjeg prečnika kapi polazne emulzije ili nešto više pri koncentraciji želatina od 4,0 (g/100 cm³).

Na osnovu napred iznetog može se pretpostaviti da je prilikom mikrokapsulacije emulzija pripremanih u rastvorima želatina koncentracije 1,5 i 2,0 (g/100 cm³), masa adsorbovanog želatina na kapima bila nedovoljna za formiranje stabilnog omotača oko većih kapi /107/. Odredjivanjem mase adsorbovanog želatina po jedinici površine kapi α , zaključeno je da se maksimalan iznos adsorpcije može očekivati tek nakon koncentracije želatina u rastvoru od 2,5 (g/100 cm³). Pri nižim koncentracijama želatina površina kapi nije zasićena molekulima želatina, pa je za formiranje omotača oko kapi u raspršivaču verovatno bio značajan odnos mase adsorbovanog želatina prema zapremini kapi. Ovaj odnos je povoljniji kod manjih čestica nego kod većih. Sloj adsorbovanog želatina kod većih čestica nije bio dovoljan da izdrži uslove formiranja omotača, tj. napon pare u unutrašnjost-

ti slojeva omotača tokom sušenja u "Spray Dryer-u". Zbog toga je kod većih kapi omotač pucao i dolazilo je do izlaženja parafinskog ulja, što se zapažalo na zidovima raspršne cevi u vidu masnog sloja ulepljenog praha želatina.

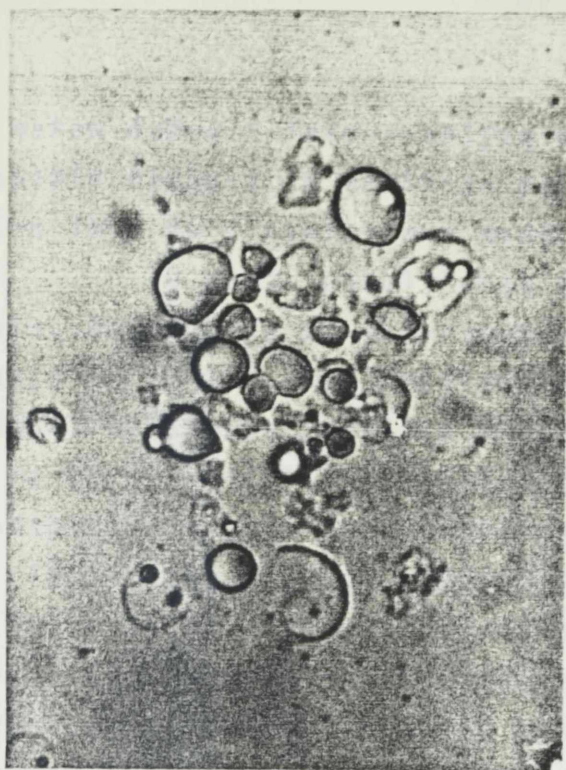
Može se zaključiti da je za formiranje mikrokapsula iz 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvorima želatina potrebna koncentracija želatina od najmanje 2,5 (g/100 cm³) (10% na masu ulja). Tada će se obrazovati zasićen adsorpcioni sloj želatina na kapima u emulzijama sposoban da izdrži uslove nastajanja mikrokapsula. Međutim, nije poželjna ni veća koncentracija želatina od 4,0 (g/100 cm³) (16% na masu ulja), pošto masa neadsorbovanog želatina iz rastvora slepljuje mikrokapsule u velike agregate tokom procesa mikrokapsulacije.

Raspršivanjem 20%-tnih emulzija svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija želatina u "Spray Dryer-u", formirale su se mikrokapsule pri istim koncentracijama želatina kao i kod emulzija parafinskog ulja. Po izgledu i osobinama mikrokapsule se nisu razlikovale od onih dobijenih iz emulzija parafinskog ulja.

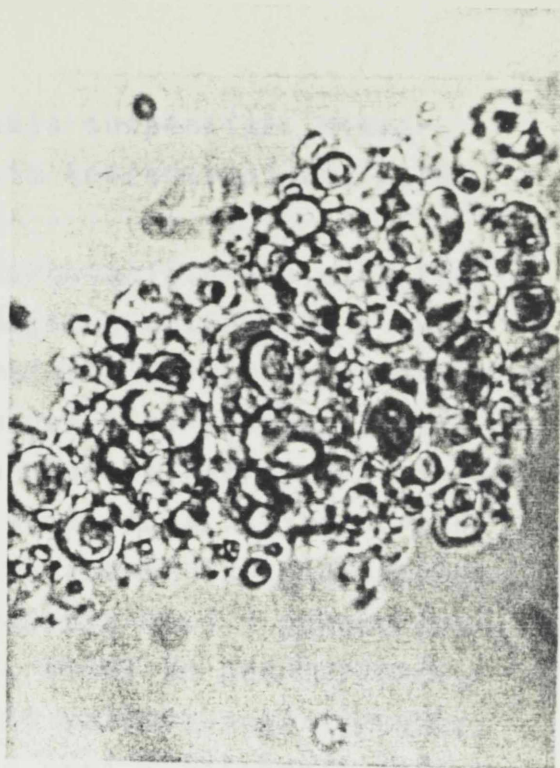
4.4.2.1. Suspendovanje mikrokapsula u vodi

Mikrokapsule dobijene iz emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima želatina, suspendovane su u bidestilovanoj vodi temperature 20°C, mešanjem pomoću magnetne mešalice, a zatim su posmatrane pod mikroskopom.

Izgled suspenzija mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja pri različitim koncentracijama želatina prikazan je na slici 34 pod A, B, C i D. Zapaža se da je došlo do bubrenja čestica mikrokapsula slepljenih u agregate iako im je oblik i dalje izdužen i nepromenjen usled neelastičnosti opni. Agregati mikrokapsula su prisutni



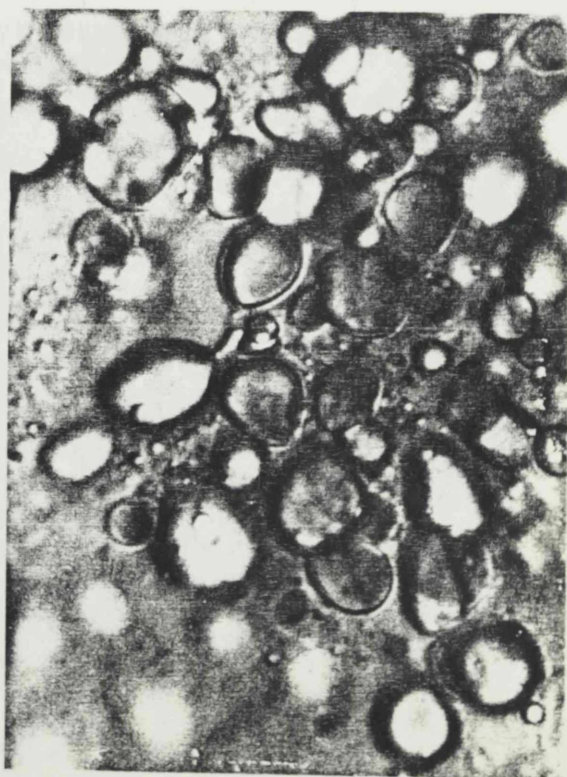
A



B



C

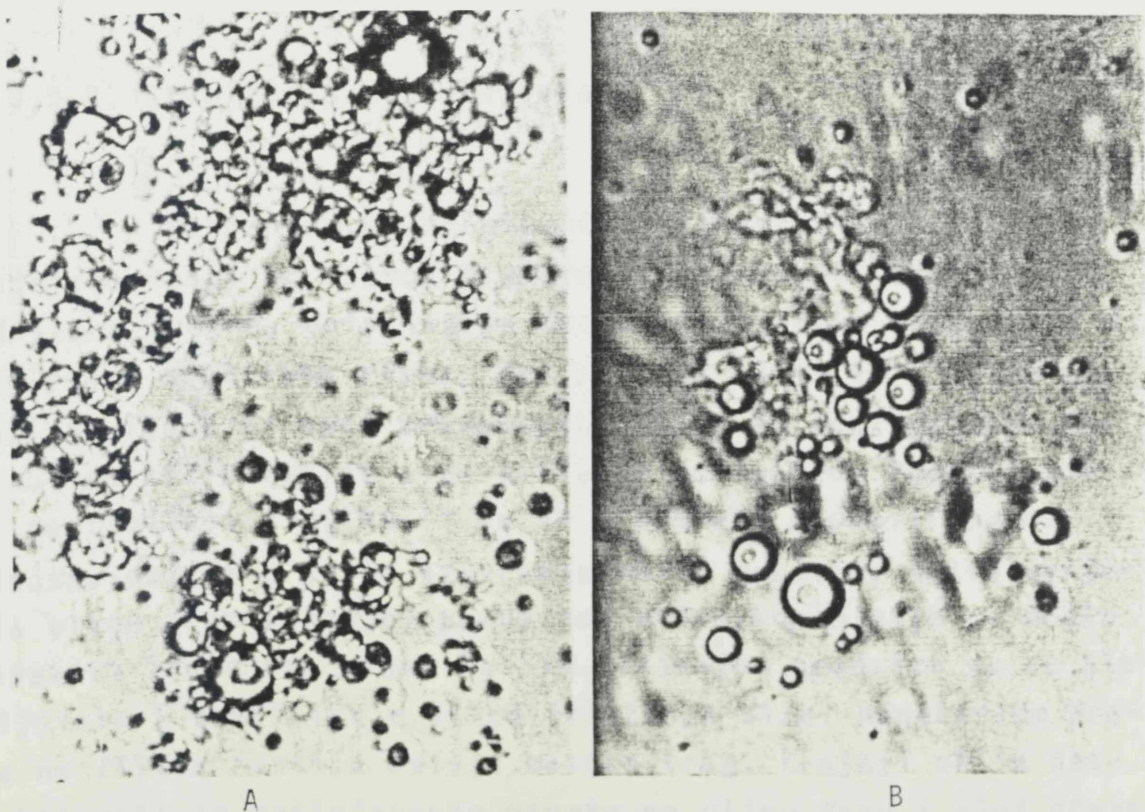


D

Slika 34. Vodene suspenzije mikrokapsula dobijenih iz 20%-tnih emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvorima želatina koncentracija 1,5 (A), 2,0 (B), 3,0 (C) i 4,0 (D) (g/100 cm³) uz dodatak 3% FA na masu želatina

i nakon dužeg i intenzivnijeg mešanja suspenzije. Mikro-kapsule nastale iz emulzija sa višim koncentracijama želatina teže se disperguju u vodi.

U cilju poboljšanja dispergovanja praha mikrokap-sula, suspenzije su podvrgnute i dejstvu ultrazvuka u tra-
janju od 15 min. Pod dejstvom ultrazvuka dolazi do pucanja opni i izlaženja kapljica ulja. Na površini suspenzije for-
mira se sloj isplivalih fragmenata omotača razrušenih mik-
rokapsula zajedno sa agregatima mikrokap-sula, slika 35 pod
A. Ispod ovog sloja u suspenziji, nalaze se oslobodjene kap-
ljice ulja iz mikrokap-sula nakon pucanja opni i poneka po-
jedinačna nerazrušena mikrokap-sula, slika 35 pod B. Znači,
dejstvom ultrazvuka nije se postiglo razrušavanje agregata,
već je došlo do nepoželjnog pucanja opni i izlaženja sadr-
žaja mikrokap-sula.



Slika 35. Sloj fragmenata omotača mikrokap-sula (A) i oslo-
bodjene kapljice parafinskog ulja (B) nastale
raskidanjem suspendovanih mikrokap-sula u vodu
pod dejstvom ultrazvuka

Dodavanje u rastvor površinski aktivnih materija (nejonska-tween 20 i jonska-NaDBS) takodje nije dovelo do poboljšanja suspendovanja i razaranja agregata, niti se to postiglo zagrevanjem do 40⁰C. Ovo takodje ukazuje na to da su mikrokapsule povezane umreženim slojem želatina.

Pošto se nije mogao dobiti disperzan sistem sa pojedinačnim mikrokapsulama, nije mogla biti ni odredjena veličina i raspodela veličina čestica suspenzija mikrokapsula na elektronskom brojaču. Elektronski brojač detektuje agregat kao jednu česticu, što daje nerealne rezultate, tj. vrednosti parametara raspodele veličina čestica.

Suspendovanjem u vodi mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvoru želatina, ne mogu se dobiti disperzni sistemi sa pojedinačnim mikrokapsulama.

4.4.2.2. Stabilnost mikrokapsula

Stajanjem praha mikrokapsula parafinskog ulja i svinjske masti na sobnoj temperaturi u vremenskom periodu od jedne godine, dolazilo je kod nekih uzoraka do promena u izgledu i osobinama praha. Ove promene su nastale usled difuzije ulja kroz opne mikrokapsula, što je znak njihove nestabilnosti. Difuzija ulja tekla je postepeno. Početni znaci nestabilnosti ogledali su se u promeni sipkosti praha, odnosno dolazilo je do stvaranja malih grudvica usled upijanja vlage. Posmatranjem praha pod mikroskopom nije se moglo zapaziti izdvojeno ulje. Daljim stajanjem grudvice su se slepljivale i zamašćivale usled izlaženja ulja. Nanošenjem praha na filter hartiju ostaje mastan trag. Krajnji oblik nestabilnosti je raslojavanje uzorka na uljnu fazu i sloj očvrstle mase omotača mikrokapsula.

Stabilnost mikrokapsula odredjivana je na osnovu dužine vremenskog intervala nakon kojeg dolazi do navedenih

promena, što je prikazano u tabeli 16.

Iz tabele 16 se vidi da su mikrokapsule dobijene iz emulzija svinjske masti u rastvorima želatina ranije pokazivale znake nestabilnosti u odnosu na odgovarajuće mikrokapsule dobijene iz emulzija parafinskog ulja.

Kod mikrokapsula svinjske masti kod kojih je došlo do izdvajanja sadržaja, osećao se miris užglosti kao posledica oksidacije masti.

Tabela 16. Stabilnost mikrokapsula dobijenih iz 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima želatina različite koncentracije, tokom jedne godine stajanja na sobnoj temperaturi

Jezgro mikrokapsula	Koncentr. želatina u emulz. (g/100cm ³) 3% FA na želatin	Stabilnost mikrokapsula							
		Dani			Meseci				
		5	10	15	1	2	6	12	
Parafinsko ulje	1,5	S	S	G	U	-	-	-	
	2,0	S	S	S	S	G	G	G	
	3,0	S	S	S	S	S	S	S	
	4,0	S	S	S	S	S	S	S	
Svinjska mast	1,5	G	Z	U	-	-	-	-	
	2,0	S	G	Z	U	-	-	-	
	3,0	S	S	G	G	U	-	-	
	4,0	S	S	S	G	U	-	-	

S - stabilne mikrokapsule

G - formiranje grudvica

Z - delimično izlaženje sadržaja-zamašćivanje

U - potpuno izlaženje sadržaja

Stabilnost mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja, kao i iz emulzija svinjske masti, raste sa povećanjem koncentracije želatina u emulziji. Odredjivanjem adsorpcije uočeno je da povećanjem koncentracije želatina u emulziji raste masa adsorbovanog želatina na kapima. Takođe je konstatovano da se pri istim koncentracijama želatina u rastvoru, kod emulzija svinjske masti na površinama kapi nalazi adsorbovana nešto veća masa želatina a (g/m^2), nego kod emulzija parafinskog ulja. Prema tome, stabilnost mikrokapsula svinjske masti bi trebala da je veća, što međjutim, nije slučaj. Stabilnost mikrokapsula, prema tome, ne zavisi samo od osobina omotača mikrokapsula već i od prirode sadržaja mikrokapsula.

4.5. OSOBINE 20%-NIH EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA PRIPREMANIH U RASTVORIMA SMEŠA NaDBS-A I ŽELATINA

Prethodna ispitivanja pokazala su da raspršivanjem u "Spray Dryer-u" emulzija pripremanih u rastvorima želatina nije došlo do formiranja stabilnih opni želatina oko velikih kapi pri nižim koncentracijama želatina, dok su više koncentracije želatina dovodile do slepljivanja mikrokapsula u velike agregate.

Da bi se omogućilo formiranje mikrokapsula i pri nižim koncentracijama želatina, čime bi se izbegle stvaranje velikih agregata, potrebno je smanjiti srednji prečnik kapi emulzija. Zbog toga su pripremane emulzije parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima smeša NaDBS-a i želatina koncentracija 0,6; 1,5 i 3,0 (g/100 cm³). Medjusobni odnos NaDBS: želatin je kod svake koncentracije smeše iznosio 2:1; 1:1 i 1:2. Prisustvo NaDBS-a bi omogućilo stvaranje emulzije sa malim srednjim prečnikom kapi, a istovremeno interakcija molekula NaDBS-a, adsorbovanih na kapima, sa molekulima želatina povećala bi adsorpciju želatina na kapima, što bi doprinelo formiranju stabilnih mikrokapsula (41,107).

4.5.1. Veličina i raspodela veličina kapi emulzija

Vrednosti srednjeg prečnika kapi 20%-tnih emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvorima smeša NaDBS-a i želatina date su u tabeli 17. Radi poredjenja u tabelu 17 su unete i vrednosti srednjeg prečnika kapi emulzija u rastvorima želatina i NaDBS-a.

Iz tabele 17 se može videti da su vrednosti srednjih prečnika kapi emulzija pripremanih u rastvorima smeša NaDBS-a i želatina niže nego kod emulzija pripremanih u rastvorima želatina. Uticaj NaDBS-a na smanjenje srednjeg preč-

nika kapi emulzija najbolje se vidi ako se poredi vrednost srednjeg prečnika kapi emulzije pripremane u rastvoru 1,5 (g/100 cm³) želatina, sa vrednošću srednjeg prečnika kapi emulzije u rastvoru smeše koncentracije 3,0 (g/100 cm³) pri odnosu NaDBS: želatin jednakom 1:1, gde je koncentracija želatina isto 1,5 (g/100 cm³). Zapaža se da se srednji prečnik kapi emulzije od 14,9 (μm) smanjio u prisustvu NaDBS-a na 8,67 (μm). Nasuprot ovome, vrednosti srednjeg prečnika kod emulzija pripremanih u rastvorima NaDBS-a se neznatno menjaju ako je u rastvoru prisutan i želatin, bez obzira na maseni odnos. Prema tome može se konstatovati da kod emulzija pripremanih u rastvorima smeša NaDBS-a i želatina na veličinu i raspodelu veličina kapi uglavnom utiče prisustvo NaDBS-a.

Tabela 17. Srednji prečnici \bar{x} površinske raspodele veličina kapi 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, želatina i njihovim smešama

Koncentrac. kontinu. faze emulzije, (g/100cm ³)	Srednji prečnik kapi površinske raspodele \bar{x} (μm)				
	NaDBS	želatin	Maseni odnos NaDBS:želatin u smeši		
			2:1	1:1	1:2
0,6	9,98	15,6	9,71	9,99	9,26
1,5	9,93	14,9	9,70	9,77	9,46
3,0	9,65	13,1	8,93	8,67	8,79

4.5.2. Adsorpcija NaDBS-a i želatina na kapima emulzija

Ispitivanjem adsorpcije NaDBS-a i želatina na kapima emulzija parafinskog ulja iz rastvora smeša, na kapima nije dokazano prisustvo adsorbovanog želatina, već samo NaDBS-a. Ovo je potvrđeno i nakon raspršivanja emulzija u "Spray Dryer-u", pošto nije došlo do formiranja mikrokapsula. Mikrokapsule se nisu formirale ni pri raspršivanju emulzije pripremane u rastvoru smeše od 3,0 (g/100 cm³) i sa odnosom NaDBS: želatin jednakim 1:2. Pri toj koncentraciji rastvora smeše koncentracija želatina u rastvoru iznosi 2,0 (g/100 cm³), što je dovoljno za obrazovanje mikrokapsula kada je sam želatin prisutan u rastvoru.

Ovakvo ponašanje emulzija dobijenih u rastvorima smeša može se objasniti procesom stvaranja kompleksa između molekula NaDBS-a i želatina u rastvoru. U procesu pripreme emulzija rastvori smeša napravljeni su pre emulgovanja parafinskog ulja, te je bilo dovoljno vremena da NaDBS i želatin obrazuju kompleks. S obzirom na to da su u pripremljenim rastvorima smeša sve koncentracije NaDBS-a bile znatno iznad KMK, može se zaključiti da je došlo do hidrofobnog vezivanja jednog dela NaDBS-a na želatin, pri čemu stvoreni kompleks nije površinski aktivan. Iz tog razloga su se na površinama kapi tokom homogenizovanja adsorbavali samo molekuli NaDBS-a. Prema tome, nije ni moglo doći do obrazovanja mikrokapsula, pošto je nedostajao adsorbovani želatin, potreban za formiranje opni oko kapi.

Da bi se kod emulzija pripremanih u rastvorima smeša NaDBS-a i želatina postigli uslovi za obrazovanje mikrokapsula, promenjen je način pripreme emulzija. Naime, emulzije su pripremane prvo u rastvoru NaDBS-a, što je omogućilo obrazovanje kapi sa malim srednjim prečnicima i adsorpciju molekula NaDBS-a na površinama kapi. Nakon toga, u emulziju je dodavan želatin i produženo homogenizova-

nje. Želatin se tada preko svojih aktivnih grupa veže na već adsorbovane molekule NaDBS-a na površinama kapi.

Ovakvim načinom pripreme emulzija onemogućena je interakcija NaDBS-a i želatina u rastvoru pre emulgovanja, već se ona odvija na površini kapi u emulziji.

4.6. OSOBINE 20%-TNIH EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA NaDBS-A UZ DODATAK ŽELATINA

Da bi se lakše pratio uticaj koncentracije NaDBS-a na adsorpciju želatina na kapima emulzija i na mogućnost formiranja mikrokapsula i njihove osobine, emulzije su pripremane u rastvorima kod kojih se menjala koncentracija NaDBS-a, dok je koncentracija želatina uvek bila ista i iznosila je $3,12 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$. Ova koncentracija želatina je dovoljna za formiranje stabilnih mikrokapsula kada je želatin sam prisutan u rastvoru. Koncentracije NaDBS-a u rastvoru su bile u oblasti koncentracija iznad KMK ($\text{KMK} = 0,05 \text{ g/100 cm}^3$), pri kojima dolazi do maksimalne adsorpcije molekula NaDBS-a na kapima u emulziji.

4.6.1 Veličina i raspodela veličina kapi emulzija

Parametri površinske raspodele veličina kapi ispitivanih emulzija parafinskog ulja prikazani su u tabeli 18.

Zapaža se da već i u prisustvu najmanje koncentracije NaDBS-a od $0,24 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ dolazi do naglog opadanja vrednosti srednjeg prečnika kapi, povećanja specifične površine i smanjenja polidisperznosti (opadanja vrednosti za σ) u odnosu na emulzije bez NaDBS-a tj. samo u rastvoru želatina. Daljim povećanjem koncentracije NaDBS-a nisu više tako izražene promene navedenih parametara raspodele. Vrednosti standardnog odstupanja se kreću u granicama od 2,95 do 3,38 (μm), što ukazuje da se polidisperznost emulzija mnogo ne menja.

Parametri površinske raspodele veličina kapi emulzija svinjske masti prikazani su u tabeli 19.

Tabela 18. Parametri površinske raspodele veličina kapi 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

NaDBS c (g/100 cm ³)	Parametri površinske raspodele		
	\bar{x} (μm)	$S(\frac{m^2}{cm^3})$	σ (μm)
0,00	13,15	0,456	5,02
0,24	8,95	0,670	3,22
0,48	8,18	0,734	2,95
0,80	8,05	0,746	3,38
1,02	7,84	0,766	3,08
1,55	7,79	0,770	2,98
2,02	7,23	0,830	3,14
3,01	6,61	0,908	3,12

Vrednosti parametara površinske raspodele se menjaju povećanjem koncentracije NaDBS-a na isti način kao i kod emulzija parafinskog ulja. Vrednosti srednjeg prečnika kapi kod emulzija svinjske masti su nešto više u odnosu na odgovarajuće kod parafinskog ulja, odnosno vrednosti specifične površine su niže. Standardno odstupanje kod emulzija svinjske masti se kreće u granicama od 3,19 do 4,52 (μm). To znači da je kod ovih emulzija jače izražena polidisperznost. Međutim, ova polidisperznost se ne menja po određenoj pravilnosti s porastom koncentracije NaDBS-a.

Tabela 19. Parametri površinske raspodele veličina kapi 20%-tnih emulzija svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

NaDBS c(g/100 cm ³)	Parametri površinske raspodele		
	\bar{x} (μm)	$S(\frac{m^2}{cm^3})$	σ (μm)
0,00	10,99	0,546	5,47
0,24	10,16	0,591	4,52
0,48	8,28	0,725	3,81
0,77	8,12	0,739	4,19
1,05	8,33	0,720	3,78
1,59	7,92	0,757	3,99
1,85	7,63	0,786	4,31
3,03	7,30	0,822	3,19

4.6.2. Ukupna adsorpcija NaDBS-a i želatina na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti

Rezultati adsorpcije za emulzije parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina dati su u tabelama 20 i 21. U tabelama 20 i 21 nalaze se i rezultati adsorpcije za emulzije dobijene samo u rastvorima želatina koncentracije 3,0 (g/100 cm³), radi neophodnog poredjenja.

Tabela 20. Rezultati adsorpcije 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

	c_o	c_e	c_a	S	P	Q	$a \cdot 10^3$
NaDBS c_o (g/100cm ³)	(g/100 cm ³)	(g/100 cm ³)	(g/100 cm ³)	(m ² /cm ²)	(m ²)	(g)	(g/m ²)
0	3,00	2,975	0,025	0,456	13,68	0,030	2,193
0,24	3,36	3,28	0,08	0,670	13,40	0,064	4,78
0,48	3,60	3,49	0,11	0,734	14,68	0,088	5,99
0,80	3,92	3,82	0,10	0,746	14,92	0,080	5,36
1,02	4,14	4,02	0,12	0,766	15,32	0,096	6,27
1,55	4,67	4,52	0,15	0,770	15,40	0,120	7,79
2,02	5,14	5,04	0,10	0,830	16,60	0,080	4,82
3,01	6,17	6,07	0,06	0,908	18,16	0,048	2,64

Koncentracije rastvora NaDBS-a c_o^{NaDBS} pre emulgovanja parafinskog ulja, odnosno, svinjske masti proveravane su i tačno određene po ranije opisanoj metodi.

Iz tabela 20 i 21 može se zapaziti da su vrednosti za ukupnu masu adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima u emulziji Q i za ukupnu masu adsorbovanu po jedinici povr-

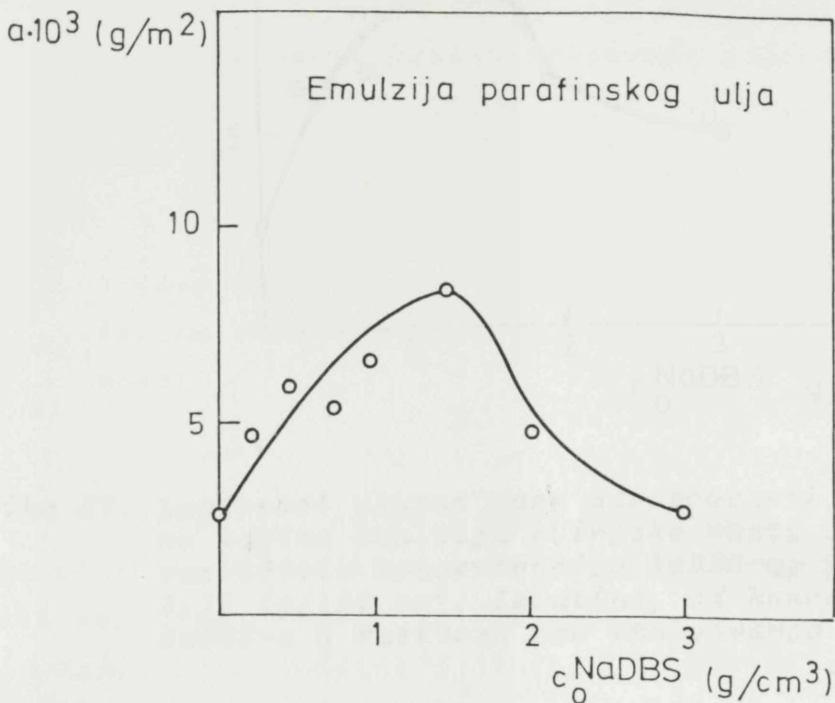
Tabela 21. Rezultati adsorpcije 20%-tnih emulzija svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

	c_o	c_e	c_a	S	P	Q	$a \cdot 10^3$
c_o NaDBS (g/100cm ³)	(g/100 cm ³)	(g/100 cm ³)	(g/100 cm ³)	(m ² /cm ³)	(m ²)	(g)	(g/m ²)
0	3,00	2,29	0,035	0,546	16,41	0,042	2,56
0,24	3,36	3,30	0,08	0,591	11,82	0,072	6,09
0,48	3,60	3,49	0,11	0,725	14,50	0,088	6,07
0,77	3,89	3,77	0,12	0,739	14,78	0,096	6,50
1,05	4,17	4,02	0,15	0,720	14,40	0,120	8,33
1,59	4,71	4,55	0,16	0,757	15,14	0,128	8,45
1,85	4,97	4,85	0,12	0,786	15,72	0,096	6,11
3,03	6,15	6,05	0,10	0,822	16,44	0,080	4,87

šine kapi α u prisustvu NaDBS-a veće nego kada je u rastvoru prisutan samo želatin.

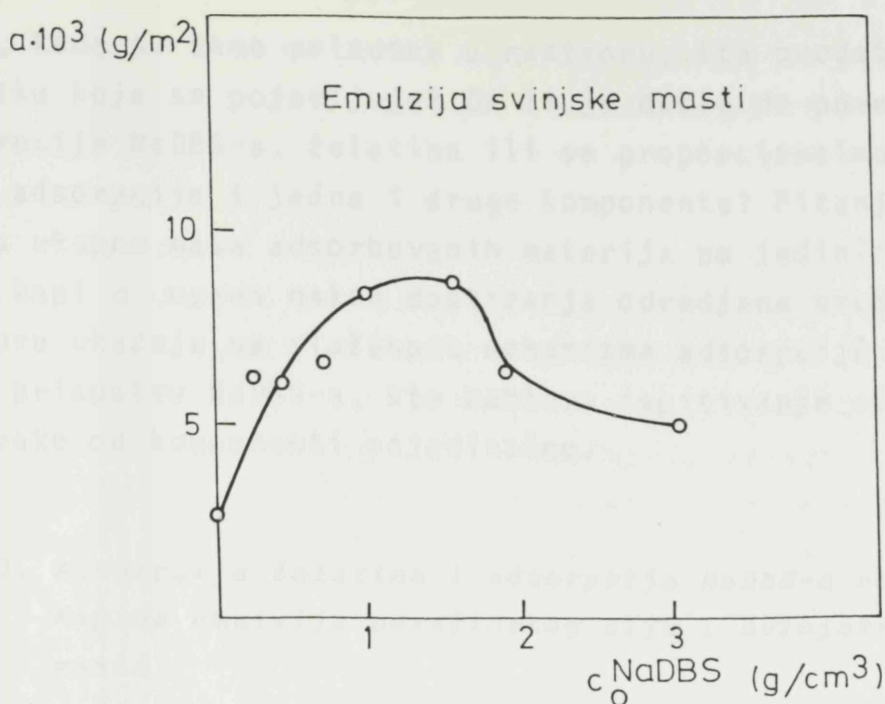
Povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja do vrednosti $c_o^{\text{NaDBS}} = 1,55$ (g/100 cm³), kod emulzija parafinskog ulja (tabela 20), odnosno do 1,59 (g/100 cm³) kod emulzija svinjske masti (tabela 21), povećava se ukupna masa adsorbovanih materija po jedinici površine, a zatim opada.

Ove promene su uočljivije ako se grafički prikaže zavisnost ukupne mase adsorbovanih materija a , od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} . Za emulzije parafinskog ulja ova zavisnost je prikazana na slici 36, a za emulzije svinjske masti na slici 37.



Slika 36. Zavisnost ukupne mase adsorbovanih materija a na kapima emulzija parafinskog ulja u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak $3,12 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ želatina, od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja

Prethodna ispitivanja su pokazala da na kapima emulzija pripremanih u rastvorima samog NaDBS-a masa adsorbovanog NaDBS-a po jedinici površine kapi a iz rastvora koncentracije $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ kod emulzija parafinskog ulja iznosi $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$, dok kod emulzija svinjske masti iznosi $2,48 \cdot 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$. Takodje, na kapima emulzija pripremanih u rastvorima samog želatina (tabela 15) masa adsorbovanog želatina a iz rastvora koncentracije $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ kod emulzija parafinskog ulja iznosi $2,193 \cdot 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$, a kod emulzija svinjske masti $2,56 \cdot 10^{-3} \text{ (g/m}^2\text{)}$.



Slika 37. Zavisnost ukupne mase adsorbovanih materija a na kapima emulzija svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak $3,12 \text{ (g/100 cm}^3)$ želatina, od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja

Ako bi se iz rastvora koji sadrži $3,0 \text{ (g/100 cm}^3)$ NaDBS-a i $3,0 \text{ (g/100 cm}^3)$ želatina, na kapima adsorbovale ove komponente kao da su same prisutne u rastvoru, tada bi ukupna masa adsorbovanih materija po jedinici površine kapi a trebala da iznosi $4,743 \cdot 10^{-3} \text{ (g/m}^2)$, odnosno $5,04 \cdot 10^{-3} \text{ (g/m}^2)$. Iz podataka u tabelama 20 i 21 se vidi da je ukupna masa adsorbovanih materija a , kod većine ispitivanih emulzija, viša od ovih vrednosti, čak i do 70%, iako su ukupne koncentracije NaDBS-a i želatina c_0 niže od $6,0 \text{ (g/100 cm}^3)$.

Ovi rezultati ukazuju na opravdanost homogenizovanja parafinskog ulja, tj. svinjske masti prvo u rastvoru NaDBS-a, pa zatim još nekon dodatka želatina, jer je time znatno povećana adsorpcija materija na kapima u emulzijama. Medjutim, ako je ukupna masa adsorbovanih materija a iz smeša veća od zbira masa adsorbovanih pojedinačnih kompone-

nata, kada su same prisutne u rastvoru, šta predstavlja razliku koja se pojavljuje? Da li je došlo do povećanja adsorpcije NaDBS-a, želatina ili se proporcionalno povećala adsorpcija i jedne i druge komponente? Pitanje je i zašto ukupna masa adsorbovanih materija po jedinici površine kapi α opada nakon dostizanja određene vrednosti. Sve ovo ukazuje na složenost mehanizma adsorpcije želatina u prisustvu NaDBS-a, što zahteva ispitivanje adsorpcije svake od komponenti pojedinačno.

4.6.3. Adsorpcija želatina i adsorpcija NaDBS-a na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti

Rezultati određivanja adsorpcije NaDBS-a i želatina pojedinačno na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina, prikazani su u tabelama 22 i 23.

Pošto se povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} menja raspodela veličina kapi, tj. srednji prečnik, a samim tim i površina na kojoj se vrši adsorpcija, realnije je adsorpciju pratiti na osnovu promene ukupne mase adsorbovanih materija po jedinici površine kapi α (g/m²). U tabelama 22 i 23 u kolonama 1 date su ukupne mase adsorbovanih materija po jedinici površine kapi α , koje su razdvojene na masu adsorbovanog želatina a^{Z} (g/m²) i na masu adsorbovanog NaDBS-a a^{NaDBS} (g/m²), što je prikazano u kolonama 2 i 3. Zapaža se da je masa adsorbovanog želatina a^{Z} najviša pri najnižoj koncentraciji NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} . Ona je, takodje, mnogo viša (1,6 puta) od vrednosti dobijene za adsorpciju želatina iz rastvora bez prisustva NaDBS-a. To znači da je adsorbovani NaDBS-a na površinama kapi u prvoj fazi emul-

govanja pospešio adsorpciju naknadno dodatog želatina u drugoj fazi emulgovanja. Drugim računima, adsorbovani molekuli NaDBS-a su preko svojih hidrofilnih grupa vezali molekule želatina na površinu kapi.

Zavisnost adsorbovanih masa α (g/m^2) želatina i NaDBS-a po jedinici površine kapi emulzija parafinskog ulja i svinjske masti, od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} , prikazana je na slikama 38 i 39. Kod emulzija parafinskog ulja i kod emulzija svinjske masti zapaža se opadanje adsorpcije želatina sa porastvom koncentracije NaDBS-a c_0^{NaDBS} , dok adsorpcija NaDBS-a prvo raste, a zatim opada. Opadanje adsorpcije želatina može se objasniti prisustvom sve manjeg broja NH_3^+ grupa na molekulu želatina, usled interakcije sa molekulima NaDBS-a iz rastvora, koje bi omogućile vezivanje želatina na molekule NaDBS-a na površinama kapi.

Iz vrednosti datih u kolonama 3 tabele 22 i 23. vidi se da je i adsorpcija NaDBS-a na kapima emulzija u prisustvu želatina uglavnom veća u odnosu na adsorpciju iz rastvora istih koncentracija bez prisustva želatina (tabela 14). To znači da se NaDBS adsorbovao ne samo na hidrofobne površine kapi parafinskog ulja ili svinjske masti, već i na naknadno adsorbovan želatin dodat u drugoj fazi emulgovanja. Pošto sa povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru c_0^{NaDBS} opada adsorpcija želatina, moglo se očekivati da opada i adsorpcija NaDBS-a na kapima, ako višak adsorpcije NaDBS-a predstavlja masu koja je vezana za želatin. Medjutim, iz vrednosti datih u kolonama 3, vidi se da adsorpcija NaDBS-a raste iako adsorpcija želatina opada, kolona 2. Ovo ukazuje na to da proces vezivanja NaDBS-a i želatina nije jednostavan, i da je tu uključeno više mehanizama vezivanja koji se mogu objasniti interakcijom molekula NaDBS-a i želatina /11,27/.

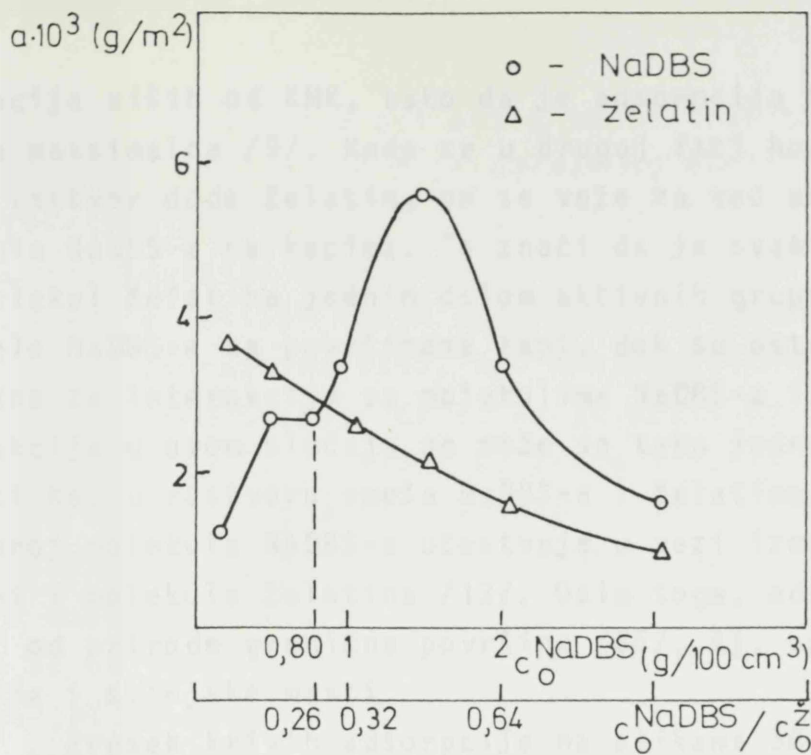
Prilikom pripremanja emulzija, parafinsko ulje ili svinjska mast se emulguje prvo u rastvoru NaDBS-a kon-

Tabela 22: Rezultati određivanja adsorpcije NaDBS-a i želatina na kapima 20%-tnih emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

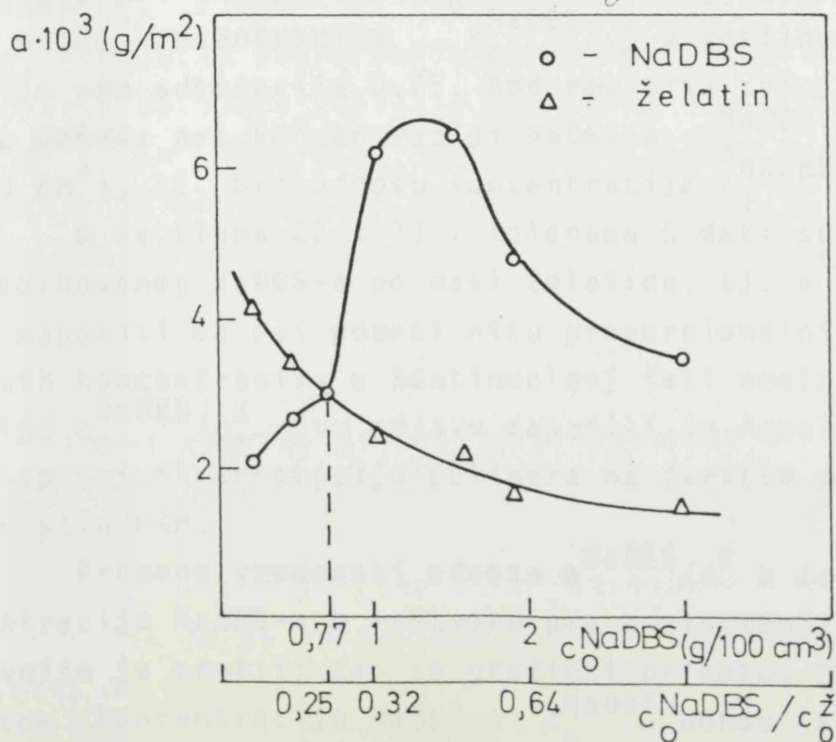
$\frac{\text{NaDBS}}{c_0}$ (g/100cm ³)	$\frac{\text{NaDBS}}{c_0} \cdot 10^3$ (g/m ²)	$\frac{\text{NaDBS}}{a} \cdot 10^3$ (g/m ²)	$\frac{\text{NaDBS}}{a}$	$\frac{\text{NaDBS}}{a} \cdot 10^3$ (mo1/g)	$\frac{\text{NaDBS}}{M}$
0	0	2,19	0	0	0
0,24	0,08	4,78	3,0	0,33	163
0,48	0,15	5,99	1,2	0,83	339
0,80	0,26	5,36	1,0	1,00	405
1,02	0,33	6,27	0,71	1,40	568
1,55	0,50	7,79	0,36	2,75	1093
2,02	0,65	4,82	0,43	2,32	950
3,01	0,96	2,64	0,50	2,00	850

Tabela 23: Rezultati određivanja adsorpcije NaDBS-a i želatina na kapima 20%-tnih emulzija svinjske masti pripremanih u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

NaDBS c ₀ (g/100 cm ³)	1 a · 10 ³ (g/m ²)	2 a ž · 10 ³ (g/m ²)	3 a NaDBS · 10 ³ (g/m ²)	4 a ž / a NaDBS	5 a NaDBS / a ž	6 M ₁ NaDBS / a ž · 10 ³ (mol/g)	7 M NaDBS / M ž
0		2,56					
0,24	6,09	4,06	2,03	2,0	0,50	1,44	201
0,48	6,07	3,31	2,76	1,2	0,83	2,40	336
0,77	6,50	3,25	3,25	1,0	1,00	2,88	404
1,05	8,33	2,22	6,11	0,36	2,76	7,91	1118
1,59	8,45	2,11	6,34	0,33	3,00	8,64	1216
1,85	6,11	1,53	4,58	0,33	2,93	8,60	1216
3,03	4,87	1,46	3,41	0,43	2,34	6,71	859



Slika 38. Zavisnost adsorbovanih masa a NaDBS-a i želatinske na kapima emulzija parafinskog ulja u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatinske, od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS}



Slika 39. Zavisnost adsorbovanih masa a NaDBS-a i želatinske na kapima emulzija svinjske masti i rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatinske, od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS}

centracija viših od KMK, tako da je adsorpcija NaDBS-a na kapima maksimalna /9/. Kada se u drugoj fazi homogenizovanja u rastvor doda želatin, on se veže za već adsorbovane molekule NaDBS-a na kapima. To znači da je svaki adsorbovan molekul želatina jednim delom aktivnih grupa vezan za molekule NaDBS-a na površinama kapi, dok su ostale grupe slobodne za interakciju sa molekulima NaDBS-a iz rastvora. Interakcija u ovom slučaju ne može se tako jednostavno objasniti kao u rastvoru smeša NaDBS-a i želatina, jer izvestan broj molekula NaDBS-a učestvuje u vezi između površine kapi i molekula želatina /13/. Osim toga, adsorpcija zavisi i od prirode granične površine /36/, tj. od parafinskog ulja i svinjske masti.

Presek krivih adsorpcije na slikama 38 i 39 odgovara jednakoj masi adsorbovanog želatina i NaDBS-a na kapima. U slučaju emulzije parafinskog ulja na kapima se adsorbuje jednaka masa NaDBS-a i želatina kada je koncentracija NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja $c_0^{\text{NaDBS}} = 0,80$ (g/100 cm³), tj. kada je odnos koncentracija $c_0^{\text{NaDBS}}/c_0^{\text{ž}}$ u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije 0,26. Kod emulzija svinjske masti ovo se dešava pri koncentraciji NaDBS-a $c_0^{\text{NaDBS}} = 0,77$ (g/100 cm³), tj. pri odnosu koncentracija $c_0^{\text{NaDBS}}/c_0^{\text{ž}} = 0,25$.

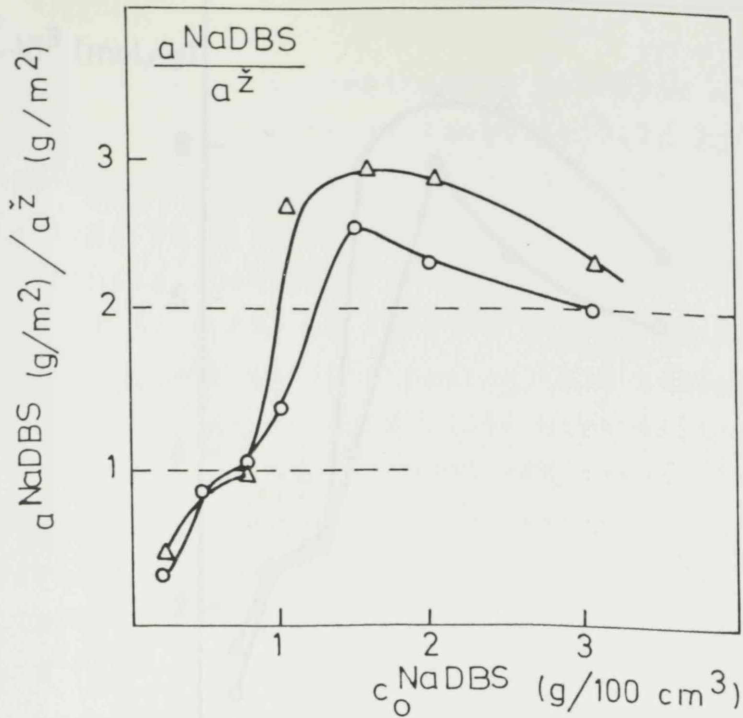
U tabelama 22 i 23 i kolonama 5 dati su odnosi masa adsorbovanog NaDBS-a po masi želatina, tj. $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$. Može se zapaziti da ovi odnosi nisu proporcionalni odnosima njihovih koncentracija u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije $c_0^{\text{NaDBS}}/c_0^{\text{ž}}$. Ovu pojavu zapazili su Arnold i Breuer /36/ ispitujući adsorpciju polimera na čvrstim površinama u prisustvu PAM.

Promene vrednosti odnosa $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ u zavisnosti od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} jednostavnije je pratiti ako se grafički prikažu, (slika 40.). Porastom koncentracije NaDBS-a c_0^{NaDBS} odnos $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ se povećava do određene vrednosti, a nakon toga se smanjuje.

Vidi se da krive pri nižim koncentracijama NaDBS-a imaju tačku prevoja, nakon koje dolazi do naglog porasta mase adsorbovanog NaDBS-a po masi želatina. Ovo je naročito uočljivo kod emulzija svinjske masti. Ovaj nagli porast vezivanja NaDBS-a nastaje nakon adsorpcije jednake mase NaDBS-a i želatina na površinama kapi, tj. nakon dostizanja odnosa $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}} = 1$. Ovo ukazuje na to da je došlo do nekih pojava koje pospešuju vezivanje NaDBS-a. Prema literaturnim podacima /27/ to bi značilo da je završeno jonsko vezivanje i da je nastupilo hidrofobno vezivanje NaDBS-a na molekule želatina. Po Goddard-u /23,28/ hidrofobno vezivanje je kompletno kada je na svaki jonsko vezani molekul PAM-a na polimeru prisutan još po jedan molekul PAM-a hidrofobno vezan za nje, tj. kada je maseni odnos PAM/polimer jednak 2,0. Medjutim, sa slike 40 se vidi da odnos $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ raste i preko vrednosti od 2,0, tako da kod emulzija parafinskog ulja iznosi 2,75, a kod emulzija svinjske masti 3,0 (tabele 22 i 23, kolone 5). To znači da se adsorpcija NaDBS-a nastavlja i dalje, verovatno hidrofobnim vezivanjem za delove lanca adsorbovanih molekula želatina na kapima /43/. Maksimalnom odnosu $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ odgovara i maksimalna ukupna masa adsorbovanih materija po jedinici površine kapi α (g/m^2) (tabele 22 i 23, kolone 1), a istovremeno i maksimalna masa adsorbovanog NaDBS-a (kolone 3). Nakon toga nastaje desorpcija, pri čemu opadaju ove vrednosti ali odnos $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ ne opada ispod vrednosti 2,0.

Prema tome da bi nastupila desorpcija kompleksa NaDBS - želatin vezanog za površine kapi i prelaženje u rastvor, potrebno je da se veže veća masa NaDBS-a za želatin nego što je potrebno za kompletno hidrofobno vezivanje, odnosno potrebno je da se savladaju sile vezivanja želatina sa molekulima NaDBS-a na površinama kapi.

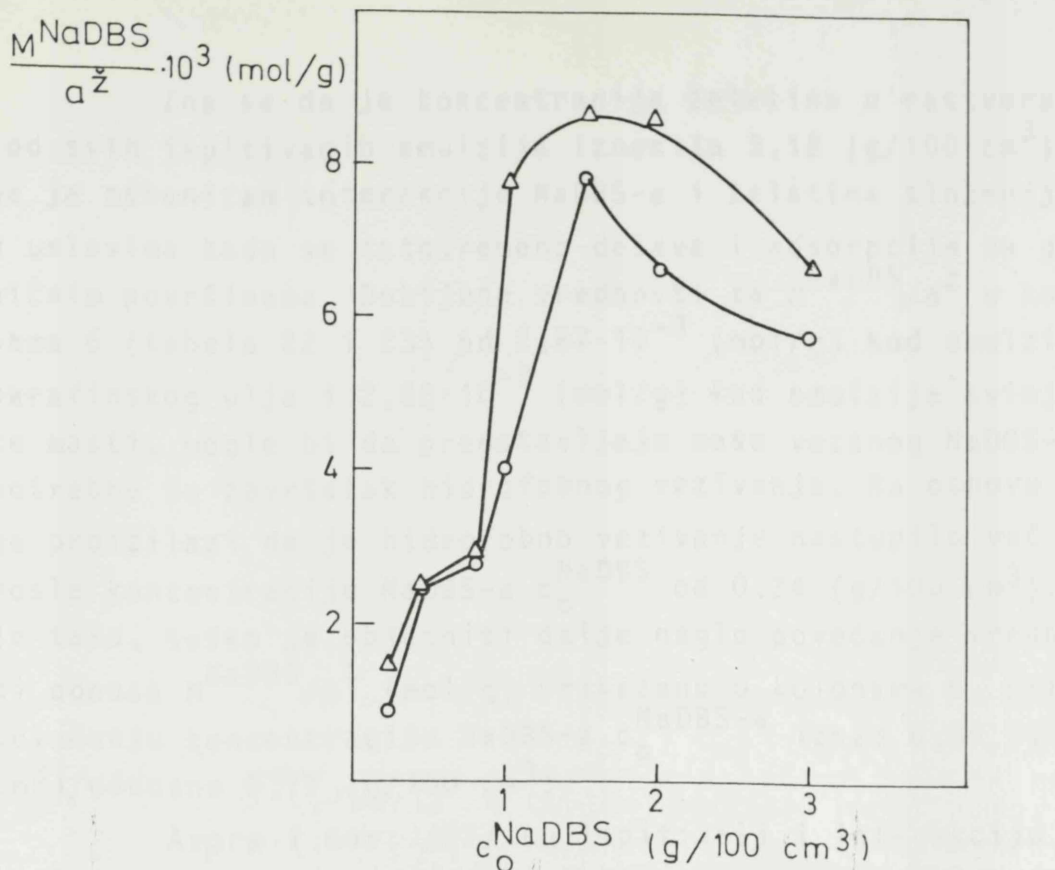
Radi lakšeg poredjenja sa literaturnim podacima, rezultati adsorpcije su prikazani i u molovima adsorbovanog NaDBS-a po gramu želatina $M^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ (mol/g), što je prikaza-



Slika 40. Promena odnosa adsorbovane mase NaDBS-a po masi želatina $\frac{a^{\text{NaDBS}}}{a^z}$ na kapijama emulzija parafinskog ulja (○) i svinjske masti (△), sa porastom koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} , uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

no u tabelama 22 i 23, u kolonama 6. I ovde se zapaža nagli porast ovih vrednosti nakon koncentracije NaDBS-a $c_0^{\text{NaDBS}} = 0,80$ (g/100 cm³) kod emulzije parafinskog ulja i 0,77 (g/100 cm³) kod emulzija svinjske masti, tj. nakon što su se na površinama kapi adsorbovale jednake mase NaDBS-a i želatina. To se naročito uočava na slici 41. Ovo bi odgovaralo hidrofobnom vezivanju molekula NaDBS-a na želatin.

Prema radovima Knox-a i sar. /11/ hidrofobno vezivanje SDS-a na želatin je završeno kada je vezano $1,8 \cdot 10^{-3}$ mola SDS-a po gramu želatina. Ako se pretpostavi da je način interakcije SDS-a i NaDBS-a sa želatinom isti /25/ vidi se da su vrednosti molova vezanog NaDBS-a po gramu želatina pri svim koncentracijama NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} , osim 0,24 (g/100 cm³), i kod emulzija pa-



Slika 41. Promena odnosa adsorbovanih molova NaDBS-a po gramu želatina na kapima emulzija parafinskog ulja (o) i svinjske masti (Δ), sa porastom koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

rafinskog ulja i kod emulzija svinjske masti, veće od $1,8 \cdot 10^{-3}$ (mol/g). Po ovome bi već posle ove koncentracije NaDBS-a bilo završeno hidrofobno vezivanje i nastupila bi desorpcija želatina sa površine kapi.

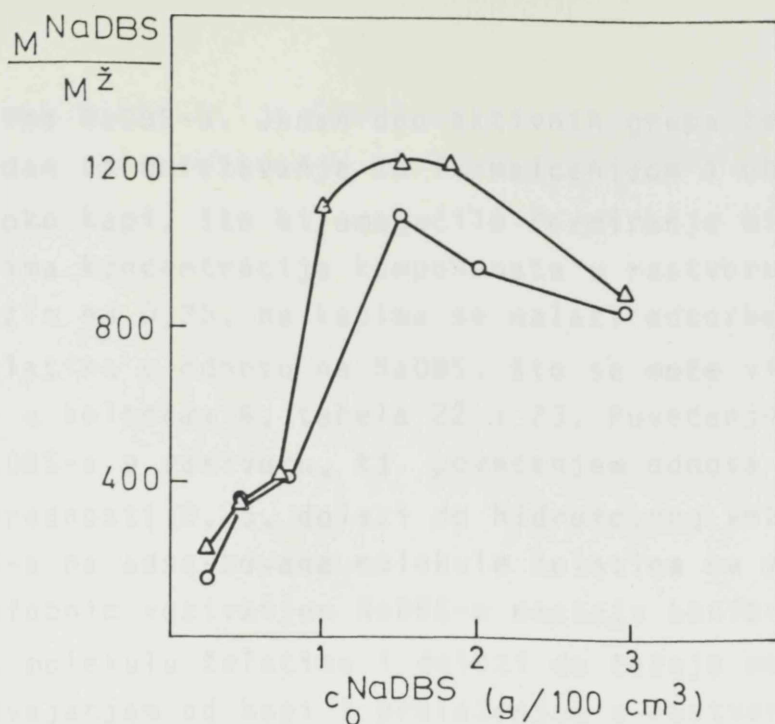
Po Wüstneck-u i sar. /7/, pri dodavanju SDS-a u rastvor želatina koncentracije 0,2% hidrofobno vezivanje je završeno kada se veže $2,0 \cdot 10^{-3}$ mola SDS-a po gramu želatina, dok je pri koncentraciji želatina u rastvoru od 0,5% potrebno $2,1 \cdot 10^{-3}$ mola SDS-a po gramu želatina. To znači da se sa povećanjem koncentracije želatina u rastvoru povećava masa vezanog SDS-a, koja je potrebna za završetak hidrofobnog vezivanja SDS-a na želatin.

Zna se da je koncentracija želatina u rastvoru kod svih ispitivanih emulzija iznosila $3,12 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ i da je mehanizam interakcije NaDBS-a i želatina složeniji u uslovima kada se istovremeno dešava i adsorpcija na graničnim površinama. Dobijene vrednosti za $M^{\text{NaDBS}}/a_{\text{ž}}$ u kolonama 6 (tabela 22 i 23) od $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/g)}$ kod emulzija parafinskog ulja i $2,88 \cdot 10^{-3} \text{ (mol/g)}$ kod emulzija svinjske masti, mogle bi da predstavljaju mase vezanog NaDBS-a potrebne za završetak hidrofobnog vezivanja. Na osnovu toga proizilazi da je hidrofobno vezivanje nastupilo već posle koncentracije NaDBS-a c_0^{NaDBS} od $0,24 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$. Ako je tako, teško je objasniti dalje naglo povećanje vrednosti odnosa $M^{\text{NaDBS}}/a_{\text{ž}}$ (mol/g) prikazano u kolonama 6, pri povećanju koncentracije NaDBS-a c_0^{NaDBS} iznad $0,80 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$, odnosno $0,77 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$.

Arora i sar. /27/ su ispitivali i interakciju SDS-a sa želatinom preko odredjivanja molova vezanog SDS-a po molu želatina, a slična ispitivanja su izvedena i na drugim proteinima /69,73). Dokazano je da, kada dolazi do hidrofobnog vezivanja SDS-a na molekule želatina, dolazi do naglog porasta broja molova vezanog SDS-a po molu želatina (ili molekula SDS-a po molekulu želatina).

Izračunate vrednosti za molove vezanog NaDBS-a po molu želatina, $M^{\text{NaDBS}}/M_{\text{ž}}$, date su u tabelama 22, i 23 i to u kolonama 7, a na slici 42 su prikazane ove vrednosti u zavisnosti od koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} . Vidi se da nagli porast vrednosti $M^{\text{NaDBS}}/M_{\text{ž}}$ nastaje kod emulzija parafinskog ulja nakon koncentracije NaDBS-a c_0^{NaDBS} od $0,80 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$, što bi prema navedenim literaturnim podacima odgovaralo hidrofobnom vezivanju NaDBS-a.

Iz napred navedenog sledi da je, za praćenje načina adsorpcije NaDBS-a i želatina na graničnim površinama kapi u emulzijama, realnije posmatrati promene odnosa $a^{\text{NaDBS}}/a_{\text{ž}}$, zatim odnosa $M^{\text{NaDBS}}/a_{\text{ž}}$ i odnosa $M^{\text{NaDBS}}/M_{\text{ž}}$ sa povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru c_0^{NaDBS} , umesto njihovih apsolutnih vrednosti adsorpcije.



Slika 42. Promena odnosa adsorbovanih molova NaDBS-a po molu želatina na kapima emulzija parafinskog ulja (o) i svinjske masti (Δ), sa porastom koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja, uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina

Pošto nisu svi molekuli NaDBS-a, koji su adsorbovani na kapima, uključeni u mehanizam interakcije sa molekulima želatina, ni apsolutne vrednosti odnosa $\frac{M^{\text{NaDBS}}}{a^{\text{ž}}}$ se ne mogu porediti sa literaturnim podacima koji se odnose na interakciju u rastvoru.

Na osnovu diskusije rezultata adsorpcije prikazanih u tabelama 22 i 23, može se zaključiti da hidrofobno vezivanje NaDBS-a na želatin nastaje nakon koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} od 0,80, odnosno od 0,77 (g/100 cm³), tj. pri odnosu koncentracije NaDBS-a i želatina u rastvoru pre adsorpcije $\frac{c_0^{\text{NaDBS}}}{c_0^{\text{ž}}} = 0,26$, odnosno 0,25. Pri nižim odnosima komponenta u rastvoru od vrednosti napred navedenih, može se pretpostaviti da nije završeno jonsko vezivanje molekula NaDBS-a na molekule želatina, te da nisu sve aktivne grupe želatina u potpunosti zaposednute mo-

lekulima NaDBS-a. Jedan deo aktivnih grupa želatina ostaje, slobodan za umrežavanje sa formaldehidom i obrazovanje omotača oko kapi, što bi omogućilo formiranje mikrokapsula. Pri određenim koncentracijama komponenata u rastvoru pre adsorpcije nižim od 0,25, na kapima se nalazi adsorbovana veća masa želatina u odnosu na NaDBS, što se može videti iz vrednosti u kolonama 4, tabela 22 i 23. Povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru, tj. povećanjem odnosa $c_0^{\text{NaDBS}}/c_0^{\text{ž}}$ iznad vrednosti 0,25, dolazi do hidrofobnog vezivanja molekula NaDBS-a na adsorbovane molekule želatina na površinama kapi. Hidrofobnim vezivanjem NaDBS-a nastaju konformacijske promene na molekulu želatina i dolazi do težnje molekula želatina za odvajanjem od kapi i prelaženjem u rastvor zajedno sa vezanim molekulima NaDBS-a. Tokom hidrofobnog vezivanja NaDBS-a ne može se očekivati formiranje stabilnog umreženog omotača želatina oko kapi, jer je smanjeno dejstvo umreživača usled zauzetosti baznih grupa želatina sa NaDBS-om, a usled konformacijskih promena smanjena je i mogućnost intermolekularnog povezivanja lanaca želatina. Po vrednostima $a^{\text{ž}}/a^{\text{NaDBS}}$ prikazanim u kolonama 4, vidi se da se na površinama kapi za vreme hidrofobnog vezivanja nalazi adsorbovana manja masa želatina u odnosu na NaDBS.

Prema tome, odnos masa NaDBS-a i želatina u rastvoru pre emulgovanja $c_0^{\text{NaDBS}}/c_0^{\text{ž}}$ od 0,25 predstavlja maksimalan odnos komponenata pri kome je moguće formiranje stabilnih mikrokapsula.

Da bi se potvrdio uticaj sastava i strukture adsorpcionih slojeva na kapima na formiranje i osobine mikrokapsula, emulzije su nakon pripremanja podvrgnute mikrokapsulaciji "spray drying" metodom.

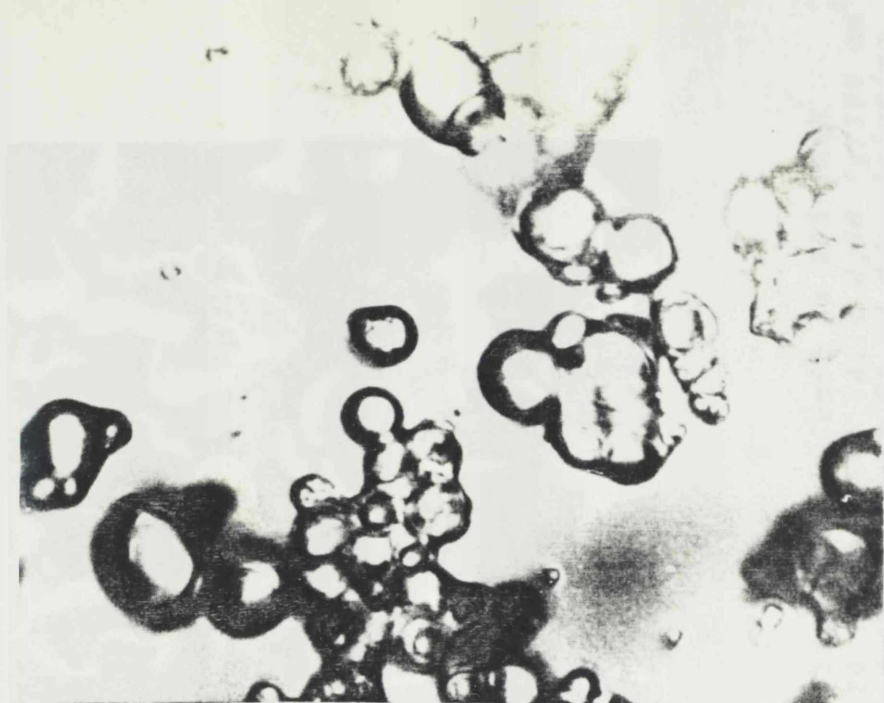
4.7. MIKROKAPSULACIJA EMULZIJA PARAFINSKOG ULJA I SVINJSKE MASTI PRIPREMANIH U RASTVORIMA NaDBS-A UZ DODATAK ŽELATINA

Raspršivanjem u "Spray Dryer-u" 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima NaDBS-a različitih koncentracija uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i 3% FA na masu želatina, pri svim koncentracijama NaDBS-a došlo je do obrazovanja mikrokapsula.

4.7.1. Izgled i osobine mikrokapsula

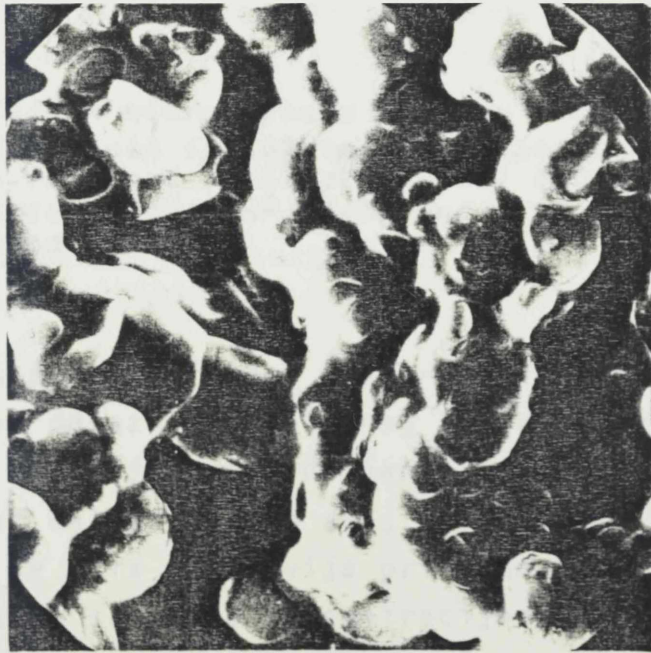
Raspršivanjem emulzija u "Spray Dryer-u" formirao se beo, sipak prah mikrokapsula. Posmatranjem praha pod optičkim mikroskopom vide se pojedinačne mikrokapsule i njihovi agregati, slika 43. Mikrokapsule u agregatima nisu toliko slepljene kao mikrokapsule dobijene iz emulzija u rastvoru želatina bez prisustva NaDBS-a, a kontura svake mikrokapsule se može uočiti.

Da bi se jasnije uočio izgled mikrokapsula, uzorci praha su snimani na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM). Na slikama 44 i 45 prikazani su snimci mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja u rastvorima NaDBS-a u kojima je koncentracija c_0^{NaDBS} iznosila 0,24; 0,80 i 1,55 (g/100 cm³). Pri ovim koncentracijama NaDBS-a na kapima emulzija su odnosi masa adsorbovanog NaDBS-a i želatina, tj. $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$, najmanji - 0,2 (jonsko vezivanje), jednaki - 1,0 - završeno jonsko vezivanje) i najviši - 3,0 (hidrofobno vezivanje). Zapaža se da su mikrokapsule grupisane u agregate i da veličina agregata i slepljenost mikrokapsula u agregatima opada sa povećanjem koncentracije NaDBS-a.

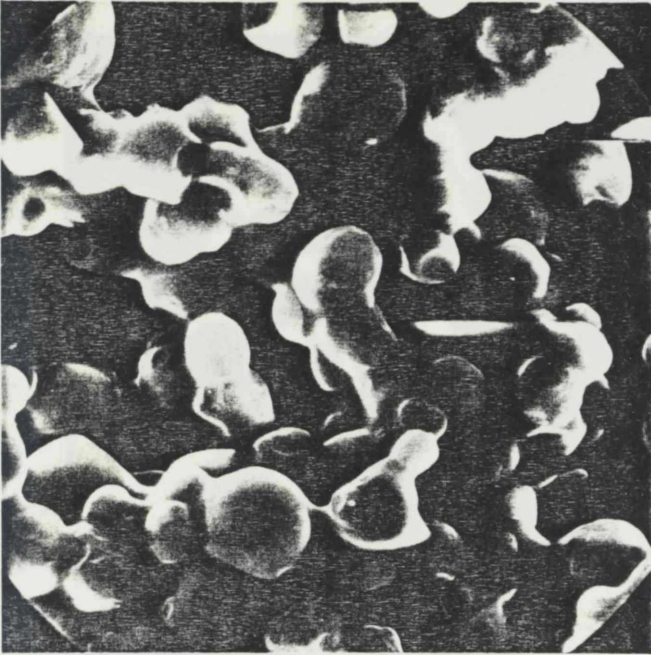


Slika 43. Snimak mikrokapsula dobijenih iz 20%-tne emulzije parafinskog ulja u rastvoru 0,24 (g/100 cm³) NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i 3% FA na masu želatina (uveličanje 1000 x)

Prilikom snimanja na SEM-u kod mikrokapsula dobijenih iz emulzija pri koncentraciji NaDBS-a od 0,80 i 1,55 (g/100 cm³) zapažena je pojava odvajanja pojedinih mikrokapsula od agregata, a na mestu odvajanja ostaje ulegnuće, što se vidi na snimcima. Pojava odvajanja je izraženija kod mikrokapsula dobijenih iz emulzija sa većim sadržajem NaDBS-a. Ovo ukazuje na to da svaka mikrokapsula ima formiranu zasebnu opnu, a slepljivanje mikrokapsula u agregate verovatno nastaje tokom procesa sušenja u "Spray Dryer-u". Naime, raspršivanjem emulzija kroz otvor dizne prečnika 0,7 mm dolazi do obrazovanja kapi emulzije, koja u sebi sadrži više kapljica disperzne faze koje se zajedno suše. Oko svake kapljice se formira zasebna opna ali dobijene mikrokapsule ostaju povezane osušenim želatinom iz prisutne kontinualne faze.

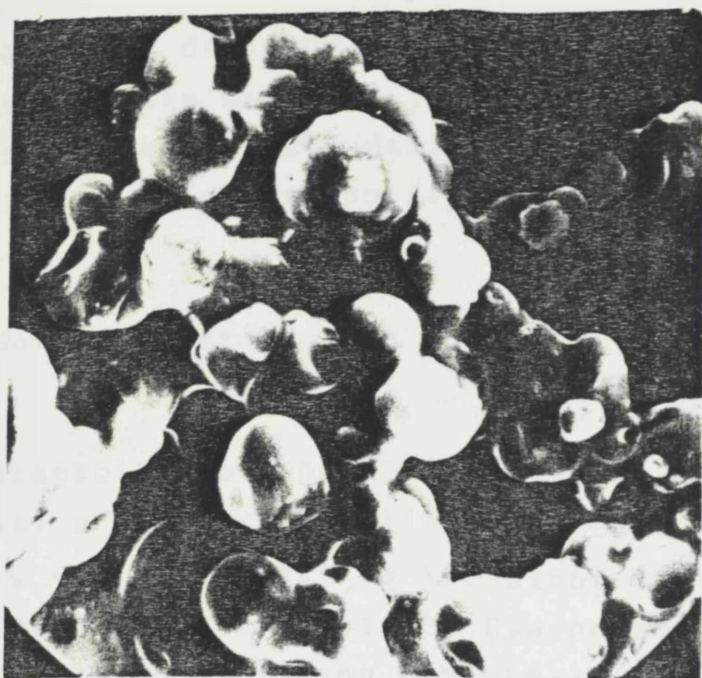


A



B

Slika 44. Snimak mikrokapsula na SEM-u (veličanje 1000 x) dobijenih iz 20%-tnih emulzija parafinskog ulja u rastvoru 0,24 (g/100 cm³) (A) i 0,80 (g/100 cm³) (B) NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i 3% FA na masu želatina.



Slika 45. Snimak mikrokapsula u SEM-u (uveličanje 1000 x) dobijenih iz 20%-tne emulzije parafinskog ulja u rastvoru 1,55 (g/100 cm³) NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i 3% FA na masu želatina

Sušanjem u "Spray Dryer-u" primećeno je da u raspršnoj cevi dolazi do haotičnog kretanja čestica praha mikrokapsula i do njihovog odbijanja od zida raspršne cevi na kojem se već nalazio jedan sloj nalepljenih mikrokapsula. Ova pojava je bila uočljivija prilikom raspršivanja emulzija pripremanih sa većom koncentracijom NaDBS-a, što znači da su mikrokapsule naelektrisane. Ovo naelektrisanje je dokazano elektroforezom vodene suspenzije mikrokapsula, pri čemu su se u električnom polju čestice mikrokapsula kretale prema anodi, tj. bile su negativno naelektrisane. Nega-

tivno naelektrisanje mikrokapsula verovatno potiče od SO_3^- grupa molekula NaDBS-a koji su hidrofobno vezani na želatinu.

Mikrokapsule dobijene raspršivanjem u "Spray Dryer-u" emulzija svinjske masti po izgledu i ponašanju nisu se razlikovale od mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja, te se neće posebno razmatrati.

4.7.2. Suspendovanje mikrokapsula u vodi.

Mikrokapsule dobijene iz emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvoru želatina i NaDBS-a se veoma lako disperguju u vodi, i dolazi do trenutnog razdvajanja agregata na pojedinačne mikrokapsule. Ova pojava je još jedan dokaz posedovanja istoimenog naelektrisanja mikrokapsula.

Mikrokapsule u vodi zauzimaju sferan oblik (slika 46) što je posledica elastičnosti opni mikrokapsula. Naime, prethodnim ispitivanjima umreženih makrofilmova želatina u prisustvu NaDBS-a dobijeni su elastični filmovi, koji bubre u vodi i otporni su na kidanje za razliku od krutih želatinskih filmova. Na osnovu toga moguće je pretpostaviti da su i opne mikrokapsula dobijenih u prisustvu NaDBS-a elastične, što znači da u vodi zauzimaju sferan oblik.

Pošto se mikrokapsule potpuno disperguju u vodi do pojedinačnih čestica sfernog oblika, na elektronskom brojaču je određena raspodela veličina mikrokapsula. U tabelama 24 i 25 su prikazani, radi poredjenja, parametri površinske raspodele veličina čestica suspenzije mikrokapsula i odgovarajućih emulzija iz kojih su nastale.

Raspršivanjem u "Spray Dryer-u" emulzija parafinskog ulja pripremanih u rastvorima NaDBS-a koncentracije $c_0^{NaDBS} = 3,01 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ i emulzija svinjske masti u ras-



Slika 46. Vodena suspenzija mikrokapsula dobijenih iz 20%-tne emulzije parafinskog ulja u rastvoru 0,24 (g/100 cm³) NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100cm³) želatina i 3% FA na masu želatina (uveličanje 1000 x)

tvorima NaDBS-a koncentracija c_0^{NaDBS} 1,59; 1,85 i 3,03 (g/100 cm³), dobijale su se nestabilne mikrokapsule. Usled delimičnog izlaženja sadržaja mikrokapsula odmah nakon pripremanja, prah je bio slepljen i zamašćen. Suspendovanjem praha u vodi agregati su ostali i dalje prisutni, što je onemogućilo određivanje raspodele veličina mikrokapsula elektronskim brojačem.

Iz tabela 24 i 25 se vidi da su vrednosti srednjeg prečnika mikrokapsula u suspenzijama nešto niže od vrednosti srednjeg prečnika kapi odgovarajućih emulzija i da je polidisperznost suspenzija veća. Ovo je izraženije kod mikrokapsula dobijenih iz emulzija svinjske masti. Nije uočena pravilnost u promeni parametara raspodele sa povećanjem koncentracija NaDBS-a ni za jednu ispitivanu suspenziju.

Tabela 24. Parametri površinske raspodele veličine čestica emulzija parafinskog ulja u rastvorima NaDBS-a različitih koncentracija uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i odgovarajućih suspenzija mikrokapsula u vodi

c ₀ NaDBS (g/100cm ³)	Parametri raspodele					
	Emulzija			Suspenzija mikrokapsula		
	$\bar{x}(\mu\text{m})$	$S(\text{m}^2/\text{cm}^3)$	$\sigma(\mu\text{m})$	$\bar{x}(\mu\text{m})$	$S(\text{m}^2/\text{cm}^3)$	$\sigma(\mu\text{m})$
0,24	8,95	0,670	3,22	7,96	0,757	4,95
0,48	8,18	0,734	2,95	5,26	1,141	2,32
1,02	7,84	0,766	3,08	7,05	0,852	3,56
1,55	7,79	0,770	2,98	8,59	0,698	4,75
2,02	7,23	0,830	3,14	7,20	0,833	4,39

Tabela 25. Parametri površinske raspodele veličina čestica emulzije svinjske masti u rastvoru NaDBS-a različitih koncentracija uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i odgovarajućih suspenzija mikrokapsula u vodi

c ₀ NaDBS (g/100cm ³)	Parametri raspodele					
	Emulzija			Suspenzija mikrokapsula		
	$\bar{x}(\mu\text{m})$	$S(\text{m}^2/\text{cm}^3)$	$\sigma(\mu\text{m})$	$\bar{x}(\mu\text{m})$	$S(\text{m}^2/\text{cm}^3)$	$\sigma(\mu\text{m})$
0,24	10,16	0,591	4,52	6,11	0,982	4,46
0,48	8,28	0,725	3,82	7,67	0,782	5,46
1,05	8,33	0,720	3,79	6,34	0,947	5,35

Srednji prečnici čestica suspenzija mikrokapsula, bez obzira na koncentraciju NaDBS-a i vrstu emulzije iz koje su nastale, kreću se u granicama od 5,26 do 8,59 μm . To znači da na raspodelu veličina mikrokapsula utiče i sam proces mikrokapsulacije, pored raspodele veličina kapi emulzija.

Raspršivanjem emulzija, pored mikrokapsula, formiraju se i čestice osušenog neadsorbovanog NaDBS-a i želatina iz kontinualne faze emulzija. Ranijim ispitivanjima utvrđeno je da se raspršivanjem rastvora želatina dobijaju čestice reda veličine od 4-6 μm . Prisustvo ovih čestica u uzorku, zajedno sa mikrokapsulama, utiče na povećanje polidisperznosti i na smanjenje vrednosti srednjeg prečnika suspenzija mikrokapsula u odnosu na odgovarajuću emulziju.

4.7.3. *Stabilnost mikrokapsula*

U cilju ispitivanja stabilnosti, mikrokapsule su čuvane na sobnoj temperaturi tokom vremenskog perioda od jedne godine. Tokom tog perioda posmatrane su promene u izgledu i osobinama praha mikrokapsula, kako je to ranije opisano i rezultati su prikazani u tabeli 26.

Posmatranjem mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja pri različitim koncentracijama NaDBS-a, primećeno je da se smanjuje stabilnost mikrokapsula sa povećanjem koncentracije NaDBS-a. Najstabilnije su mikrokapsule dobijene pri koncentracijama NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} od 0,24; 0,48 i 0,80 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$). Povećanjem koncentracije NaDBS-a iznad 0,80 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) pogoršava se stabilnost mikrokapsula i vremenom dolazi do difuzije ulja kroz opnu mikrokapsula. Mikrokapsule se slepljuju u masu koja je povezana izdvojenim uljem, tako da se konture čestica mikrokapsula vrlo slabo uočavaju, što je prikazano na slici 47.

Tabela 26. Stabilnost mikrokapsula dobijenih iz 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti u rastvorima NaDBS-a različitih koncentracija uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i 3% FA, tokom jedne godine stajanja na sobnoj temperaturi

Jezgro mikro-kapsula	NaDBS u kont. fazi em. (g/100 cm ³)	Stabilnost mikrokapsula									
		Dani			Meseci						
		5	10	15	1	1,5	2	2,5	4	6	12
Parafinsko ulje	0,24	S	S	S	S	S	S	G	G	G	G
	0,48	S	S	S	S	S	S	G	G	G	G
	0,80	S	S	S	S	S	S	G	G	G	G
	1,02	S	S	S	G	G	G	G	G	Z	Z
	1,55	S	S	G	Z	Z	Z	U	U	U	U
	2,02	S	G	G	Z	Z	U	U	U	U	U
	3,01	Z	U	U	U	U	U	U	U	U	U
Svinjska mast	0,24	S	S	S	S	G	G	G	G	G	G
	0,48	S	S	S	S	G	G	G	G	G	G
	0,77	S	S	S	G	G	G	G	G	G	G
	1,05	S	S	G	Z	Z	Z	Z	U	U	U
	1,59	Z	U	U	U	U	U	U	U	U	U
	1,85	Z	U	U	U	U	U	U	U	U	U
	3,03	Z	U	U	U	U	U	U	U	U	U

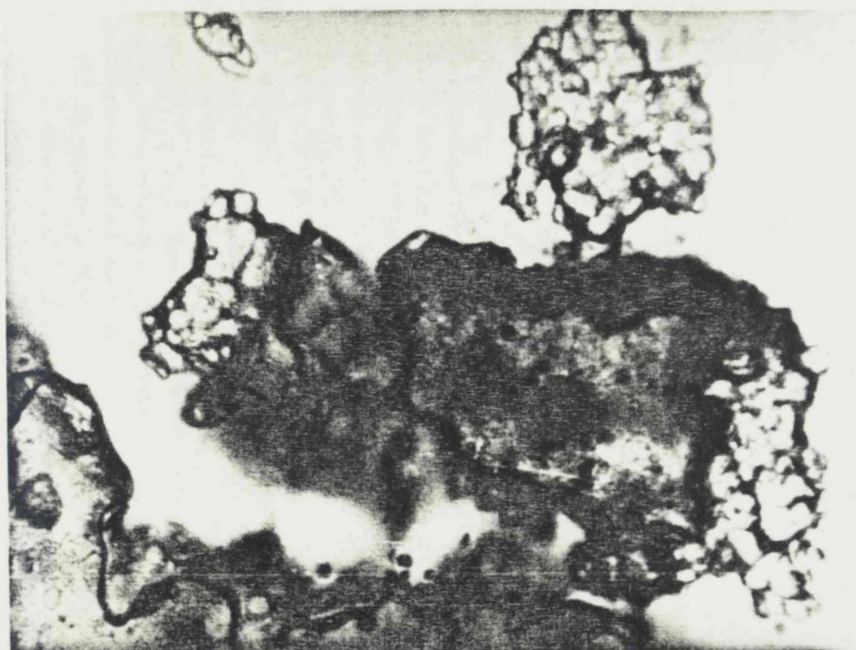
S - Stabilne mikrokapsule

G - formiranje grudvica

Z - delimično izlaženje sadržaja - zamašćivanje

U - potpuno izlaženje sadržaja

Kod mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja pri koncentraciji NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0 od $3,01 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ znaci nestabilnosti su primećeni već kod samog procesa mikrokapsulacije. Naime, u raspršnoj cevi je dolazilo do zamašćivanja zidova, pri čemu su dobijene mikrokapsule već bile ulepljene izdvojenim uljem. Pri ovoj koncentraciji NaDBS-a na površinama kapi nije se formirao adsorpcioni sloj koji bi tokom mikrokapsulacije obrazovao stabilnu opnu oko kapi parafinskog ulja.



Slika 47. Izdvajanje ulja iz mikrokapsula dobijenih iz 20%-tne emulzije parafinskog ulja u rastvoru $2,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ NaDBS-a uz dodatak $3,12 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ želatina i 3% FA na masu želatina, nakon 2 meseca stajanja (uveličanje $250 \times$)

Mikrokapsule dobijene iz emulzija svinjske masti pri različitim koncentracijama NaDBS-a pokazivale su nešto ranije znake nestabilnosti u odnosu na mikrokapsule parafinskog ulja. Tako, već pri koncentracijama NaDBS-a od $c_0^{\text{NaDBS}} = 1,59 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$ su pokazivale znake izrazite nestabilnosti odmah nakon formiranja ili još u toku procesa formiranja.

Kod svih mikroapsula svinjske masti kod kojih je došlo do izlaženja sadržaja /97/ osećao se miris užeglosti usled oksidativnih promena na svinjskoj masti.

Na osnovu odredjivanja stabilnosti mikroapsula parafinskog ulja i svinjske masti može se reći da se stabilne mikroapsule, u vremenskom periodu od jedne godine, formiraju iz emulzije parafinskog ulja pri koncentracijama NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja c_0^{NaDBS} od 0,24; 0,48 i 0,80 (g/100 cm³) a iz emulzija svinjske masti pri koncentracijama NaDBS-a od 0,24; 0,48 i 0,77 (g/100 cm³).

4.8. ZAVISNOST STABILNOSTI MIKROKAPSULA OD ADSORPCIJE MATERIJA NA KAPIMA EMULZIJA

Rezultati odredjivanja stabilnosti mikro kapsula mogu da budu potvrda iznetih pretpostavki koje se odnose na način adsorpcije i interakcije NaDBS-a i želatina na kapima emulzija.

Ako se porede vrednosti ukupnih masa adsorbovanih materija (NaDBS-a i želatina) na kapima emulzija parafinskog ulja α (g/m^2) (tabela 22, kolona 1) pri koncentracijama NaDBS-a c_{NaDBS} od 0,24 i 2,02 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) vidi se da su one približno iste. Medjutim, nakon mikro kapsulacije, pri koncentraciji NaDBS-a od 0,24 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) dobijaju se vrlo stabilne mikro kapsule, dok se pri koncentraciji od 2,02 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) dobijaju izrazito nestabilne mikro kapsule. Takođe, pri koncentraciji NaDBS-a od 1,55 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) dobijaju se nestabilne mikro kapsule, iako je ukupna masa adsorbovanih materija na kapima najveća. Prema tome, stabilnost mikro kapsula ne zavisi od ukupne mase adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima.

Mikro kapsulacijom emulzija pripremanih u rastvorima želatina dobijale su se mikro kapsule čija je stabilnost zavisila od mase adsorbovanog želatina na kapima. Na osnovu toga bi mikro kapsule dobijene iz emulzija parafinskog ulja pri koncentracijama NaDBS-a od 0,80 i 1,02 ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) trebale da imaju istu stabilnost (tabela 22, kolona 2). Medjutim, uočljive su razlike u njihovoj stabilnosti. Ovo ukazuje na to da su nastupile promene u osobinama adsorbovanog sloja želatina na kapima, koje su prouzrokovale lošiju stabilnost mikro kapsula. Ove promene su izazvane interakcijom molekula želatina i NaDBS-a.

Prema tome, za stabilnost mikro kapsula nije bitna ni ukupna masa adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima emulzija, ni masa adsorbovanog želatina, već interakcija ad-

sorbovanih komponenata na kapima, koja se može pratiti na osnovu promena veličina $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$; $M^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ i $M^{\text{NaDBS}}/M^{\text{ž}}$.

Prema vrednostima $M^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ (mol/g), na osnovu ranije diskusije, po literaturnim podacima /7,24,26,27/ moglo bi se očekivati formiranje stabilnih mikrokapsula samo pri koncentraciji NaDBS-a c_0^{NaDBS} 0,24 (g/100 cm³). Pokazalo se da se stabilne mikrokapsule dobijaju i pri koncentracijama NaDBS-a c_0^{NaDBS} od 0,48; i 0,80 (g/100 cm³). Znači, pri ovim koncentracijama NaDBS-a ipak nije došlo do hidrofobnog vezivanja NaDBS-a na molekule želatina i ostalo je još uvek dovoljno slobodnih aktivnih grupa na molekulu želatina za umrežavanje sa FA. Ispitivanje stabilnosti mikrokapsula potvrđuje ranije iznet zaključak da apsolutne vrednosti veličine $M^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ ne daju realnu predstavu o načinu adsorpcije komponenata i njihovoj interakciji, već da treba posmatrati tok krive zavisnosti ove veličine od promene koncentracije NaDBS-a c_0^{NaDBS} , kao kod veličina $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ i $M^{\text{NaDBS}}/M^{\text{ž}}$.

Uticaj sastava adsorpcionog sloja i mehanizma interakcije adsorbovanih komponenti na stabilnost mikrokapsula dobijenih iz emulzija parafinskog ulja pri različitim koncentracijama NaDBS-a uz naknadni dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina, prikazan je u tabeli 27.

Na slici 48 dat je šematski prikaz strukture adsorpcionog sloja na kapima emulzija i strukture opni odgovarajućih mikrokapsula.

Iz tabele 27 se vidi da se stabilne mikrokapsule dobijaju kada je odnos $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}$ manji ili jednak jedinici, tj. kada je masa adsorbovanog želatina na kapima veća ili jednaka masi adsorbovanog NaDBS-a. Pri tim odnosima adsorbovanih komponenata mehanizam interakcije NaDBS-a i želatina je jonski i stvara se kompleks NaDBS - želatin /11, 23/. Adsorpcioni sloj želatina je dovoljno kompaktan i sposoban da umrežava sa FA preko slobodnih aktivnih grupa, pri čemu se formiraju opne nepropustljive za parafinsko ulje i

Tabela 27. Medjuzavisnost stabilnosti mikrokapsula nakon 12 meseci stajanja i sastava i mehanizma interakcije komponenata u adsorpcionom sloju na kapi emulzija parafinskog ulja

c_o^{NaDBS} (g/100 cm ³)	$c_o^{NaDBS} / c_o^{\dot{z}}$	Stabilnost mikro- kapsula	$a \cdot 10^3$ (g/m ²)	$a^{NaDBS} / a^{\dot{z}}$	$a^{\dot{z}} / a^{NaDBS}$	Mehanizam interakcije
0,24	0,08	S	4,78	0,33	3,00	jonski
0,48	0,15	S	5,99	0,83	1,20	
0,80	0,26	S	5,36	1,00	1,00	
1,02	0,33	Z	6,27	1,40	0,71	hidro- fobni
1,55	0,50	U	7,79	2,75	0,36	
2,02	0,65	U	4,82	2,32	0,43	desorp- cija
3,03	0,96	U	2,64	2,00	0,50	

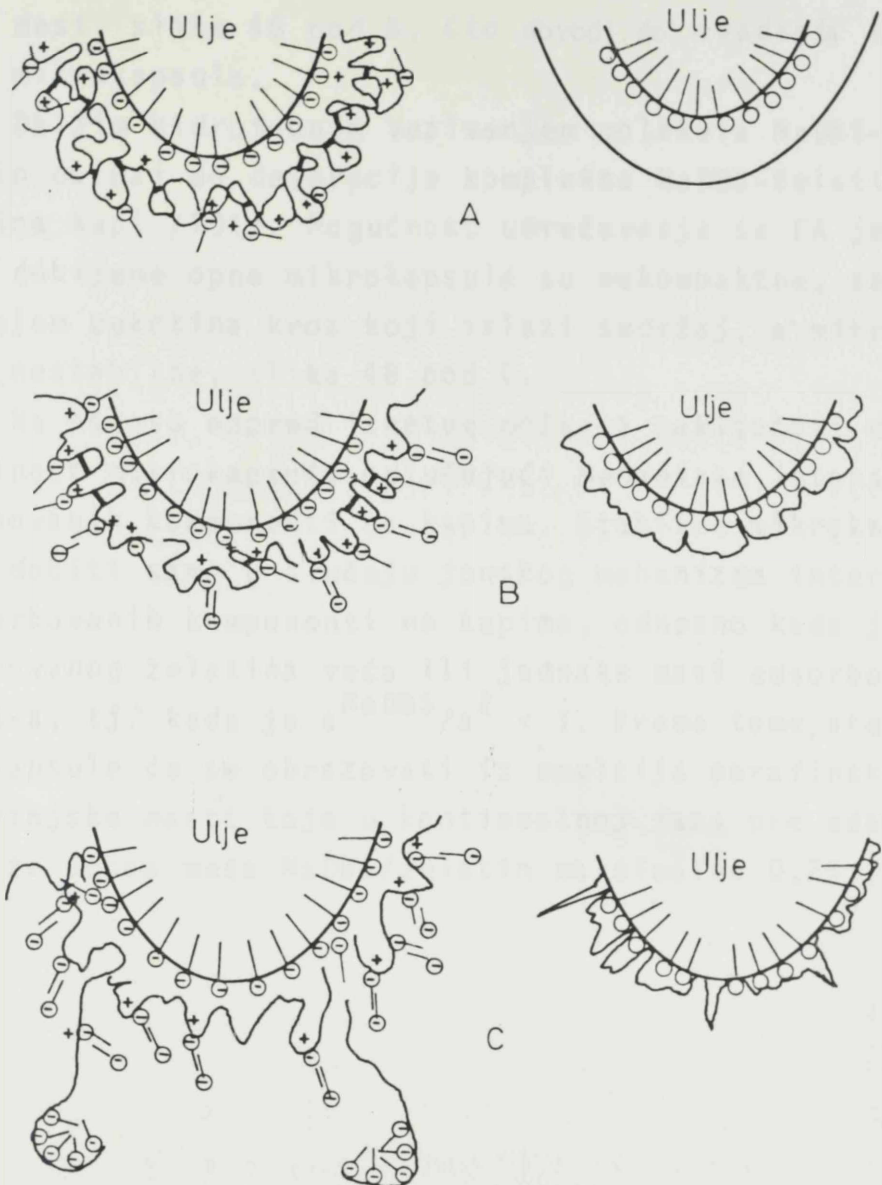
S - stabilne mikrokapsule

Z - delimično izlaženje sadržaja - zamašćivanje

U - potpuno izlaženje sadržaja

svinjsku mast, a dobijene mikrokapsule su stabilne, što je šematski prikazano na slici 48 pod A.

Pri vrednostima odnosa $a^{NaDBS} / a^{\dot{z}} > 1$ nastaje hidrofobno vezivanje NaDBS-a za želatin tokom kojeg dolazi do konformacijskih promena na molekulu želatina. Molekuli želatina ostvaruju manji broj kontakata sa površinom kapi i adsorpcioni sloj je manje kompaktan. Mogućnost umrežavanja želatina sa FA je smanjena i odvija se na peptidnim vezama susednih lanaca molekula. Na taj način se formiraju opne mikrokapsula koje su delimično propustiljive za ulje tj.



Adsorpcioni sloj

Opna mikrokapsula

Slika 48. Šematski prikaz strukture adsorpcionog sloja na kapima emulzija i strukture opni odgovarajućih mikrokapsula,

A - jonsko vezivanje NaDBS-a za želatin,
 $\frac{a^{NaDBS}}{a^{\dot{z}}} < 1$

B - hidrofobno vezivanje, $\frac{a^{NaDBS}}{a^{\dot{z}}} > 1$

C - desorpcija kompleksa NaDBS-želatin sa kapi.

molekul NaDBS-a —○ molekul želatina

umrežavanje sa FA —

svinjsku mast, slika 48 pod B, što dovodi do opadanja stabilnosti mikrokapsula.

Daljim hidrofobnim vezivanjem molekula NaDBS-a na želatin dolazi do desorpcije kompleksa NaDBS-želatin sa površina kapi /101/. Mogućnost umrežavanja sa FA je minimalna, dobijene opne mikrokapsula su nekompaktne, sa velikim brojem pukotina kroz koji izlazi sadržaj, a mikrokapsule su nestabilne, slika 48 pod C.

Na osnovu napred iznetog može se zaključiti da je za stabilnost mikrokapsula odlučujući mehanizam interakcije adsorbovanih komponenti na kapima. Stabilne mikrokapsule će se dobiti samo u slučaju jonskog mehanizma interakcije adsorbovanih komponenti na kapima, odnosno kada je masa adsorbovanog želatina veća ili jednaka masi adsorbovanog NaDBS-a, tj. kada je $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{Z}} < 1$. Prema tome, stabilne mikrokapsule će se obrazovati iz emulzija parafinskog ulja i svinjske masti koje u kontinualnoj fazi pre adsorpcije sadrže odnos masa NaDBS/želatin maksimalno 0,25, tj. 1:4.

5. ZAKLJUČCI

(1)

Na osnovu odredjivanja površinskog napona rastvora NaDBS-a, želatina i frakcija želatina u vodi, kao i ugla kvašenja na graničnim makropovršinama parafin/rastvor, odnosno svinjska mast/rastvor, na temperaturi od 20°C, može se zaključiti sledeće:

- Površinski napon rastvora NaDBS-a opada sa povećanjem koncentracije i nakon dostizanja kritične micelarne koncentracije od 0,05 (g/100 cm³) ima konstantnu vrednost.

- Površinski napon rastvora želatina i frakcija želatina opada sa povećanjem koncentracije, a konstantnu vrednost dostiže pri koncentracijama višim od 0,1 (g/100 cm³).

- U oblasti koncentracija gde se uspostavlja konstantna vrednost površinskog napona, površinski napon za rastvore NaDBS-a iznosi 35,2 (mN/m), za rastvore želatina 44,6 (mN/m), dok je za frakcije želatina površinski napon isti ili nešto veći od vrednosti za želatin.

- Rastvori želatina i frakcija želatina imaju više vrednosti površinskog napona za oko 10 (mN/m), u oblasti koncentracija gde se uspostavlja konstantna vrednost površinskog napona, nego rastvori NaDBS-a, što znači da su manje površinski aktivni.

- Krive zavisnosti površinskog napona od koncentracije rastvora želatina i frakcija želatina obrazuju minimum u intervalu koncentracije od 0,04 do 0,10 (g/100 cm³), zbog polidisperznosti uzoraka. Minimum se pomera prema višim kon-

centracijama rastvora sa smanjenjem molekulske mase uzorka.

- Ugao kvašenja rastvora NaDBS-a na graničnim makropovršinama parafin/rastvor, odnosno svinjska mast/rastvor teži konstantnoj vrednosti pri koncentracijama višim od 0,1 (g/100 cm³) i iznosi 47⁰, odnosno 43⁰.

- Ugao kvašenja rastvora želatina na graničnim makropovršinama takodje teži konstantnoj vrednosti pri koncentracijama višim od 0,1 (g/100 cm³) i na graničnoj površini parafin/rastvor iznosi 59⁰, a na graničnoj površini svinjska mast/rastvor 65⁰.

- Ugao kvašenja rastvora NaDBS-a na graničnim površinama parafin/rastvor i svinjska mast/rastvor, znatno je niži nego kod rastvora želatina, što znači da rastvori NaDBS-a imaju veći afinitet prema parafinu i svinjskoj masti.

- Ugao kvašenja za rastvore frakcija želatina, kada se poredi pri koncentracijama višim od 0,1 (g/100 cm³), opada sa povećanjem molekulske mase, tj. rastvori frakcija želatina većih molekulskih masa pokazuju veći afinitet prema graničnim površinama.

(2)

Na osnovu ispitivanja osobina želatinskih makrofilмова, formiranih iz rastvora želatina koncentracije 3,0 (g/100 cm³) uz dodatak različitih koncentracija umreživača, može se zaključiti sledeće:

- Formiranje umreženih želatinskih makrofilмова nerastvornih u vodi, ostvaruje se pri dodatku najmanje 1,0% formaldehida na masu želatina. Formirani makrofilmovi su bezbojni, neelastični, kruti i nerastvorni u vodi temperature ključanja.

- Formiranje umreženih, nerastvornih u vodi makrofilмова želatina u prisustvu NaDBS-a, ostvaruje se takodje

pri dodatku najmanje 1,0% formaldehida na masu želatina. Formirani makrofilmovi su mlečno bele boje, elastični, otporni na kidanje i nerastvorni u vodi temperature ključanja.

(3)

Na osnovu ispitivanja osobina 20%-tnih emulzija pripremanih emulgovanjem parafinskog ulja, odnosno, svinjske masti u rastvorima različitih koncentracija NaDBS-a, želatina i njihovih smeša, može se zaključiti sledeće:

- Emulzije parafinskog ulja i svinjske masti pripremane u rastvorima želatina imaju veće srednje prečnike kapi, manju specifičnu površinu i veću polidisperznost od odgovarajućih emulzija pripremanih u rastvorima NaDBS-a.

- Adsorpcija želatina na kapima emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima želatina raste sa porastom koncentracije rastvora želatina, dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Ono se dostiže pri koncentraciji rastvora želatina pre emulgovanja od $2,5 \text{ (g/100cm}^3\text{)}$ i tada se formira zasićen adsorpcioni sloj želatina na kapima emulzija.

- Kod emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima NaDBS-a, pri svim ispitivanim koncentracijama od 0,6 do $3,0 \text{ (g/100 cm}^3\text{)}$, formira se zasićen adsorpcioni sloj NaDBS-a na kapima emulzija.

- Mikrokapsule dobijene raspršivanjem 20%-tnih emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima želatina uz dodatak 3% FA na masu želatina, grupisane su u agregate koji se ne razdvajaju na pojedinačne čestice dispergovanjem u vodi. Opne mikrokapsula su neelastične i lako pucaju. Stabilnost mikrokapsula se povećava sa povećanjem mase adsorbovanog želatina na kapima emulzija. Mikrokapsule parafinskog ulja su stabilnije od mikrokapsula svinjske masti.

- Kod emulzija pripremanih u rastvorima smeša želatina i NaDBS-a, prisustvo želatina nema uticaja na veličinu i raspodelu veličina kapi, već samo prisustvo NaDBS-a. Na kapima ovih emulzija ne dolazi do adsorpcije želatina niti do formiranja mikrofilmova, tj. mikrokapsula. Uzrok ovome je interakcija molekula želatina i NaDBS-a u rastvoru smeše pre emulgovanja.

(4)

Na osnovu ispitivanja osobina 20%-tnih emulzija pripremanih emulgovanjem parafinskog ulja, odnosno svinjske masti prvo u rastvorima NaDBS-a različitih koncentracija, pa zatim još nakon dodatka 3,12 (g/100 cm³) želatina, može se zaključiti sledeće:

- Emulzije pripremane u rastvorima NaDBS-a uz dodatak želatina imaju niže srednje prečnike kapi, veću specifičnu površinu i manju polidisperznost od emulzija pripremanih u rastvorima samog želatina.

- Na kapima emulzija dolazi do adsorpcije želatina u prisustvu NaDBS-a.

- Ukupna masa adsorbovanih materija (NaDBS i želatin) po jedinici površine kapi emulzija je veća od zbira masa adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima emulzija pripremanih u rastvorima samog NaDBS-a i samog želatina. Povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja ukupna adsorpcija materija na kapima emulzija prvo raste, a zatim opada.

- Adsorpcija želatina opada sa povećanjem koncentracije NaDBS-a u rastvoru pre emulgovanja, dok adsorpcija NaDBS-a prvo raste, a zatim opada. Pri odnosima koncentracija NaDBS-a i želatina u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije od 0,26 za emulzije parafinskog ulja i 0,25 za emulzije svinjske masti, na kapima se adsorbuju jednake mase

NaDBS-a i želatina, tj. odnos adsorbovanih masa $a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}}=1$.

- Odnos masa adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima emulzija nije proporcionalan odnosu njihovih koncentracija u kontinualnoj fazi emulzija pre adsorpcije, što je posledica interakcije molekula NaDBS-a i želatina na kapima emulzija.

- Pri odnosima koncentracija komponenata u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije $c_0^{\text{NaDBS}}/c_0^{\text{ž}}$ manjim od 0,25 na kapima emulzija se nalazi manja masa adsorbovanog NaDBS-a od mase želatina ($a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}} < 1$), a mehanizam interakcije NaDBS-a i želatina u adsorpcionom sloju je jonski. Pri odnosima koncentracija komponenata u kontinualnoj fazi emulzije većim od 0,25, masa adsorbovanog NaDBS-a na kapima emulzija je veća od mase adsorbovanog želatina ($a^{\text{NaDBS}}/a^{\text{ž}} > 1$), a mehanizam interakcije je hidrofobni. Pri dovoljno velikoj masi hidrofobno vezanog NaDBS-a na želatin nastaje desorpcija NaDBS-a i želatina sa površine kapi.

- Raspršivanjem emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pripremanih u rastvorima NaDBS-a uz dodatak 3,12 (g/100 cm³) želatina i 3% formaldehida na masu želatina, dolazi do formiranja mikrokapsula.

- Mikrokapsule su grupisane u agregate koji se u vodi disperguju do pojedinačnih čestica mikrokapsula sfernog oblika, negativnog naelektrisanja, prečnika bliskih prečnicima kapi emulzije iz koje su nastale.

- Stabilnost mikrokapsula opada sa povećanjem koncentracije NaDBS-a u emulziji iz koje su nastale. Stabilnost mikrokapsula parafinskog ulja, pračena tokom vremenskog perioda od jedne gorine, je veća u odnosu na odgovarajuće mikrokapsule svinjske masti.

(5)

Na osnovu ispitivanja zavisnosti stabilnosti mikrokapsula od adsorpcije NaDBS-a i želatina i osobina adsorpcionog sloja na kapima emulzija iz kojih su nastale, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Stabilnost mikrokapsula ne zavisi od ukupne mase adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima ni od adsorbovanog želatina na kapima, već od odnosa masa adsorbovanog NaDBS-a i želatina na kapima.

- Stabilne mikrokapsule se dobijaju iz emulzija koje u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije imaju odnos masa NaDBS-a i želatina maksimalno 0,25. Pri tom odnosu adsorpcioni sloj želatina na kapima emulzija je sposoban da umrežava sa formaldehidom i obrazuje umrežene opne nepropustljive za parafinsko ulje, odnosno svinjsku mast.

- Povećanjem odnosa masa NaDBS-a i želatina u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije iznad 0,25 stabilnost mikrokapsula opada. Pri ovim povećanim odnosima, adsorpcioni sloj želatina na kapima emulzija ima smanjenu mogućnost umrežavanja sa formaldehidom usled konformacijskih promena. Formirane opne mikrokapsula su stoga delimično propustljive za parafinsko ulje, odnosno svinjsku mast.

- Kada dolazi do desorpcije NaDBS-a i želatina sa površine kapi, naglo opada i stabilnost mikrokapsula. U tom slučaju mikrokapsule su nestabilne odmah nakon pripremanja.

- Odnos masa NaDBS-a i želatina u kontinualnoj fazi emulzije pre adsorpcije od 0,25 predstavlja graničan odnos pri kome je moguće formiranje stabilnih mikrokapsula.

Na osnovu celokupnih istraživanja sprovedenih u ovom radu utvrđeni su uslovi pripremanja emulzija parafinskog ulja i svinjske masti pri kojima dolazi do formiranja adsorp-

cionog sloja NaDBS-a i želatina iz rastvora njihovih smeša. Odredjen je, takodje, uticaj interakcije molekula NaDBS-a i želatina na sastav i strukturu adsorpcionog sloja na kapi- ma emulzija i na mogućnost obrazovanja filмова na graničnim površinama faza u emulzijama, kao i njihove osobine.

1. A.M. Schwartz and J.W. Ferry, "Surface Active Agents", Interscience Publishers, New York, 1958.
2. D. DeGroot and H.V. Phillips, J. Colloid and Int. Sci., 70, 403 (1978).
3. A. Silberberg, J. Colloid and Int. Sci., 32, 1 (1959).
4. J.H. Huggins, Trans. Faraday Soc., 45, 111 (1949).
5. L.S. Diamond, "Surface Active Agents", Interscience Publishers, New York, 1958.
6. A. Weissberg, L. Szwarc and G. Zimm, J. Colloid and Int. Sci., 37, 442 (1961).
7. C.F. Ho and F.W. Billmeyer, J. Am. Chem. Soc., 76, 4700 (1954).
8. P. Weiss, L. Silberberg and W. Ferry, J. Separation Sci. and Technology, 2, 103 (1963).
9. J.F. Johnson, J. Colloid and Int. Sci., 33, 61 (1960).
10. W. H. Kinsler and J. Barthel, J. Colloid and Int. Sci., 32, 16 (1959).
11. W. H. Kinsler, P. Weissberg, G. Zimm and J. Ferry, J. Colloid and Int. Sci., 33, 267 (1960).
12. W. H. Kinsler, J. Colloid and Int. Sci., 33, 280 (1960).
13. P. Weissberg, J. Colloid and Int. Sci., 33, 484 (1960).
14. S.L. Chan and H.L. Hsieh, J. Colloid and Int. Sci., 61, 207 (1977).
15. A. Weiss, J. Colloid and Int. Sci., 33, 267 (1960).
16. A. Weiss, J. Colloid and Int. Sci., 33, 267 (1960).

LITERATURA

1. H. Stache, "Tensid Taschenbuch", Hanser, München/Wien, 1981.
2. A.M. Schwartz and J.W. Perry, "Surface Active Agens", Interscience Publishers, New York, 1949.
3. D.E. Graham and M.C. Phillips, J. Colloid and Int.Sci., 70, 403 (1979).
4. A. Silberberg, J. Colloid and Int. Sci., 38, 217 (1972).
5. A.M. Kragh, Trans. Faraday Soc., 60, 225 (1964).
6. Lj. Djaković, "Koloidna hemija", Tehnološki fakultet, Zavod za izdavanje udžbenika, Novi Sad, 1985.
7. R. Wüstneck, L. Zastrow and G. Kretzschmar, Koloidnij žurnal, 47, 462 (1985).
8. C.P. Roe and P.D. Brass, J. Am. Chem. Soc., 76, 4703 (1954).
9. P. Dokić, Lj. Djaković and V. Sovilj, J. Dispersion Sci. and Technology, 3, 379 (1982).
10. J.T. Pearson, J. Colloid and Int. Sci., 27, 64 (1968)
11. W. J.Knox and T.O. Parshall, J. Colloid and Int. Sci., 33, 16 (1970).
12. W. Norde, F. MacRitchie, G. Nowicka and J. Lyklema, J. Colloid and Int. Sci., 112, 447 (1986)
13. Th.F. Tadros, J. Colloid and Int. Sci., 46, 528 (1974).
14. F. MacRitchie, J. Colloid and Int. Sci., 38, 484 (1972)
15. S.S. Chen and H.L. Rosano, J. Colloid and Int. Sci., 61, 207 (1977).
16. A.Ward, A.Courts, "The Science and Technology of Gelatin", Academic Press, London, 1977.

17. A. Fava, H. Eyring, J. Phys. Chem., 60, 890 (1956).
18. C.A. Finch (ed.), "Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers", Plenum Press, New York and London, 1983.
19. G. Gonzalez and F. MacRitchie, J. Colloid and Int. Sci., 32, 55 (1970).
20. L. Ter-Minassian-Saraga, J. Colloid and Int. Sci., 80, 393 (1981).
21. J.F. Padday (ed.), "Wetting, Spreading and Adhesion", Academic Press, New York/London, 1978.
22. H.G. Curme and C.C. Natale, J. Phys. Chem., 68, 3009 (1964).
23. E.D. Goddard, T.S. Phillips and R.B. Hannan, J. Soc. Cosmet. Chem., 26, 461 (1975).
24. R. Wüstneck, L. Zastrov and G. Kretzschmar, Kolloidnij žurnal, 49, 10 (1987).
25. E.H. Lucassen-Reynders (ed.), "Anionic Surfactants", Vol. 11, Marcel Dekker, New York, 1981.
26. W.J. Knox and J.F. Wright, J. Colloid and Int. Sci., 20, 177 (1965).
27. J.P.S. Arora, D. Soam, S.P. Singh and R. Kumar, Tenside Detergents, 21, 87 (1984).
28. E.D. Goddard, Colloids and Surfaces, 19, 301 (1986).
29. D. Attwood and A.T. Florence, "Surfactant Systems", Chapman and Hall, London-New York, 1983.
30. J.A. Reynolds, S. Herbert, H. Polet and J. Steinhardt, Biochemistry, 6, 937 (1967).
31. E.D. Goddard and R.B. Hannan, J. Am. Oil Chem. Soc., 54, 561 (1977).
32. J.P.S. Arora, V.K. Singhal, S.P. Singh and R. Kumar, Tenside Detergents, 21, 152 (1984)

33. Y. Nazaki, J.A. Reynolds and C.Tanford, J. Biolog. Chem., 249, 4452 (1974).
34. J.A. Reynolds and C.Tanford, J.Biolog. Chem., 245, 5161 (1970).
35. K.L. Mittal and E.J. Fendler (ed.), "Solution Behaviour of Surfactants", Vol. 2, Plenum Press, New York, 1980.
36. G.B. Arnold and M.M. Breuer, Colloids and Surfaces, 13, 103 (1985).
37. J.A.Bakan, Food Technology, 11, 34 (1973).
38. F.Lim (ed.), "Biomedical Application of Microencapsulation", CRC Press, Florida, 1984.
39. L.Lachman, H.A. Lieberman and J.L. Kanig, The Theory and Practice of Industrial Pharmacy", Lea Febiger, Philadelphia, 1976.
40. V.D. Solodovnik, "Mikrokapsulirovanie", Himia, Moskva, 1980.
41. I. Jalšenjak and T. Kondo, J. Pharm, Pharmac., 70, 456 (1981).
42. P.L. Madan, L.A. Luzzi and J.Price, J. Pharm. Sci., 63, 280 (1974).
43. S.Suzuki and T. Kondo, Colloids and Surfaces, 4, 163 (1982)
44. S.Suzuki and T.Kondo, J. Colloid and Int. Sci., 67, 441 (1978).
45. S.Suzuki, T. Nakamura, M.Arakawa, and T.Kondo, J. Colloid and Int. Sci., 71, 141 (1979).
46. A. Veis, "The Macromolekular Chemistry of Gelatin", Academic Press, New York and London, 1964.
47. D.E. Graham and M.C. Phillips, J. Colloid and Int.Sci., 70, 427 (1979)

48. R.Wüstneck, H.Hermel and G.Kretzschmar, Colloid and Polymer Sci., 262, 827 (1984).
49. H.G. Bruil and J.J. Aartsen, Colloid and Polymer Sci., 252, 32 (1974).
50. R.J. Good and R.R. Stromberg (ed.), "Surface and Colloid Science", Vol. 11, Plenum Press, New York/London, 1979.
51. A.I. Bihovskij, "Rastekanie", Novkova Dumka, Kiev, 1983.
52. H.E. Garrett, "Surface Active Chemicals", Pergamon Press, New York, 1972.
53. A.H. Ellison and W.A. Zisman, J. Phys. Chem., 58, 260 (1954).
54. C.Farnarier, C. Capo, V. Balloy, A.M. Benoliel and P. Bongrand, J. Colloid and Int. Sci., 99, 164 (1984).
55. A.W. Neumann and W. Tanner, J. Colloid and Int. Sci., 34, 1 (1970).
56. J.D. Eick, R.J. Good and A.W. Neumann, J. Colloid and Int. Sci., 53, 235 (1975).
57. W.R. Good, J. Colloid and Int. Sci., 44, 63 (1973).
58. J.F. Padday, J. Colloid and Int. Sci., 48, 170 (1974)
59. J.D. Malcolm and H.M. Paynter, J. Colloid and Int. Sci., 82, 269 (1981).
60. W.J. Herzberg and J.E. Marian, J. Colloid and Int. Sci., 33, 161 (1970).
61. N.W. Kossen and P.M. Heertjes, Chem, Eng. Sci., 20, 593 (1965).
62. H.Schubert, Mitteilung des Institute für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe, 18 (1968)
63. B.K. Banerji, Colloid and Polymer Sci., 259, 391 (1981)
64. B.A. Johnson, J. Kreuter and G. Zografi, Colloids and Surfaces, 17, 325 (1986)

65. A. Samanta and D.K. Chattaraj, 6-th Int. Symposium on Surfactants in Solution, New Delhi, 1986.
66. D.E. Graham and M.C. Phillips, J. Colloid and Int. Sci., 70, 415 (1979).
67. J.W. Williams, W.M. Saunders and J.S. Cicirelli, J.Phys. Chem., 58, 774 (1954).
68. R.V. Decker and J.F. Foster, Biochemistry, 5, 1242 (1966).
69. J. Oakes, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 70, 2200 (1974).
70. S. Musić, B.Šuveljak-Žuljević and R.H.H. Wolf, Colloid and Polymer Sci., 258, 1302 (1980).
71. R. Wüstneck and H.J. Müller, Colloid and Polymer Sci., 264, 97 (1986).
72. E.D. Goddard and R.B. Hannan, J.Colloid and Int. Sci., 55, 73 (1976).
73. H.M. Rendall, J. Chem. Soc. Fard. Trans., 16, 481 (1975)
74. M.N. Jones and A. Wilkinson, Biochem., J., 153, 713 (1976).
75. P.Bahadur and K.A. Gupta, Tenside Detergents, 21, 240 (1984).
76. R.Voigt, "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie", Verlag Chemie, Weinheim/New York, 1979.
77. E.M. McCaffery, "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1970.
78. I. Marron and J. Schifferly, Ind. Eng. Chem. (Anal.Ed.), 18, 49 (1946).
79. T.R. Paxton, J. Colloid and Int. Sci., 31, 19 (1969).
80. P.L. Madan, D.K., Madan and J.C. Price, Canadian J.of Pharm. Sci., 11, 21 (1976).
81. E.A. Kurskaja, E.S. Vajneman and S.V. Rogožin, Die Nahrung, 23, 581 (1979)

82. J. Pouradier and A.M. Venet, J. Chim, Phys., 47, 11 (1950)
83. J. Pouradier and A.M. Venet, J. Chim. Phys., 49, 391 (1952)
84. M.B. Huglin, "Light Scattering from Polymer Solutions", Academic Press, London/New York, 1972.
85. E.O. Kraemer, J. Phys. Chem., 45, 660 (1941).
86. H. Broedtker and P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 968 (1954)
87. E.V. Gounlock, P.J. Flory and H.A. Schegara, J. Polymer Sci., 16, 383 (1955).
88. G. Stainsby, P.R. Saunders and A.G. Ward, J. Polymer Sci., 12, 325 (1954).
89. W. Scholtan, H. Lange, H. Rosenkranz and F. Moll, Colloid and Polymer Sci., 252, 949 (1974).
90. S. Ali, Colloid and Polymer Sci., 258, 1194 (1980)
91. N. Ahmad and S. Ali, Colloid and Polymer Sci., 256, 1085, (1978).
92. Lj. Djaković, P. Dokić, P. Radivojević and V. Kler, Colloid and Polymer Sci., 254, 907 (1976)
93. Lj. Djaković, P. Dokić und P. Radivojević, Kolloid-Z und Z. Polymere, 244, 324 (1971).
94. S. Futterman and M.H. Rollins, Anal. Biochemistry, 51, 443 (1973).
95. R.D. Strickland, M.L. Freeman and F.T. Gurule, Anal. Chemistry, 33, 545 (1961).
96. R. Wickbold, Fatte-Seifen-Anstrichmittel, 57, 164 (1955).
97. J.H. Jones, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 28, 398 (1945).

98. J.C. Harris and F.R. Short, Food Technology, 7, 275 (1952)
99. M.J. Rosen and H.A. Coldsmith, "Systematic Analysis of Surface-active agents", Wiley-Interscience, New York, 1972.
100. J.C. Harris, Anal. Edition, 15, 254 (1943).
101. K.Kale, G.C. Kresheck and J. Erman; in "Solution Behaviour of Surfactants", Vol 1., edited by K.L. Mittal and E.J. Fedler, Plenum Press, New York, 1982.
102. E. Gould, Anal. Chemistry, 34, 567 (1962)
103. W.A. Zisman, in "Contact Angle Wettability and Adhesion", Editor R.F. Good, American Chemical Society, Washington, 1964.
104. F. MacRitchie, J. Colloid and Int. Sci., 79, 461 (1981)
105. K.P. Das and D.K., Chattoraj, J. Colloid and Int. Sci., 78, 422 (1980).
106. R.L. Kronenthal, Z. Oser and E. Martin (ed.), "Polymer in Medicine and Surgery", Plenum Press, New York/London 1975
107. J.R. Nixon and A.Nouh, J. Pharm. Pharmac., 30, 533 (1978)
108. B.R. Matthews and J.R. Nixon, J. Pharm. Pharmac., 26, 383 (1974).

