

Disciplina de tehnică farmaceutică (cond.: conf. dr. L. Ádám, doctor farmacist)  
și Disciplina de chimie fizică (cond.: prof. dr. T. Goina, doctor în chimie)  
ale I.M.F. din Tîrgu-Mureș

## CORELAȚII ÎNTRE VALOAREA HLB ȘI PARAMETRII FIZICO-CHIMICI AI COMPONENTILOR EMULSIILOR

### II. Corelații HLB — activitatea superficială a tensidelor — structura stratului interfacial

*Zamfira Csath-Stîncel, B. Tökés, Gabriela Suciu, V. Filep*

Una din caracteristicile cele mai importante ale emulsiilor o constituie stabilitatea lor care este condiționată de trei factori (1):

a) factorul steric, adică lungimea minimă a moleculei emulgatorului în cele două faze lichide în contact (cca 6 Å) și raportul dintre mărimile grupei polare și ale celei apolare;

b) factorul energetic, adică energia minimă de reținere a tensidului în stratul de adsorbție (travaliu de adsorbție, de cca 4 kcal mol);

c) factorul de concentrație, adică concentrația tensidului necesară formării stratului de adsorbție saturat la interfața ulei-apă.

Importanța acestor parametri, care stau la baza teoriilor moderne privitoare la stabilitatea emulsiilor (2—4), impune cercetarea amănunțită a ponderii fiecăruia, formularea matematică a corelațiilor posibile dintre ei, în vederea alegerii tensidului adecvat.

Sistemul HLB folosit actualmente aproape exclusiv în acest scop, are o valabilitate limitată, fiind bazat doar pe considerente energetice (5, 6), fără să ia în considerare particularitățile structural-geometrice ale tensidului.

Pentru a obține date și relații concrete privind caracterizarea multi-laterală a tensidelor, respectiv a emulsiilor, am studiat legătura dintre parametrii principali care determină stabilitatea acestor sisteme disperse. Într-o lucrare anterioară (7) am prezentat ecuațiile corelative obținute de noi între HLB și constanta dielectrică a unor tenside simple și complexe, aplicate mai frecvent în practica farmaceutică. În cele ce urmează vom studia în același context capacitatea de adsorbție și acțiunea superficială a tensidelor, precum și structura stratului interfacial format.

### *Material și metodă*

Tensidele studiate (Tween<sub>20, 40, 60, 80</sub>; Span<sub>20, 40, 60, 80</sub>) și KCl folosită ca electrolit de bază au fost produsele firmei „Schuchardt“ München. Curbele polarografice necesare determinării capacității integrale specifice a stratului dublu electric al electrodului picător de mercur au fost înregistrate cu un polarograf LP—55 prevăzut cu un înregistrator EZ—2, folosindu-se o serie de electrozi capilari cu ruperea forțată a picăturii de mercur, avînd perioade de picurare între 0,3 și 8 secunde (8).

Activitatea superficială a tensidelor s-a studiat pe baza suprimării maximumului polarografic de specia 1 a oxigenului, în soluție de KCl  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Acest proces a fost urmărit cu același polarograf LP—55.

Constantele dielectrice ale sistemelor cercetate le-am determinat cu ajutorul unui dielectrometru universal tip OH 301.

Structura stratului interfacial — și în special formarea fazei de lichid cristalin — a fost studiată în emulsii U/A preparate cu ajutorul aceluiași tenside, folosindu-se în acest scop un microscop de cercetare MC<sub>3</sub> modificat, la o mărire de 200—400 X, atît la lumină normală, cît și la lumină plan polarizată (9).

Toate măsurătorile au fost efectuate la temperatura ambiantă ( $20 \pm 1$  °C).

### *Rezultate și discuții*

Pentru caracterizarea capacității de adsorbție a tensidelor, respectiv a activității lor superficiale, am recurs la o metodă oferită de polarografia adsorbțivă 10—14, comparînd acțiunea lor de suprimare a maximumului de ordinul 1 al oxigenului în condiții identice. Concentrațiile de tenside hidrosolubile (Tweenuri) corespunzătoare suprimării maximumului inițial la jumătate ( $C_1$ , 2,  $\mu\text{g/ml}$ ), după cum am observat, cresc de la Tween<sub>20</sub> spre Tween<sub>80</sub>, adică odată cu scăderea HLB-ului (fig. nr. 1 curbele 1—4). Core-

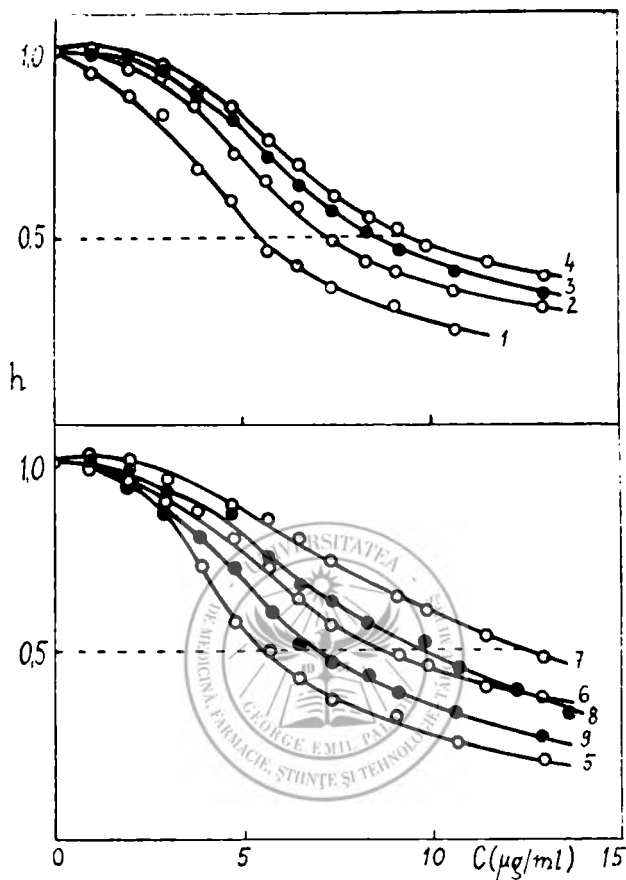


Fig. nr. 1: Dependența înălțimii maximului polarografic al (2) Tween 40, (3) Tween 60, (4) Tween 80, respectiv a tenoxigenului de concentrația tensidelor simple: (1) Tween 20, sidelor asociate: (5) Tween 20 — Span 20, (6) Tween 40 — Span 40, (7) Tween 60 — Span 60, (8) Tween 80 — Span 80, (9) Tween 20 — Tween 40.

lația dintre cele două mărimi este semnificativă, ecuația liniei de regresie exprimându-se astfel:

$$C_{1/2} = -(1,98 \pm 0,36) \text{ HLB} + (38,4 \pm 5,6); N = 4; r = -0,969; s_0 = \pm 0,51.$$

Prezintă interes, desigur, acțiunea tensidelor asociate, respectiv a emulgatorilor complecși, (fig. nr. 1 curbele 5—9). Se evidențiază faptul că în timp ce valorile  $C_{1/2}$  ale tensidelor de același tip sînt aditive (exemplu Tween<sub>20</sub> = 5,4  $\mu\text{g/ml}$ , Tween<sub>40</sub> = 7,4  $\mu\text{g/ml}$ , media aritmetică = 6,4  $\mu\text{g/ml}$ ; Tween<sub>20</sub>—Tween<sub>40</sub> = 6,7  $\mu\text{g/ml}$ ), în cazul asociațiilor de tip opus aditivitatea și corelația liniară nu se mai respectă. Luînd în considerare că spa-

nurile singure contribuie într-o foarte mică măsură la scăderea maximumului, suprimarea lui, practic, realizându-se datorită acțiunii Tweenurilor din perechea de emulgatori, rezultatele pledează pentru un puternic sinergism privind efectele lor simultane. Corelația scăzută dintre  $C_{1/2}$  și HLB pare să confirme contribuția interacțiunilor dintre tenside, respectiv a efectelor sterice la formarea stratului interfacial, aspect neluat în considerare în sistemul HLB.

Referitor la studiul comparativ al structurii stratului interfacial am efectuat determinări de capacitate a stratului dublu electric la suprafața electrodului picător de mercur. În cazul prezenței tensidelor, datorită adsorbțiilor, capacitatea stratului dublu se modifică în funcție de structura moleculară a acestor substanțe. Determinarea se bazează pe faptul, că din cei doi componenți ai curentului polarografic rezidual înregistrat în prezența tensidului, curentul de încărcare dependent de capacitate, variază după o altă lege în funcție de perioada de picurare decât curentul faradaic, ceea ce permite separarea lor și calcularea din panta dreptei a capacității integrale a stratului dublu (15):

$$i_r = i_c + i_d$$

$$\frac{i_r}{i_1^{1/6}} = 0,0085 m^{2/3} t_1^{-1/3} C \Delta E + 607 m^{2/3} t_1^{1/6} \Sigma n_i D_i^{1/2} C_i$$

Capacitățile astfel determinate prezintă o tendință de scădere odată cu scăderea HLB-ului, respectiv a constantei dielectrice a tensidelor fără ca aceste variații să fie proporționale, fapt care concordă cu concluziile noastre anterioare. Cît privește comportarea din acest punct de vedere al tensidelor asociate (1:1), ele conduc la formarea celor mai compacte straturi, corespunzătoare celor mai mici capacități (tabelul nr. 1).

Tabelul nr. 1

Capacitatea integrală specifică a stratului dublu electric în prezența diferitelor tenside simple și asociate

Tensidul	HLB	$\epsilon$	C (F m <sup>-2</sup> )
Tween 20	16,7	9,89	0,91
Tween 40	15,6	9,49	0,64
Tween 60	14,9	8,26	0,44
Tween 80	15,0	8,75	0,38
Tween 20 + Span 20	12,6	7,73	0,35
Tween 80 + Span 80	9,6	6,46	0,30

Aceste rezultate concordă cu imaginile microscopice obținute de noi în lumina plan-polarizată, la emulsii stabile preparate cu emulgator complex Tween-Span (fig. nr. 2). Zonele luminoase în jurul particulelor fazei uleioase dispersate reflectă anizotropia stratului interfacial care după Friberg (16, 17), corespunde unei faze de lichid cristalin compact avînd o structură spațială regulată. Această fază are probabil o structură lamelară cu straturi alternante de catene de hidrocarburi, respectiv, grupări polare care leagă o anumită cantitate de apă (lichid izotrop), formînd o structură de tip „sandwich smectic“ (18). Între fazele izotrope și anizotrope se stabilește un echilibru, care cu timpul se deplasează în favoarea stării izotrope: stratul de lichid cristalin treptat dispare (scade claritatea imaginii microscopice) și paralel cu aceasta scade și stabilitatea emulsiei.

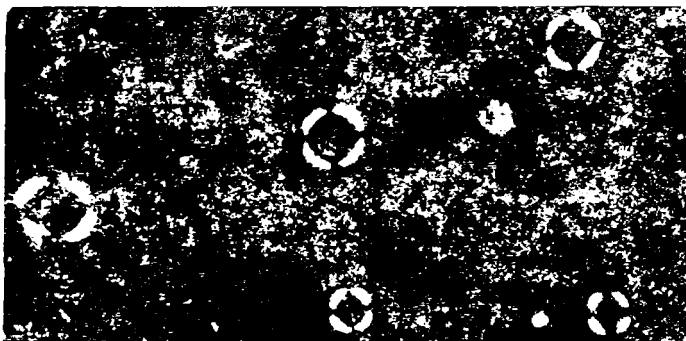


Fig. nr. 2: Microfotografia unei emulsii de ulei de parafină — apă, în prezență de Tween 80 — Span 80, la lumină plan-polarizată.

### Concluzii

1. Activitatea superficială, respectiv capacitatea de adsorbție a tensidelor variază proporțional cu HLB-ul lor, fapt care subliniază caracterul energetic al acestui parametru. În cazul emulgatorilor complecși, activitatea superficială nu mai este aditivă în raport cu datele tensidelor componente, apare un efect sinergetic pronunțat, ceea ce concordă cu acțiunea emulgatoare mărită a acestor sisteme binare.

2. Capacitatea electrică integrală specifică este o mărime caracteristică compactității stratului interfacial și — prin aceasta — acțiunii emulgatoare și stabilizante a tensidelor care intră în compoziția acestui strat. Comparând între ele aceste mărimi cu caracter structural-geometric, se pot explica diferențele în eficacitatea diferitelor tenside simple și complexe, fenomene care în cazul sistemului HLB au rămas neexplicate.

3. Stabilitatea emulsiilor este condiționată de formarea la interfața ulei-apă a unei faze de lichid cristalin. Prezența acestei faze are probabil o importanță mai mare din acest punct de vedere, decât grosimea stratului de adsorbție.

Sosit la redacție: 23 martie 1977.

### Bibliografie

1. Abramzon A. A., Slavina Z. N.: Kolloidn. Zh. (1969), 31, 635; 2. Abramzon A. A., Slavina Z. N.: Doklady Akad. Nauk SSSR (1969), 186, 116; 3. Malachova E. E., Abramzon A. A.: Doklady Akad. Nauk SSSR (1967), 180, 1157; 4. Abramzon A. A.: Kolloidn. Zh. (1967), 29, 467; 5. Sherman Ph.: Emulsion Science, Academic Press, London—New York, 1968; 6. Kruglyakov P. M., Koretsky A. F.: Doklady Acad. Nauk SSSR (1971), 197, 1106; 7. Tökés B., Csath-Stinzel Z.: Revista medicală (1976), 22, 68; 8. Tökés B.: Polarografia peroxizilor organici. Teză de doctorat, Cluj, 1970; 9. Csath-Stinzel Z.: Studiul unor noi tehnologii pentru îmbunătățirea calității emulsiilor farmaceutice cu ajutorul tensidelor. Teză de doctorat, Cluj, 1973; 10. Heyrovsky J., Kuta J.: Osnovy polarografiei,

Mir, Moscva, 1965; 11. *Rusnák I., Králik K., Fukker K.*: Acta chim. Sci. Hung. (1956), 9, 49, 59; 12. *Rusnák I., Králik I., Fukker K.*: Naturwissenschaften (1955), 42, 643; 13. *Rusnák I., Králik I., Fukker K.*: Z. physik. Chem. (1958), 17, 61; 14. *Marszall L.*: Acta Pol. Pharm. (1974), 5, 671; 15. *Maianovsky S. G.*: Kataliticheskie i kineticheskie volny v polyarografii. Nauka, Moscva, 1966; 16. *Friberg S., Mandell L.*: J. Pharm. Sci. (1970), 59, 1001; 17. *Friberg S.*: J. Colloid Interface Sci. (1971), 37, 291; 18. *Boffey B. J., Collison R., Lawrence A.S.C.*: Trans. Faraday Soc. (1959), 55, 654.

**CORRELATIONS BETWEEN HBL VALUES AND PHYSICO-CHEMICAL  
PARAMETERS OF EMULSION COMPONENTS**  
**II. HBL CORRELATIONS — SUPERFICIAL ACTIVITY OF TENSIDES  
— OF INTERFACIAL LAYER**

It has been demonstrated that the superficial activity and adsorption capacity, respectively, of tensides used as emulsifier in pharmaceutical practice vary proportionally with HBL their values. In complex emulsifiers, positive deviations were observed as compared with linearity. The capacity of the interfacial layer is characterized by experimental values of its specific integral capacity, thus the phenomena unexplained within the HBL system were interpreted, too. The experimental data show that the stability of emulsions depends upon the formation of a crystalline fluid phase on the oil-water interface, which is concordant with Friberg's theory.

---