

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ Ή ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΕΝΕΡΓΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

ΣΤΟΧΟΙ

Στο τέλος αυτής της διδακτικής ενότητας θα πρέπει να μπορείς:

- Να κατανοείς το ρόλο των επιφανειοδραστικών ουσιών στην παρασκευή σταθερού προϊόντος.
- Να ταξινομείς τα επιφανειοδραστικά σε κατηγορίες.
- Να εξηγείς τον τρόπο δράσης τους.
- Να υπολογίζεις την τιμή της HLB στο σύστημα γαλακτωματοποιητών που χρησιμοποιείται.

3.1 ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΕΝΕΡΓΕΣ Ή ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Επιφανειοενεργές ή Επιφανειοδραστικές ουσίες λέγονται οι ουσίες εκείνες που έχουν την ικανότητα να προσροφώνται στην επιφάνεια διαχωρισμού και να μειώνουν την Επιφανειακή Τάση και την Ελεύθερη Επιφανειακή Ενέργεια. Η μεταβολή αυτή έχει ως συνέπεια την αύξηση της διασποράς ενός υγρού σε ένα στερεό, την απαιώρηση στερεών σωματιδίων σε ένα υγρό μέσο διασποράς, το σχηματισμό αφρού, την απορρύπανση (καθαρισμό), τη διαβροχή και τη δημιουργία σταθερών γαλακτωμάτων (γαλακτωματοποίηση).

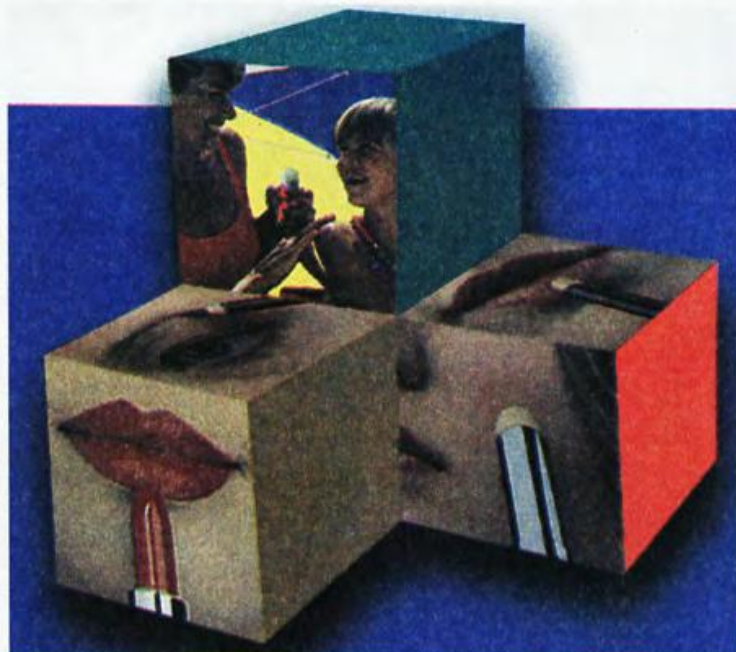
Η επιφανειακή δράση των ουσιών αυτών οφείλεται στην **Αμφίφιλη** μορφή των μορίων τους. Δηλαδή τα μόρια των επιφανειοδραστικών ουσιών αποτελούνται από μία **υδρόφιλη** και μία **λιπόφιλη ομάδα**.

Παράδειγμα υδρόφιλων ομάδων είναι οι καρβοξυλομάδες (-COOH), οι υδροξυλομάδες (-OH), οι σουλφομάδες (-SO₃H) κ.τ.λ. Οι λιπόφιλες ομάδες είναι συνήθως αλυσίδες υδρογονανθράκων.

Ένα παράδειγμα επιφανειοδραστικής ουσίας είναι το στεατικό οξύ (C₁₇H₃₅COOH), που είναι ένα λιπαρό οξύ, στο οποίο η υδρόφιλη ομάδα είναι το καρβοξύλιο (-COOH) και η υδρόφοβη ομάδα είναι η αλυσίδα των ατόμων άνθρακα (C₁₇H₃₅-).

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες μόνες τους ή σε συνδυασμό μεταξύ τους, παρέχουν μία σύνθετη και περισσότερο ανθεκτική, μονομοριακή στιβάδα γύρω από τα σταγονί-

δια. Τέτοιες ουσίες είναι τα λιπόφιλα (spans), τα υδρόφιλα (Tweens), τα σαπούνια, οι συνθετικοί μη ιονικοί παράγοντες (εστέρες ή αιθέρες αλκοολών) και τα κεριά. Τα spans και Tweens είναι εστέρες λιπαρών οξέων από σορβίτες (ανώτερες πολυαλκοόλες).



ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΚΑΙ ΤΙΜΕΣ HLB ΑΥΤΩΝ

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΤΥΠΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ	HLB
1. Μονοστεατική Προπυλενογλυκόλη	W/O	3,4
2. Μονοστεατική Γλυκερίνη	W/O	3,8
3. Μονοελαϊκή Σορβιτάνη (Span-80)	W/O	4,3
4. Μονοστεατική Σορβιτάνη (Span-60)	W/O	4,7
5. Μονοπαλμιτική Σορβιτάνη (Span-40)	W/O	6,7
6. Ακακία	W/O ή O/W	8
7. Μονοελαϊκή Πολυοξυαιθυλανογλυκόλη (PEG 400)	O/W	11,4
8. Μονοστεατική Πολυοξυαιθυλανογλυκόλη (PEG 400)	O/W	11,6
9. Μονοελαϊκή Πολυοξυαιθύλενο Σορβιτάνη (Tween-80)	O/W	15,0
10. Μονοπαλμιτική Πολυοξυαιθύλενο Σορβιτάνη (Tween-40)	O/W	15,6
11. Μονοστεατικό Πολυοξυαιθυλένιο (Myrij-52)	O/W	16,9
12. Ελαϊκό Νάτριο	O/W	18,0

Πίνακας 3.1 Γαλακτωματοποιητές και τιμές HLB αυτών

3.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Ως **φυσικές** επιφανειοδραστικές ουσίες (γαλακτωματοποιητές) θεωρούνται οι παρακάτω αναφερόμενες ανάλογα με την προέλευσή τους:

1. **Φυτικής προέλευσης:** άμυλο, άγαρ, ακακία, τραγάκανθα, σόγια (λεκιθίνη), αραβικό κόμμι κ.τ.λ.
2. **Ζωικής προέλευσης:** λανολίνη, χοληστερίνη, ζελατίνη, καζεΐνη, λεκιθίνη αυγού.
3. **Ανόργανες ουσίες:** μπετονίτης, γάλα μαγνησίου, καολίνης.

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες όταν διαλύονται στο νερό (διαλύτη) μπορεί να διαίστανται σε ιόντα ή όχι, ανάλογα με τη χημική τους δομή.

Όταν παρέχουν ιόντα ονομάζονται **ιονικές ουσίες**, όταν δεν παρέχουν ιόντα, καλούνται **μη ιονικές**. Οι ιονικές διακρίνονται σε:

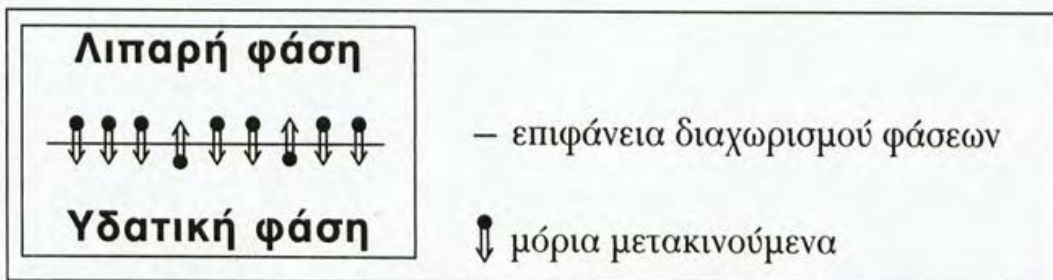
1. **Ανιονικές:** σαπούνια, (αλκαλίων και Ca, μεταλλικά: Zn και Al, οργανικά: στεατική τριαιθανολαμίνη), θεικοί εστέρες των ανώτερων λιπαρών αλκοολών (σουλφοπαράγωγα: R-OSO₃Na). Η δράση αυτών οφείλεται στο ανιόν τους.
2. **Κατιονικές:** βρωμιούχο άλας τεταρτοταγούς αμμωνίου.
3. **Αμφολυτικές ή επαμφοτεριζουσες:** μπεταΐνη (Tego-Betain).

Οι μη ιονικές διακρίνονται σε:

1. **Μη ιονικές-λιπόφιλες:** μονοστεατική γλυκερίνη, κηροί, χοληστερίνη, spans.
2. **Μη ιονικές υδρόφιλες:** Tweens και εστέρες λιπαρών οξέων με γλυκόλες.

Προκειμένου λοιπόν να αυξηθεί η επιφάνεια του υγρού πρέπει να μεταφερθούν μόρια από το εσωτερικό του διαλύματος (υγρού) στην επιφάνεια διαχωρισμού του.

Η χρήση μερικών ουσιών, που έχουν την ιδιότητα να μετακινούν αριθμό μορίων προς την κατεύθυνση της επιφάνειας του διαχωρισμού των δύο φάσεων, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του συστήματος, έλυσε το πρόβλημα της ομογενοποίησης των φαρμακευτικών ή καλλυντικών προϊόντων κ.λ.π.. Οι ουσίες αυτές που προσροφώνται στην επιφάνεια διαχωρισμού και μειώνουν την επιφανειακή τάση λέγονται **επιφανειοδραστικές** και η άνιση κατανομή των μορίων ή των ιόντων τους μεταξύ των δύο φάσεων ονομάζεται **προσρόφηση**.



3.3 ΥΔΡΟΦΙΛΙΚΗ – ΛΙΠΟΦΙΛΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Σε ένα σύστημα γαλακτώματος συνυπάρχουν λιπόφιλες και υδρόφιλες ομάδες (λιποδιαλυτές και υδατοδιαλυτές ουσίες). Π.χ. η τριαιθανολαμίνη, η γλυκερίνη, οι γλυκόλες, τα συντηρητικά, είναι υδατοδιαλυτές ουσίες, ενώ οι λιπαρές αλκοόλες, το παραφινέλαιο, η λαυρίνη, τα λιπαρά οξέα είναι λιποδιαλυτές ουσίες.

Επειδή στην επιφάνεια απαιτείται μία ισορροπία μεταξύ της Υδρόφιλης (Υ) και της Λιπόφιλης (Λ) ομάδας, η επιφανειοδραστική ουσία θα πρέπει να παίρνει μία τιμή για την επίτευξη της ισορροπίας Υ/Λ.

Μια επιφανειοδραστική ουσία 100% υδρόφιλη εκφράζεται με την τιμή HLB: 20, ενώ μια άλλη 100% λιπόφιλη με την τιμή HLB: 0.

Η τιμή αυτή εκφράζεται σε μία αυθαίρετη κλίμακα από το 1-20 και παριστάνεται με τα αρχικά **HLB (Hydrophilic – Lipophilic – Balance)** δηλαδή **Υδροφιλική – Λιποφιλική Ισορροπία**.

Ο γαλακτωματοποιός παράγοντας, ο οποίος μπορεί να μην είναι επιφανειοδραστική ουσία, είναι αυτός που καθορίζει τον τύπο του γαλακτώματος (λάδι σε νερό: o/w ή νερό σε λάδι: w/o).

Διαπιστώθηκε επίσης ότι εξωτερική φάση είναι εκείνη, στην οποία διαλύεται ευκολότερα ο γαλακτωματοποιητής. Π.χ. αν αυτός είναι υδρόφιλος, σχηματίζει γαλάκτωμα τύπου o/w, ενώ αν είναι λιπόφιλος (μη πολικός), τύπου w/o.

Η τιμή HLB μιας επιφανειοδραστικής ουσίας καθορίζει και την καταλληλότητά της για συγκεκριμένη χρήση.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η σχέση μεταξύ των τιμών HLB και των εφαρμογών των επιφανειοδραστικών ουσιών.



**ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ HLB ΓΙΑ ΤΗ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ
ΟΡΙΣΜΕΝΩΝ ΕΛΑΙΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ**

ΟΝΟΜΑΣΙΑ	HLB για O/W	HLB για W/
1. Στεατικό Οξύ	15	6
2. Στεατυλική Αλκοόλη	14	-
3. Παραφινέλαιο	12	5
4. Παραφίνη σκληρή	11	-
5. Λανολίνη άνυδρη	10	8
6. Κετυλική αλκοόλη	15	-
7. Κερί μελισσών	12	4
8. Βαζελίνη	12	5
9. Βαμβακέλαιο	10	-

Πίνακας 3.2 Απαιτούμενες τιμές HLB για τη γαλακτωματοποίηση ορισμένων λαδιών και λιπαρών ουσιών

3.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ HLB ΕΝΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΕΙ ΜΙΓΜΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΩΝ

Παράδειγμα:

Έστω α g του γαλακτωματοποιητή Α με τιμή HLB Χ
και β g « « Β « « HLB Ψ

$$\Rightarrow \text{HLB μίγματος} = \frac{\alpha \cdot \chi + \beta \cdot \psi}{\alpha + \beta}$$

Για τους εστέρες των λιπαρών οξέων με πολυθενείς αλκοόλες (σορβιτόλη, γλυκερόλη κ.λ.π.) μπορούμε να υπολογίσουμε τις τιμές της HLB από τη σχέση:

$$\text{HLB} = 20 (1 - \text{A.Σ.} / \text{A.O.}) \quad \text{όπου: A.Σ.} = \text{αριθμός σαπωνοποίησης του εστέρα.}$$

$$\text{A.O.} = \text{αριθμός οξύτητας του εστέρα}$$

(mg KOH/1g λιπαρής ύλης).

Ένας γαλακτωματοποιητής που έχει λιπόφιλο χαρακτήρα έχει χαμηλή τιμή HLB, ενώ ένας που έχει υδρόφιλο χαρακτήρα χαρακτηρίζεται από μια υψηλή τιμή HLB.

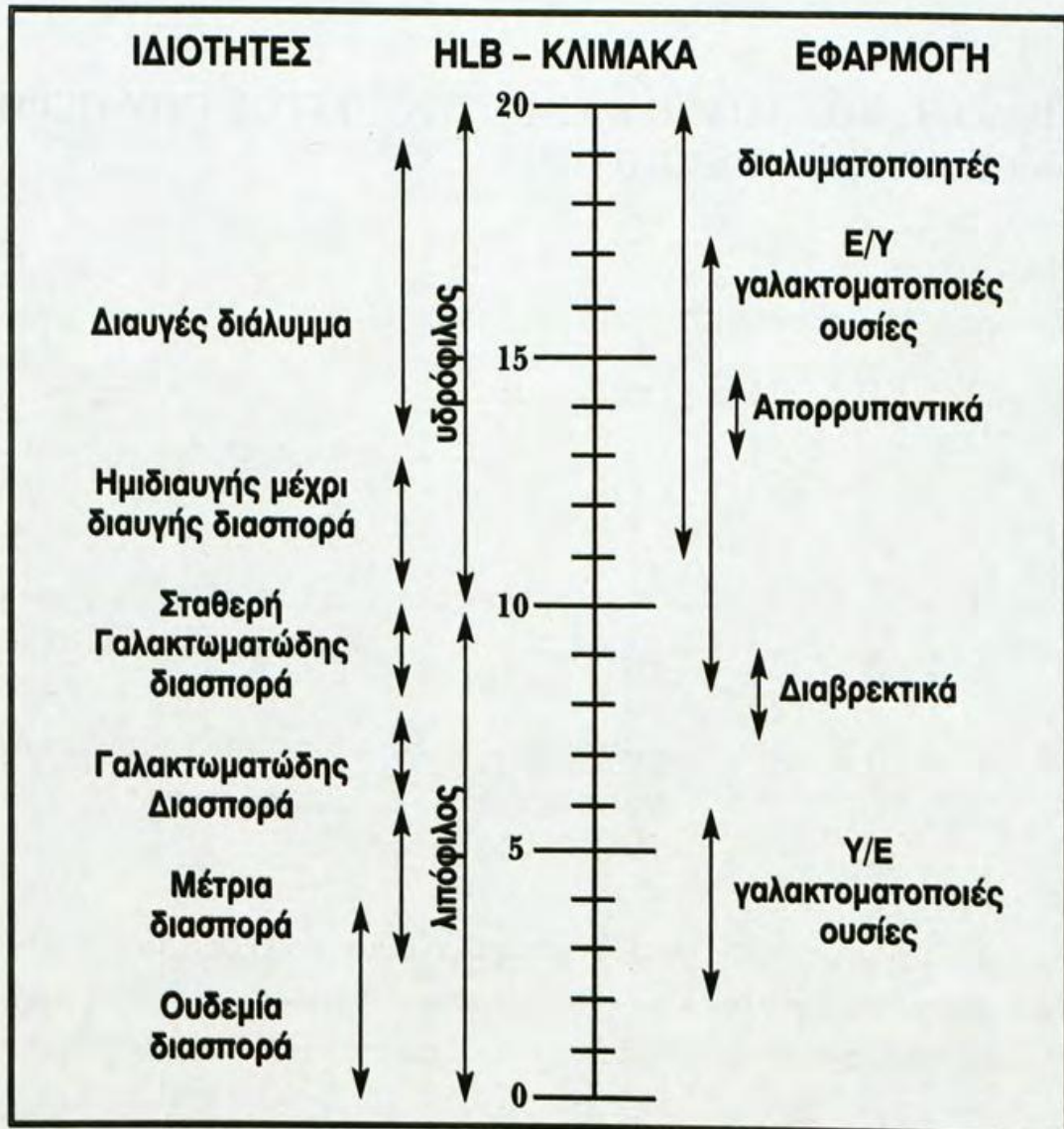
Αν 3 μέρη του γαλακτωματοποιητή «Α» που έχει μία HLB 8 αναμειγνύονται με 1 μέρος γαλακτωματοποιητή «Β» που έχει μία HLB 16, το τελικό HLB του μίγματος

που προκύπτει θα είναι το άθροισμα των $3/4$ του «Α» = 8 και $1/4$ του «Β» = 16, δηλαδή $3/4 * 8 + 1/4 * 16 = 6 + 4 = 10$ HLB.

Η τιμή HLB είναι χρήσιμη για την επιλογή του κατάλληλου γαλακτωματοποιητή. Πειραματικά έχει αποδειχτεί ότι η παρασκευή σταθερών γαλακτωμάτων τύπου w/o, είναι δυνατή όταν ο γαλακτωματοποιητής έχει τιμή HLB μεταξύ 3 και 6 και γαλακτωμάτων τύπου o/w όταν η τιμή HLB είναι μεταξύ 8 και 18.

«Οι απαιτούμενες HLB» είναι μία αριθμητική ταξινόμηση των συστατικών σε συμφωνία με τις απαιτήσεις του γαλακτωματοποιητή (πίνακας). Αυτός είναι ο έλεγχος ή τύπος συμπεριφοράς που μπορεί να αναμένεται από το γαλακτωματοποιητή, περισσότερο από την ικανότητα με την οποία η γαλακτωματοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί.

3.5 ΧΡΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΟΔΡΑΣΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΤΙΜΗ ΤΟΥ HLB



Σχέση τιμών HLB και εφαρμογών των επιφανειοδραστικών

Μπορούμε να πούμε, όχι όμως απόλυτα, ότι οι γαλακτωματοποιητές ταξινομούνται σε:

- Ουσίες με τιμή HLB μεταξύ 2-6 χρησιμοποιούνται για παρασκευή γαλακτωμάτων του τύπου w/o.
- Ουσίες που έχουν τιμή HLB μεταξύ 7-9 χρησιμοποιούνται για διαβροχή των υλικών.
- Ουσίες που έχουν τιμή HLB μεταξύ 13-15 χρησιμοποιούνται για απορρυπαντικά.
- Ουσίες με τιμή HLB από 15 έως 20 προστίθενται σε διαλύματά τους για να αυξήσουν τη διαλυτοποίηση των δυσδιάλυτων υλικών.

Οι γαλακτωματοποιητικοί παράγοντες μπορεί να είναι:

- Επιφανειοδραστικές ουσίες
- Υδρόφιλα κολλοειδή (ζελατίνη, προιτέιες, σφαιρικό κόμμι, αλγινικό νάτριο, κ.τ.λ.)
- Στερεά σωματίδια σε λεπτό καταμερισμό (άλατα μετάλλων, μπειονίτης, τρισετατική γλυκερίνη κ.α.)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Η τιμή της HLB για τα μη ιονικά επιφανειοδραστικά μπορεί να υπολογίζεται ή μπορεί να προσδιορίζεται πειραματικά. Συνταγές με δεδομένες τιμές HLB είναι βασισμένες είτε στην ανάλυση είτε στα δεδομένα της σύνθεσης. Μάλιστα για εστέρες πολυσθενών αλκοολών και λιπαρών οξέων τιμές προσεγγιστικές έχουν υπολογιστεί με τον τύπο:

$$HLB = 20 * (1 - A\Sigma / A\text{O}) \quad (1)$$

Παράδειγμα:

i. Μονοστεατική γλυκερόλη (ελεύθερος σάπων) με $A\Sigma=161$

και $A\text{O} = 198$ δίνει $HLB = 20 * (1 - 161 / 198) = 3,8$.

ii. Tween 20, πολυαιθυλένιο μονολαουρικής σορβιτόλης με $A*\Sigma=45,5$ και $A\text{O} = 276$ παρέχουν $HLB = 20 * (1 - 45,5 / 276) = 16,7$.

2. Αρκετοί εστέρες λιπαρών οξέων δεν δίνουν καλά αποτελέσματα (δεδομένα) του $A\Sigma$, δηλαδή ψηλά λάδια και εστέρες ρητινών, εστέρες λίπους μέλισσας, εστέρες λανολίνης. Γι' αυτά, ένας υπολογισμός μπορεί να είναι βασισμένος στη σχέση:

$$HLB = (E + P) \quad (2)$$

όπου E = βάρος % του περιεχομένου οξυαιθυλενίου

και P = βάρος % της πολυσθενούς αλκοόλης (που περιέχεται) γλυκερίνη, σορβιτόλη κ.λπ.

Παράδειγμα: πολυοξυαιθυλένιο σορβιτόλης, λανολίνης (παράγωγο)
E = βάρος % του οξυαιθυλενίου 65,1
P = βάρος % της πολυσθενούς αλκοόλης που περιέχεται 6,7
 $HLB = (65,1 + 6,7)/5 = 14$

Παρατήρηση: Τα πλέον σταθερά γαλακτώματα του τύπου ο/w σχηματίζονται με την ανάμιξη δύο γαλακτωμάτων που το ένα περιέχει ψηλό HLB και το άλλο χαμηλό.

3. Σε προϊόντα, όπου χρησιμοποιείται σαν υδροφιλική ομάδα μόνο αιθυλενοξειδίο και για λιπαρές αλκοόλες αιθυλενοξειδίου που περιέχονται στα προϊόντα, η εξίσωση (2) μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$HLB = E/5 \quad (3)$$

Παράδειγμα: στεατικό πολυοξυαιθυλένιο
E = βάρος % του περιεχομένου οξυαιθυλενίου 76
 $HLB = 76/5 = 15$

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

1. Οι **επιφανειοδραστικές** ουσίες είναι απαραίτητες για τη σύνθεση και τη σταθερότητα ενός καλλυντικού προϊόντος που αποτελείται τουλάχιστον από δύο φάσεις. Η δράση τους οφείλεται στο γεγονός ότι το μόριο τους αποτελείται από μία **λιπόφιλη** και μία **υδρόφιλη** ομάδα. Διακρίνονται σε φυσικές και **συνθετικές**. Η άνιση κατανομή των μορίων ή των ιόντων των επιφανειοδραστικών ουσιών λέγεται **προσρόφηση**.
2. Η **HLB** εκφράζεται με μία αυθαίρετη κλίμακα από 0 μέχρι 20. Η τιμή της HLB μιας επιφανειοδραστικής ουσίας καθορίζει και τον τύπο του γαλακτώματος (o/w ή w/o) και εξασφαλίζει μια ισορροπία μεταξύ των υδρόφιλων και των λιπόφιλων ομάδων.
3. Ένας γαλακτωματοποιητής με λιπόφιλο χαρακτήρα έχει χαμηλή τιμή HLB, ενώ αντίστοιχα ένας με υδρόφιλο χαρακτήρα έχει υψηλή τιμή HLB.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Να συμπληρώσετε τις παρακάτω προτάσεις:

α. Οι ουσίες οι οποίες ελαττώνουν την επιφανειακή ή μεσεπιφανειακή τάση των υγρών όταν προστίθενται σε αυτά ονομάζονται _____

_____ .

β. Η επιφανειακή δράση αυτών των ουσιών οφείλεται στην _____
_____ των μορίων τους .

γ. Τα μόρια των επιφανειοδραστικών ουσιών αποτελούνται από μία _____ και μία _____ ομάδα.

δ. Ανάλογα με την προέλευσή τους οι φυσικές επιφανειοδραστικές ουσίες μπορεί να είναι _____ προέλευσης ή _____ προέλευσης ή _____ ύλες.

2. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες είναι λάθος (Λ);

α. Ένας γαλακτωματοποιητής που έχει λιποφιλικό χαρακτήρα εκφράζεται ή προσδιορίζεται με μία χαμηλή τιμή HLB.

β. Ένας γαλακτωματοποιητής που έχει υδρόφιλο χαρακτήρα προσδιορίζεται με μία υψηλή τιμή HLB.

γ. Μία επιφανειοδραστική ουσία 100% υδρόφιλη εκφράζεται με τη τιμή HLB 0, ενώ μία άλλη 100% λιπόφιλη εκφράζεται με την τιμή HLB 20.

δ. Η τιμή HLB μιας επιφανειοδραστικής ουσίας καθορίζει και τον τύπο ενός γαλακτώματος.

3. Να αντιστοιχίσετε τις ουσίες της 1ης στήλης με αυτές στη 2η στήλη:

Χημικές ουσίες

1. άμυλο
2. χοληστερίνη
3. καολίνης
4. μπετονίτης
5. τραγάκανθα
6. ακακία
7. λεκιθίνη αυγού
8. λανολίνη

Προέλευση

- α. ανόργανες ουσίες
- β. φυτική προέλευση
- γ. ζωική προέλευση

4. Ποιες από τις παρακάτω ουσίες είναι μη ιονικές;

- α. χοληστερίνη
- β. μπεταΐνη
- γ. άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου
- δ. κεριά
- ε. spans
- στ. σαπούνια
- ζ. tweens

5. Προτείνετε ένα γαλακτωματοποιητή για την παρασκευή γαλακτώματος λάδι σε νερό (o/w) και ένα για ένα γαλάκτωμα νερό σε λάδι (w/o).

6. Τι ονομάζεται προσρόφηση;

7. Σύμφωνα με ποια από τις δύο φάσεις (εξωτερική / εσωτερική) συμπεριφέρεται ένα γαλάκτωμα;

8. Αναφέρετε τρεις ακόμα χρήσεις των επιφανειοδραστικών ουσιών εκτός από τη γαλακτωματοποίηση.

9. Τι εκφράζει η κλίμακα HLB;

10. Μία από τις σχετικά τελευταίες τάσεις στο εμπόριο είναι η δημιουργία γαλακτωμάτων όπου οι δύο φάσεις (λιπαρή και υδατική) είναι ορατές, δηλαδή δεν είναι αναμεμειγμένες και απαιτείται ανακίνηση του προϊόντος λίγο πριν τη χρήση του, έτσι ώστε να αναμειχθούν οι φάσεις προσωρινά. Πιστεύετε ότι σε ένα τέτοιο προϊόν υπάρχει γαλακτωματοποιητής; Εξηγήστε ποιος είναι κατά τη γνώμη σας ο λόγος δημιουργίας ενός τέτοιου προϊόντος.