

Bernardi Antonietta

Emulsioni multiple: formulazione, stabilità ed impieghi in campo cosmetologico

Riassunto

Scopo della mia tesi è lo studio di sistemi emulsionati, emulsioni multiple applicabili nei prodotti cosmetici.

Le emulsioni multiple sono sistemi complessi e metastabili. Le goccioline della fase dispersa contengono a loro volta delle goccioline più piccole. Ciascun globulo disperso nella doppia emulsione forma una struttura vescicolare con singoli o multipli compartimenti acquosi separati dalla fase acquosa più esterna da compartimenti di fase oleosa. Potenzialmente, tali sistemi potrebbero essere utilizzati in differenti settori come farmaceutico, alimentare e cosmetico. Le emulsioni A/O/A presentano diverse possibilità per il rilascio controllato di farmaci e cosmetici. È possibile intrappolare sostanze attive nella fase acquosa più interna, proteggendole dalla degradazione e modulando la loro velocità di rilascio per esaltare l'efficacia del prodotto. È stato mostrato che questo rilascio dipende da vari meccanismi. Diversi lavori sono stati condotti sulla natura degli oli in relazione agli emulsionanti selezionati e la loro influenza sulle condizioni di fabbricazione, così come sulla stabilità della doppia emulsione. Si è notato che gli emulsionanti migrano da un'interfaccia all'altra alterandone le strutture. Sembra che la stabilità potrebbe migliorare, incrementando la concentrazione dell'emulsionante lipofilo, il quale rafforzerebbe il film interfacciale.

Differenti metodi sono stati sviluppati per la scelta di un emulsionante o una miscela di emulsionanti per preparare il desiderato tipo di emulsione. Il primo metodo fu proposto nel 1949 da Griffin il quale introdusse il numero Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB). Comunque tale valore non tiene conto dell'effetto di altre variabili o della temperatura ed è spesso inaccurato. Il coefficiente di Winsor R dell'energie di interazione è un concetto teorico estremamente utile, per comprendere le nozioni basilari, sebbene non sia facilmente quantificabile. Verso la metà degli anni settanta, la ricerca accademica e industriale era mirata verso le tecniche per il recupero del petrolio mediante l'utilizzo di tensioattivi sfruttando le correlazioni empiriche per abbassare la tensione interfacciale.

La correlazione così detta "optimum" della formulazione è stata trovata per rappresentare i contributi delle differenti variabili formulative per costruire un concetto formulativi generalizzato. È correlato all'energia libera dovuta al trasferimento della molecola di tensioattivo dall'olio all'acqua

a volte chiamata surfactant affinity difference (SAD), cioè la differenza tra i potenziali chimici standard dell'emulsionante nella fase oleosa e acquosa.

Dove  $K_p$  è il coefficiente di ripartizione della molecola di emulsionante tra l'acqua e l'olio ad una data temperatura (CO/CA) il quale è sperimentalmente attendibile. Il valore del coefficiente di ripartizione all'"optimum formulativo", si ottiene quando il sistema emulsionante-olio-acqua si presenta come un sistema di tre fasi, ed è preso come riferimento ( $K_{pRef}$ ) al corrispondente valore di SAD,  $SAD_{Ref}$ , ed è spesso vicino allo zero, in particolare in sistemi con emulsionanti ionici, ma non sempre come ad esempio per gli emulsionanti non ionici etossilati. La deviazione del valore adimensionale SAD dal valore di riferimento viene chiamato hydrophilic-lipophilic deviation, HLD.

L'HLD è una misura dell'energia libera che serve a raggiungere l'"optimum formulativo" il quale presenta un sistema di tre fasi. Due importanti meccanismi di rilascio sono spesso citati in letteratura: la diffusione attraverso la barriera lipidica e la rottura dei globuli oleosi che si verifica in seguito ad una diluizione in una soluzione ipo-osmotica (rispetto alla fase acquosa interna). Sono state preparate formulazioni usando due differenti emulsionanti liofili a diverse concentrazioni con due fasi lipidiche che presentano un differente valore di ACN.

Sulle emulsioni sono state effettuate prove di analisi microscopica; analisi macroscopica: le principali caratteristiche di tutte le formulazioni valutate subito dopo il processo risultano essere molto simili. Microscopicamente tutte le emulsioni sono creme bianche ed omogenee con una buona consistenza; studio della stabilità; analisi reologica; analisi conducimetriche: Si misura direttamente il rilascio dell'elettrolita, utilizzato come traccia, intrappolato nella fase interna più acquosa. Le misure sono condotte a  $20 \pm 1$  °C su campioni diluiti sotto agitazione magnetica con un Conducimetro (Crison).

La frazione  $b(t)$  dell'elettrolita rilasciato nella fase acquosa interna al dato tempo  $t$  può essere calcolata dalla relazione.

$$b = M_t/M_0 \quad (3)$$

Dove  $M_0$  è la massa iniziale inserita nella fase acquosa più interna e  $M_t$  è la massa presente nella fase esterna acquosa al tempo  $t$ .

La stabilità, le dimensioni dei globuli acquosi ed oleosi e il meccanismo di rilascio variano in base al tipo di olio e di emulsionante lipofilo ed in base alla concentrazione di quest'ultimo. Sono effettuate analisi di tensione interfacciale su varie coppie di oli ed emulsionanti per poter scegliere il sistema migliore.

## Bibliografía

- [1] Salager JL, Antón RE, Briceño MI, Choplin L, Márquez L, Pizzino A, Rodríguez M P. The emergence of formulation engineering in emulsion making-transferring know-how from research laboratory to plant. *Polymer International* 52:471-478 (2003).
- [2] Winsor P A, *Solvent properties of amphiphilic compounds*, Butterworth, London (1954).  
Shah DO and Schechter RS (Eds), *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York (1977).
- [3] Shah DO and Schechter RS (Eds), *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press, New York (1977).
- [4] Johansen RT and Berg RL (Eds), *Chemistry of Oil Recovery*, ACS Symposium Series Nr 91, American Chemical Society, Washington, DC (1979).
- [5] Shah DO (Ed), *Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, Plenum Press, New York (1981).
- [6] Bourrel Mand Schechter RS, *Microemulsions and Related Systems*, M Dekker, New York (1988).
- [7] Marquez N, Antón RE, Graciaa A, Lachaise J and Salager JL, Partitioning of ethoxylated alkylphenol surfactants in microemulsion–oil–water systems. *Colloids Surf A* 100:225 (1995).
- [8] Salager JL, Márquez N, Graciaa A and Lachaise J, Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion–oil–water systems. Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation. *Langmuir* 16:553 (2000).