

Hydrophilic-Lipophilic Balance of Emulsifiers and Methods for Determination the Emulsion Systems Stability

Safieh Farkhani, Saieed Babae*, and Mohammad Mirzaei

Chemistry and Chemical Engineering Complex, Malek Ashtar University of Technology,
P.O. Box 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 9 March 2019, accepted: 19 July 2019

Abstract

An emulsion mixture system (usually water, oil and emulsifier) consists of two immiscible phases, the dispersed phase and the dispersion medium (dispersant-continuous). Due to their specific rheological and physical-chemical properties, emulsions are commonly used in different industries such as cosmetics-pharmaceuticals, food and destruction (road construction, building destruction, etc.). One of the important requirements is appropriate stability of the emulsions over a certain period of time. Emulsions are thermodynamically unstable and several factors affect their instability including the variables of production process and storage conditions. Therefore, emulsifiers are suitable to exhibit long-term stability and their performance can be determined by identifying the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) characteristic in these compounds. HLB value is a number which is given by the emulsifier to indicate the hydrophilic and lipophilic tendencies of the material. The present work introduces the concept of HLB and methods for determination this character in various ionic and nonionic emulsifiers. Considering the relation of the emulsifier HLB to its stability, different methods for evaluation the emulsions stabilities are discussed.

Key Words

hydrophobicity,
lipophilicity,
emulsifier,
emulsion,
stability

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sfnba@yahoo.com

توازن آب دوستی - چربی دوستی امولسیون کننده‌ها و روش‌های تعیین پایداری سامانه‌های امولسیونی

صفیه فرخانی، سعید بابایی*، محمد میرزایی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۸

سامانه مخلوط امولسیون (معمولا آب، روغن و امولسیون کننده) شامل دو فاز امتزاج ناپذیر است، به طوری که یکی از فازها (پراکنه) در فاز دیگر (پراکنده ساز-پیوسته) پراکنده شده است. امولسیون‌ها به علت خواص رئولوژیکی و فیزیکی شیمیایی ویژه معمولا در صنایع مختلف آرایشی-بهداشتی، دارویی، غذایی و تخریبی (راه سازی، تخریب بنا و از این دست) به کار می‌روند. از الزامات مهم در امولسیون‌ها، بر خورداری از پایداری مناسب در مدت زمان معین است. سامانه‌های امولسیونی معمولا از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند. عوامل متعددی باعث ایجاد ناپایداری در آن‌ها می‌شود که شامل متغیرهای فرایند تولید و شرایط انبارش می‌شود. از این رو، استفاده از امولسیون کننده‌ها برای ایجاد امولسیونی با پایداری بلندمدت مناسب است و عملکرد آن‌ها با تعیین مشخصه توازن آب دوستی - چربی دوستی (HLB) در این ترکیبات انجام می‌گیرد. مقدار HLB عددی است که برای نشان دادن تمایل آب دوستی و چربی دوستی امولسیون کننده استفاده می‌شود. در این مقاله، مفهوم HLB معرفی و روش‌های تعیین این مشخصه برای انواع امولسیون کننده‌های یونی و غیر یونی ارائه می‌شود. پس از آن، با توجه به مدنظر قراردادن HLB امولسیون کننده و ارتباط آن با پایداری، به روش‌های مختلف ارزیابی پایداری امولسیون‌ها پرداخته می‌شود.

بسپارش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال نهم، شماره ۴
صفحه ۱۷-۴، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

چکیده



صفیه فرخانی



سعید بابایی



محمد میرزایی

واژگان کلیدی

آب گریزی،
چربی دوستی،
امولسیون کننده،
امولسیون،
پایداری

مقدمه

ساختار آبدار آن در فاز آبی باقی می‌ماند. بدین ترتیب، با استقرار درشت‌مولکول در سطح مشترک فازها، میان قطره‌های روغن و فاز آبی اتصال برقرار می‌شود. در ضمن، جذب سطحی ذرات بسیار ریز در سطح مشترک فازهای پراکنده و پیوسته نیز قابلیت آن را دارد تا با ایجاد تعادل انرژی در سطح مشترک فازهای جامد-مایع و مایع-مایع سبب پایدارسازی امولسیون شود. همچنین، افزایش گرانشی فاز پیوسته با توجه به تغییر خواص رئولوژیکی سامانه، شامل کاهش سیالیت و تحرک ماکروسکوپی، موجب ثبات و پایداری امولسیون می‌شود [۴].

روش‌های غلبه بر ناپایداری امولسیون‌ها

امولسیون‌ها با سازوکارهای مختلف نظیر ته‌نشینی، خامه‌ای شدن، لخته‌سازی، به‌هم‌پیوستگی و وارونگی فاز پایداری را از دست می‌دهند [۵،۶]. البته اصلی‌ترین سازوکار ناپایداری در امولسیون‌ها پدیده انتشار مولکولی است. این پدیده در اثر اختلاف زیاد بین چگالی و اندازه قطره‌های موجود در فاز پراکنده به وجود می‌آید. قطره‌های با اندازه کوچک در هنگام مجاورت با قطره‌های بزرگ‌تر به درون آن‌ها کشیده و جذب می‌شوند. نیروی محرک برای انجام این فرایند از اختلاف پتانسیل شیمیایی میان قطره‌های با اندازه‌های مختلف به‌وجود می‌آید. در این سامانه، فقط زمانی می‌توان از وقوع این پدیده جلوگیری کرد که تمام قطره‌های موجود در فاز پراکنده از نظر اندازه مشابه و برابر باشند. در ضمن، کوچک بودن اندازه ذرات امولسیون‌ها موجب پایداری آن‌ها در برابر پدیده‌های تشکیل رسوب یا خامه‌ای شدن می‌شود. زیرا حرکت براونی و به تبع آن سرعت انتشار بیش از سرعت پدیده‌های تشکیل رسوب یا خامه‌ای شدن بر اثر نیروی وزن قطره‌هاست [۷،۸]. با استفاده از امولسیون‌کننده‌ها (ترکیبات فعال سطحی) و پایدارکننده‌ها می‌توان امولسیونی تولید کرد که از نظر سینتیکی در مدت زمان طولانی پایدار باشد. امولسیون‌کننده‌ها، مولکول‌های دوخصلتی دارای قسمت‌های چربی‌دوست-آب‌دوست به‌طور هم‌زمان هستند که در سطح میان روغن و آب جذب می‌شوند. آن‌ها با کاهش کشش بین سطحی انرژی مورد نیاز برای امتزاج دو مایع با یکدیگر را فراهم می‌کنند. بنابراین، خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی امولسیون‌ها به غلظت و نوع امولسیون‌کننده به‌کاررفته برای تثبیت پایداری آن‌ها، بستگی دارد [۹]. کشش سطحی امولسیون‌کننده‌ها طی فرایند توده‌ای شدن و رسیدن به غلظت میسل بحرانی (CMC)، در فصل مشترک دو فاز، به حداقل می‌رسد. بنابراین، نیرویی که سبب جدایی دو فاز آب و روغن می‌شود، کاهش می‌یابد و امولسیون پایدار تشکیل منجر

کلوئیدها ذرات یا قطره‌هایی با اندازه ذره ۱ nm تا ۱۰۰ nm هستند که در یک فاز به‌طور همگن پراکنده شده‌اند. ذرات سازنده کلوئیدها شامل مولکول‌های بزرگ یا توده‌های مولکولی هستند که با توجه به اندازه ذرات مزبور در مدت زمان معمول در فازهای پراکنده‌ساز جامد، مایع یا گاز پایدار بوده و ته‌نشین نمی‌شوند. از انواع کلوئیدها می‌توان به سل، کف، ژل و امولسیون اشاره کرد. سل نوعی کلوئید جامد در مایع با حالت فیزیکی مایع بوده که صمغ زانتان با فرمول شیمیایی $C_{35}H_{49}O_{29}$ مثال خوبی برای سل‌های مایع است. کف جامد نوع دیگری از کلوئیدهای گاز در جامد با حالت فیزیکی جامد است که از انواع آن می‌توان به پلی‌استیرن انبساط‌یافته (یونولیت) با فرمول شیمیایی $(C_8H_8)_n$ اشاره کرد. ژل، کلوئیدی با حالت فیزیکی جامد به حالت مایع در جامد است که قرص ژلوفن با نام تجاری بروفن و فرمول شیمیایی $C_{13}H_{18}O_2$ نوعی از این کلوئیدهاست [۱].

امولسیون‌ها تعلیق‌های کلوئیدی شامل تجمعی از سطح‌فعال‌ها با حداقل دو مایع امتزاج‌ناپذیر بوده و در غلظت‌های کمتر از غلظت بحرانی میسل (CMC) در محدوده 10^{-3} تا 10^{-4} مولار، دارای سامانه نامتعادل هستند و به‌طور خودبه‌خود تشکیل نمی‌شوند. این مخلوط‌ها کاربردهای زیادی در صنایع آرایشی-بهداشتی، دارویی، غذایی و انهدامی (راه‌سازی، تخریب بنا و از این قبیل) دارند [۲]. در امولسیون یک مایع به‌عنوان پراکنده در فاز دیگر با نام فاز پیوسته پراکنده می‌شود. حال اگر مواد معلق فاز آبی پراکنده در پایه روغنی باشند، امولسیون از نوع آب در روغن (W/O) و در صورتی که مواد معلق فاز روغنی پراکنده در پایه آبی باشند، امولسیون از نوع روغن در آب (O/W) است [۳].

عوامل موثر بر پایداری

از مؤلفه‌های مهم در ارزیابی امولسیون‌ها، پایداری است. در این باره چهار سازوکار پایداری الکتروستاتیکی، فضایی، با ذرات جامد و با افزایش گرانشی اهمیت دارند. پایداری الکتروستاتیکی به‌وسیله نیروهای جاذبه و اندروالسی و نیروهای دافعه حاصل از انتشار بارهای الکتریکی در سطح مشترک فازها ایجاد می‌شود. پایداری فضایی نیز هنگامی اتفاق می‌افتد که افزون بر آب و روغن، درشت‌مولکول‌ها (زیست‌پلیمرها) نیز در سامانه امولسیون وجود داشته باشند. در این حالت، درشت‌مولکول‌ها روی سطح قطره‌های امولسیون جذب می‌شوند، به‌طوری که بخش کوچکی از درشت‌مولکول در قسمت سطحی قطره روغن و قسمت اعظم

$$HLB = 20 \times (1 - S / A) \quad (3)$$

عدد HLB مخلوط امولسیون کننده

اگرچه عدد HLB مناسب برای امولسیون W/O در محدوده ۳-۶ است، اما این مطلب مربوط به استفاده فقط از یک امولسیون کننده چربی دوست در امولسیون است. زمانی که از مخلوط دو امولسیون کننده مختلف استفاده می‌شود، به دلیل آثار هم‌افزایی، HLB مناسب در این محدوده قرار نمی‌گیرد. در این باره، عدد HLB مخلوط دو امولسیون کننده با استفاده از معادله (۴) تعیین می‌شود که در آن m_A و m_B جرم امولسیون کننده‌های A و B بوده و HLB_A و HLB_B نیز اعداد آن‌ها هستند [۱۸، ۱۹].

$$HLB = (m_A \times HLB_A + m_B \times HLB_B) / m_A + m_B \quad (4)$$

همچنین، برای محاسبه نسبت امولسیون کننده برای HLB مشخص می‌توان از معادله‌های (۵) و (۶) استفاده کرد. جدول ۱ غلظت‌های امولسیون کننده‌های مختلف (ترکیب درصد، %) را برای دستیابی به HLB مدنظر در مخلوط نشان می‌دهد [۲۰]. برای امولسیون کننده‌های یونی نیز HLB از معادله (۷) محاسبه می‌شود [۲۱]:

$$A\% = 100 \times (X - HLB_B) / HLB_A - HLB_B \quad (5)$$

$$B\% = 100 - A\% \quad (6)$$

$$HLB = \sum(\text{گروه چربی دوست}) - \sum(\text{گروه آب دوست}) + V \quad (7)$$

Atlas G-3300 (آلکیل آریل سولفونات)، SDBS (سدیم دودسیل بنزن سولفونات)، Atlas G-263 (n-ستیل-n-اتیل مورفولینیوم اتوسولفات) مثال‌هایی از امولسیون کننده‌های یونی با HLB به ترتیب، ۱۱/۷، ۱۹/۹ و ۲۷ هستند.

موضوع حائز اهمیت در امولسیون‌ها تعیین مقدار پایداری آن‌هاست که در انبارش یک محصول بسیار اثرگذار است. از جمله عوامل موثر بر ناپایداری امولسیون‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- مقدار امولسیون کننده،
- ۲- غلظت نمک‌های به‌کار رفته،
- ۳- مقدار آب استفاده شده و
- ۴- وجود امولسیون کننده‌های ترکیبی [۲۲، ۲۳].

می‌شود. این پدیده در امولسیون‌ها به نفوذ جزئی دو فاز در یکدیگر و پایداری ذرات فاز پراکنده در فاز پیوسته می‌شود [۱۰].

در غلظت‌های کم سطح فعال فقط مقدار کمی کاهش کشش سطحی اتفاق می‌افتد. از این رو، افزایش مقدار بیشتر امولسیون کننده سبب کاهش کشش سطحی می‌شود. حال زمانی که سطح میسل در بیش از نقطه CMC از سطح فعال پر می‌شود، دیگر کاهش یا افزایش در کشش سطحی اتفاق نمی‌افتد [۱۱]. برای انتخاب مناسب‌ترین امولسیون کننده از نظریه توازن آب دوستی-چربی دوستی (hydrophilic-lipophilic balance, HLB) استفاده می‌شود. این نظریه بر اساس ساختار مولکولی مقدار آب دوستی و چربی دوستی ماده امولسیون کننده و تمایل آن به نوع امولسیون را نشان می‌دهد [۱۲].

مفهوم HLB

روش HLB برای محاسبه در امولسیون کننده‌ها برای ساختن امولسیون پایدار است. امولسیون کننده‌ها براساس تمایل به آب یا روغن با استفاده از روش HLB ارزیابی و دسته‌بندی می‌شوند. اگر در یک مولکول امولسیون کننده، تعداد کمی گروه‌های آب دوست وجود داشته باشد، عدد HLB آن در محدوده ۳-۶ است. این امولسیون کننده‌ها غیرقطبی بوده و بیشتر به سمت فاز روغن گرایش دارند و امولسیون‌های W/O را تثبیت می‌کنند. اگر در یک مولکول امولسیون کننده، تعداد زیادی گروه‌های آب دوست وجود داشته باشد، عدد HLB در محدوده ۸-۱۸ است. این امولسیون کننده‌ها قطبی بوده، بیشتر به سمت فاز آبی گرایش دارند و موجب تثبیت امولسیون‌های O/W می‌شوند [۹، ۱۳]. معمولاً اعداد HLB در عوامل مرطوب کننده و شوینده به ترتیب در محدوده ۷-۹ و ۱۳-۱۵ قرار دارد [۱۴، ۱۵].

محاسبه عدد HLB

عدد HLB امولسیون کننده‌های از نوع پلی‌سوربات‌ها و نوع فقط شامل گروه اتیلن‌اکسید (گروه‌های آب دوست)، به ترتیب از معادله‌های (۱) و (۲) به دست می‌آید [۱۴]. در این معادله‌ها، E درصد وزنی اکسی اتیلن و P درصد وزنی الکل پلی‌هیدریک هستند. مقادیر HLB اکثر اسیدهای چرب از معادله (۳) حاصل می‌شود. در این معادله، S عدد صابونی استر و A عدد اسیدی مربوط به اسید کاهش یافته است [۱۶، ۱۷].

$$HLB = E + P / 5 \quad (1)$$

$$HLB = E / 5 \quad (2)$$

جدول ۱- مقادیر HLB در مخلوط (ترکیب درصد) امولسیون کننده‌های مختلف [۱۶].

مخلوط	۰/۱۰۰	۵/۹۵	۱۰/۹۰	۱۵/۸۵	۲۰/۸۰	۲۵/۷۵	۳۰/۷۰	۳۵/۶۵	۴۰/۶۰	۴۵/۵۵	۵۰/۵۰	۵۵/۴۵	۶۰/۴۰	۶۵/۳۵	۷۰/۳۰	۷۵/۲۵	۸۰/۲۰	۸۵/۱۵	۹۰/۱۰	۹۵/۵	۱۰۰/۰	
Span 20/Tween 20	۱۶/۷	۱۶/۳	۱۵/۹	۱۵/۵	۱۵/۱	۱۴/۷	۱۴/۳	۱۳/۹	۱۳/۴	۱۳/۱	۱۲/۶	۱۲/۳	۱۱/۸	۱۱/۴	۱۱/۰	۱۰/۶	۱۰/۲	۹/۸	۹/۴	۹/۰	۸/۶	
Span 40/Tween 40	۱۵/۶	۱۵/۱	۱۴/۷	۱۴/۲	۱۳/۸	۱۳/۳	۱۲/۹	۱۲/۵	۱۲/۰	۱۱/۶	۱۱/۱	۱۰/۷	۱۰/۲	۹/۸	۹/۴	۸/۹	۸/۵	۸/۰	۷/۶	۷/۱	۶/۷	
Span 60/Tween 60	۱۴/۹	۱۴/۴	۱۳/۹	۱۳/۴	۱۲/۹	۱۲/۴	۱۱/۸	۱۱/۳	۱۰/۸	۱۰/۳	۹/۸	۹/۳	۸/۸	۸/۳	۷/۷	۷/۳	۶/۷	۶/۲	۵/۷	۵/۲	۴/۷	
Span 80/Tween 80	۱۴/۹	۱۴/۴	۱۳/۹	۱۳/۴	۱۲/۸	۱۲/۳	۱۱/۸	۱۱/۲	۱۰/۷	۱۰/۲	۹/۶	۹/۱	۸/۵	۸/۰	۷/۵	۷/۰	۶/۴	۵/۹	۵/۳	۴/۹	۴/۳	
Brij 30/Brij 35	۱۶/۹	۱۶/۴	۱۶/۰	۱۵/۷	۱۵/۳	۱۴/۸	۱۴/۵	۱۴/۲	۱۳/۸	۱۳/۵	۱۳/۲	۱۲/۸	۱۲/۵	۱۲/۲	۱۱/۸	۱۱/۵	۱۱/۲	۱۰/۷	۱۰/۳	۱۰/۰	۹/۷	
Brij 52/Brij 58	۱۵/۷	۱۵/۲	۱۴/۷	۱۴/۲	۱۳/۷	۱۳/۲	۱۲/۶	۱۲/۱	۱۱/۶	۱۱/۰	۱۰/۵	۹/۹	۹/۴	۸/۹	۸/۴	۷/۸	۷/۳	۶/۸	۶/۳	۵/۸	۵/۳	
Brij 72/Brij 78	۱۵/۳	۱۴/۸	۱۴/۳	۱۳/۸	۱۳/۳	۱۲/۸	۱۲/۲	۱۱/۷	۱۱/۲	۱۰/۶	۱۰/۱	۹/۵	۹/۰	۸/۵	۸/۰	۷/۴	۶/۹	۶/۱	۵/۹	۵/۴	۴/۹	
Brij 92/Brij 98	۱۵/۳	۱۴/۸	۱۴/۳	۱۳/۸	۱۳/۳	۱۲/۸	۱۲/۲	۱۱/۷	۱۱/۲	۱۰/۶	۱۰/۱	۹/۵	۹/۰	۸/۵	۸/۰	۷/۴	۶/۹	۶/۴	۵/۹	۵/۴	۴/۹	

سیال به صورت لایه مضاعف به وجود می‌آید. این فاصله را برش هیدرودینامیکی می‌نامند و پتانسیل موجود در این فاصله، پتانسیل زتا نامیده می‌شود. این پتانسیل اثر نیروی دافعه الکتروستاتیکی مؤثر بر پایداری ذرات فاز پراکنده است (شکل ۱-ب) [۲۵،۲۶]. در شکل ۲ پتانسیل زتا در نقطه‌ای از نمودار به صفر می‌رسد که به آن نقطه هم‌بار (isoelectric point) گفته می‌شود. در نقطه هم‌بار، امولسیون کمترین پایداری را دارد [۲۵،۲۷]. این پتانسیل طبق معادله (۸) به دو روش محاسبات الکتروکوچی (electrophoretic) و مشاهدات

روش‌های تعیین پایداری

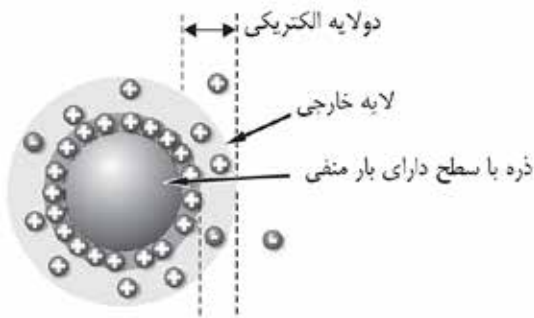
در تشخیص ناپایداری امولسیون‌ها از روش‌های تجزیه رسانایی سنجی، نوری، رزونانس مغناطیس هسته، کشش سطحی و کدورت سنجی استفاده می‌شود. روش‌های یادشده نیازمند گذشت زمان هستند، زیرا اندازه‌گیری در دو مرحله یکی بلافاصله پس از ساخت امولسیون و دیگری پس از تغییر ویژگی امولسیون تحت تاثیر ناپایداری انجام می‌شود. با توجه به اهمیت موضوع، پایداری امولسیون‌ها طی زمان کوتاهی با استفاده از روش‌های شتاب‌یافته مشخص می‌شود [۱۰،۲۴].

رسانایی سنجی

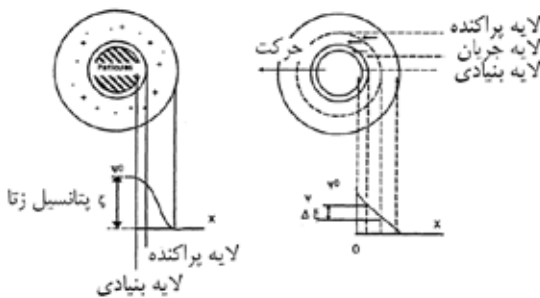
از آنجا که میان رسانایی امولسیون و فعالیت امولسینونی سطح فعال اولیه رابطه مستقیمی وجود دارد، می‌توان منحنی‌های تجربی پایداری را از راه اندازه‌گیری رسانایی آن‌ها به دست آورد. تعیین پایداری امولسیون‌ها به وسیله رسانایی سنجی با استفاده از دو روش پتانسیل زتا و ستون شیشه‌ای قابل انجام است [۱۲].

پتانسیل زتا

این روش مبتنی بر ایجاد لایه‌های باردار در سطح بوده و در این باره pH عامل اساسی است. بر این اساس، ذره درون سیال دارای بار سطحی است و همواره در اطراف سطح ذره، غلظت یون‌های با بار مخالف سطحی افزایش می‌یابد. مطابق شکل ۱-الف، این لایه باردار به دو قسمت لایه عقبی (stern layer) و لایه بیرونی تقسیم‌بندی می‌شود. در لایه بیرونی یون‌ها قابلیت جابه‌جایی بیشتری دارند. با حرکت ذره درون سیال یک فاصله فرضی بین ذره و محیط

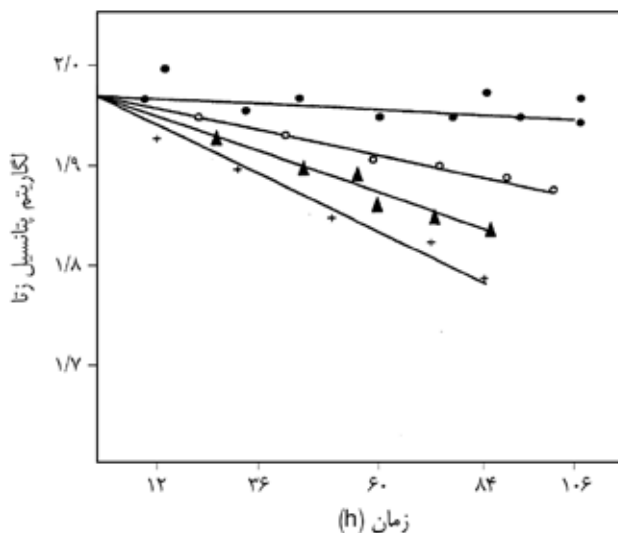


(الف)



(ب)

شکل ۱- الف) نمایی از لایه‌های مرزی یک ذره درون سیال [۲۵] و ب) پتانسیل زتای ذرات در نواحی مختلف [۱۲].

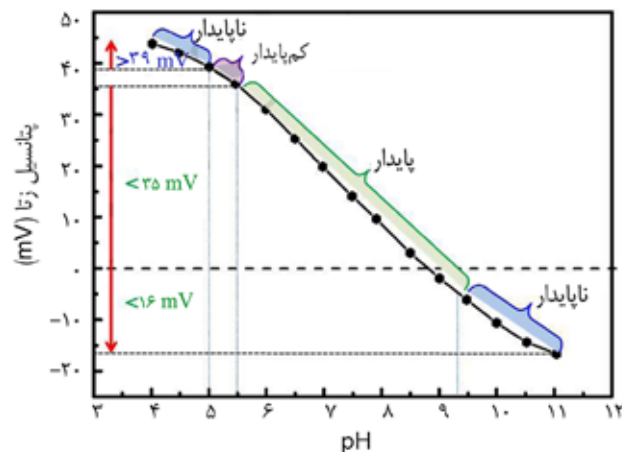


شکل ۳- نمودار پتانسیل زتا و زمان در امولسیون حاوی سطح فعال CTAB [۱۲].

پتانسیل زتای نانولیپوزوم بدون کلسترول و ویتامین ۲۹ mV بود که به دلیل یونش گروه‌های فسفات موجود در لسیترین است. با افزودن کلسترول به ساختار، پتانسیل زتا افزایش و با کپسولی کردن ویتامین در نانولیپوزوم پتانسیل زتا تقریباً بدون تغییر بوده است [۲۸].

رسانایی سنجی با استفاده از ستون شیشه‌ای

در این روش، دقت به عواملی نظیر همگنی امولسیون، رسانایی با توجه به محیط الکترولیتی و همچنین دمای یکسان در سرتاسر آزمون بستگی دارد. در پژوهش گروه Ferreira، سامانه امولسیونی روغن *Carapa guianensis* مطالعه شد. در این مطالعه، منحنی‌های رسانندگی الکتریکی نسبت به HLB برای امولسیون‌های شامل مخلوط سوربیتان مونوولئات (Span 80) و پلی‌اکسی اتیلن سوربیتان مونوولئات (Tween 20) رسم شد. مطابق با شکل ۴ مقادیر رسانندگی امولسیون‌ها طی ۱۰ روز اول مشابه بوده است. پس از آن رسانندگی اولیه سامانه امولسیونی حاوی امولسیون کننده‌های دارای HLB بین ۴/۷ $\mu\text{S}/\text{cm}$ تا ۱۱/۷ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ثابت می‌ماند، اما رسانندگی سامانه امولسیونی دارای امولسیون کننده‌های با HLB بیشتر از ۱۱/۷ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ، متناسب با مقدار HLB به‌طور خطی افزایش یافته است. بنابراین، امولسیون‌های با HLB بیشتر (با غلظت بیشتر گروه‌های آبدوست) رسانندگی بیشتری دارند. به عبارت دیگر، سرآب‌دوست امولسیون کننده موجب بهبود رسانندگی قطره‌های غیریونی شده است. می‌توان نتیجه گرفت، امولسیون‌های W/O با مقدار رسانندگی کم و امولسیون‌های O/W با مقدار رسانندگی زیاد در سامانه پایداراند [۲۹].



شکل ۲- نمودار پایداری و ناپایداری ذرات کلئیدی بر حسب مقدار پتانسیل زتا [۲۷].

میکروسکوپی قابل اندازه‌گیری است [۱۲، ۲۶]. در این معادله، ζ پتانسیل زتا (mV)، η گرانیوزیته پیوسته (Poise)، μ_e تحرک الکتروکوچی ($\mu\text{cm}/\text{Vs}$) و ϵ ثابت دی‌الکتریک است:

$$\zeta = (4\mu_e\pi) / \epsilon \quad (۸)$$

محاسبات الکتروکوچی

در این روش تحرک الکتروکوچی با معادله (۹) محاسبه می‌شود. در این معادله Δm اختلاف جرم (g)، ρ مقاومت (Ω/cm)، t زمان (s)، i شدت جریان (A)، ϕ کسر حجمی فاز پراکنده و $d_p - d_i$ اختلاف چگالی بین فاز است [۱۲، ۲۵].

$$\mu_e = \Delta m / \rho t i (1 - \phi)(d_p - d_i) \quad (۹)$$

مشاهدات میکروسکوپی

در این فن، μ_e از راه مشاهده میکروسکوپی به دست می‌آید. معمولاً امولسیون پیرسازی می‌شود و اندازه‌گیری‌ها یکبار پیش از پیرسازی و دوباره پس از اعمال پیرسازی انجام می‌شود. نمودار پتانسیل زتا و زمان در امولسیون تهیه شده با سطح فعال ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید (CTAB) در شکل ۳ دیده می‌شود. طبق شکل با گذشت زمان و از بین رفتن پایداری پتانسیل زتا نیز کاهش یافته است. بنابراین، پتانسیل زتا با پیرسازی رابطه عکس و با پایداری رابطه مستقیم دارد [۱۲].

محمدی و همکاران به بررسی ویژگی‌های پایداری، پتانسیل زتا و رئولوژی نانولیپوزوم‌های حاوی ویتامین D_3 پرداختند. این پژوهش در $\text{pH}=7/4$ دمای 25°C و توان ۱۴۹ W انجام شد. نتایج

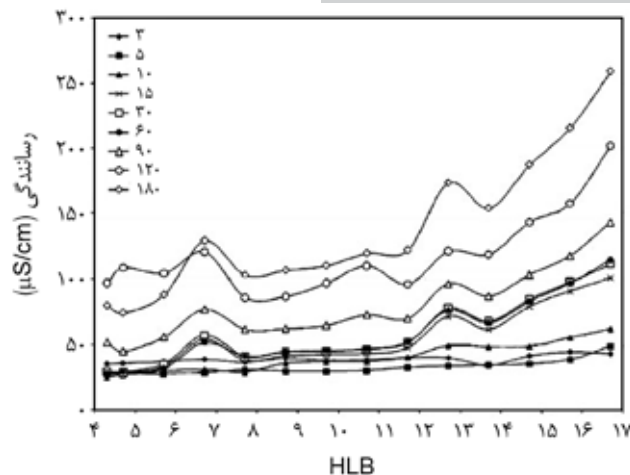
به مدت ۱ سال است. در این روش اندازه قطر قطره‌ها و همچنین ظهور رنگ‌دانه‌ها به‌عنوان اولین نشانه‌های ناپایداری هستند [۳۰].

میکروسکوپ الکترونی عبوری

در روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) امولسیون پیرسازی (معمولا سرمادهی) شده و تغییرات ظاهری بررسی می‌شود. در این فن، ذرات کوچک امولسیون در دمای کم 183°C - قرار می‌گیرد و دچار شکستگی می‌شوند. سپس، افزایش دما تا 120°C - منجر به تصعید یخ‌های به‌وجود آمده در مرحله پیشین می‌شود. از این روش اطلاعاتی از قبیل شکل‌شناسی فاز پراکنده موجود در امولسیون، تجمع رنگ‌دانه‌ها و همچنین رفتارهایی مانند مهاجرت یا حرکت ذرات از یک فاز به فاز دیگر به‌دست می‌آید. شکل‌های ۵-ت و ۵-ث به ترتیب مربوط به ۵-ب و ۵-پ هستند که با TEM گرفته شده‌اند. در شکل ۵-ت به‌خوبی مشخص است که ذرات روغن بزرگ $5\ \mu\text{m}$ و دچار تجمع شده‌اند [۳۱].

میکروسکوپ الکترونی پویشی

در مطالعه امولسیون‌ها به روش میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نیز از فن شکستن انجمادی استفاده می‌شود. در این روش، طی هر آزمایش ۴ نمونه (حدود ۲ mL) از امولسیون پس از طی پیرسازی (اعمال فشار و دمای کم به مدت ۱ h در پژوهش Antoni و همکاران در محفظه دستگاه قرار می‌گیرند. در شکل ۶ طیف‌های



شکل ۴- منحنی‌های رسانندگی-HLB به‌دست‌آمده برای سامانه‌های امولسیونی روغن *Carapa guianensis* حاوی Span 80 و Tween 20 [۲۰].

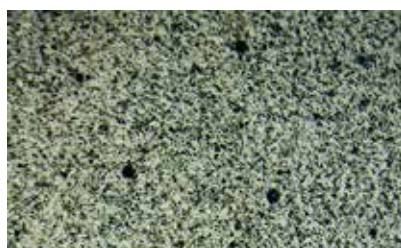
روش‌های نوری

میکروسکوپ نوری

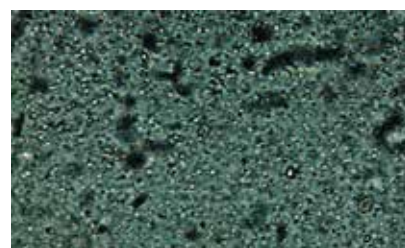
در این روش، تصویر امولسیون تازه ساخته شده پس از ۲۴ h تهیه می‌شود تا مقدار پراکندگی نور در تشخیص ناپایداری بررسی شود. مثالی در این باره در شکل ۵ آورده شده است. شکل ۵-الف مربوط به نمونه ناپایدار امولسیونی است که نمی‌توان آن را در شرایط معمولی نگه‌داری کرد. نمونه شکل ۵-ب دارای پایداری حدود ۳ ماه بوده، درحالی که نمونه شکل ۵-پ دارای حداکثر پایداری



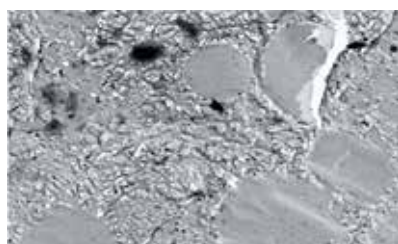
(پ)



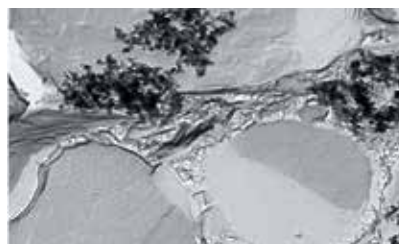
(ب)



(الف)



(ث)



(ت)

شکل ۵- (الف، ب و پ) تصاویر میکروسکوپ نوری سه نمونه امولسیونی با پایداری‌های مختلف و (ت و ث) تصاویر TEM مربوط به نمونه‌های ب و پ [۳۱].

جدول ۲- مقدار HLB امولسیون کننده‌های غیر یونی.

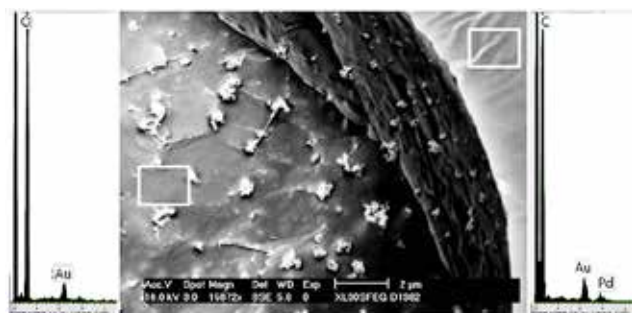
HLB نظری	HLB با روش NMR	امولسیون کننده
۴/۳	۴/۶	Span 80
۶/۷	۷/۱	Span 40
۱۶/۷	۱۶/۶	Tween 20
۱۵/۶	۱۵/۴	Tween 40
۱۴/۹	۱۵/۸	Tween 60
۱۵/۰	۱۵/۲	Tween 80
۱۰/۰	۱۰/۲	Tween 81
۱۱/۰	۱۱/۴	Tween 85
۹/۷	۱۰/۴	Brij 30
۱۶/۹	۱۷/۵	Brij 35
۶/۴	۶/۴	Brij 52
۱۳/۰	۱۲/۷	Brij 56
۱۵/۷	۱۶/۰	Brij 58
۴/۹	۵/۳	Brij 72

شکل ۷ طیف NMR یک پلی‌اکسی‌اتیلن آلکیل‌آریل اتر را نشان می‌دهد. پروتون‌های آب‌دوست زنجیر پلی‌اکسی‌اتیلن در نزدیکی ۴ ppm ظاهر شده و بنابراین تمام پروتون‌های دیگر به‌عنوان پروتون‌های چربی دوست در نظر گرفته می‌شوند. جدول ۲ نیز نتایج حاصل از روش NMR را برای تعیین HLB نشان می‌دهد. مقادیر HLB در این جدول توافق خوبی با مقادیر نظری دارد که حاکی از سودمندی این روش است [۳۲].

کشش سطحی

کشش سطحی پدیده‌ای در سطح مایع و در تماس با مایع یا جامد دیگر بوده و اندازه‌گیری مقدار نیروی آن به عنوان شاخص مهمی در کنترل کیفیت محصولات حاوی امولسیون نیز پذیرفته شده است [۳۳].

Heusch فرض کرد، در تعادل ایده‌آل، موقعیت مرکز آب‌دوستی-چربی دوستی (HLC) با سطوح واقعی منطبق است. به عبارتی، برای امولسیون کننده‌های غیر یونی با HLC یکسان مقدار $HLB=10$ است. حال مقدار HLB ایده‌آل (HLBI) پیشنهادی توسط Heusch با توجه به مقدار کشش سطحی از معادله (۱۱) محاسبه می‌شود. اگر HLC برای یک امولسیون کننده با سطح واقعی منطبق نباشد، مقدار HLB از معادله (۱۲) به دست می‌آید [۳۴، ۳۵].



شکل ۶- تصویر SEM امولسیون آب در روغن پارافین [۳۰].

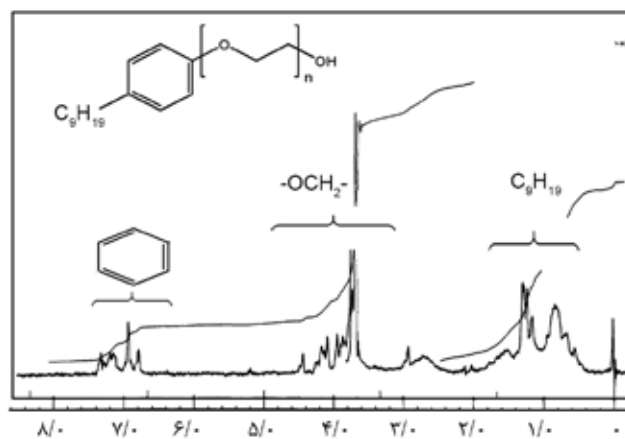
سمت چپ مربوط به ناحیه مربع سمت چپ در تصویر SEM بوده که پیک شدید اکسیژن دلیل خوبی بر وجود آب در اطراف امولسیون است. همچنین، طیف‌های سمت راست مربوط به مربع سمت راست است که پیک تیز کربن پخش روغن پارافینی امولسیون را نشان می‌دهد [۳۰].

رزونانس مغناطیس هسته

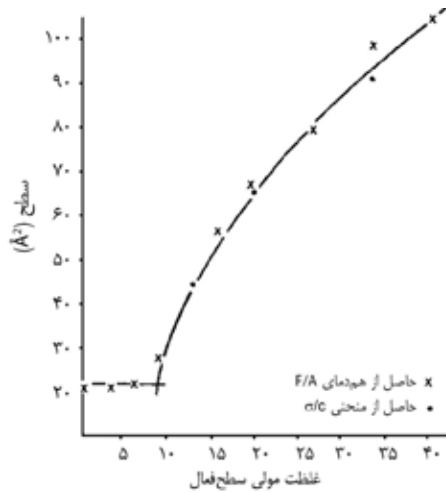
روش رزونانس مغناطیس هسته (NMR) برای تجزیه و تحلیل گروه‌های عاملی، تعیین وزن مولکولی و اندازه‌گیری تعداد گروه‌های اتیلن‌اکسید استفاده می‌شود. این روش سریع است و نیاز به مقدار کمی نمونه دارد. گروه Crutchfield مقدار HLB را برای امولسیون کننده‌های غیر یونی در مواد شوینده با استفاده از معادله (۱۰) به دست آوردند [۳۲]:

$$HLB = AH / 5 \times (AH + BL) \quad (10)$$

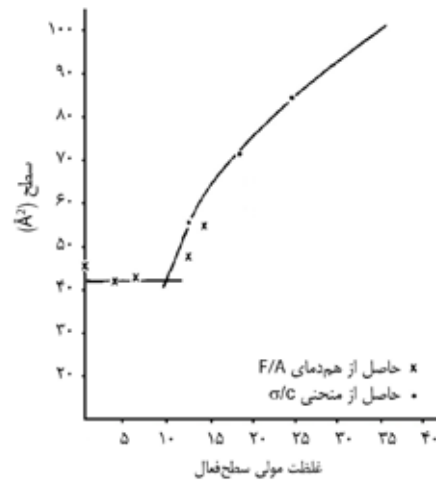
در این معادله، H مقدار نسبی پروتون‌های آب‌دوست، L مقدار نسبی پروتون‌های چربی دوست، $A=15$ و $B=10$ هستند.



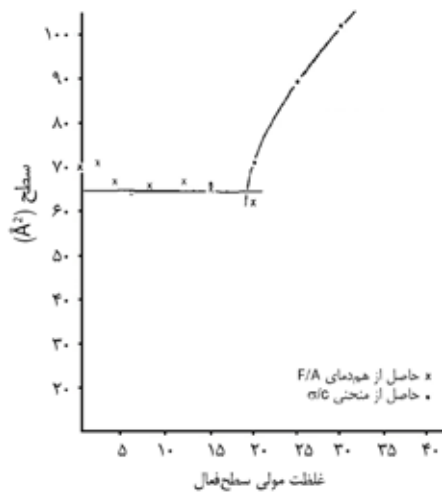
شکل ۷- طیف NMR پلی‌اکسی‌اتیلن آلکیل‌آریل اتر [۳۲].



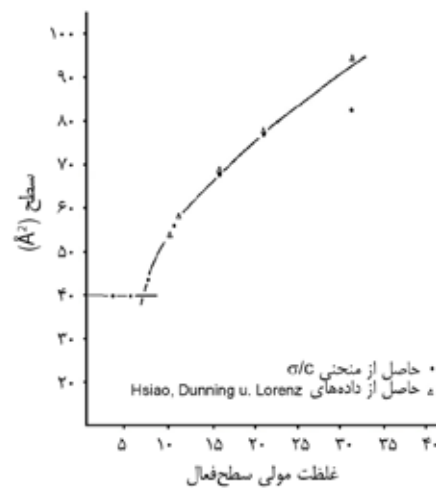
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

شکل ۸- نمودارهای چند نوع پلی‌گلیکول اتر متصل به زنجیر اتیلن‌اکسید برای محاسبه HLB: (الف) پارایزودوسیل فنول-پلی‌گلیکول اتر، (ب) استتاریل‌الکل- پلی‌گلیکول اتر، (پ) پارایزونونیل فنول- پلی‌گلیکول اتر و (ت) دی‌نونیل فنول- پلی‌گلیکول اتر [۳۴].

نشان می‌دهد، پارایزودوسیل فنول-پلی‌گلیکول اتر خصلت چربی‌دوستی بیشتری نسبت به مقدار معادله (۱۱) داشته و بنابراین نسبت بیشتری از اتیلن‌اکسید برای واکنش نیاز دارد. در شکل ۸-ب مقدار HLB_1 برابر با $11/2$ و $C=-1/2$ بوده که نشانگر کم‌تر بودن مقدار اتیلن‌اکسید نسبت به پارایزونونیل فنول- پلی‌گلیکول اتر است. در شکل ۸-پ مقدار HLB_1 برابر با $11/9$ و $C=-1/9$ بوده که شبیه به پارایزونونیل فنول- پلی‌گلیکول اتر است. در شکل ۸-ت به دلیل وجود دو زنجیر الکلی در ترکیب $C=-4/4$ و بنابراین دارای خصلت چربی‌دوستی بیشتری نسبت به سایر ترکیبات است. بنابراین اگر کشش سطحی مثبت باشد، بخش قطبی امولسیون‌کننده، نسبت به تعادل ایده‌آل نفوذ بیشتری در فاز آبی داشته و در نتیجه خاصیت

$$HLB_1 = 20 \times (M_H / M) \quad (11)$$

$$HLB = 20 \times (M_H / M) + C \quad (12)$$

که M_H وزن مولکولی قسمت آب‌دوست، M وزن مولکولی کل و C کشش سطحی امولسیون‌کننده (N/m) است.

منحنی‌های کشش سطحی (مساحت سطح نسبت به غلظت سطح‌فعال) چند نوع پلی‌گلیکول اتر برای محاسبه HLB در شکل ۸ دیده می‌شود که در آن مساحت سطح و از معادله گیبس کشش سطحی- غلظت محاسبه می‌شود [۳۳]. مطابق با شکل ۸-الف مقدار HLB_1 برابر با $11/9$ و $C=-1/9$ است که

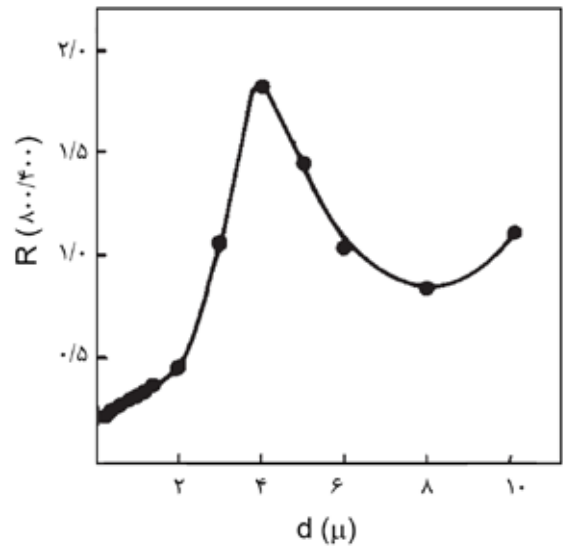
آب دوستی دارد. همچنین اگر C منفی باشد، امولسیون کننده خصلت چربی دوستی بیشتری دارد [۳۴،۳۵].

کدورت سنجی

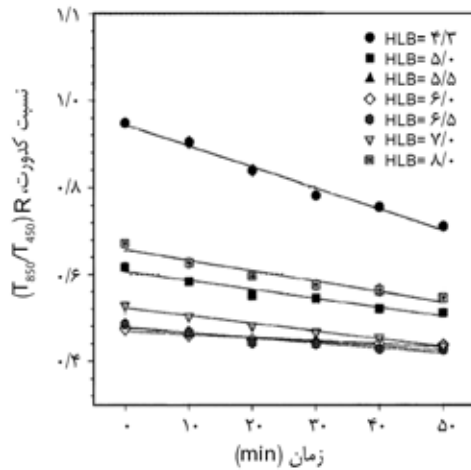
در روش کدورت سنجی مقدار کدورت امولسیون با سنجش مقدار ذرات معلق محیط تعیین می‌شود. به عبارت دیگر، هر چه ذرات فاز پراکنده پایداری بیشتری در فاز پیوسته داشته باشند، امولسیون کدرتر است. در این روش، تعیین پایداری با استفاده از روش طیف سنجی نوری فرابنفش مرئی (UV-Vis) در دو طول موج ۴۰۰ و ۸۰۰ nm تکمیل می‌شود. در این باره، کدورت و پایداری با معادله‌های (۱۳) و (۱۴) محاسبه می‌شوند [۲۲،۳۶]:

$$\text{کدورت} = 0.143 \times k/d$$

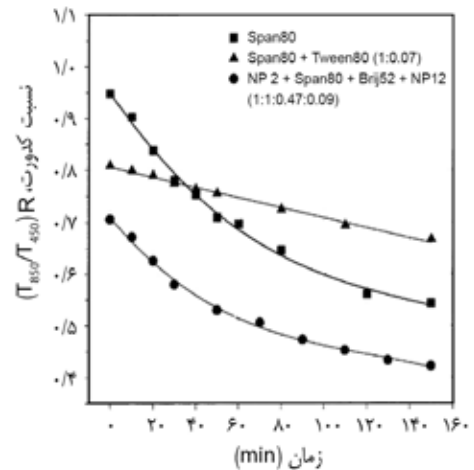
(۱۳)



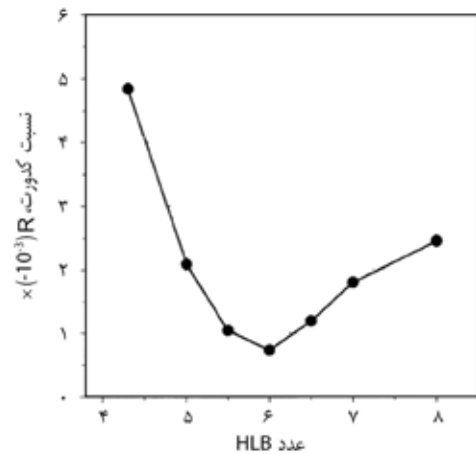
شکل ۹- ارتباط شاخص پایداری امولسیون با اندازه قطره‌ها [۳۶].



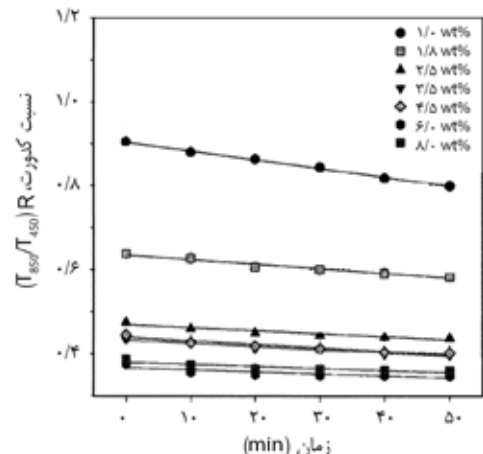
(ب)



(الف)

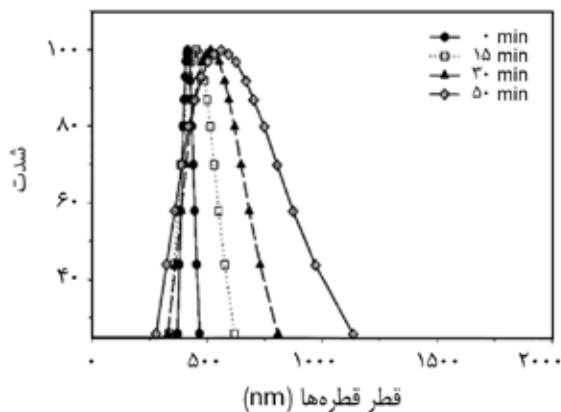


(ت)

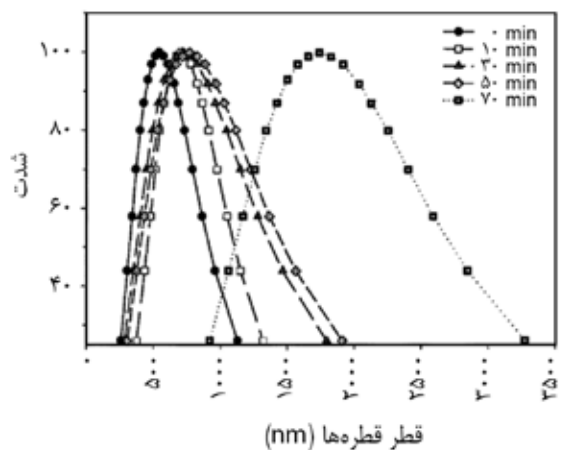


(پ)

شکل ۱۰- (الف) تغییر نسبت کدورت در امولسیون‌های رقیق شده، تغییر نسبت کدورت با زمان به عنوان تابعی از HLB و (ب) مقدار امولسیون کننده و (ت) تغییر شیب نسبت کدورت در امولسیون‌های رقیق شده به عنوان تابعی از HLB [۳۷].



(الف)



(ب)

شکل ۱۱- منحنی‌های توزیع اندازه قطر قطره‌های امولسیون: (الف) مخلوط Span 80/Tween 80 (۲/۵ wt) امولسیون کننده، ۱۰ wt % آب و (ب) Span 80 (۲/۵ wt) امولسیون کننده و ۱۰ wt % آب پس از ۵۰۰ بار رقیق‌سازی) در زمان‌های مختلف [۳۷].

منحنی‌های ارتباط زمان با توزیع اندازه قطره‌ها برای مخلوط Span 80/Tween 80 (شکل ۱۱-الف) و Span 80 (شکل ۱۱-ب) نشان داده شده است، تغییر اندازه قطره‌ها با زمان اندازه‌گیری می‌شود. این روش به‌عنوان روش مکمل در تعیین پایداری به کار می‌رود و هم‌بستگی زیادی با روش کدورت‌سنجی دارد [۳۷].

اندازه‌گیری ارتفاع فاز جدا شده

در این روش نمونه به مدت ۳۰ روز ثابت می‌ماند. سپس ارتفاع فازهای جدا شده اندازه‌گیری می‌شوند. معمولاً این اندازه‌گیری برای عوامل مقدار امولسیون کننده (درصد وزنی)، عدد HLB و مقدار آب (درصد وزنی) انجام می‌شود. مطابق با این روش نمونه امولسیون با جدایش فاز کمتر (حداقل ارتفاع) دارای بیشترین پایداری است [۱۹، ۲۲، ۲۳].

$$R = k^{800} / K^{400} \quad (14)$$

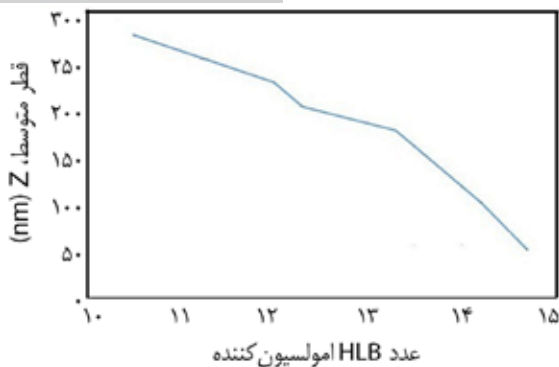
k مجموع ضریب‌های پراکندگی نور، d اندازه قطر قطره‌ها، x طول سل (۱ cm) و R شاخص پایداری است. شکل ۹ نموداری از نمونه نگهداری شده در دمای زیاد و بررسی اندازه قطره‌ها در زیر میکروسکوپ نوری را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با کوچک‌ترین تغییر در اندازه قطره‌ها، شاخص پایداری (R) نیز تغییر می‌کند. برای قطره‌های بزرگ‌تر شاخص پایداری حساسیت و اهمیت را از دست داده است [۳۶].

اگر از دو امولسیون کننده با HLBهای متفاوت در یک امولسیون استفاده شود، مطابق نمودارهای حاصل در شکل ۱۰ امولسیون با حداقل HLB (شکل ۱۰-د) دارای حداکثر پایداری است. بنابراین با استفاده از روش کدورت‌سنجی، می‌توان در کوتاه‌ترین زمان، اثر عوامل گوناگون موثر بر پایداری امولسیون‌ها را بررسی کرد [۲۲، ۳۶، ۳۷].

شکل (۱۰-الف) تغییرات نسبت کدورت (R) امولسیون‌های رقیق شده از سه سامانه مختلف امولسیونی را به‌عنوان تابعی از زمان نشان می‌دهد. مقدار کدورت در امولسیون‌های Span 80 و مخلوط آن با پلی‌اکسی‌اتیلن ۲-ستیل اتر (Brij 52) و دو ترکیب پلی‌اکسی‌اتیلن ۲- و ۱۲-نونیل فینیل اترها (NP2 و NP12) سریع‌تر از امولسیون مخلوط Span 80 با Tween 20 تغییر می‌کند. افزون بر این، نقطه عطف در تغییرات R با زمان ناپایداری در حدود ۵۰ min وجود دارد. بنابراین، شیب نفوذ ($R/\Delta t$) به‌عنوان تغییر اولیه تا ۵۰ min تعریف می‌شود. شکل ۱۰-ب تغییرات کدورت را برای امولسیون‌های رقیق شده و تهیه شده از مخلوط Span 80 و Tween 20 در HLBهای مختلف (۲/۵ wt) امولسیون کننده و ۱۰ wt % آب) را نشان می‌دهد. بر این اساس، نسبت‌های کدورت به‌طور خطی با زمان کاهش می‌یابد. شکل ۱۰-پ اثر مقدار امولسیون کننده بر پایداری امولسیون در $HLB=6$ و ۱۰ wt % آب را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، نسبت کدورت با زمان کاهش خطی دارد. در نهایت، شیب نسبت کدورت‌های مختلف نسبت به عدد HLB در شکل ۱۰-ت رسم شده است که نشان می‌دهد، حداقل سرعت تغییر شیب در $HLB=6$ بوده و در آن پایداری امولسیون حداکثر است [۳۷، ۳۸].

محاسبه اندازه قطره‌ها

برای محاسبه اندازه قطره‌ها، تمام امولسیون‌ها به مدت ۲۴ h پس از ساخت در دمای معمولی نگهداری می‌شوند. سپس همان‌طور که در



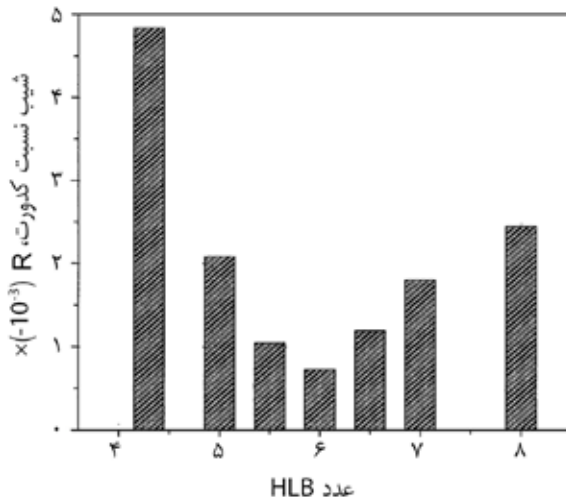
شکل ۱۳- ارتباط میان قطر متوسط (Z) قطره‌های امولسیونی با مقادیر HLB امولسیون کننده‌های غیر یونی.

در پژوهش Sung تغییر شیب نسبت کدورت برای امولسیون‌های رقیق شده از مخلوط Tween 80 و Span 80 (۲/۵ wt) امولسیون کننده و ۱۰ wt آب) در HLBهای مختلف انجام شد. مطابق با شکل ۱۲-الف مشاهده می‌شود، شیب در $HLB=6$ به حداقل می‌رسد و پایدارترین امولسیون ایجاد شده است. اثر مقدار امولسیون کننده بر پایداری امولسیون در $HLB=6$ و مقدار ۱۰ wt آب طبق در شکل ۱۲-ب نشان می‌دهد، شیب مقدار کدورت با افزایش مقدار امولسیون کننده کاهش می‌یابد. همچنین در شکل ۱۲-پ اثر مقدار آب حاکی از کاهش پایداری امولسیون با افزایش مقدار آب است [۲۲].

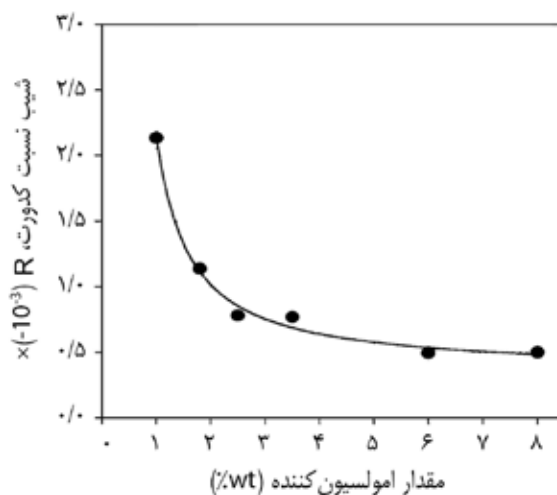
با توجه به نتایج این مقاله، هر چه مقدار HLB امولسیون کننده‌های غیر یونی افزایش یابد، قطر متوسط قطره‌ها در امولسیون‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۱۳). زیرا، با افزایش مقدار HLB درجه اتوکسیل‌دار شدن و فعالیت امولسیون کننده به کاررفته، به عنوان ماده فعال سطحی، افزایش می‌یابد و این پدیده موجب کاهش اندازه ذرات امولسیون می‌شود.

نتیجه گیری

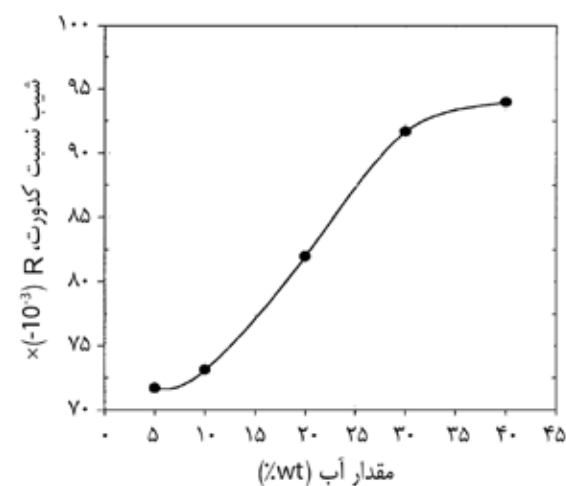
پایداری مناسب امولسیون‌ها طی زمانی معین همواره مد نظر بوده و برای ایجاد پایداری مطلوب نیاز به استفاده از امولسیون کننده‌هایی با HLB مناسب است تا شرایط آب دوستی-چربی دوستی متعادلی برقرار شود. مقدار HLB در امولسیون کننده‌های مختلف یونی و غیر یونی متفاوت و روش‌های مختلفی برای محاسبه یا اندازه‌گیری آن به کار می‌رود. بر همین اساس، پژوهش‌های مختلفی برای تعیین مقدار بهینه HLB امولسیون کننده‌ها برای پایداری سازی امولسیون‌ها



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۱۲- (الف) تغییر شیب نسبت کدورت نسبت به مقدار HLB، (ب) اثر مقدار امولسیون کننده و (پ) اثر مقدار آب در امولسیون‌های W/O مخلوط Tween 80 و Span 80 [۲۲].

بنابراین امولسیون با پایداری کمتر، مقدار کدورت کمتری دارد. با توجه به مطالب بیان شده می‌توان نتیجه گرفت، هر چه مقدار HLB امولسیون‌کننده‌های غیر یونی افزایش یابد، قطر متوسط قطره‌ها در امولسیون‌ها کاهش می‌یابد. زیرا با افزایش مقدار HLB درجه اتوکسیل‌دار شدن و فعالیت امولسیون‌کننده به کار رفته، به عنوان ماده فعال سطحی، افزایش می‌یابد و این پدیده موجب کاهش اندازه ذرات امولسیون می‌شود.

مراجع

- Zhang H., Dasbiswas K., Ludwig N.B., Han G., Lee B., Vairuntanathan S., and Talapin D.V., Stable Colloids in Molten Inorganic Salts, *Int. J. Sci.*, **542**, 328-331, 2017.
- Goodarzi F. and Zendejboudi S., A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries, *Can. J. Chem. Eng.*, **97**, 281-309, 2019.
- Miller R., *Emulsifiers: Types and Uses*, Academic, Oxford, 498-502, 2016.
- Dickinson E., Hydrocolloids as Emulsifiers and Emulsion Stabilizers, *Food Hydrocolloids*, **23**, 1473-1482, 2009.
- Hidalgo-Alvarez R., *Structure and Functional Properties of Colloidal Systems*, CRC, Florida, 13-18, 2017.
- Marquez R., Forgiarini A.M., Langevin D., and Salager J.L., On the Instability of Emulsions Made with Surfactant-Oil-Water Systems at Optimum Formulation with Ultralow Interfacial Tension, *Langmuir*, **34**, 9252-9263, 2018.
- Tadros T., *Emulsion Science and Technology: A General Introduction*, Wiley-VCH, Weinheim, 1-56, 2009.
- Tadros T., Izquierdo P., Esquena J., and Solans C., Formation and Stability of Nano-Emulsions, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **108**, 303-318, 2004.
- Zhang R., Zhang Z., Zhang H., Decker E.A., and McClements D.J., Influence of Emulsifier Type on Gastrointestinal Fate of Oil-in-Water Emulsions Containing Anionic Dietary Fiber (Pectin), *Food Hydrocolloids*, **45**, 175-185, 2015.
- Hong I.K., Kim S.I., and Lee S.B., Effects of HLB Value on Oil-in-Water Emulsions: Droplet Size, Rheological Behavior, Zeta-Potential, and Creaming Index, *J. Ind. Eng. Chem.*, **67**, 123-131, 2018.
- Burlatsky S.F., Atrazhev V.V., Dmitriev D.V., Sultanov V.I., Timokhina E.N., Ugolkova E.A., Tulyani S., and Vincitore A., Surface Tension Model for Surfactant Solutions at the Critical Micelle Concentration, *J. Colloid Interface Sci.*, **393**, 151-160, 2013.
- Broze G., *Handbook of Detergent Part A*, CRC, USA, 181-253, 1999.
- Wanga F., Lina W., Ling Z., and Fang X., A Comprehensive Review on Phase Change Material Emulsions: Fabrication, Characteristics, and Heat Transfer Performance A, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **19**, 218-237, 2019.
- Gadhav A., Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value, *Int. J. Sci. Res.*, **3**, 573-575, 2014.
- The HLB System: A Time-Saving Guide to Emulsifier Selection, <https://www.firp.ula.ve/archivos/historicos>, ICI Americas Inc., Wilmington, 1-22, 1980.
- Mahadevan E.G., *Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils*, Wiley-VCH, Weinheim, 113-155, 2013.
- Kabri T.H., Arab-Tehrany E., Belhaj N., and Linder M., Physico-Chemical Characterization of Nano-Emulsions in Cosmetic Matrix Enriched on Omega-3, *J. Nanobiotechnol.*, **9**, 1-41, 2011.
- Fu Z., Liu M., Xu J., Wang Q., and Fan Z., Stabilization of Water-in-Octane Nano-Emulsion-Part I: Stabilized by Mixed Surfactant Systems, *Fuel*, **89**, 2838-2843, 2010.
- Farooq A., Shafaghat H., Jae J., Jung S.C., and Park Y.K., Enhanced Stability of Bio-Oil and Diesel Fuel Emulsion Using Span80 and Tween60 Emulsifiers, *J. Environ. Manage.*, **231**, 694-700, 2019.
- Royer M., Nollet M., Catte M., Collinet M., and Pierlot C., To-

- wards A New Universal Way to Describe the Required Hydrophilic Lipophilic Balance of Oils Using the Phase Inversion Temperature of $C_{10}E_4$ /n-Octane/Water Emulsions, *Colloids Surf. A*, **536**, 165-171, 2018.
21. Pawignya H., Prasetyaningrum A., Dyartanti E.R., Kusworo T.D., and Pramudono B., Estimation Hydrophilic-Lipophilic Balance Number of Surfactants, *AIP Conference Proceedings*, **1710**, 2016, doi: 10.1063/1.4941521.
 22. Song M.G., Jho S.H., Kim J.Y., and Kim J.D., Rapid Evaluation of Water-in-Oil (W/O) Emulsion Stability by Turbidity Ratio Measurements, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **230**, 213-215, 2000.
 23. Kovalchuk K. and Masalova I., Factors Influencing the Crystallization of Highly Concentrated Water in Oil Emulsions: DSC Study, *S. Afr. J. Sci.*, **108**, 30-34, 2012.
 24. Wang L. and Fang J., Rheological Properties and Water-in-Oil Structural Stability of Emulsion Matrixes, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, **10**, 87-102, 2013.
 25. [Http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317](http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317).
 26. Kirby B.J. and Hasselbrink E.F., Zeta Potential of Microfluidic Substrates: 1. Theory, Experimental Techniques, and Effects on Separations, *Electrophoresis*, **25**, 187-202, 2004.
 27. Huo W., Zhang X., Gan K., Chen Y., Xu J., and Yang J., Effect of Zeta Potential on Properties of Foamed Colloidal Suspension, *J. Eur. Ceram.*, **39**, 574-583, 2019.
 28. Mohammadi M., Ghanbarzadeh B., Rezaei Mokarram R., Hoseini M.Y., and Hamishehkar H., Study of Stability, Zeta-potential, and Steady Rheological Properties of Nanoliposomes Containing Vitamin D3, *Med. J. Tabriz (Persian)*, **4**, 102-111, 2014.
 29. Ferreira M.R.A., Rosilene R., Santiago R.R., Souza T.P., Egito E.S.T., Oliveira E.E., and Soares L.A.L., Development and Evaluation of Emulsions from Carapa Guianensis (Andiroba) Oil, *AAPS Pharm. Sci. Technol.*, **11**, 1383-1390, 2010.
 30. Limage S., Schmitta M., Vincent-Bonnieu S., Dominici C., and Antoni M., Characterization of Solid-Stabilized Water/Oil Emulsions by Scanning Electron Microscopy, *Colloids Surf. A*, **365**, 154-161, 2010.
 31. Andre V., Willenbacher N., Debus H., Borger L., Fernandez P., Frechen T., and Rieger J., *Prediction of Emulsion Stability: Facts and Myth*, Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide, U.S. Aston, 102-109, 1994.
 32. Ben G. and Tatarsky D., Application of NMR for the Determination of Nonionic Surfactants of HLB Values, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **49**, 499-500, 1972.
 33. Dujpen T. and Sa-Ngiamvibool W., The Measurement Technique of Surface Tension Using Inductance Values, *PRZ Elektrotechniczn*, **4**, 120-123, 2018.
 34. Heusch R., Eine Experimentally Methode Zur Bestimmung Des HLB-Wertes Von Tensiden, *Kolloid-Z. Z. Polymer*, **236**, 31-38, 1970.
 35. Kruglyakov P.M., *Hydrophile-Lipophile Balance of Surfactants and Solid Particles*, Elsevier, Amsterdam, 146-259, 2000.
 36. Frentcel M., Shwartz R., and Garti N., Turbidity Measurements as a Technique for Evaluation of Water-in-Oil Emulsion Stability, *J. Disper. Sci. Technol.*, **3**, 195-207, 1982.
 37. Song M.G., Cho S.H., Kim J.Y., and Kim J.D., Novel Evaluation Method for the Water-in-Oil (W/O) Emulsion Stability by Turbidity Ratio Measurements, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 425-430, 2002.
 38. Fernandes C.P., Mascarenhas M.P., Zibetti F.M., Lima B.G., Oliveira R.P.R.F., Rocha L., and Falcao D.Q., HLB Value, an Important Parameter for the Development of Essential Oil Phytopharmaceuticals, *J. Pharmacognosy*, **23**, 108-114, 2013.