

Barbara TAL-FIGIEL, Wiesław FIGIEL, Anna MICHNO

e-mail: btfigiel@pk.edu.pl

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

Wpływ składu fazy wodnej na właściwości reologiczne i stabilność emulsji kosmetycznych

Wstęp

Dyrektywa Unii Europejskiej, wprowadziła istotne ograniczenia na pochodzenie surowców stosowanych do produkcji wyrobów kosmetycznych. Preferowane są składniki pochodzenia naturalnego, lub przetworzone surowce naturalne [Czyż, 2010]. W większości przypadków dotyczy to składników organicznych, tzn. fazy olejowej oraz różnego rodzaju dodatków (emulgatory, zagęstniki, itp.).

Dużą część produktów przemysłu kosmetycznego stanowią emulsje różnych typów: olej w wodzie, woda w oleju, czy też emulsje wielokrotne. Zawartość elektrolitów ma silny wpływ na właściwości międzyfazowe i trwałość emulsji [Tadros, 2010]. Na niektóre emulsje stabilizująco działa dodatek chlorku sodu, obniżając dodatkowo temperaturę punktu PIT (inwersji faz) [Jiang i in., 2013].

Fazę wodną stanowi zwykle woda zdemineralizowana lub destylowana, jednak w niektórych przypadkach wykorzystuje się w tym celu wody naturalne, takie jak: woda termalna Vichy, czy też woda z lodowców islandzkich. Również w Polsce wytwarza się kosmetyki z wykorzystaniem wody z Iwonicza Zdroju oraz z Solca Zdroju [Sapińska-Słiwa, 2009]. Jedną z metod częściowej utylizacji wód geotermalnych może być ich wykorzystanie do celów balneologicznych oraz w niewielkim stopniu jako fazy wodnej w kosmetykach [Tomaszewska i Szczepański, 2014].

Właściwości reologiczne preparatów kosmetycznych pozwalają w sposób obiektywny scharakteryzować konsystencję i łatwość rozprowadzania na skórze, co można skojarzyć z różnymi zmiennymi reologicznymi [Brummer, 2006]. W związku ze wspomnianą tendencją do zastępowania surowców syntetycznych produktami naturalnymi, pomiary reologiczne mogą mieć istotne znaczenie przy formułacji produktów kosmetycznych z uwagi na fakt, iż surowce naturalne mogą cechować się różnym składem w zależności od miejsca pochodzenia, czy też warunków pogodowych w danym roku. Kontrola reometryczna na kluczowych etapach produkcji może decydować o niezbędnych modyfikacjach składu, bądź technologii produkcji.

Celem pracy było zbadanie wpływu fazy wodnej, a zwłaszcza stopnia jej zmineralizowania, na właściwości reologiczne emulsji typu kosmetycznego.

Badania doświadczalne

Materiały

W niniejszej pracy stosowano emulsje typu kosmetycznego z wykorzystaniem oleju jojoba i lanoliny jako emulgatora naturalnego, zaś w charakterze fazy wodnej wykorzystano wody mineralne różniące się między sobą stopniem zmineralizowania i składem rozpuszczonych soli.

Do badań sporządzono cztery rodzaje emulsji typu woda w oleju, o stężeniu lanoliny równym 8% i równych stężeniach faz wodnej i olejowej. Fazę wodną stanowiły woda destylowana jako porównawcza oraz dwie wody mineralne i jedna termalna. Ich składy odczytane z etykiet zestawiono w tab. 1.

Metodyka i aparatura

Emulsje do badań przygotowywano w mieszalniku aptecznym *Unguator 2000* firmy *GAKO* stosując fabryczną procedurę *Emulsja*. Po odważeniu wszystkich składników umieszczano je w pojemniku z tworzywa sztucznego, do którego podczas zestawiania układu wprowadzano mieszadło typu śmigłowo-skrobakowego, które oprócz obrotów wykonuje również ruch posuwisto-zwrotny (realizowany

poprzez podnoszenie i opuszczanie pojemnika), przez co jego zawartość jest bardzo intensywnie mieszana. W trakcie cyklu zmieniają się zarówno częstość obrotów mieszadła, jak i szybkość osiowego ruchu pojemnika. Uzyskane preparaty charakteryzują się jednorodną strukturą i drobnymi kroplami fazy rozproszonej. Emulsje następnie przebadano w reometrze zaraz po sporządzeniu, jak również po upływie pewnego czasu, co pozwoliło ocenić wpływ elektrolitów na stabilność emulsji.

Tab. 1. Składy badanych wód mineralnych

Składnik [mg/l]	Muszynianka	Słotwinka	Solanka Rabczańska
HCO ₃ ⁻	1477	2479,3	-
SO ₄ ²⁻	26	3,0	-
Cl ⁻	8,9	15,1	-
F ⁻	-	0,11	-
Br ⁻	-	-	78,0
I ⁻	-	-	20,0
Ca ²⁺	220	195,2	109,0
Mg ²⁺	131,7	211,2	47,0
K ⁺	6,5	10,31	-
Na ⁺	59	267,4	-
Fe ²⁺	-	0,11	-
NaCl	-	-	24000
CO ₂ wolny	-	2100	-
Ogółem	1929,1	3242,6	24254

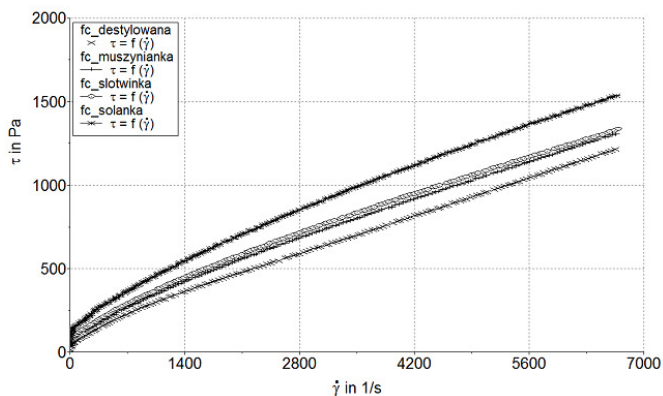
Pomiary reologiczne przeprowadzono za pomocą reometru *Haake RS-75* stosując układ typu stożek-płytką o średnicy 20 mm i kącie 0,3°. Jako procedury pomiarowe stosowano zdejmowanie krzywej płynięcia w zakresie 0÷6500 [s⁻¹] w trybie C-S, badanie tiksotropii metodą pętli histerezy w trybie C-R oraz pomiary oscylacyjne w trybie przemiatania naprężeń. Pomiary wykonano w temperaturze 20°C, odpowiadającej temperaturze przechowywania preparatów.

Wyniki badań i dyskusja

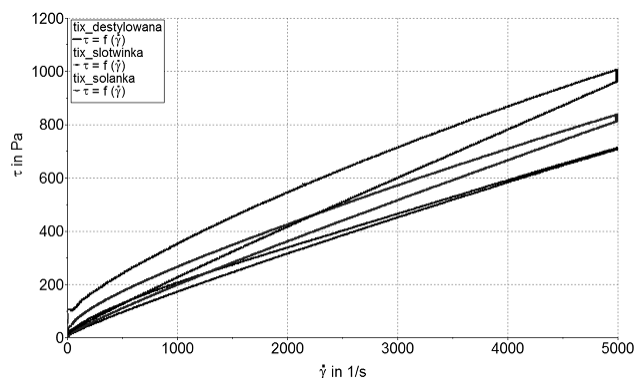
Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 1-4. Rys. 1 przedstawia krzywe płynięcia emulsji zaraz po ich przygotowaniu. Widać zróżnicowanie ich przebiegu w zależności od użytej fazy wodnej i wzrost granicy płynięcia przy zwiększającej się mineralizacji.

Na rys. 2 pokazano pętle histerezy dla trzech emulsji po 24 godzinach od przygotowania emulsji (zrezygnowano z naniesienia pętli zdjętej dla emulsji z udziałem *Muszynianki*, gdyż w dużej mierze pokrywała się ze pętlą dla emulsji opartej na *Słotwince*). W tym przypadku można zauważyć wzrost powierzchni pętli ze wzrostem stopnia zmineralizowania wody, co świadczy o wpływie elektrolitów na tworzenie struktury wewnętrznej.

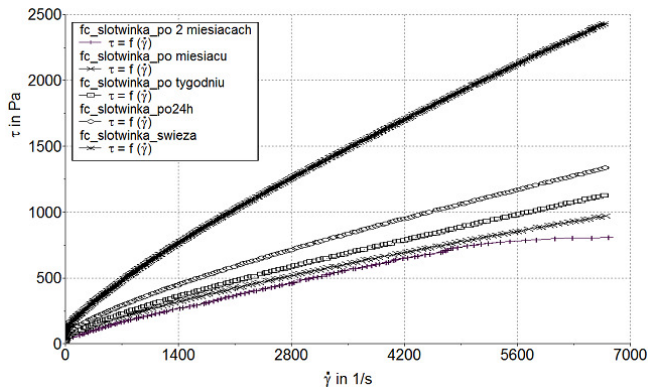
Na rys. 3 zobrazowano wpływ czasu przechowywania emulsji w temperaturze 20°C, na przebieg krzywych płynięcia. Na podstawie przebiegu tych krzywych można stwierdzić zachodzenie zmian w strukturze emulsji, objawiające się niższymi granicami płynięcia i niższym dynamicznym współczynnikiem lepkości, innymi słowy jej



Rys. 1. Krzywe płynięcia badanych emulsji zaraz po ich przygotowaniu

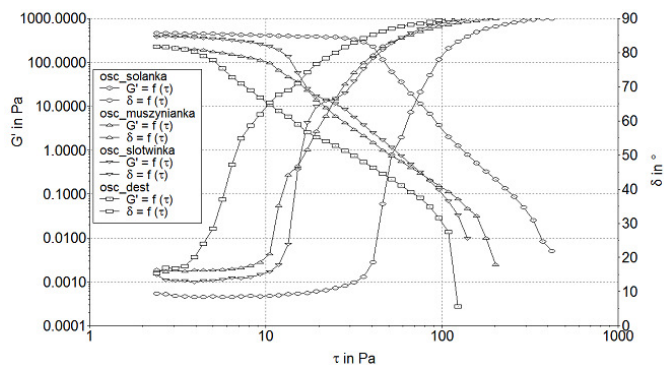


Rys. 2. Pętle histerezy emulsji różniących się rodzajem wody po 24 godzinach od przygotowania emulsji



Rys. 3. Wpływ czasu przechowywania emulsji na przebieg krzywych płynięcia

stopniową degenerację. Podobne zależności uzyskano dla emulsji opartych na wodzie destylowanej oraz *Muszynie*, jednak w przypadku wody destylowanej te zmiany zachodziły szybciej. Dodatkowo wykonano pomiary dynamiczne przy częstotliwości oscylacji równej 1 Hz, w zakresie zmienności naprężeń stycznych od 1 do 1000 Pa (przemiatanie), których wyniki przedstawiono na rys. 4. Zmiany modułów sprężystości są zróżnicowane w zależności od rodzaju fazy wodnej. Wyraźnie widać, że wzrost stopnia zmineralizowania wody wpływa na sztywność emulsji



Rys. 4. Moduły sprężystości oraz kąt przesunięcia fazowego badanych emulsji

i jakkolwiek wszystkie emulsje przy wyższych wartościach naprężenia stycznego nabierają charakteru płynu (kąt przesunięcia fazowego $\sim 90^\circ$), to emulsja sporządzona na wodzie destylowanej traci najszybciej swoje właściwości sprężyste przy $\tau > 100$ Pa, jednak w przypadku emulsji z solanką rabczańską podobny efekt obserwuje się dopiero w zakresie $\tau > 300$ Pa.

Wnioski

Pomiary reologiczne stanowią obiektywną metodę poznania właściwości układów emulsyjnych. Są one szczególnie ważne dla producentów kosmetyków, gdyż umożliwiają kontrolę ich jakości na każdym etapie ich produkcji. Pozwala to na doskonalenie już wprowadzonych kosmetyków i poprawę ich właściwości, np. łatwości rozmazowania, lepkości lub aplikacji na skórę, ale także kontroli półproduktów.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodawanie do emulsji kosmetycznej fazy wodnej o różnym stopniu zmineralizowania zmienia w istotny sposób właściwości reologiczne emulsji oraz wpływa na szybkość jej starzenia. Dla wszystkich zbadanych układów granica płynięcia rosła wraz ze wzrostem stopnia mineralizacji fazy wodnej, co wpływało na sztywność badanych emulsji. W przypadku układu, w którym fazę wodną stanowiła woda destylowana, emulsja traciła najszybciej właściwości sprężyste, natomiast proces ten zachodził najwolniej, gdy emulsja zawierała *Solanę rabczańską*.

LITERATURA

- Czyż K., 2010. Surowce kosmetyków naturalnych, czyli ile natury w produktach organicznych cz. II. *Przemysł Kosmetyczny*, nr 2, 8-11
- Tadros T., 2010. *Rheology of dispersions*. Wiley, Weinheim
- Płocica J., Tal-Figiel B., Figiel W., 2014. Badania reologiczne i sensoryczne stosowane do oceny preparatów kosmetycznych. *Świat Przem. Kosm.* nr 1, 68-73
- Sapińska-Śliwa A., Grzeźlińska E., Gonet A., 2009. Możliwości wykorzystania wody termalnej z Uniejowa w formułach kosmetycznych. *Tech. Poszuk. Geolog.*, 48, nr 2, 111-121
- Tomaszewska B., Szczepański A., 2014. Possibilities for the efficient utilisation of spent geothermal waters. *Environ Sci. Pollut. Res.*, 21, 11409-11417. DOI: 10.1007/s11356-014-3076-4
- Jiang J., Mei Zh. Xu J., Sun D., 2013. Effect of inorganic electrolytes on the formation and the stability of water-in-oil (W/O) emulsions. *Colloids Surf. A*, 429, 82-90. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.039

