

Ćwiczenie S1
OPRACOWANIE FUNKCJONALNEJ FORMULACJI KOSMETYCZNEJ TYPU EMULGEL
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
Politechnika Wroclawska

Część teoretyczna

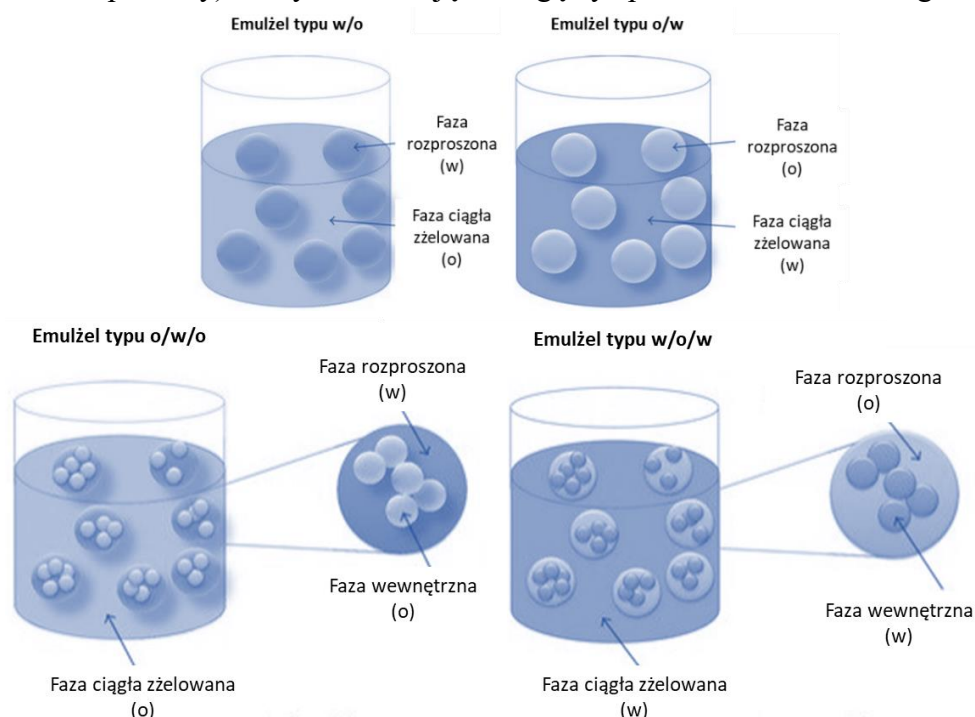
Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. (z późniejszymi zmianami) dotyczące produktów kosmetycznych definiuje „produkt kosmetyczny” jako: każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała ludzkiego (naskórkiem, owłosieniem, paznokciami, wargami oraz zewnętrznymi narządami płciowymi) lub z zębami oraz błonami śluzowymi jamy ustnej, którego wyłącznym lub głównym celem jest utrzymywanie ich w czystości, perfumowanie, zmiana ich wyglądu, ochrona, utrzymywanie w dobrej kondycji lub korygowanie zapachu ciała.

Układy koloidalne w formie: emulsji, w tym mikro- i nanoemulsji, pianek, maści, czy żeli, jako materiały funkcjonalne, pełnią rolę nośników substancji biologicznie aktywnych, jak np.: witamin, przeciwutleniaczy, lipidów, substancji nawilżających, czy substancji promieniochronnych. Dobroczynne substancje często muszą zostać przetransportowane do z powierzchni skóry do głębszych jej warstw, dlatego najważniejszą częścią środka kosmetycznego jest jego podłoże. Podłoże kosmetyku może poprawiać przenikanie substancji aktywnych, a niewłaściwie dobrane, może je dezaktywować.

Preparaty na bazie układów koloidalnych są od dawna stosowane nie tylko w przemyśle kosmetycznym, ale także w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Układy takie zazwyczaj składają się z 2 niemieszających się faz: wodnej i niewodnej (olejowej), połączonych ze sobą w wyniku intensywnego mieszania mechanicznego, pod wpływem ciśnienia lub działania ultradźwięków (kawitacja), dając układ koloidalny makroskopowo jednorodny. W takim układzie jedna z faz tworzy fazę wewnętrzną (faza rozproszona) zdyspergowaną w drugiej fazie (faza ciągła). Z tego względu układy takie (np. emulsje) można podzielić na dwie kategorie: typu olej w wodzie (o/w) i typu woda w oleju (w/o). W emulsjach typu w/o, fazą rozproszoną jest faza olejowa, a faza ciągła składa się z fazy wodnej, natomiast w emulsjach typu o/w fazą zdyspergowaną jest faza wodna, a faza ciągła składa się z substancji hydrofobowych. Z natury taka dyspersja jest niestabilna termodynamicznie i fazy mogą ulec rozdzieleniu pod wpływem czasu, temperatury lub czynnika destabilizującego. Stabilność emulsji można zwiększyć przy użyciu środka powierzchniowo czynnego (surfaktantu). Surfaktant obniża międzyfazowe napięcie powierzchniowe, poprawiając w ten sposób stabilność termodynamiczną emulsji. Jeśli kompozycja zostanie dobrane we właściwy sposób, emulsja pozostaje stabilna przez dłuższy czas. Niemniej jednak, nawet stabilne emulsje, pod wpływem działania chemicznego (zmiana pH lub siły jonowej układu) lub fizycznego (temperatura, naprężenia mechaniczne) czynnika destabilizującego ulegają stopniowym przemianom prowadzącym do rozdziału faz: koalescencji, separacji grawitacyjnej, flokulacji, czy dojrzewaniu ostwaldowskiemu.

Z tego względu coraz większe zainteresowanie wzbudzają preparaty w formie żelowanej emulsji, tzw. emulżele. Faza zewnętrzna takich preparatów ma formę żelu. Przekształcenie ciekłej fazy ciągłej preparatu w formę żelową powoduje wzrost jej lepkości, dzięki czemu możliwości migracji fazy wewnętrznej są ograniczone, a zatem zredukowane jest ryzyko aglomeracji/koagulacji kropelek fazy rozproszonej. To powoduje poprawę stabilności termodynamicznej emulżelu wobec klasycznej emulsji. Gdy zajdzie proces żelowania preparat nie powinien wykazywać żadnego płynięcia, zatem proces żelowania powoduje przekształcenie swobodnie płynącej emulsji w niepłynny, półstały preparat. W zależności od charakteru chemicznego czynników żelujących i mechanizmu indukcji procesu żelowania, emulżel może powstać w

wyniku procesów fizycznych (przejsię z zolu na żel i żel z zolu) lub chemicznych (np. żelowanie jonowe, czy pod wpływem temperatury), a czynniki żelujące mogą być pochodzenia naturalnego lub syntetycznego.

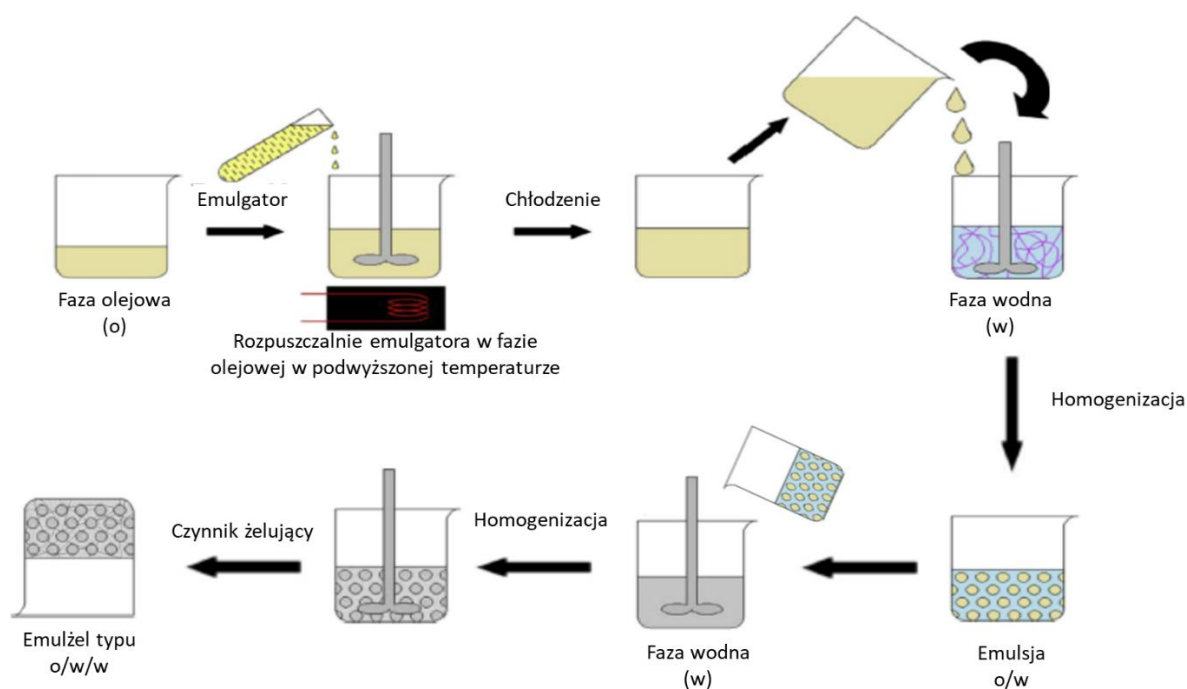


Rys. 1. Przykłady układów koloidalnych w formie emulżeli.

Podstawowy wymóg dla preparatu kosmetycznego w formie emulżelu obejmuje dobór fazy olejowej i emulgatora. W preparatach kosmetycznych fazę olejową najczęściej tworzą płynne w temperaturze pokojowej oleje roślinne, które na ogół są mieszaniną różnych kwasów tłuszczowych. Wybór składników fazy olejowej zależy głównie od oczekiwanych właściwości fizycznych produktu końcowego. W zależności od źródła, zastosowany olej może mieć również właściwości dobroczynne, np. olej ze słodkich migdałów (łagodzi podrażnienia), olej z pestek dyni (nawilża, natłuszcza, wygładza, źródło witamin: A, C, E i K), olej z nasion malin (jego składniki działają przeciwutleniająco i przeciwzapalnie, oraz pobudzają regenerację nabłonków i tkanki łącznej). Kolejnym ważnym kryterium jest wybór środka emulgującego. Środki emulgujące są z natury amfifilowe, tj. mają zarówno grupy funkcyjne hydrofilowe, jak i hydrofobowe. W zależności od charakteru chemicznego grup hydrofilowych i hydrofobowych obecnych w emulgatorze, dobiera się go w taki sposób aby móc utworzyć stabilną emulsję o/w lub w/o. Zwykle równowagę między grupą hydrofilową i lipofilową określa się ilościowo za pomocą wartości parametru równowagi hydrofilowo-lipofilowej (ang. hydrophilic-lipophilic balance, HLB). Środek emulgujący o wartości HLB wyższej niż 8 sprzyja tworzeniu emulsji typu o/w, natomiast, do wytwarzania emulsji typu w/o stosuje się środki emulgujące o wartości HLB niższej niż 8. Zasadniczo, do zastosowań kosmetycznych preferowane są niejonowe środki emulgujące. Wynika to z faktu, że niejonowe środki emulgujące są z natury nietoksyczne, a często także biokompatybilne. Natomiast faza ciągła emulgeli może być oparta o żełe syntetyczne (np. kwas poliakrylowy (karbomer, Carbapol), poliakryloamid (Sepigel 305), mieszanina poliakrylanów (Sepiplus 500)) lub naturalne (białka, tj. żelatyna, zeina; polisacharydy pochodzenia roślinnego, tj. karagen, alginian, hydroksypropyloceluloza, oraz i bakteryjnego, tj. guma ksantanowa). Ponadto, z uwagi na to, że emulżele są preparatami półstałymi, należy wybrać środek żelujący fazę ciągłą preparatu tak, aby spełnić wymagania konkretnego zastosowania, a jednocześnie środki te muszą być bezpieczne dla skóry.

Nie tylko skład emulżelu wpływa na jego właściwości, lecz także sposób jego przygotowania. Emulżele mogą się od siebie różnić właściwościami reologicznymi, które zależą od szeregu czynników

wewnętrznych, takich jak: charakter oddziaływań pomiędzy składnikami faz, frakcja objętościowa faz oraz sztywność żelu. Krople fazy rozproszonej można zaklasyfikować jako aktywne lub nieaktywne wypełniacze, w zależności od ich wpływu na właściwości fazy ciągłej. Właściwości fazy rozproszonej odgrywają istotną rolę w dostosowywaniu mikroarchitektury tych preparatów, dzięki czemu można opracować kosmetyki o różnych cechach końcowych. Aktywne wypełniacze (tak zwane wypełniacze związane) są połączone z siecią żelową w wyniku oddziaływań chemicznych i zazwyczaj przyczyniają się do wzrostu wytrzymałości żelu, podczas gdy nieaktywne (niezwiązane) wypełniacze wykazują niskie powinowactwo chemiczne do matrycy żelowej i w ograniczonym stopniu wpływają na właściwości fazy ciągłej. Wpływ tych czynników ma istotne znaczenie praktyczne przy stosowaniu emulzeli do celów kosmetycznych.



Rys. 1. Ideowy schemat przygotowania emulzeli [3].

Emulże łączą w sobie cechy dwóch rodzajów formulacji kosmetycznych: emulsji i żeli. Podobnie jak emulsje, mogą zapewnić zmianę procesu wchłaniania czynników bioaktywnych. Z kolei stabilność termodynamiczna emulzeli, podobnie jak żeli, jest bardzo wysoka – nie ulegają uszkodzeniu nawet podczas intensywnego mieszania. W formulacji typu emulzel można umieścić zarówno substancje czynne o charakterze hydrofilowym (w fazie wodnej), jak i hydrofobowym (w fazie olejowej). Emulżele typu o/w stosuje się w przypadku gdy kosmetyk ma być wzbogacony substancjami hydrofobowymi, a emulżele typu w/o stosuje się w przypadku gdy kosmetyk ma być wzbogacony substancjami hydrofilowymi. Obecnie w przemyśle kosmetycznym najczęściej stosowane są emulżele typu o/w ze względu na ich zdolność do transportowania lub solubilizacji hydrofobowych składników w fazie wodnej. Zazwyczaj hydrofobowe środki bioaktywne mają niską biodostępność z powodu niskiej zdolności do przenikania przez powłoki skórne. Zastosowanie emulzeli jako nośników dla tych czynników bioaktywnych pozwoliło poprawić ich zdolność do penetracji skóry.

Emulżele mają wiele zalet użytkowych, ponieważ charakteryzują się tiksotropią, zawierają niewiele składników tłuszczowych, łatwo się rozprowadzają po skórze, są łatwo zmywalne ze skóry, mają przyjemny wygląd, często są przezroczyste, umożliwiają dobrą penetrację warstw skóry, wyróżniają się długim okresem trwałości oraz są przyjazne dla środowiska. Dodatkowo, gdy faza żelowa jest oparta na hydrożelu, formułacja jest bardzo lekka i nie pozostawia na skórze nieprzyjemnego filmu.

Ćwiczenie S1

OPRACOWANIE FUNKCJONALNEJ FORMULACJI KOSMETYCZNEJ TYPU EULGEL

Aparatura i szkło

- Mieszadło mechaniczne
- Mieszadło magnetyczne z grzaniem
- Homogenizator
- Wirówka
- pH-metr
- Zlewka szklana (2 x 50 ml, 3 x 200 ml)
- Bagietka szklana
- Cylinder szklany (100 ml)
- Szpatułka
- Probówka wirówkowa poj. 15 ml
- Szkiełko mikroskopowe podstawowe (1 szt.)
- Szkiełko mikroskopowe nakrywkowe (1 szt.)
- Moździerz i tłuczek
- Pipety automatyczne, nastawne (poj.: 10 µl – 100 µl, 100 µl – 1 ml, 1 – 5 ml)
- Tipy do pipet
- Pojemnik plastikowy (poj. 50 ml)

Odczynniki

Składniki	% wagowy	
	Receptura 1	Receptura 2
Faza A		
Karbomer	3,0	0,0
Alginat	0,0	1,5
Woda destylowana	56,9	58,4
Faza B		
Gliceryna	3,0	
D-pantenol	5,0	
Żel aloesowy	5,0	
Woda destylowana	14,0	
Faza C		
Olej ze słodkich migdałów	8,0	
Olejek z pestek winogron	1,0	
Alkohol cetylowy	0,8	
Monostearynian glicerolu	3,2	
Faza D		
Trietanolamina	0,1	0,0
Chlorek wapnia	0,0	0,1

Wytwarzanie formulacji

1. Przygotowanie fazy A

Odważyć odpowiednią ilość karbomeru lub alginatu, a do zlewki o poj. 200 ml odmierzyć odpowiednią objętość wody destylowanej. Przy użyciu mieszadła mechanicznego intensywnie mieszać zawartość zlewki dodając porcjami karbomer lub alginat. Kontynuować intensywne mieszanie zawartości zlewki przez ok. 45 minut, aż do rozpuszczenia się składników (w razie potrzeby można delikatnie podgrzać mieszaninę). Po tym czasie karbomer powinien być dokładnie zdyspergowany, a alginat rozpuszczony.

2. Przygotowanie fazy B

W zlewce o poj. 50 ml umieścić żel aloesowy, d-pantenol, glicerynę oraz wodę destylowaną i przy użyciu mieszadła magnetycznego mieszać składniki fazy B aż do ich całkowitego rozpuszczenia.

3. Przygotowanie fazy C

W zlewce o poj. 50 ml umieścić emulgator i koemulgator, olej ze słodkich migdałów i olejek z pestek winogron. Mieszać bagietką składniki fazy C aż do ich całkowitego rozpuszczenia (można delikatnie podgrzać mieszaninę).

4. Do zlewki zawierającej fazę C przelać gotową fazę B i dokładnie zemulgować obie fazy przy użyciu homogenizatora (5-10 min., 20000 obr./min.).

5. Uzyskaną emulsję precyzyjnie przenieść do zlewki zawierającej fazę A i intensywnie mieszać przez ok. 10 minut przy użyciu mieszadła mechanicznego. Po tym czasie wkropić do formulacji środek żelujący: do formulacji sporządzonej wg. receptury 1 wkropić trietanolaminę (faza D), a do formulacji sporządzonej wg. receptury 2 wkropić 0,1M roztwór chlorku wapnia (faza D).

Badanie właściwości formulacji

1. Ocenic otrzymany preparat pod wzgledem barwy, zapachu, konsystencji oraz przeziernosci optycznej (zgodnie z Polska Norma nr BN-77/6140-01).
2. Pomiar pH otrzymanej formulacji przy użyciu pH-metru wykalibrowanego na zakres pH = 4,00 – 7,00. W zlewce o poj. 50 ml odważyć ok. 0,5 g przygotowanego preparatu, dodać 30 ml wody destylowanej i dokładnie wymieszać przy użyciu mieszadła magnetycznego. W zlewce umieścić elektrodę pH-metru i odczytać wynik pomiaru po ustabilizowaniu się wartości. Próbę powtórzyć jeszcze dwukrotnie. W sprawozdaniu podać wyniki pomiarów oraz uśrednioną wartość pH.
3. Określanie typu emulsji metodą mikroskopii optycznej. Umieścić w moździerzku ok. 2 g przygotowanego preparatu, dodać kilka kropel roztworu Sudan III i utrzeć mieszaninę do uzyskania jednolitej konsystencji. Niewielką ilość otrzymanej masy przenieść na szkiełko mikroskopowe, przykryć szkiełkiem nakrywkowym i analizować przy użyciu mikroskopu optycznego.
4. Ocena stabilności otrzymanej formulacji metodą wirówkowej. Umieścić ok. 5 g przygotowanego preparatu w probówce wirówkowej, wirować przez 10 min. z prędkością 5000 obr./min., a następnie ponownie przeprowadzić ocenę konsystencji preparatu.

Literatura:

1. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. (z późniejszymi zmianami) dotyczące produktów kosmetycznych.
2. Norma branżowa: Metody badania i oceny własności emulgujących emulgatorów. BN-69 6060-03.
3. V. Sharma, S. K. Nayak, S. R. Paul, B. Choudhary, S. S. Ray, K. Pal, Emulgels [in] Polymeric Gels. Characterization, Properties and Biomedical Applications, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Elsevier, 2018, 251-264.
4. R. Costa, L. Santos, 2017, Delivery systems for cosmetics - From manufacturing to the skin of natural antioxidants, Powder Technology, 322, 402-416.
5. M. Kakran, M. N. Antipina, 2014, Emulsion-based techniques for encapsulation in biomedicine, food and personal care, Current Opinion in Pharmacology, 18, 47-55.
6. M. K. Jeengar, S. V. K. Rompicharla, S. Shrivastava, N. Chella, N. R. Shastri, V.G.M. Naidu, R. Sistla, 2016, Emu oil based nano-emulgel for topical delivery of curcumin, International Journal of Pharmaceutics, 506, 222-236.

Instrukcję sporządziła: dr inż. Marta Tsirigotis-Maniecka, K-24/W-3