



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013

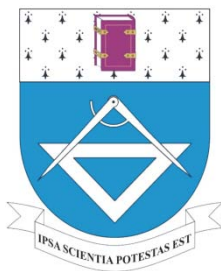


MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TÎNERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția
Mediului



POLIMERI MODIFICATORI REOLOGICI ÎN FORMULĂRILE COSMETICE

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Maria Lungu

Doctorand:

Ing. Roșu Andrei

IAȘI – 2012



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că în ziua de 25 octombrie 2012 la ora 11³⁰, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"Polimeri modificatori reologici în formulările cosmetice"

elaborată de domnul ing. Roșu Andrei în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

Prof. Dr. Ing. Nicolae Hurduc

președinte

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Prof. Dr. Ing. Maria Lungu

conducător de doctorat

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Prof.univ.dr. Xenia Patraș

referent oficial

Universitatea Apollonia din Iași

C.P.II Dr. Simona Morariu,

referent oficial

Institutul de Chimie Macromoleculară „P.Poni” Iași

Conf.Dr.Chim. Constanța Ibănescu

referent oficial

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**




Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

Mulțumiri

Doresc să exprim cele mai sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință doamnei profesor dr.ing. Maria Lungu pentru încrederea, îndrumarea și sprijinul acordat în realizarea și finalizarea tezei de doctorat.

Mulțumesc și doamnelor profesor Constanța Ibănescu, Camelia Mihăilescu pentru sprijinul, sfaturile și încurajările pe care mi le-au oferit pe parcursul colaborării, pentru împărtășirea vastei experiențe, pentru ideile valoroase și pentru sursa de inspirație și cunoaștere.

Adresez mulțumiri tuturor colaboratorilor pentru sprijinul acordat în elaborarea și finalizarea acestei lucrări.

Și nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc familiei și soției, care au fost în permanență alături de mine, pentru susținerea și încrederea acordată.

Listă cu abrevieri

AS	Test cu baleiaj de amplitudine
FS	Test cu baleiaj de frecvență
TempTest	Test cu baleiaj de temperatură
CreepTest	Test de fluaj și relaxare
FC	Curbă de curgere
γ	Deformația (%)
τ	Tensiune (Pa)
G^*	Modulul complex
G'	Modulul de acumulări sau elastic
G''	Modulul de pierderi sau vâscos
η	Vâscozitatea
η^*	Vâscozitatea complexă
η_0	Vâscozitatea la forfecare zero
η_∞	Vâscozitatea la forfecare infinită
$\tan\delta$	Unghiul de pierderi
$\dot{\gamma}$	Viteza de forfecare
GG	GenuGel, caragenan
GP	GenuPectin, pectină
PAV	Poli(alcool vinilic)
PAAm	Poliacrilamidă
NS	<i>Nigella Sativa</i>

Introducere

Conceperea formulei, prepararea, caracterizarea, utilizarea și urmărirea eficacității produselor cosmetice sunt activități care presupun, într-o măsură considerabilă, implicarea unor ramuri diverse ale științelor teoretice și aplicative, contribuția mai multor discipline de studiu și reprezintă exemplele cele mai elocvente de inter- și pluridisciplinaritate. Formularea produselor cosmetice și de îngrijire reprezintă un proces complex dificil având în vedere numărul mare de componente care alcătuiesc un produs cu o anumită destinație, ritmul alert în care apar noi compuși cu efecte diverse în timp ce alți compuși sunt eliminați din formulări anterioare și pretențiile din ce în ce mai avizate ale consumatorilor. Toate acestea conduc la lărgirea ariei de cercetare și de cunoaștere din domeniu.

Materialele polimerice, naturale sau sintetice, constituie o parte importantă a industriei produselor cosmetice. Rolul acestora în domeniul produselor cosmetice și de îngrijire, poate fi de materiale capabile să formeze filme sau vehicule pentru înglobarea ingredientului activ până la modificatori reologici.

Una dintre numeroasele alegeri ale unui formulator de produse cosmetice constă în identificarea unui modificador reologic potrivit pentru produsul final. Trebuie ținut cont de faptul că adaosul unei mici cantități de modificador reologic, raportat la cantitatea totală de produs cosmetic poate schimba drastic proprietățile reologice și senzoriale ale produsului final. De asemenea trebuie avut în vedere că ingredientele care alcătuiesc produsele cosmetice trebuie să îndeplinească o serie de condiții privind calitatea lor în strânsă corelație cu funcția pe care o vor avea în sistem, dar și stabilitatea, compatibilitatea cu alte ingrediente, siguranța pentru consumator, accesibilitatea, încadrarea în legislația internațională în vigoare, considerentele economice și de protecție a mediului.

Obiectivul principal al tezei de doctorat „Polimeri modificatori reologici în formulările cosmetice” a constat în obținerea și caracterizarea unor sisteme ce pot fi utilizate atât ca modificatori reologici cât și ca vehicule pentru diferite ingrediente active. De aceea urmărirea eventualelor modificări pe care fiecare ingredient nou introdus într-o formulare cosmetică sau farmaceutică le pot introduce în ceea ce privește comportarea reologică, structura, aspectul sau atributele senzoriale reprezintă subiecte de interes pe care producătorul trebuie să le rezolve.

Îndeplinirea acestui obiectiv a fost posibilă printr-o serie de activități de cercetare îndreptate către prepararea și caracterizarea unor sisteme conținând modificatori cu proveniență naturală din clasa polizaharidelor.

Tipul vehiculului adoptat pentru includerea și eliberarea unui ingredient activ a fost atât din categoria hidrogelurilor cât și din aceea a emulsiilor de tipul ulei în apă. Numărul apreciabil de sisteme studiate a permis optimizarea compoziției și a condițiilor de utilizare a unora dintre formulări.

Multiplele posibilități oferite de reologie în caracterizarea acestor sisteme și corelarea acestor proprietăți cu alte caracteristici ale unui produs cosmetic au fost exploatate astfel încât au oferit informații utile privind producerea, stocarea și folosirea produselor.

CUPRINS	
Partea I Stadiul actual al cercetărilor în domeniul modificatorilor reologici în produsele cosmetice	
Capitolul 1 Modificatori reologici utilizați în domeniul produselor cosmetice	11
1.1. Clasificarea modificatorilor reologici	12
1.2. Aditivi reologici naturali	14
1.3. Aditivi reologici semisintetici	16
1.4. Aditivi reologici obținuți prin sinteză	17
1.5. Aditivi reologici anorganici naturali sau modificați chimic	18
Capitolul 2 Vehicule pentru ingrediente active utilizate în domeniul produselor cosmetice	21
2.1. Definiție. Generalități	21
2.2. Sisteme disperse utilizate în industria produselor cosmetice	21
2.2.1. Emulsiile: Emulsii multiple. Miniemulsii. Nanoemulsii	21
2.2.2. Hidrogeluri utilizate în industria produselor cosmetice	24
Capitolul 3 Metode de caracterizare reologică a sistemelor vâscoelastice	29
3.1. Mărimi și concepte de bază în reologie	29
3.2. Teste oscilatorii	31
3.2.1. Baleiaj de amplitudine	31
3.2.2. Baleiaj de frecvență	33
3.2.3. Baleiaj de temperatură	34
3.3. Teste rotaționale	35
3.3.1. Teste de fluaj și relaxare	35
3.3.2. Curbe de curgere pentru sisteme cosmetice	37
3.4. Corelația dintre proprietățile reologice și atributele senzoriale ale produselor cosmetice	38
Partea a II-a Contribuții originale	
Capitolul 4 Materiale și metode. Obiective	45
4.1. Obiectivele tezei de doctorat	45
4.2. Materiale și metode de obținere a soluțiilor de pectină și caragenan	45
4.3. Materiale și metode de obținere a gelurilor pe bază de poli(alcool vinilic)	46
4.3.1. Materiale și metode de obținere a compozitelor textile cu matrice polimerică de PAV și ingredient activ	48
4.4. Materiale și metode de obținere a hidrogelurilor și emulsiilor încărcate cu extracte de <i>Nigella Sativa</i>	49
4.4.1. materiale și metode utilizate în caracterizarea activității antioxidante a hidrogelurilor încărcate cu extracte de <i>Nigella Sativa</i>	50
4.5. Materiale și metode de obținere a gelurilor pe bază de poliacrilamidă și rășină aceton -formaldehidică	51
	53

Capitolul 5 Studiul reologic al sistemelor cosmetice cu diferiți modificatori reologici	
5.1. Studiul proprietăților reologice ale unor soluții de modificatori reologici pe bază de polizaharide naturale	55
5.1.1. Influența condițiilor de solicitare și a temperaturii asupra comportării reologice a soluțiilor de pectină	55
5.1.2. Influența condițiilor de solicitare și a temperaturii asupra comportării reologice a soluțiilor de caragenan	62
5.2. Studiul unor hidrogeluri pe bază de poli(alcool vinilic)	68
5.2.1. Caracterizarea hidrogelurilor de PAV cu borax	69
5.2.2. Caracterizarea amestecurilor de PAV, Borax și pectină ca modificador reologic	72
5.2.3. Caracterizarea amestecurilor de PAV, Borax și caragenan ca modificador reologic	77
5.2.4. Caracterizarea reologică a amestecurilor PAV-borax-modificador reologic, cu conținutul cel mai scăzut de PAV	83
5.2.5 Caracterizarea reologică a gelurilor pe bază de PAV-modificador reologic, cu adaos de ingredient activ	87
5.3. Caracterizarea compozitelor textile cu matrice polimerică pe bază de PAV	91
5.3.1. Caracterizarea cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj a compozitelor textile cu matrice polimerică	92
5.3.2. Caracterizarea reologică a hidrogelurilor pe bază de PAV utilizate în obținerea de compozite textile cu matrici polimerice	95
5.4. Concluzii	98
Capitolul 6 Studiul unor sisteme cosmetice cu ingredient activ – <i>Nigella Sativa</i>	103
6.1. Studiul unor hidrogeluri pe bază de caragenan și xantan	104
6.1.1. Studiul proprietăților reologice ale hidrogelurilor pe bază de caragenan și xantan	104
6.1.2. Studiul proprietăților reologice ale hidrogelurilor pe bază de caragenan și xantan conținând extracte de <i>Nigella Sativa</i>	109
6.1.3. Studiul eliberării controlate a ingredientului activ prin metoda DPPH	116
6.2. Emulsii tip ulei în apă utilizate ca vehicule pentru extractele de <i>Nigella Sativa</i>	118
6.2.1. Test de flux și relaxare pentru emulsiile încărcate cu extracte de <i>Nigella Sativa</i>	124
6.3. Concluzii	126
Capitolul 7 Monitorizarea reacțiilor de reticulare dintre poliacrilamidă și rășină aceton-formaldehidică	129
7.1. Monitorizarea în timp real a procesului de obținere a structurilor tri-dimensionale pe bază de poliacrilamidă și rășină aceton-formaldehidică	130
7.1.1. Determinarea timpului de activare a reacției de reticulare pe baza testelor reologice	137
7.2. Concluzii	141
Capitolul 8 Concluzii generale	145

Teza de doctorat intitulată „*Polimeri modificatori reologici în formulări cosmetice*” a fost structurată în două părți: prima parte, cuprinde studiul bibliografic iar a doua parte prezintă rezultatele proprii obținute.

În primaparte a tezei, structurată pe trei capitole, este prezentat un studiu amplu de literatură cu privire la stadiul actual în domeniul polimerilor modificatori reologici în sistemele cosmetice. Au fost prezentate câteva ~~șmoni~~ introductive, principalele clase de modificatori reologici și vehicule utilizate în domeniul sistemelor cosmetice precum și importanța și rolul reologiei în testarea și caracterizarea produselor cosmetice.

Capitolul al patrulea prezintă materialele utilizate, tehnicile de sinteză și metodele de analiză și caracterizare a soluțiilor de modificatori, a vehiculelor și a ingredientelor active utilizate pentru obținerea de sisteme cosmetice.

În capitolul cinci, din partea de contribuții originale este descrisă influența modificatorilor reologici precum și a ingredientelor active asupra proprietăților reologice a unor hidrogeluri utilizate ca vehicule pentru sisteme cosmetice.

Capitolul șase prezintă influențanaturii ingredientului activ, în două tipuri de vehicule (hidrogeluri și emulsii de tip ulei în apă) utilizate în domeniul produselor cosmetice asupra proprietăților produsului final.

Capitolul șapte încheie partea de contribuții originale cu un studiu ce își propune optimizarea procesului de obținere a hidrogelurilor cu ajutorul reometriei.

Capitolul opt cuprinde concluziile generale ale tezei de doctorat.

Teza se extinde pe 146 de pagini și conține 67 figuri, 41 tabele și 1 91 de referințe bibliografice.

Rezultate proprii

Capitolul 5. Studiul sistemelor cosmetice cu diferiți modificatori reologici

În ultima perioadă [1, 2], polimerii naturali, în special polimerii capabili să formeze rețele tridimensionale în medii apoase ocupă un loc din ce în ce mai important în domeniul produselor cosmetice datorită capacității acestora de modifica proprietățile reologice, microstructura, proprietățile de formare de film și textura produsului final. *Pectina* este o heteropolizaharidă ce poate fi găsită în țesuturile celulelor vegetale. Structura, cantitatea în care poate fi găsită, și caracteristicile depind de fiecare plantă în parte [3]. *Caragenanul* face parte dintr-o familie de polizaharide ce sunt extrase din alge marine, cum ar fi *Chondrus*, *Gigartina*, *Eucheuma*, etc. Există o gamă variată de specii de caragenan, dar printre cele mai comune se numără kapa-, lambda- și iota-caragenanul (figura 5.2) cu proprietăți fizice și chimice diferite [11].

Gelurile obținute pe baza poli(alcoolului vinilic) au un domeniu larg de întrebuințări, cele mai atractive fiind în domeniul produselor farmaceutice și biomedicale [20] și în domeniul produselor cosmetice, unde poate avea atât rolul de vehicul [21] cât și de modificador de vâscozitate [22].

5.1. Studiul proprietăților reologice ale unor soluții de modificatori reologici pe bază de polizaharide naturale

Prima etapă a studiului influenței modificatorilor reologici asupra comportamentului vehiculelor din domeniul produselor cosmetice a constat în caracterizarea soluțiilor de

concentrații cuprinse între 0,1 și 1% a două tipuri de modificatori reologici, pectină și caragenan. În acest sens, probele denumite generic GP (GenuPectin, pectină) și GG (GenuGel, caragenan) în conformitate cu denumirile comerciale ale acestora, au fost caracterizate reologic cu ajutorul testelor cu baleiaj de amplitudine, frecvență și temperatură și a testelor de curgere.

Baleiajul de amplitudine a permis atât determinarea limitelor domeniului de vâscoelasticitate liniară (tabelul 5.1, 5.4) cât și încadrarea probelor în domeniul materialelor vâscoelastice solide sau vâscoase. Studiul modulilor dinamici (modulul de înmagazinări, G' și modulul de pierderi G'') în limitele acestui domeniu ne pot oferi informații importante cu privire la caracteristicile structurale ale materialului. De asemeni prin studiul variației acestor moduli cu deformația (ψ) sau cu tensiunea (τ) ne pot oferi informații cu privire la punctul de curgere sau de gel a materialului.

Din datele obținute în urma testelor de baleiaj de amplitudine se poate observa că soluțiile de caragenan sunt caracterizate de limite ale domeniului liniar de vâscoelasticitate mult mai largi, față de soluțiile de pectină (vezi tabelul 5.1, 5.4).

Testele cu **baleiaj de frecvență** au fost efectuate în conformitate cu datele obținute cu ajutorul testelor de baleiaj de amplitudine (la o deformare constantă, conform tabelului 5.1) și temperatură constantă de 25°C în timp ce frecvența oscilațiilor a variat 0,1 și 100 s⁻¹. Din tabelul 5.2 se poate observa că probele de concentrații 0,1 și 1% prezintă un comportament elastic până la valori mici ale frecvenței. După pragul de curgere, structura internă a probei este distrusă, aceasta trece de la un comportament asemănător gelurilor la un comportament întâlnit în cazul soluțiilor. Această schimbare este ireversibilă.

În cazul soluțiilor de caragenan, după cum se poate observa din tabelul 5.5 punctul de curgere al probelor studiate se deplasează la frecvențe din ce în ce mai mici odată cu creșterea concentrației soluției. Aceasta s-ar putea explica prin reducerea flexibilității elementelor de curgere din soluție. După cum se poate observa și din figura 5.10.a, la concentrații de 1% se poate vorbi de un sistem stabil pe tot domeniul de încercări, cu valori ale modulului de acumulări peste cele ale modulului de pierderi, neexistând punct de curgere, ceea ce indică atingerea unei concentrații optime de modificador, din acest punct de vedere.

Prin aplicarea modelului matematic (ecuația 5.1) Carreau-Yasuda [26] se poate determina *vâscozitatea la forfecare zero* (η_0). Aceasta este un parametru foarte important în studierea și caracterizarea materialelor deoarece ne oferă informații cu privire la stabilitatea pe termen lung a probei. Vâscozitatea la forfecare zero specifică soluțiilor de pectină este listată în tabelul 5.3 și cea specifică caragenanului este listată în tabelul 5.6.

$$\frac{\eta(\omega) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{\left[1 + (\lambda \cdot \omega)^{p_1}\right]^{\frac{1-p}{p_1}}}, \text{ecuația 5.1, modelul Carreau-Yasuda.}$$

Tabelul 5.1. Limitele domeniul de vâscoelasticitate liniară pentru probele de pectină

Concentrația GP (% masă)		0,1	0,25	0,5	1
Limitele domeniului de vâscoelasticitate liniară (LVE)	$\gamma(\%)$	0,1	0,5	0,1	1
	$\tau(\text{Pa})$	$0,515 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$0,49 \cdot 10^{-4}$	$4,53 \cdot 10^{-4}$

Tabelul 5.2. Punctele de curgere pentru probe GP rezultate din testele cu baleiaj de frecvență

Concentrația Pectinei (% masă)		0,1	0,5	1,0
Punct de curgere	$G'=G''(\text{Pa})$	$1,367 \cdot 10^{-2}$	$2,430 \cdot 10^{-2}$	$5,645 \cdot 10^{-2}$
	$\omega(\text{rad/s})$	6,383	2,291	0,2779

Tabelul 5.3. Vâscozitatea la forfecare zero pentru soluțiile de Pectină

Concentrația de pectină(%)	0,25%	0,50%	1%
Vâscozitatea la forfecare zero, η_0 (Pa·s), Carreau-Yasuda	$5,0204 \cdot 10^{-3}$	$6,0853 \cdot 10^{-1}$	734,57

Tabelul 5.4. Limitele domeniul de vâscoelasticitate liniară pentru soluțiile de caragenan

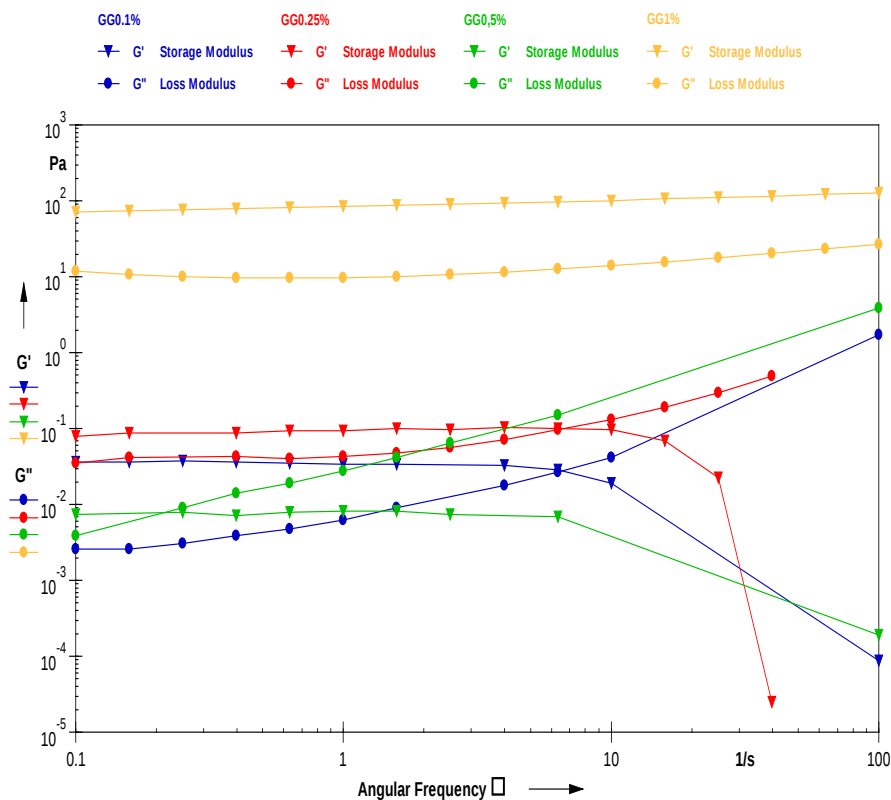
Concentrația soluțiilor de GG (% masă)		0,10	0,25	0,50	1
Limitele domeniului de vâscoelasticitate liniară	$\gamma(\%)$	0,310	0,146	0,681	0,311
	$\tau(\text{Pa})$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-2}$

Tabelul 5.5 Pragul de curgere obținut în urma baleiajului de frecvență pentru soluțiile de caragenan

Concentrația de Caragenan (% masice)		0,10	0,25	0,50
Punct de curgere	$G'=G''(\text{Pa})$	$2,7659 \cdot 10^{-2}$	$10,050 \cdot 10^{-2}$	$0,78262 \cdot 10^{-2}$
	$\omega(\text{s}^{-1})$	6,5843	6,8137	$2,106 \cdot 10^{-1}$

Tabelul 5.6. Aplicarea modelului matematic Carreau-Yasuda pentru soluțiile de caragenan

Concentrația de caragenan(%)		0,1	0,25	0,5	1
Rezultatele modelului Carreau-Yasuda	$\eta_0(\text{Pa} \cdot \text{s})$	2,2675	0,0784	0,0203	502,09



5.10.a.

Figura 5.10. Teste cu baleiaj de frecvență pentru probele de caragenan de diferite concentrații
a. variația modurilor dinamici

Capitolul 5.2. Studiul unor hidrogeluri pe bază de poli(alcool vinilic)

Pentru a putea observa și înțelege mai bine proprietățile induse de modificatorii reologici, precum și proprietățile induse de un ingredient activ într-un hidrogel, au fost studiate amestecuri pe bază de poli(alcool vinilic)-PAV și borat de sodiu-borax cu soluții de pectină sau caragenan, respectiv cu soluții de collagen.

Studiul reologic a continuat cu amestecuri de hidrogel PAV și un modificador reologic (soluții pectină sau caragenan de concentrații 0,5%), reprezentat de caragenan sau pectină urmat de studiul hidrogelurilor de PAV cu un ingredient activ, reprezentat de collagen. Variația modurilor dinamici cu amplitudinea (figura 5.16) și frecvența oscilațiilor a indicat prezența unui material vâscoelastic cu caracter preponderent solid, pe domenii largi ale parametrilor solicitării în cazul amestecurilor PAV-borax-pectină.

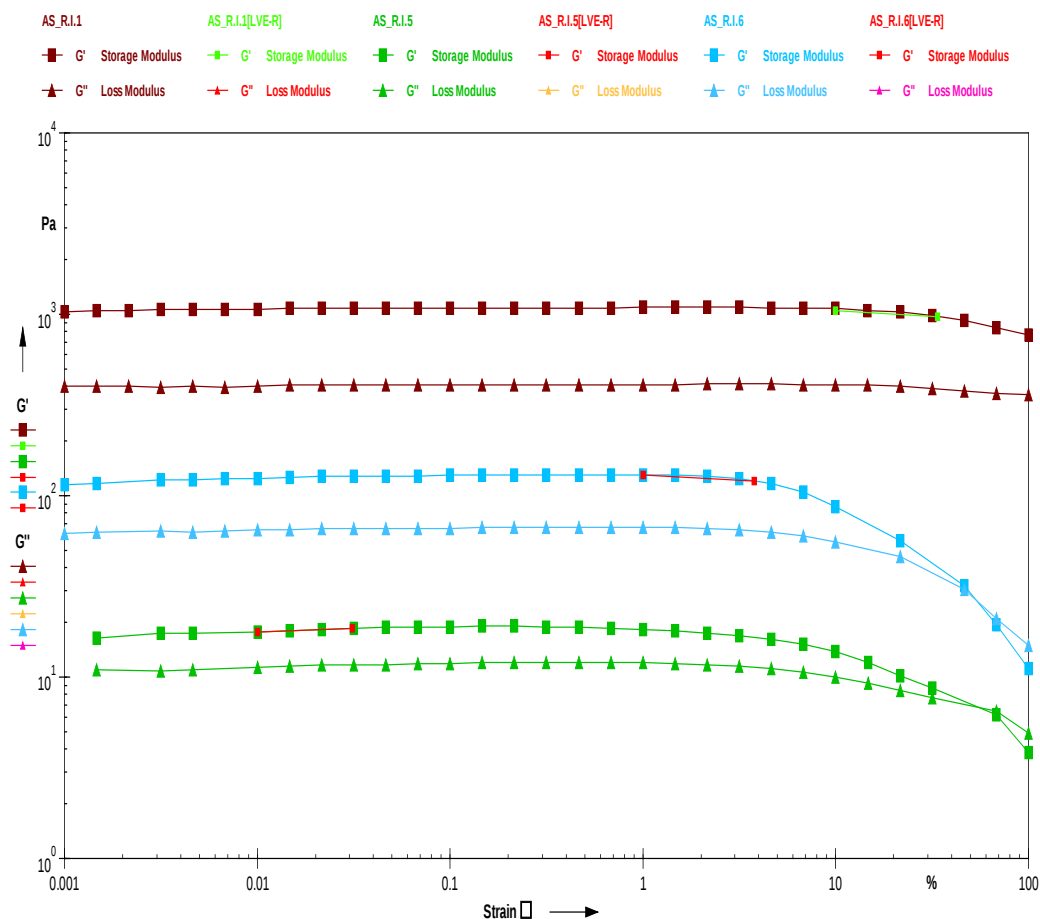


Figura 5.16. Baleiaj de amplitudine pentru probele R.I.1, R.I.5, R.I.6

Rezultatele modelului matematic Carreau-Yasuda, aplicat pe rezultatele experimentale obținute în urma testului cu baleiaj de frecvență, indică o descădere a vâscozității la forfecare zero (η_0) cu adaosul de soluție de pectină.

Variația modurilor dinamici cu temperatura (figura 5.18.a) a ajutat la caracterizarea amestecurilor de PAV-borax-pectină pe o plajă de temperaturi prestabilită. Astfel se poate observa că, la valori ridicate ale conținutului de pectină și la valori ale temperaturii cuprinse între 35 și 40°C, au loc modificări ale comportării vâscoelastice. După aceste puncte de curgere, structura de gel a probei este distrusă iremediabil, materialul suferind o trecere de la preponderent elastic, la preponderent vâscos.

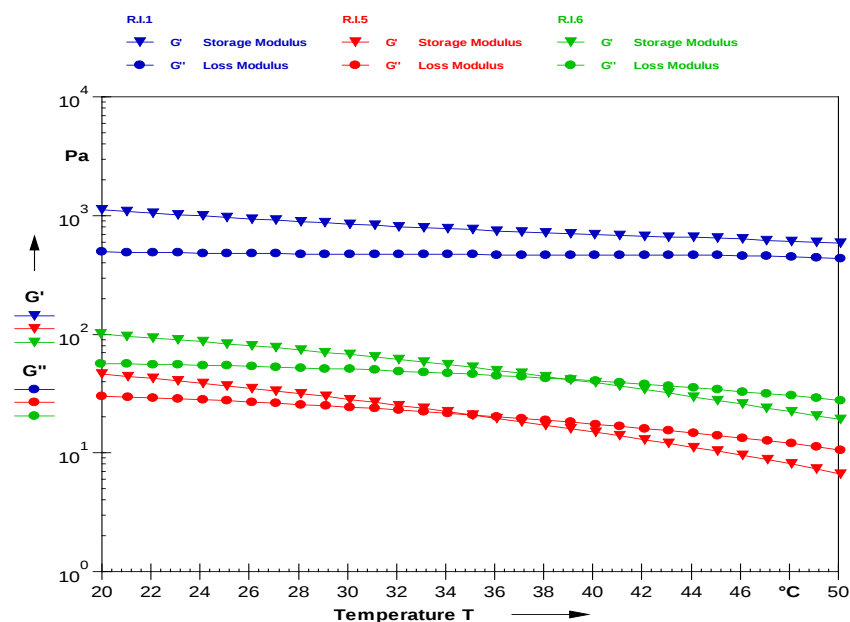


Figura 5.18.a. Variația modurilor dinamici cu temperatura pentru amestecurile de PAV – borax – soluții de pectină

5.2.3. Caracterizarea amestecurilor de PAV, Borax și caragenan ca modificador reologic

Variația modurilor dinamici cu amplitudinea și frecvența oscilațiilor, în cazul amestecurilor hidrogel PAV – soluție de caragenan a indicat prezența unor hidrogeluri stabile pe domenii largi ale parametrilor solicitării. În cazul hidrogelului de PAV modificat cu caragenan, la un raport PAV:caragenan de 3:1 (R.III.1) în favoarea PAV, se poate observa o îmbunătățire a stabilității la depozitare, ilustrată de valoarea ridicată a η_0 (tabel 5.11) față de proba martor (PB).

Tabelul 5.11. Rezultatele testului cu baleiaj de frecvență pentru probele PB, R.III.1, R.III.5, R.III.6

Proba		PB	R.III.1	R.III.5	R.III.6
Baleiaj de frecvență, rezultate					
Punctul de curgere	$\omega(s^{-1})$	1.358	0,6253	2,118	2,339
	$G'=G''(Pa)$	1.260	469,3	23,84	6,602
$\eta_0(Pa \cdot s)$ Carreau-Yasuda		6.179,5	11.974	55.407	15.285

5.2.5 Caracterizarea reologică a gelurilor pe bază de PAV-modificator reologic, cu adaos de ingredient activ

Studiul influenței modificatorilor reologici asupra proprietăților reologice ale produsului final a fost urmat de studiul influenței includerii unui ingredient activ în aceste hidrogeluri. Astfel au fost obținute geluri de PAV-borax încărcate cu soluție de collagen hidrolizat denumite R.I.C, R.II.C, R.III.C, R.IV.C și R.V.C.

Atât în cazul baleiajului de amplitudine cât și în cazul baleiajului de frecvență s-a putut observa că la un raport între soluția de collagen și PAV de peste 2,5:1,5 în favoarea collagenului (probele R.IV.C și R.V.C) se produce o schimbare de comportament, de la un material elastic la unul preponderent vâscos. De asemenea stabilitatea pe termen lung scade drastic cu adaosul de ingredient activ (tabelul 5.12).

Tabelul 5.12 Caracteristici rezultate din testul de baleiaj de frecvență pentru probele R.I.C, R.II.C, R.III.C, R.IV.C, R.V.C

Proba		R.I.C	R.II.C	R.III.C	R.IV.C	R.V.C
η_0		133,63	74,953	47,419	-	2,3378
Punct de curgere	$G'=G''$ (Pa)	80,04	49,81	36,78	-	-
	ω (s ⁻¹)	2,442	3,341	3,227	-	-

5.3. Caracterizarea compozitelor textile cu matrice polimerică pe bază de PAV

Studiul final pentru gelurile de PAV-borax a constat în caracterizarea materialelor textile compozite cu și fără ingredient activ. Pentru caracterizarea acestor materiale au fost preparate 5 mostre de hidrogeluri prin amestecarea a 10 mg de soluție de PAV de concentrație 4%, 0,4 ml de soluție de borax de concentrație 4% și 0.1 g de ingredient activ. Ingredientele active (acid folic, clotrimazol, albastru de metilen și violet de gențiană) au fost alese din domeniul produselor farmaceutice și parafarmaceutice. Amestecurile vehicul – modificator reologic – ingredient activ au fost depuse pe sături de bumbac și analizate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (ESEM). Proba încărcată cu albastru de metilen a prezentat cel mai bun comportament (figura 5.32, tabelul 5.18), cu o distribuție uniformă a ingredientului activ și o stabilitate în timp apreciabilă.

Gelurile pe bază de PAV utilizate în fabricarea de compozite textile cu matrice polimerică încărcate cu albastru de metilen, au fost caracterizate reologic cu ajutorul testelor de forfecare în regim oscilatoriu.

În timp ce testele de baleiaj de amplitudine au arătat că limitele domeniului de vâscoelasticitate liniară scad cu adaosul de modificator și ingredient activ, testele de baleiaj de frecvență au arătat că pentru un raport PAV:modificator de 7:2, produsul final are valori ale η_0 ce le depășesc cu două ordine de mărime pe cele ale probei martor (PAV-borax).

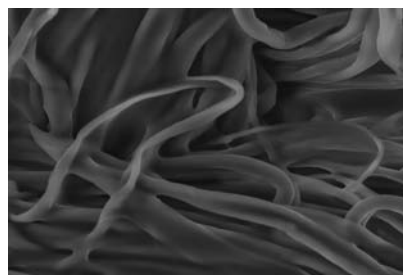
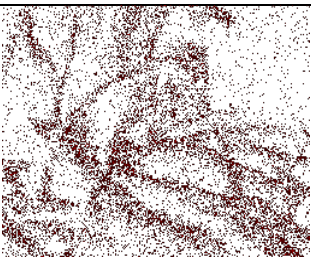
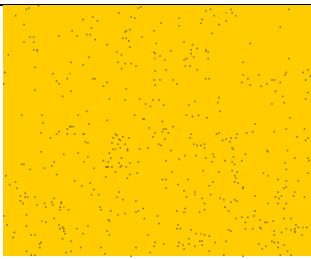
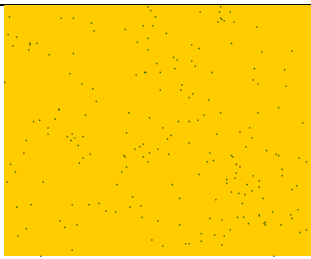
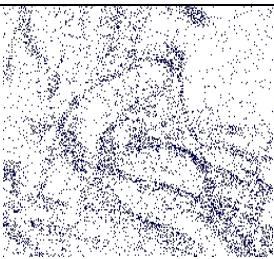
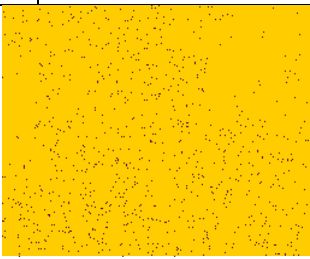


Figura 5.32. Imaginea ESEM a fibrelor impregnate cu proba de gel cu albastru de metilen

Tabelul 5.18. Rezultatele EDAX privind compoziția materialului compozit impregnat cu proba de gel cu albastru de metilenen

		
C[%]: 70,09	Na[%]: 0,26	N[%]:1,03
		
O[%]:28,57	S[%]:0,05	

Capitolul 6. Studiul unor sisteme cosmetice cu ingredient activ – extracte de *Nigella Sativa*

Nigella Sativa (N.S.), cunoscută și sub numele de *cernușcă*, este o plantă din familia Ranunculaceae și își are originile în vestul Asiei, astăzi fiind cultivată din India până în bazinul mediteranean al Europei. Denumirea plantei, care în aproape toate țările cuprinde cuvântul negru, este dată de semințele acesteia care, ajunse la maturitate, se oxidează și devin negre [1]. Este utilizată în domeniul alimentar, unde este folosită ca și condiment, dar, datorită proprietăților sale antioxidante, este utilizată și în domeniul medical și farmaceutic [2]. Atât semințele cât și planta de N.S. sunt bogate în compuși antioxidanți, minerale importante, amino acizi esențiali, carbohidrați, vitamine și proteine, ceea ce plasează această plantă pe un loc important în domeniul alimentar și medical [3,4,5]

6.1. Studiul unor hidrogeluri pe bază de xantan și caragenan

În cele ce urmează s-au prezentat rezultatele studiilor întreprinse asupra unor sisteme vehicul care pot reprezenta baza unor produse cosmetice sau farmaceutice în care s-au adăugat extracte de N.S. în calitate de ingredient activ cu efect antioxidant.

6.1.1. Studiul proprietăților reologice ale hidrogelurilor pe bază de xantan și caragenan

Vehiculele alese au fost geluri de xantan și caragenan de concentrație 2% (masă) în care s-au introdus extracte de *Nigella Sativa* 3% (masă) concentrată față de amestecul total, conform capitolului de metode și materiale.

Cu ajutorul testelor de baleiaj de amplitudină și frecvență efectuate pe probele martor (gelurile de xantan și caragenan) s-a putut stabili că ambii produși sunt stabili pe domenii largi ai parametrilor solicitării pentru ambele materiale. Trebuie menționat că valorile η_0 și ale modulelor dinamice au indicat în cazul gelului pe bază de caragenan un material mult mai puternic structurat și rigid față de gelul de xantan. De asemenea, valorile η_0 specifice probei de caragenan sunt superioare valorilor η_0 specifice probei de xantan.

6.1.2 Studiul proprietăților reologice ale hidrogelurilor pe bază de xantan și caragenan conținând extracte de *Nigella Sativa*

A doua etapă în caracterizarea reologică a hidrogelurilor pe bază de xantan și caragenan a fost investigarea comportamentului acestor materiale atunci când sunt încărcate cu ingredient activ (extracte de *Nigella Sativa*).

Din testele cu baleiaj de amplitudine se poate observa că toate extractele de N.S. au avut o influență puternică asupra hidrogelurilor de caragenan. Astfel apropierea dintre modulele dinamice, la valori mari ale deformației, a devenit punct de curgere ce variază în funcție de pH-ul extractului (figura 6.4). Ca o regulă de bază pentru comportamentul acestui tip de hidrogeluri se poate spune că pe măsură ce pH-ul scade, valorile deformației și ale tensiunii la care proba trece la comportamentul viscoelastic lichid sunt din ce în ce mai mici.

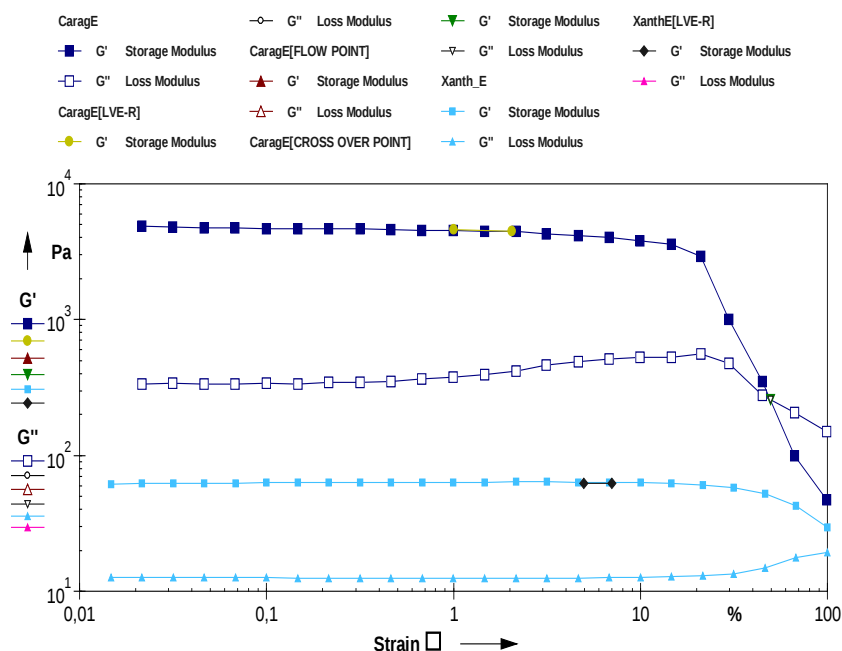


Figura 6.4. Curbele de baleiaj de amplitudine (cu varierea deformației) pentru gelurile de xantan și caragenan cu extract etanolic de N.S.

Baleiajele de frecvență nu indică schimbări majore în proprietățile viscoelastice ale probelor studiate. Astfel, probele de caragenanși păstrează stabilitatea pe termen lung superioară gelurilor de xantan (fapt indicat de valorile η_0).

6.1.3. Studiul eliberării controlate a extractelor din hidrogelurile de xantan și caragenan

Pentru a putea desemna cel mai bun vehicul dintre hidrogelurile testate, pentru înglobarea și eliberarea de substanțe active, studiul reologic a fost urmat de studiul eliberării controlate a extractelor din hidrogelurile de xantan și caragenan.

Cu ajutorul metodei de analiză DPPH s-a putut stabili activitatea antioxidantă în timp a hidrogelurilor de xantan și caragenan. Astfel s-a putut determina că probele de caragenanși xantan încărcate cu extracte cu pH acid de *Nigella Sativa* eliberează mai rapid ingredientul activ (tabel 6.5 și 6.6). Trebuie menționat faptul că dintre cele două hidrogeluri, cel pe bază de xantan eliberează mai mult ingredient activ.

Tabelul 6.5. Activitatea antioxidantă a gelurilor xantan încărcate cu extracte etanolic, acid și alcalin

Timp[min.]	DPPH [%] Gel Xanth. E.	DPPH [%] Gel Xanth. A.	DPPH [%] Gel Xanth. B.
0	12.500	13.125	10.541
30	16.125	19.833	13.500
60	22.500	25.666	13.166
90	26.166	32.000	14.000
120	28.541	38.958	16.750

Tabelul 6.6. Activitatea antioxidantă a gelurilor xantan încărcate cu extracte etanolic, acid și alcalin

Timp[min.]	DPPH [%] Gel Carag. E.	DPPH [%] Gel Carag A.	DPPH [%] Gel Carag. B.
0	12.791	21.166	9.9580
30	19.750	26.416	15.458
60	25.333	30.625	18.291
90	29.583	31.750	21.041
120	32.750	34.000	23.208

6.2. Emulsii tip U/A utilizate ca vehicule pentru extractele de N.S.

În încercarea de a găsi un vehicul adecvat care, împreună cu un extract de N.S., să formeze un produs cosmetic cu proprietăți reologice excelente, în paralel cu hidrogelurile de xantan și caragenan au fost studiate emulsiile de tip ulei în apă (U/A) cu și fără ingredient activ.

Testele de baleiaj de amplitudine au indicat un comportament preponderent vâscos în cazul tuturor probelor, cu puncte de curgere (în cazul probei martor al probei de emulsie încărcată cu pH acid) la valori mari ale deformăției și tensiunii.

Pentru a obține mai multe informații importante despre comportamentul reologic al probelor și pentru a confirma stabilitatea pe termen lung a emulsiilor au fost aplicate teste de curgere în regim de forfecare staționară și s-au construit curbele de curgere. De asemenea cu ajutorul acestor determinări, un material poate fi încadrat în unul din cele trei categorii de materiale: newtoniene, pseudoplaste sau dilatante. În cazul acestor teste, sunt determinate simultan tensiunea de forfecare și vâscozitatea aparentă în funcție de viteza de forfecare (figura 6.15).

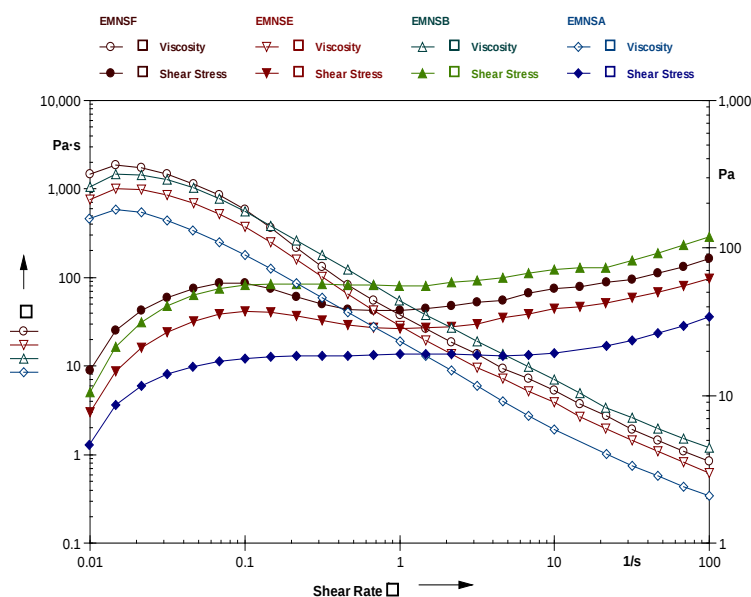


Figura 6.15. Curbe de curgere pentru emulsia martor și emulsiile cu extract etanolic, alcalin și acid de N.S.

În cazul acestor probe, se poate spune, atât după alura curbelor vâscozității cât și după alura curbelor corespunzătoare tensiunii forfecării, că toate materialele aparțin clasei produselor pseudoplastice. Dacă se iau în considerare și valorile satisfăcătoare ale vâscozității la forfecare zero (în jur de 1000 Pa·s), se poate spune că aceste emulsii au un comportament reologic foarte bun. Astfel acestea vor avea o bună stabilitate la depozitare, dată de valorile mari ale vâscozității la valori mici ale forfecării, și vor putea fi aplicate cu ușurință, mulțumită valorilor mici ale vâscozității la viteze mari de forfecare.

6.2.1 Teste de fluaj și relaxare pentru emulsiile cu N.S.

Un alt set important de teste pentru acest tip de vehicule, utilizate în industria produselor cosmetice, sunt testele de fluaj și relaxare. Cu toate că acest tip de test este utilizat de obicei pentru a caracteriza polimeri nereticulați, poate oferi informații prețioase și pentru rețelele polimerice cu legături fizice sau în cazul emulsiilor.

După cum se poate observa din figura 6.17, emulsia cu extract acid (EMNSA) iese în evidență cu o deformare maxim aplicabilă și cu o recuperare ce depășesc celelalte emulsii. Aceasta poate fi datorată faptului că până acum emulsia EMNSA a prezentat cele mai scăzute valori ale vâscozității și cele mai mici valori ale modulelor dinamici. Astfel lipsa unei consistențe crescute a acționat de această dată în avantajul acestui produs. Cu toate acestea, stabilitatea scăzută pe termen lung, înregistrată în testele anterioare, este confirmată și în acest test. La valori mai mici ale deformăției maxime și ale complianței la fluaj urmează proba martor și probele cu extract alcalin și etanolic.

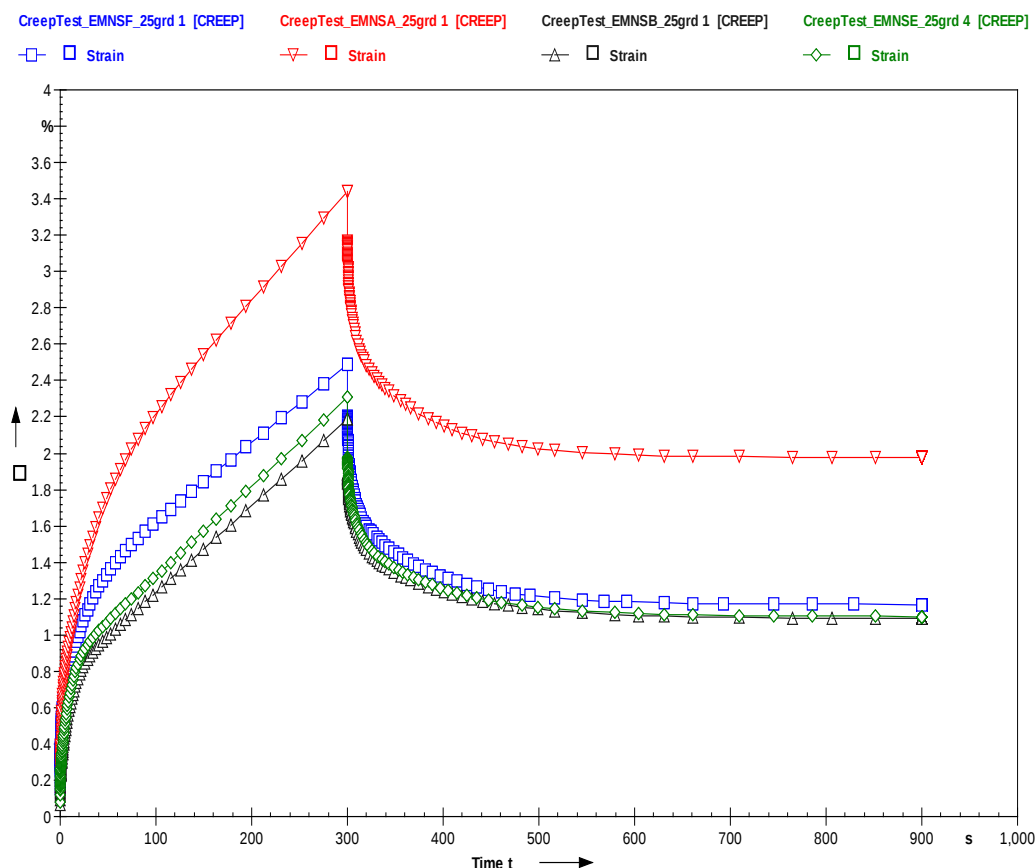


Figura 6.17. Curbele de fluaj și relaxare pentru emulsia martor și emulsiile cu extract de acid, alcalin și etanolic de N.S.

Capitolul 7. Monitorizarea cu ajutorul reometriei a reacției de reticulare dintre poliacrilamidă și rășină aceton formaldehidică

Pentru studiul cineticii de reticulare se aplică diferite tehnici experimentale care permit urmărirea evoluției în timp a unor caracteristici care definesc structurarea sistemului macromolecular în formare. Trecerea de la o structură liniară la una tridimensională determină modificări ce se pot evidenția prin metode spectrofotometrice (FTIR, UV-vis) [20], rezonanță magnetică nucleară (^{13}C RMN) [21], cromatografie [22], calorimetrie [23], termogravimetrie [24], și mai nou, prin reometrie [25].

7.1. Monitorizarea în timp real a procesului de obținere de gelurilor pe bază de poliacrilamidă (PAAm) și rășină aceton-formaldehidică (AF)

Pentru realizarea acestui studiu, s-au preparat probe cu diferite rapoarte între soluțiile de poliacrilamidă și rășină aceton-formaldehidică, de la 1:1 la 5:1 care au fost caracterizate din punctul de vedere reologic.

În principiu, în cazul acestui experiment au fost aplicate patru tipuri de teste:

- a) Teste cu baleiaj de amplitudine (AS)
- b) Teste cu baleiaj de frecvență (FS)
- c) Teste cu baleiaj de temperatură (TempTest)
- d) Teste de timp (TimeTest)

Variația modulilor dinamici cu amplitudinea oscilațiilor au indicat o creștere a rigidității gelurilor cu adaosul de PAAm. De asemenea, odată ~~scădere~~ ^{scădere} cantității de PAAm, la rapoarte PAAm:rășină AF de peste 3:1, apar punctele de curgere. Valorile deformației la care apar aceste puncte de curgere, scad cu adaosul de PAAm.

Legăturile chimice, care ar putea apărea între lanțurile polimerului acrilamidic și lanțurile rășinii aceton-formaldehidice, semnalate în cazul testelor cu baleiaj de amplitudine, își fac simțită prezența și în cazul testelor cu baleiaj de frecvență, menținând caracterul predominant elastic pe toată plaja de frecvențe aplicată. Și în acest caz, figura 7.2, se poate observa cu ușurință cum, prin modificarea raportului de PAAm se pot obține geluri elastice, pentru un raport între PAAm și rășină de 3:1, sau geluri cu un grad avansat de reticulare, în cazul PAAm:AF=4:1. În cazul ultimelor geluri poate interveni fie efectul de sinereză, fie o maleabilitate foarte scăzută, caracteristici corespunzătoare materialelor sfărâmicioase.

Temperatura de activare a fost determinată prin proiecția punctului de intersecție al curbelor modulilor dinamici pe axa corespunzătoare variației temperaturii. Punctul de intersecție dintre curba corespunzătoare modulului G'' cu cea corespunzătoare modulului G' indică trecerea materialului din starea preponderent vâscoasă la starea preponderent elastică, corespunzătoare gelurilor. S-a putut observa că pentru toate amestecurile de reacție, temperatura de activare s-a situat între 31° și 36°C . De asemenea, din curbele corespunzătoare modulilor dinamici se poate observa că adaosul de PAAm modifică atât temperatura de activare cât și rigiditatea materialelor nou formate. Alura acestor curbe sugerează formarea de geluri mai stabile în cazul amestecurilor de reacție cu un conținut mai scăzut de PAAm.

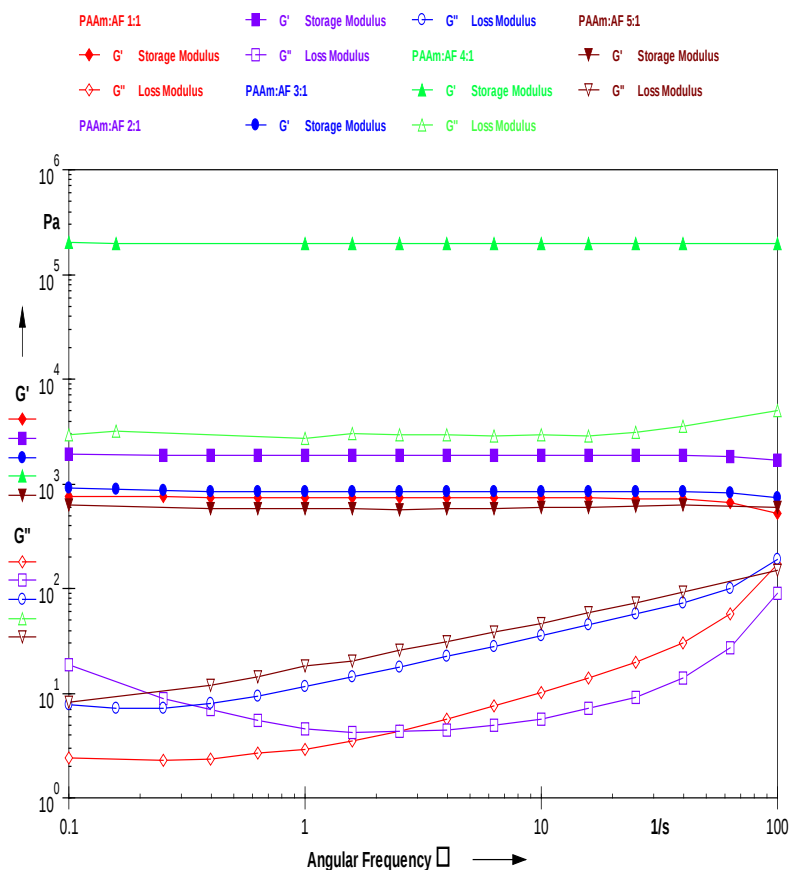


Figura 7.2. Baleiaj de frecvență cu variația modurilor dinamici, pentru amestecurile de PAAm – rășină aceton formaldehidică 1:3 de rapoarte 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1

7.1.1. Determinarea timpului de activare a reacției de reticulare pe baza testelor reologice

Ultimul test a constat în determinarea variației modurilor dinamici, la o temperatură constantă și la amplitudine și frecvență a oscilațiilor constante. Astfel a fost posibilă determinarea timpului de activare a reacției de reticulare dat de punctul de intersecție a curbei corespunzătoare modulului de pierderi cu cea corespunzătoare modulului de acumulări, figura 7.4.

Timpul de activare a reacției de reticulare a fost determinat în funcție de raportul variabil dintre PAAm și rășină AF, concentrația catalizatorului, acid oxalic, și cantitatea de plastifiant adusă în amestecul de reacție. Evaluarea probelor a continuat cu determinarea tangentei unghiului de pierderi, $\tan\delta$, cu ajutorul căreia, la un moment prestabilit după atingerea punctului de activare a reacției de reticulare, a fost determinată rigiditatea gelurilor.

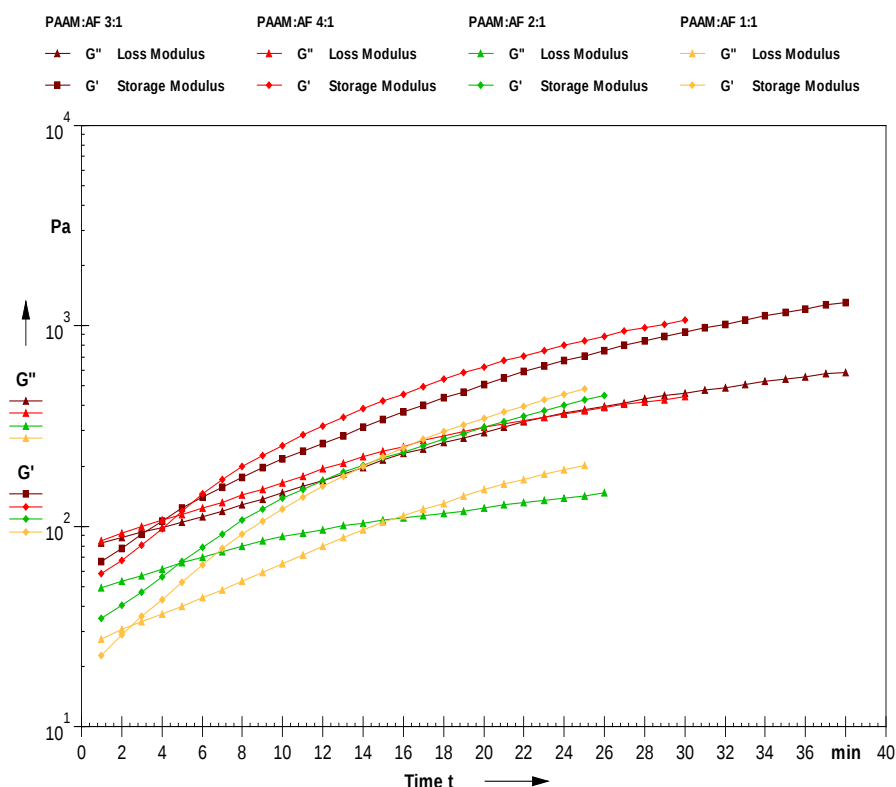


Figura 7.4. Determinarea timpului de activare a reacției de reticulare la 35°C pentru rapoartele dintre PAAm și rășină AF de 1:1, 2:1, 3:1, 4:1

S-a putut observa că modificarea raportului dintre reactanți nu produce schimbări majore în variația timpului de activare, de aceea s-a decis ca influența concentrației catalizatorului să fie cercetată amănunțit. Informațiile rezultate au oferit o imagine de ansamblu asupra influenței adaosului de PAAm sau de acid oxalic în amestecul de reacție, atât din punct de vedere al timpului de activare cât și al rigidității produselor obținute. Astfel, s-a putut observa că un surplus de PAAm, de la raport de 1:1 la raport de 5:1, în favoarea PAAm, duce la înjumătățirea timpului de activare dar și la scăderea rigidității produselor obținute. Creșterea cantității de catalizator duce la o scădere dramatică a timpului de activare, cu un ordin de mărime, observându-se astfel influența mult mai puternică a acidului oxalic în sistem. De asemenea, și în acest caz, flexibilitatea gelurilor crește cu adaosul de catalizator. Adaosul de plastifiant în amestecul de reacție a dus, cum era de așteptat, la o creștere a timpului de activare, dar la o creștere a flexibilității produsului final.

Capitolul 8. Concluzii generale

Analiza reologică a dovedit că polizaharidele naturale, pectina și caragenanul pot fi utilizați ca modificatori reologici proprietăți de îngroșători. Astfel s-a putut observa, în cazul caragenanului, cu ajutorul testelor de baleiaj de frecvență, că vâscozitatea acestora crește cu concentrația de polimer din soluție. De asemenea, la valori ale concentrației de peste 0,5% atât pectina cât și caragenanul pot fi utilizate ca hidrogeluri cu aplicații în domeniul produselor cosmetice. S-a putut deci stabili o concentrație optimă de modificador reologic ce a fost luată în considerare la obținerea de amestecuri PAV – borax – modificador reologic

Hidrogelul pe bază de polialcool vinilic și boratul de sodiu(borax) s-a dovedit a fi un material stabil, cu un caracter preponderent elastic, pe domenii mari ale deformației și

frecvenței oscilațiilor. Acesta are avantajul de a fi caracterizat de limite largi ale domeniului de vâscoelasticitate liniară cât și de o stabilitate ridicată pe domenii largi de temperatură. Valorile corespunzătoare modulului de pierderi mult peste cele corespunzătoare modulului de acumulări indică posibilitatea apariției separării de faze în timp, deci un risc ridicat de instabilitate în timp. Se poate spune că stabilitatea dată de numărul mare de legături fizice create între PAV și borax ar putea constitui și un dezavantaj pe termen lung pentru acest material. De asemenea, un gel caracterizat de o rigiditate atât de ridicată va fi dificil de aplicat, deci de utilizat ca produs cosmetic.

Aceste considerente au justificat obținerea de amestecuri PAV – borax – modificador reologic. Astfel, au fost utilizate polizaharidele studiate anterior și caracterizate, din punct de vedere reologic, amestecurile obținute. S-a putut determina pe această cale că amestecul hidrogel de PAV – caragenan, la un raport în favoarea PAV-ului duce la formarea unui material cu o stabilitate foarte bună în timp și cu proprietăți reologice ce l-ar putea recomanda ca vehicul în domeniul produselor cosmetice.

Adăosul de ingredient activ (soluție de collagen) în amestecurile de PAV-borax duce la o scădere a calității produselor, din punct de vedere reologic, cu creșterea de compus activ în masa hidrogelului. După o concentrație critică de ingredient activ în masa hidrogelului, la un raport vehicul – compus activ în favoarea soluției de collagen, materialele obținute își schimbă comportamentul de la preponderent solid la preponderent vâscos.

Cu ajutorul analizelor ESEM și EDAX s-a putut stabili că utilizarea unui amestec PAV-borax-caragenan și a albastrului de metilen ca ingredient activ este mult mai indicată, atunci când se dorește obținerea de compozite textile cu matrici polimerice. Astfel, în cazul acestei probe s-a putut observa o bună distribuție a ingredientului activ în masa hidrogelului și o bună stabilitate a materialului obținut. Stabilitatea în timp a fost confirmată și de testele reologice, care au indicat chiar o îmbunătățire considerabilă a materialului nou obținut față de proba martor. Punctele de curgere determinate în testul de baleiaj de amplitudine pentru probele de PAV ce au inclus în masa lor albastru de metilen nu reprezintă un dezavantaj pentru acest tip de materiale. Mai mult, pentru anumite vehicule utilizate atât în domeniul produselor cosmetice cât și cel al produselor farmaceutice și parafarmaceutice, este de dorit ca la valori mari ale deformației sau tensiunii acestea să destructureze.

Testele reologice efectuate pe hidrogelurile de caragenan și xanthan au indicat prezența unor materiale vâscoelastice preponderent solide cu domenii largi ale limitelor domeniului de vâscoelasticitate liniară. Totuși, din punct de vedere al rigidității celor două geluri, se poate observa o diferență clară între gelul de caragenan și cel de xanthan. Astfel, valorile modulilor dinamici corespunzătoare probei de caragenan sunt de două ori mai mici decât cele corespunzătoare probei de xanthan atât în testul de baleiaj de amplitudine cât și în cel de baleiaj de frecvență a oscilațiilor. Rigiditatea caracteristică acestor materiale poate fi una din cauzele apariției punctului de curgere, atât pentru proba de caragenan încărcată cu extract etanolic cât și pentru cea încărcată cu extract cu hidroliză acidă. Având în vedere ca destinația acestor vehicule este în domeniul produselor cosmetice, prezența acestui punct de curgere la valori ridicate ale deformației și tensiunii nu prezintă un dezavantaj. Flexibilitatea ridicată

specifică gelurilor de xanthan face ca acestea să-și păstreze caracterul de corp vâscoelastic solid, indiferent de natura pH-ului ingredientului activ inclus în masa acestora.

Capacitatea de a elibera ingredientul activ(extract de *Nigella Sativa*), determinată prin metoda DPPH, a înregistrat cele mai bune rezultate în cazul vehiculelor încărcate cu extract cu hidroliză acidă. Se poate conchide că atât din punct de vedere al proprietăților reologice cât și din punct de vedere al capacității de a difuza ingredientul activ, cea mai bună alegere o constituie amestecul hidrogel caragenan / xanthan – extract cu hidroliză acidă de NS.

În cazul în care emulsiile de tip ulei în apă au jucat rolul de vehicul, atât emulsia martor cât și cele încărcate cu extracte de diferite valori ale pH-ului nu au prezentat diferențe semnificative în testele de baleiaj de amplitudină în cel de baleiaj de frecvență. Dar, cu ajutorul testului de fluaj și relaxare s -a putut stabili că cel mai bun comportament, din punct de vedere reologic, l-a prezentat emulsia încărcată cu extract de NS cu hidroliză acidă. Astfel, aceasta poate suporta cele mai mari deformări, și de asemenea are cea mai bună recuperare a deformăției

Monitorizarea reologică a reacției de reticulare dintre poliacrilamidă și rășina aceton - formaldehidică 1:3 s-a dovedit a fi o metodă utilă în descrierea și înțelegerea proceselor de formare a rețelilor tri -dimensionale. Astfel, prin studiul evoluției modulelor dinamici cu temperatura, s-a putut stabili punctul la care reacția de reticulare dintre cei doi reactivi începe în diferite condiții de reacție. În cazul în care s-a urmărit evoluția modulelor dinamici în timp, la temperatură, valori ale amplitudinii și frecvenței oscilațiilor constante, s -a putut stabili timpul de activare a reacției de reticulare.

Cu aceste date și cu ajutorul unei modelări matematice, condițiile de obținerea a acestor geluri pot fi optimizate astfel încât să se poată ajunge la fabricarea unor materiale optime în condiții optime.

Elemente de noutate

- ✓ Caracterizarea comportamentului unor sisteme cosmetice influențat de modificatorii reologici și ingrediente active. Prin intermediul testelor reologice în regim de forfecare staționară și oscilatorie a fost demonstrată influența modificatorilor reologici și a ingredientelor active asupra proprietăților produsului final
- ✓ Utilizarea și caracterizarea unor produse cosmetice ce utilizează ingredient activ pe bază de extracte naturale. Determinarea caracterului antioxidant și a proprietăților reologice a produsului final
- ✓ Utilizarea reometriei pentru monitorizarea reacțiilor de reticulare în scopul optimizării procesului de obținere de geluri utilizate ca vehicule în industria produselor cosmetice

Bibliografie selectivă

Capitolul 5

1. Rheological Properties of Cosmetic and Toiletries, Ed. Marcel Dekker Inc., N.Y., D. Laba, 1993
2. Rheology of industrial polysaccharides, theory and applications, R. Lapasin, S. Pricl, , Ed. Blackie Academic & Professional, UK, 1995
3. Pectin: cell biology and prospects for functional analysis, William G.T. Willats, Lesley McCartney, William Mackie, J. Paul Knox, Plant Molecular Biology, vol. 60, pag. 89-97, 2002
11. Degradation of caragenan by radiation, L. Relleve, N. Nagasawa, L.Q. Luan, T. Yagi, C. Aranilla, L. Abad, T. Kume, F. Yoshii, A. dela Rosa, Polymer Degradation and Stability vol. 87, pp. 403–410, 2005
20. Effective antiproliferative effect of meloxicam on prostate cancer cells: Development of a new controlled release system C. Montejo, E. Barciab, S. Negro, A. Fernández-Carballido, International Journal of Pharmaceutics, vol. 387, pp 223-229, 2010
21. Poliacetali foloșii în industria produselor cosmetice, **A.Rosu**, Sesiunea de Comunicări Științifice, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, 12-14 Mai, 2010
22. Multiparticulate carriers for sun-screening agents, S. K. Jain, N. K. Jain, International Journal of Cosmetic Science, vol. 32, pp. 89-98, 2010

Capitolul 6

1. Black Seed: Nature's Miracle Remedy, Goreja WG., New York, NY: Amazing Herb Press, 2003
2. Immunomodulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa* L. Seed, Mohamed Labib Salem, International Immunopharmacology, vol. 5, pp 1749-1770, 2005
3. Isolation and characterization of new compounds from seeds of *Nigella sativa*, B. K. Mehta, U. Sharma, S. Agrawal, V. Pandit, N. Joshi, M. Gupta, Medicinal Chemistry Research, vol. 17, pp. 462-473, 2008
4. Rheological research of some polysaccharide gels loaded with *Nigella Sativa* extracts, **A.Rosu**, S. Bistriceanu, C. Ibănescu, O. Daraba, M. Lungu, Cellulose Chemistry and Technology, în curs de revizie
5. Chemical composition of *Nigella sativa* L. seed extracts obtained by supercritical carbon dioxide, Suresh Kumar Tiruppur Venkatachallam, Hajimalang Pattekhan, Soundar Divakar, Udaya Sankar Kadimi, Journal of Food science and Technology, vol. 47, pp. 598-605, 2010

Capitolul 7

20. Crosslinking and decomposition reactions of epoxide functionalized polynorbornene. Part I. FTIR and thermogravimetric analysis, Punit Chiniwalla, Yiqun Bai, Edmund Elce, Robert Shick, W. Christopher McDougall, Sue Ann Bidstrup Allen, Paul A. Kohl, Journal of Applied Polymer Science, vol. 89. pp 568-577, 2003
21. A solid-state ^{13}C -NMR study of crosslinking in polybutadiene by γ radiation: Effect of microstructure and dose, James H. O'Donnell, Andrew K. Whittaker, Journal of Polymer Science, vol 30, pp. 185-195, 1992
22. Electrophoretic and chromatographic separation methods used to reveal interstrand crosslinking of nucleic acids, J.A. Hartley, R.L. Souhami, M.D. Berardini, Journal of Chromatography, vol 25, pp. 277-288, 1993
23. Calorimetric analysis of the cross-linking reaction of epoxidized polybutadienes, Ferrero F, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 83, pp.373, 2006
24. Characterisation of Rapeseed Oil Based Resins Using Infrared and Thermogravimetry Techniques, L.Y. Mwaikambo, Tanzania Journal of Science, vol. 37, pp. 17-25, 2011
25. Hydrogels based on poly (acrylamide) and acetone-formaldehyde resin, rheological monitoring, S. Bistriceanu, **A. Roșu**, M. Lungu, C. Mihăilescu, V. Bulacovschi, Book of Abstracts, A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor, Galați, 9-11 Iunie, 2011

Diseminarea rezultatelor

Rezultatele tezei de doctorat "*Polimeri modificatori reologici în formulările cosmetice*", au fost valorificate prin:

Lucrări în reviste cotate ISI

1. *Rheological research of some polysaccharide gels loaded with Nigella Sativa extracts*, **A. Roșu**, Simona Bistriceanu, Constanța Ibănescu, O. Darabac, Maria Lungu, Cellulose Chemistry and Technology (în curs de evaluare)
2. *Hydrogels Based on Poly(acrylamide) and acetone-formaldehyde resin. Rheological monitoring*, Andrei Roșu, Camelia Mihăilescu, Simona Bistriceanu, Gabriela Halitchi, Maria Lungu, Constanța Ibănescu, Environmental Engineering and Management Journal (în curs de evaluare)

Lucrări în reviste cotate B+

1. Rheological modifiers of natural origins used in cosmetic formulations, **A. Roșu**, M. Danu, G. Amărioarei, A. Nanu, C. Ibănescu, M. Lungu, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVII, Fasc. I, pp. 53-63, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2011

2. Behavior Characterization of Apalight as an ingredient in cosmetic formulations, G. Amărioarei, **A. Roșu**, Buletinul Institutului Politehnic din Iași, Tomul LVII, Fasc. I, pp. 145 - 152, Secția Chimie și Inginerie Chimică, 2011
3. Rheological behavior of some cosmetic systems in oscillatory shearing regime, A. Nanu, M. Lungu, C. Ibănescu, M. Danu, **A. Roșu**, RSCC Magazine, vol. 9, pp. 28-31, 2009
4. Simultaneous analysis of natural and synthetic antioxidants in cosmetic creams by high performance liquid chromatography, A.M. Juncan, **A. Roșu**, C. E. Horga, M. Lungu, International Journal of Medical Dentistry, vol. 2, Issue 3, 2012

Lucrări publicate în volume ale manifestărilor științifice

1. *Rheological tests in cosmetic application*, **Andrei Roșu**, SSR 2010 Proceedings, pp 122, în cadrul "1st Summer School of Rheology", Cluj-Napoca, 26-29 August, 2010
2. *Rheological study of crosslinked system based of PAAm collagen and acetone-formaldehyde resins*, Simona Bistriceanu, **Roșu Andrei**, Maria Lungu, Camelia Mihăilescu, Victor Bulacovschi, „A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor”, 9-11 Iunie, Galați 2011, Book of abstracts, pp. 98, 2011

Comunicări la manifestări științifice

1. *Rheological behavior and stability of cosmetic systems*, **Andrei Roșu**, "1st Summer School of Rheology", Cluj-Napoca, 26-29 August, 2010
2. Poliacetali folosiți în industria produselor cosmetice, Sesiunea de comunicări științifice, **Andrei Roșu**, 12-14 mai, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași
3. *Modificatori reologici de origine naturală utilizați în formulări cosmetice*, **A. Roșu**, M. Danu, G. Amărioarei, C. Ibănescu, M. Lungu, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecție Mediului, Ediția a VII-a, Iași, 17-19 nov. 2010/
4. *Caracterizarea comportamentului ha (hidroxipatită) ca ingredient în formulele cosmetice*, Amărioarei (Iftimie Gina), Maria Lungu, Sorin Ciovea, **Rosu A.**
5. *Mixed gels based on Poly(vinylalcohol), Pectin and Carrageenan*, **A. Roșu**, M. Danu, A. Gabriela, C. Mihailescu, C. Ibănescu, M. Lungu, The tenth international symposium on cosmetic and flavour products, Iasi, 31 May-3 June 2011
6. *Rheological characteristics of some polymers systems used as vehicles for cosmetic and household actives*, **A. Roșu**, C. Ibănescu, M. Danu, Maria Lungu/ Dynamics of complex fluids, "Petru Poni" Macromolecular Chemistry Institute, Iași 5 -7 May, 2011
7. *Rheological study of crosslinked systems based on Poly(acryl-amide) and acetone-formaldehyde resins*, S. Bistriceanu, **A. Roșu**, M. Danu, C. Mihăilescu, C. Ibănescu, Maria Lungu/ A 10-a Conferință de Chimia Coloizilor și Suprafețelor 9-11 iunie, 2011, Galați

Carte

“Elemente de formulare și caracterizare a unor preparate cosmetice și de îngrijire”, Maria Lungu, Liliana-Gabriela Halițchi, Oana Maria Darabă, Andrei Roșu, Editura Apollonia, Iași, 2012, ISBN 978-606-8410-09-8