

# Utjecaj dodataka na reološka svojstva i oksidacijsku stabilnost kreme za lice

---

Lazić, Antonia

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:245041>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonia Lazić

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, veljača, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Antonia Lazić

**Utjecaj dodataka na reološka svojstva i  
oksidacijsku stabilnost kreme za lice**

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Članovi povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Doc. dr. sc. Iva Movre Šapić

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

Zagreb, veljača 2024.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za inženjerstvo površina polimernih materijala, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2023./2024.*

*Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Mireli Leskovic na uloženom vremenu, trudu i velikoj dozi strpljenja pri izradi i pisanju ovog rada. Također, veliko hvala na svim stručnim savjetima i pomoći.*

*Najveće hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama, posebice majci Daliborki, na svoj podršci, ljubavi i razumijevanju kroz čitavo vrijeme studiranja.*

*Ujedno hvala prijateljici i kolegici Kseniji Soldo na nezaboravnom društvu u laboratoriju.*

## Utjecaj dodataka na reološka svojstva i oksidacijsku stabilnost kreme za lice

### SAŽETAK

Emulzije su koloidni sustavi dvaju kapljevine, disperzne i kontinuirane faze. Smanjenje njihove termodinamičke nestabilnosti postiže se dodatkom površinski aktivnih tvari, odnosno emulgatora. Emulzije u kozmetici, poput kreme za lice, kombiniraju vodu i ulje kako bi pružile hidrataciju i njegu koži. Oblik emulzije omogućava da se uljne i vodene komponente stabiliziraju, što rezultira u kremastoj teksturi koja se lako nanosi i brzo upija u kožu. Osim toga, u ove emulzije su često dodani drugi sastojci poput antioksidansa, vitamina i konzervansa za dodatno poboljšanje zdravlja i izgleda kože.

Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj različitih emulgatora u formulacijama kreme za lice na reološka svojstva i oksidacijsku stabilnost kreme. Reološka ispitivanja provedena su na reometru, a oksidacijska stabilnost uzoraka određena je mjerenjem oksidacijske induksijske temperature (OIT\*) na DSC-u. Ispitivanja su provedena na formulacijama kreme za lice s različitim emulgatorima i ko-emulgatorima.

**Ključne riječi:** emulzija, emulgator, kozmetika, konzervans, reologija, reometar, DSC, oksidacijska stabilnost

## **Influence of additives on the rheological properties and oxidative stability of facial cream**

### **ABSTRACT**

Emulsions are colloidal systems of two immiscible liquids, dispersed and continuous phases. Reducing their thermodynamic instability is achieved by adding surfactants, or emulsifiers. Emulsions in cosmetics, such as face creams, combine water and oil to provide hydration and nourishment to the skin. The emulsion's structure allows the oil and water components to stabilize, resulting in a creamy texture that is easily applied and quickly absorbed into the skin. Additionally, other ingredients such as antioxidants, vitamins, and preservatives are often added to these emulsions for further improvement of skin health and appearance.

The aim of this study was to determine the influence of different emulsifiers in facial cream formulations on the rheological properties and oxidative stability of creams. Rheological tests were conducted on a rheometer, and the oxidative stability of samples was determined by measuring the oxidative induction temperature (OIT\*) using DSC. The study was conducted on facial cream formulations with various emulsifiers and co-emulsifiers.

**Keywords:** emulsion, emulsifier, cosmetics, conservans, rheology, rheometer, DSC, oxidation stability

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. Emulzije .....	2
2.2. Vrste emulzija .....	2
2.2.1. Podjela emulzija na temelju prirode faza .....	2
2.2.2. Podjela emulzija na temelju veličine dispergiranih čestica .....	3
2.2.3. Višestruke emulzije .....	3
2.3. Mikroemulzije.....	4
2.4. Emulgatori .....	6
2.5. Emulzifikacija.....	8
2.6. Hidrofilno-Lipofilna ravnoteža (HLB).....	9
2.7. Slobodna površinska energija i površinska napetost .....	10
2.9. Zeta potencijal .....	11
2.10. Razrušavanje emulzija.....	12
2.11. Reologija - Osnovni pojmovi .....	15
2.12. Reologija emulzija .....	18
2.12.1. Mjerenje viskoznosti emulzija.....	19
2.13. Rast mikroba i konzervansi.....	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	22
3.1. Cilj rada .....	22
3.2. Materijali .....	22
3.3. Priprava emulzija.....	27
3.3.1. Postupak izrade emulzija.....	28
3.4. Ispitivanje reoloških svojstava .....	31
3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	33
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	35
4.1. Rezultati reoloških ispitivanja.....	35
4.2. Rezultati određivanja oksidacijske stabilnosti .....	54
5. ZAKLJUČAK.....	58
6. SIMBOLI .....	59
7. LITERATURA .....	60



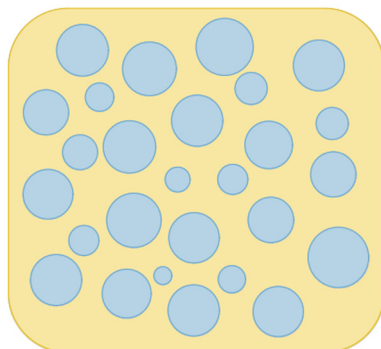
# 1. UVOD

U suvremenoj kozmetičkoj industriji, emulzije su postale ključni sastojak mnogih proizvoda namijenjenih njezi kože, posebice u obliku krema za lice. Preradba sastojaka u emulzije omogućuje ujedinjenje vode i ulja u jedinstvenu formulaciju koja pruža optimalnu hidrataciju i njegu. Ključni čimbenik u stabilizaciji ovih emulzija su emulgatori, površinski aktivne tvari koji omogućuju da se inače nemješljive komponente ravnomjerno ukomponiraju i ostanu dugoročno stabilne. Važnost emulgatora za emulzije nije samo u stvaranju kozmetičkih proizvoda s ugodnom teksturom, već i u osiguranju da aktivni sastojci prodru duboko u kožu, pružajući optimalne rezultate. HLB (Hidrofilno-Lipofilna ravnoteža) vrijednost je važan koncept u pravilnom odabiru emulgatora za formulaciju emulzija. Ova vrijednost odražava sposobnost emulgatora da privlači vodu (hidrofilni dio) i ulje (lipofilni dio), čime olakšava stabilizaciju emulzije. Za odabir odgovarajućeg emulgatora, potrebno je uzeti u obzir HLB vrijednost sastojaka u formulaciji te prilagoditi emulgator kako bi odgovarao potrebama specifične emulzije. Precizno balansiranje HLB vrijednosti ključno je za postizanje stabilne i učinkovite emulzije u kozmetičkim proizvodima. Ispitivanje reoloških svojstava emulzija omogućuje da karakterizaciju viskoznosti, elastičnosti, topljivosti, i druge važne parametre emulzija. Na primjer, mjerenje viskoznosti emulzije pomoću reometra omogućuje procjenu gustoće i lakoće nanošenja proizvoda na kožu, dok se elastičnost može koristiti za određivanje stabilnosti emulzije tijekom skladištenja i primjene. Analiza reoloških svojstava emulzija pomoću reometra omogućuje daljnju optimizaciju formulacije proizvoda kako bi se postigla željena tekstura, konzistencija i funkcionalnost. Također, ova tehnika omogućuje praćenje promjena u reološkim svojstvima emulzija tijekom vremena ili pod različitim uvjetima, što je ključno za osiguranje kvalitete i stabilnosti proizvoda u kozmetičkoj industriji. DSC (Diferencijalna pretražna kalorimetrija) metoda je korisna tehnika za određivanje oksidacijske stabilnosti emulzija u kozmetičkim proizvodima. Ova tehnika temelji se na mjerenju promjene toplinskog protoka u uzorku tijekom kontroliranog zagrijavanja ili hlađenja. Analiza rezultata dobivenih DSC metodom omogućuje procjenu oksidacijske stabilnosti emulzija i identifikaciju optimalne formulacije ili dodataka koji mogu poboljšati stabilnost proizvoda. Time se osigurava dulji rok trajanja i bolja učinkovitost proizvoda, što je ključno za zadovoljstvo i povjerenje potrošača.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Emulzije

Emulzija je koloidna disperzija dviju nemješljivih kapljevina, gdje je jedna kapljevina raspršena u obliku malih kapljica unutar druge kapljevine. U emulziji, dvije faze koje se ne miješaju obično se nazivaju "disperzna faza" (kapljice) i "kontinuirana faza" (okolna kapljevina u kojoj su kapljice raspršene). Emulzije su karakterizirane velikim međufaznim površinama između disperzne i kontinuirane faze, te je prisutna velika količina slobodne energije, zbog čega su obično termodinamički nestabilne. Zbog termodinamičke nestabilnosti emulzija, potreban je dodatak treće komponente kako bi se održala koloidna struktura sustava i spriječilo odvajanje faza. Emulzije se stabiliziraju prisutnošću emulgatora ili surfaktanata, koji smanjuju međufaznu napetost između dviju kapljevina, sprječavajući spajanje i odvajanje kapljica. Emulzije pronalaze primjenu u područjima kao što je poboljšanje isporuke lijekova u farmaceutskim proizvodima, stabilizacija prehrambenih i kozmetičkih proizvoda i optimizacija učinkovitosti procesa ekstrakcije nafte u naftnoj industriji. [1]



Slika 1. Shematski prikaz emulzije

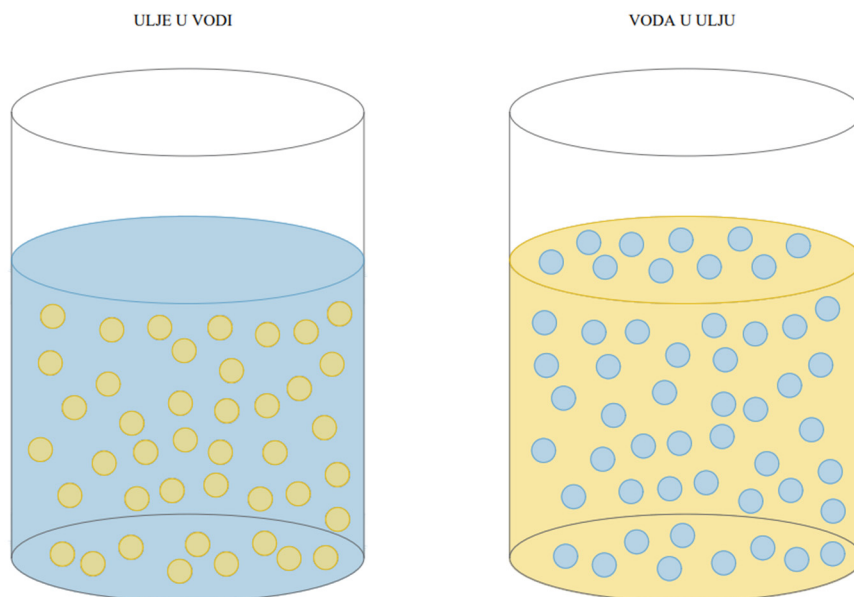
### 2.2. Vrste emulzija

Emulzije se mogu klasificirati na temelju nekoliko kriterija, uključujući prirodu disperzne i kontinuirane faze, veličinu kapljica i vrstu upotrijebljenog emulgatora

#### 2.2.1. Podjela emulzija na temelju prirode faza

EMULZIJA ULJE/VODA (O/W): kapljice ulja su raspršene u kontinuiranoj fazi vode. Primjeri uključuju mlijeko.

EMULZIJA VODA/ULJE (W/O): kapljice vode su raspršene unutar kontinuirane faze ulja.  
Primjeri uključuju maslac i margarin.



Slika 2. Shematski prikaz emulzija a) ulje/voda i b) voda/ulje

### 2.2.2. Podjela emulzija na temelju veličine dispergiranih čestica

MAKROEMULZIJA: Ove emulzije imaju relativno velike kapljice, obično vidljive golim okom. Kinetički su stabilne.

MIKROEMULZIJA: Ove emulzije imaju manje kapljice, veličine 5 nm - 50 nm, te su termodinamički stabilne. [2]

### 2.2.3. Višestruke emulzije

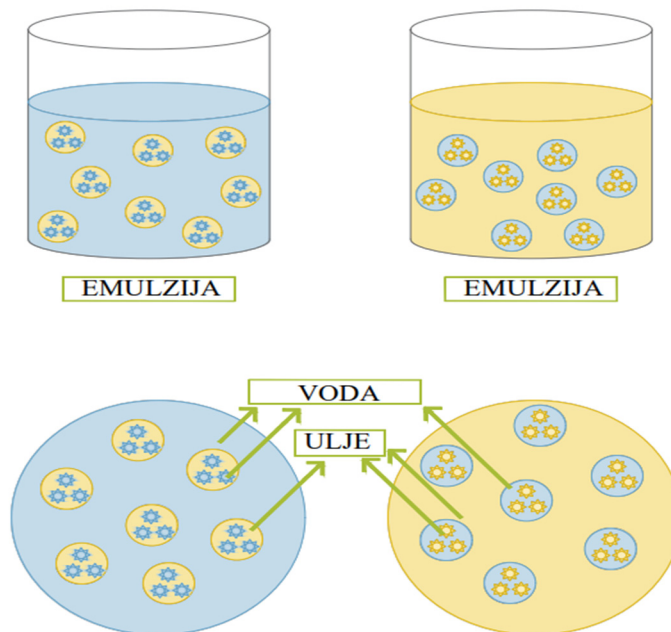
Višestruke emulzije ili složene emulzije, specijalizirani su emulzijski sustavi koji se sastoje od više disperziranih faza jedna unutar druge. Za razliku od jednostavnih makroemulzija, višestruke emulzije se mogu definirati kao sustavi dvaju emulzija, jedna unutar druge.

Postoje tri faze, mogućih kombinacija:

- Voda/ulje/voda (W/O/W)
- Ulje/voda/ulje (O/W/O)

U slučaju W/O/W emulzija, prvo se priprema W/O emulzija uz primjenu hidrofobnog ili lipofilnog emulgatora. Nastala emulzija se zatim inkorporira u treću, vodenu fazu uz pomoć hidrofilnog emulgatora. U slučaju O/W/O emulzija, primjenjuje se ista logika pripreme

prvobitne emulzije i primjene pogodnih emulgatora. Višestruke emulzije imaju vezikularnu strukturu raspršenu kao globule odvojene slojevima ulja/vodne faze, kao što je prikazano na slici 3. [3]



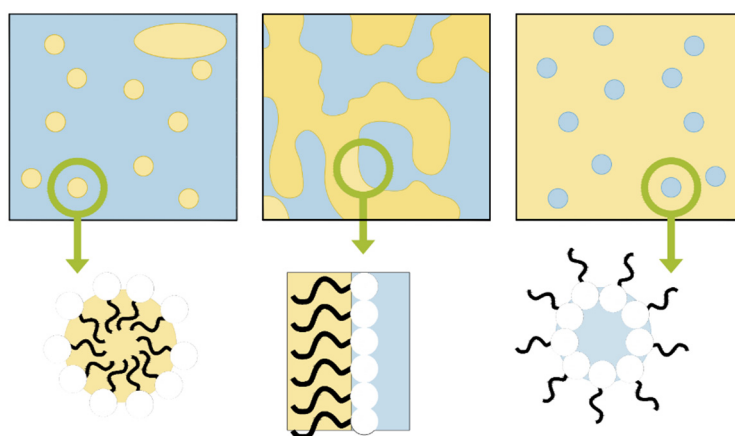
Slika 3. Shematski prikaz višestruke emulzije

Općenito, višestruke emulzije koriste se u kozmetici, prehrambenoj industriji, te u razvoju farmaceutskih proizvoda. Primjenjuju se za kontrolirano i produženo oslobađanje aktivnih sastojaka, kao što su lijekovi u farmaceutskoj industriji, vitamini u dodacima prehrani ili arome u prehrambenoj industriji. Inkapsulacija jedne emulzije unutar druge omogućuje postupnije i ciljanije oslobađanje inkapsuliranih tvari, koje moraju preći dvije fazne granice kako bi došle do vanjske kontinuirane faze. Isto tako, sprječava degradaciju aktivnih sastojaka. [3]

### 2.3. Mikroemulzije

Mikroemulzije su termodinamički stabilni, optički isotropni koloidni sustavi koji se sastoje od vode, ulja, i amfifilnih molekula odnosno tenzida i ko-tenzida. Kinetički su nestabilni sustavi, imaju niske vrijednosti viskoznosti, i nisku površinsku napetost sustava. Na makroskopskoj razini su transparentni, homogeni sustavi, ali na mikroskopskoj su heterogeni zbog tenzida koji potpuno odvaja vodenu i uljnu fazu, tvoreći međufazni monosloj. Tipična veličina dispergiranih čestica mikroemulzija je od 5 nm do 100 nm, dok za nanoemulzije od 20 nm do 200 nm. Za

obične i nanoemulzije, potrebna je mala količina tenzida, dok je za mikroemulzije potrebno preko 10%. Po unutrašnjoj strukturi mikroemulzija može sadržavati kapljice ulja-u-vodi (O/W) stabilizirane međupovršinskim slojem tenzida (i ko-tenzida), kapljice vode-u-ulju (W/O) ili može biti bikontinuirana faza.[4] Hoar i Schulman su 1943. godine [5] prvi put detaljno opisali optički transparentnu disperziju vode u ulju (poznatu kao "water-in-oil"). Primijetili su da se kod određene koncentracije vode, ulja, deterdženta (tenzida, odnosno površinski aktivne tvari) i alkohola spontano formira bistra, homogena otopina. U svojem istraživanju koristili su ugljikovodike dugog lanca kao uljnu fazu te cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) kao tenzid. CTAB se i danas često koristi u pripravi mikroemulzija. Tenzidi, karakterizirani svojstvom da su topljivi i u vodi i u uljima zbog svoje amfifilne prirode, imaju hidrofilnu "glavu" i lipofilni "rep". Iako se miješanjem tenzida, vode i ulja dobiva optički izotropna tekućina koja se na makroskopskoj razini ne razlikuje od obične otopine, takve "otopine" pokazuju Tyndallov fenomen, što ukazuje na heterogenost sustava na mikroskopskoj razini. Hoar i Schulman su pretpostavili postojanje inverznih micela prema modelu prikazanom na slici 4. U ovom sustavu molekule tenzida smještaju se između vode i ulja, s polarnim krajevima usmjerenim prema središtu (vodenoj fazi) i nepolarnim ugljikovodikovim lancima usmjerenim prema van (uljnoj fazi). Molekule alkohola djeluju kao ko-tenzid, stabilizirajući micelu smanjenjem elektrostatskog odbijanja između pozitivno nabijenih krajeva tenzida. Molekule tenzida u mikroemulziji se orijentiraju na opisani način kako bi se površinska napetost svela na minimum, čineći mikroemulzije termodinamički stabilnim sustavima.



Slika 4. Shematski prikaz mikroskopske strukture mikroemulzije, s lijeva na desno: O/W emulzija, bikontinuirana struktura, W/O emulzija

Naziv mikroemulzija često dovodi do zabuna, prvenstveno jer se radi o nano veličini čestica, te kako termodinamička stabilnost ovih sustava upućuje kako se ne radi o emulziji. Bitno je naglasiti kako naziv mikroemulzija ustanovljen 1959. godine od strane Schulman-a, te se po

dogovoru više ne mijenja. Spomenuta termodinamička stabilnost ovih sustava upućuje na spontanu formaciju, bez dovodenja energije. Sukladno tome, za njihovu formulaciju dovoljno je niskoenergetsko miješanje, dok za obične emulzije je potreban veći utrošak energije, putem visokosmičnih miješalica, ili dovodenja topline.[6] Kako bi došlo do formacije mikroemulzije, potrebna je velika količina sufraktanta, dodatak amfifila kao što je alkohol, masna kiselina, ili amin kako bi se ukapljio međusloj. Ovo dovodi do negativne vrijednosti međupovršinske napetosti, odnosno spontanog formiranja kapljica. 1961. godine Schulman i Montagne [7] kvantitativno opisuju ovaj fenomen putem sljedećeg izraza:

$$\gamma_i = \gamma_{O/W} - \pi_i \quad (1)$$

Gdje  $\gamma_{O/W}$  označava međupovršinsku napetost ulja i vode bez prisutnosti sufraktanta,  $\pi_i$  predstavlja tlak razlijevanja, a  $\gamma_i$  predstavlja međupovršinsku napetost sustava. Prince (1967. g) [8] modificira navedeni izraz (1), na sljedeći način:

$$\gamma_i = (\gamma_{O/W})_a - \pi_i \quad (2)$$

Uračunavajući međupovršinsku napetost sustava s absorbiranim alkoholom u međusloju, više nije potrebna velika vrijednost  $\pi_i$  kako bi se postigla negativna međupovršinska napetost sustava.

Mikroemulzije su široko prihvaćene u različitim industrijskim područjima, uključujući tehnologiju goriva, deterdženata, agrokemiju (industriju poljoprivrednih kemikalija) te ekstrakciju iz kemijski zagađenog tla. Osim toga, pronašle su primjenu u tekstilnoj i prehrambenoj industriji, kozmetici, farmaciji (kao sustavi za kontroliranu dostavu lijekova zbog sposobnosti istovremenog otapanja tvari topivih u vodi i ulju), biomedicini i biotehnologiji (u enzimskim reakcijama, imobilizaciji proteina te kao mikroemulzije za bioseparaciju), te u sintezi nanočestica. Mikroemulzije se ističu kao izuzetno pogodan medij za sintezu polimernih, organskih i anorganskih nanočestica, zahvaljujući njihovoj termodinamičkoj stabilnosti, velikoj površini i malom obujmu agregata unutar kojih se odvija sinteza. Također, omogućuju precizno određivanje veličine i oblika sintetiziranih čestica. Sintetizirane nanočestice obično su uniformne veličine (monodisperzne) te posjeduju znatno poboljšana mehanička, optička, električna i/ili magnetska svojstva u usporedbi s česticama dobivenim klasičnim tehnikama poput reakcija u čvrstom stanju ili precipitacije u vodenom mediju. [4]

## 2.4. Emulgatori

Emulgatori su tvari korištene za postizanje i stabilizaciju emulzija. To su površinski aktivne tvari koje smanjuju površinsku napetost kapljevin. Kao emulgatori upotrebljavaju se sapuni,

monogliceridi i digliceridi, prirodni (lecitin, voskovi) i anorganski spojevi (bentonit). Emulgatori stabiliziraju emulzije stvaranjem monomolekularnog sloja na graničnoj površini između dviju faza. Tako se u emulziji organske tekućine (npr. nafte) u vodi molekule emulgatora svojom hidrofilnom skupinom orijentiraju prema vodi, a ugljikovodičnim dijelom prema organskoj tekućini i sprječavaju spajanje (koalescenciju) emulgiranih čestica. Sredstva koja djeluju suprotno, tj. pomažu razdvajanje emulzije, nazivaju se demulgatori; oni se naročito primjenjuju u preradbi nafte, kada treba razdvojiti vrlo stabilne emulzije nafte u vodi. Najosnovniji tip emulgatora su ioni poput  $\text{OH}^-$ , koji se može specifično adsorbirati na kapljicu emulzije. Ovo stvara električni dvostruki sloj koji osigurava elektrostatičko odbijanje. Najefikasniji emulgatori su neionski surfaktanti, sposobni emulgirati O/W ili W/O i stabilizirati emulziju protiv flokulacije i koalescencije. Ionski surfaktanti poput natrijevog dodecil sulfata (SDS) također se mogu koristiti kao emulgatori za O/W emulzije, ali ovi sustavi su osjetljivi na prisutnost elektrolita. Smjese površinski aktivnih tvari, uključujući i ionske i neionske, ili mješavine neionskih površinski aktivnih tvari, pokazale su se učinkovitijima u emulgaciji i stabilizaciji emulzije. Neionski polimeri, poznati i kao polimerni surfaktanti, primjerice Pluronici, efikasniji su u stabilizaciji emulzije, no zahtjevaju veliku količinu energije pri emulzifikaciji (za stvaranje malih kapljica). Polielektroliti poput poli(metakrilne kiseline) također se mogu koristiti kao emulgatori. Njihova učinkovitost može ovisiti o molekularnoj težini, pH, polarnosti otapala, ionskoj snazi i hidrofilno-lipofilnoj ravnoteži (HLB). [9] Mješavine polimera i tenzida idealne su za jednostavniju emulgaciju i stabilizaciju emulzije. Lamelarne tekuće kristalne faze koje se mogu stvoriti pomoću smjesa tenzida pokazale su se vrlo učinkovitima u stabilizaciji emulzije. Čvrste čestice koje se mogu akumulirati na granici O/W također se mogu koristiti za stabilizaciju emulzije, pri čemu su čestice djelomično vlažne od strane uljne i vodene faze. [10] [11] Dio navedenih emulgatora prikazani su u tablici 1, kao i vrste emulzija koje stvaraju i stabiliziraju.

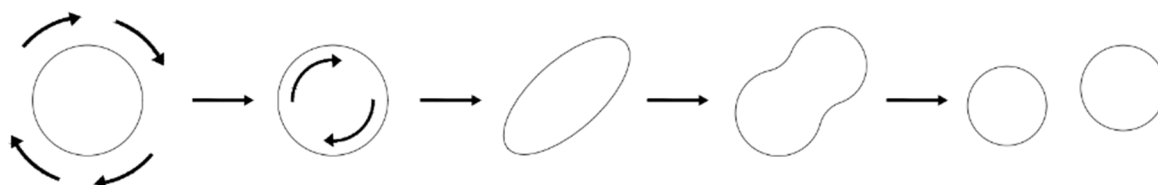
Tablica 1. Klasifikacija emulzija na temelju različitih emulgatora [10]

<b>Emulgator</b>	<b>Vrsta i struktura emulzije</b>
Mješavine sufraktanata	Micelarne emulzije
Ionski sufraktanti	Makroemulzije
Neionski polimeri	Dvoslojne kapljice
Polielektroliti	Višestruke emulzije
Mješavine polimera i sufraktanata	Mješavine emulzija

Odabir emulgatora i dalje je empirijski vođen. Emulgatori moraju biti adekvatni u dugotrajnoj stabilizaciji emulzije, moraju biti kompatibilni s ostalim tvarima u emulziji. Isto tako, emulgatori mogu utjecati na teksturu emulzije, što je pogotovo bitno kod razvoja kozmetičkih proizvoda poput krema za lice i ostalih kozmetičkih proizvoda. Osim utjecaja na stabilnost, priroda emulgatora također može imati utjecaj na raspodjelu veličine kapljica, srednju veličinu kapljica, a također i na viskoznost emulzije. [12] Glavni semiempirijski kriterij za odabir emulgatora jest Griffin-ov HLB broj, detaljnije objašnjen u poglavlju 2.5.

## 2.5. Emulzifikacija

Proces formacije emulzije naziva se emulzifikacija; to je dinamičan i nespontan proces za koji je potrebna određena količina mehaničke energije. Energija je potrebna kako bi se jedna kapljevina mogla dispergirati u obliku kapljica unutar druge kapljevine, odnosno kontinuirane faze. Ovakva deformacija kapljica moguća je raznim metodama: jednostavno miješanje, rotacijsko miješanje, injektiranje kroz porozne membrane, primjena visokotlačnih homogenizatora ili primjena ultrazvuka. Na slici 5 prikazan je proces deformacije te stvaranja manjih kapljica, pod utjecajem mehaničke energije. [1]



Slika 5. Formacija kapljica tokom procesa emulzifikacije



## 2.6. Hidrofilno-Lipofilna ravnoteža (HLB)

HLB ili hidrofilno-lipofilna ravnoteža (*engl. Hydrophilic-Lipophilic Balance*) je sustav koji se koristi za karakterizaciju ravnoteže između hidrofilnih (privlače vodu) i lipofilnih (privlače ulje) svojstava površinski aktivnih tvari ili emulgatora. Koncept HLB često se koristi u formuliranju emulzija i drugih disperznih sustava za optimizaciju stabilnosti i svojstava ovih proizvoda. HLB vrijednost je numerička ljestvica koja se kreće od 0 do 20, što predstavlja stupanj hidrofilnosti ili lipofilnosti tenzida, odnosno izražava broječno veličinu i jakost polarnog dijela molekule u odnosu na nepolarni dio molekula. Viša HLB vrijednost ukazuje na veću hidrofilnost, dok niža vrijednost ukazuje na veću lipofilnost. Izbor tenzida s odgovarajućom HLB vrijednošću ključan je za postizanje željenih karakteristika emulzije. HLB vrijednost potrebna za stabilnost emulzije ovisi o vrsti emulzije koja se formulira. Za emulzije ulje u vodi (O/W) općenito je potrebna viša HLB vrijednost, dok emulzije voda u ulju (W/O) obično zahtijevaju nižu HLB vrijednost. HLB ljestvica je podijeljena u raspone koji odgovaraju vrstama emulzija:

- Nizak HLB (oko 3-6): Prikladno za emulzije voda u ulju (W/O).
- Srednji HLB (oko 7-9): Prikladno za emulzifikaciju sustava ulje u vodi (O/W) i voda u ulju (W/O).
- Visoki HLB (oko 10-20): Prikladno za emulzije ulje u vodi (O/W).

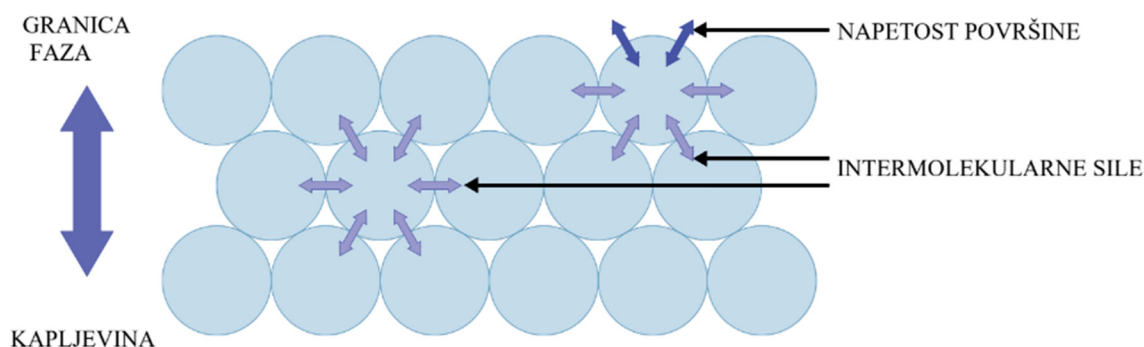
HLB vrijednost za određeni tenzid ili emulgator može se izračunati na temelju njegove kemijske strukture i karakteristika. Dostupno je nekoliko metoda i dijagrama za određivanje HLB-a, a Griffinova empirijska metoda je jedan od često korištenih pristupa. U Tablici 2 prikazana je karakterizacija HLB vrijednosti u sklopu industrijske primjene.

Tablica 2. HLB vrijednosti i odgovarajuće primjene [13]

HLB vrijednost	Odgovarajuća primjena
1.5-3	antipjenici
1-4	emulgator za W/O emulzije
6-8	sredstvo za vlaženje
10-13	emulgator za O/W emulzije
13-15	detergent
15-18	solubilizer

## 2.7. Slobodna površinska energija i površinska napetost

Molekule u unutrašnjosti neke tekućine su izložene djelovanju sila drugih molekula sa svih strana. Budući da su okružene drugim molekulama iste vrste, ove sile se međusobno poništavaju, rezultirajući ukupnom silom jednakom nuli. Međutim, molekule na granici faza nisu potpuno okružene česticama iste faze, što rezultira nepotpunim kompenzacijama sila. Iako postoje istovrsne molekule sa lijeve i desne strane te u unutrašnjosti koje kompenziraju sile, molekule na gornjoj strani nemaju ravnotežnu privlačnu silu, kao što je prikazano na slici 6. Ovo stvara suvišak sila, što dovodi do pojave slobodne površinske energije. Površinska energija kvantificira jakost intermolekulnih veza koje se javljaju pri stvaranju površine. Ako je rezultirajuća sila manja od nule, molekule se usmjeravaju prema unutrašnjosti tekućine, dok ako je veća od nule, sila djeluje prema vani. Stoga se površinska energija definira kao višak energije na površini materijala u usporedbi s energijom unutar tvari ili kao rad potreban za stvaranje određene površine. [14]



Slika 6. Shematski prikaz razlike sila u masi kapljevine i na granici faza

## 2.8. Teorija površinske napetosti (sniženje međupovršinske energije)

U kontekstu koloidnih disperznih sustava, postoji međupovršina, odnosno granica između dispergirane i kontinuirane faze. Tako i u slučaju emulzija postoji međupovršina između dispergiranih kapljica i kontinuirane faze, čiji iznos bitno utječe na svojstva cijelog sustava. Svaka kapljica ima određenu slobodnu energiju po jediničnoj površini koja ima veliki utjecaj na stabilnost i strukturu same emulzije. Čak i mala međufazna energija po jedinici površine može rezultirati značajnom ukupnom međufaznom energijom. Postoji više površinske energije u dvofaznom sustavu kada je disperzna faza visoko podijeljena nego kada je grubo podijeljena.

To je razlog zašto koloidne disperzije imaju jedinstvena svojstva i zašto se često pripremaju primjenom velikih smičnih sila za razbijanje većih čestica, kapljica ili mjehurića. Svaka granica kapljice i kontinuirane faze ima određenu slobodnu energiju po jedinici površine što ima veliki utjecaj na stabilnost i strukturu koloidne suspenzije. [12]

## 2.9. Zeta potencijal

Zeta potencijal ( $\zeta$ -potencijal) je oznaka za elektrokinetički potencijal u koloidnim sustavima. Prema definiciji,  $\zeta$ -potencijal je potencijal između tekućeg sloja neposredno uz površinu (čvrsto vezanog za česticu) i kontinuirane faze. Pod pretpostavkom da postoji suspendirana nabijena čestica u tekućem mediju i okružen električnim dvoslojem, njegova svojstva ovise i o okolnom mediju i o samoj čestici. Iznosi zeta potencijala su u granicama od -200 do +200 mV, te vrijednost zeta potencijala je usko povezana s fizikalno-kemijskim svojstvima koloidnih sustava. Zeta potencijal određuje interakcije između raspršenih čestica, što posljedično određuje stabilnost spomenutih čestica u kontekstu koagulacije ili agregacije sustava. Dispergirane čestice s visokim električnim površinskim nabojem će imati veće odbojne sile između čestica, koje posljedično sprječavaju agregaciju i rezultiraju visokim zeta potencijalom. [3] Visoka vrijednost zeta potencijala (negativna ili pozitivna) ukazuje na stabilnu emulziju, dok emulzije niskih vrijednosti imaju tendenciju koagulacije ili flokulacije. Glavni čimbenik koji utječe na sami iznos zeta potencijala je  $pH$  kontinuirane faze, a ostali utjecaji su ionska jakost, koncentracija površinski aktivnih tvari i temperatura.

Direktno mjerenje zeta potencijala je ograničeno, zato su razvijene različite metode indirektnog mjerenja. Elektroosmoza izražava strujanje tekućine koja se nalazi uz ravnu, površinu na koju je primijenjeno paralelno električno polje. Kretanje može biti kroz porozni materijal, duž kapilare ili membrane. Višak protuiona u disperziji će migrirati prema površini kapilare, odnosno izvoru suprotnog naboja. Mjerenjem maksimalnog protoka emulzije moguće je odrediti zeta potencijal prema jednadžbi:

$$\frac{v_{max}}{E} = \mu_E = -4\pi\epsilon_0 \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \quad (3)$$

Gdje je  $v_{max}$  brzina strujanja u centru kapilare,  $E$  je jakost električnog polja,  $\mu_E$  je maksimalna brzina strujanja uključujući električne naboje,  $D$  je difuzivnost nabijenih čestica,  $\eta$  je viskoznost i  $\zeta$  je zeta potencijal čestica. Osim elektroosmoze, moguće je indirektno mjeriti metodom

elektroforeze. Pretpostavimo da je električki nabijena čestica tekućina poznate viskoznosti (npr. kapljice emulzije), kretanje te emulzije pod određenim električnim poljem bi bilo u pozitivnoj korelaciji s njenim nosivim površinskim nabojem. Ovakva definicija predstavlja veliko pojednostavljenje, te je potrebno uzeti u obzir niz drugih faktora kao što su Stokes-ovo trenje i relaksacijski efekti. Uz to, razvijene su empirijske jednadžbe za izračunavanje vrijednosti  $\zeta$ -potencijala:

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} \left[ \frac{3\eta'(1 + \lambda) + 2\eta(1 - 2\lambda)}{3\eta' + 2\eta} \right] \quad (4)$$

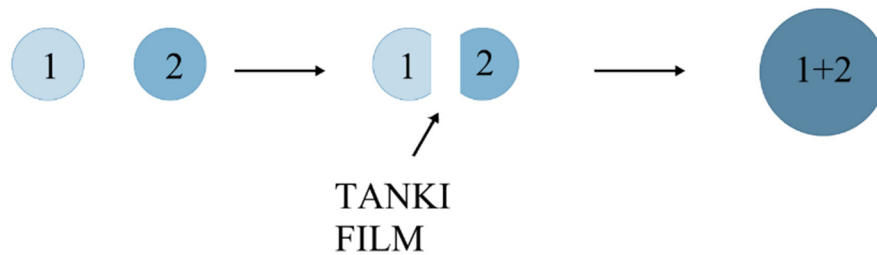
Gdje je  $\lambda$  vodljivost čestice fluida,  $\eta$  je viskoznost nenabijenog fluida,  $\eta'$  je viskoznost električno nabijenog fluida, i  $\mu_e$  je izmjerena brzina čestica. Primjena elektroforeze nije praktična u odnosu na druge metode glavni razlog tome je činjenica da na mobilnost nabijenih čestica utječe velik broj faktora. [15]

## 2.10. Razrušavanje emulzija

Destabilizacija emulzije ili odvajanje faza, odnosi se na proces kojim se prvobitno stabilni emulzijski sustav vraća u odvojene faze. Nekoliko mehanizama i čimbenika može doprinijeti destabilizaciji emulzija, uzrokujući njihovu razgradnju tijekom vremena. Ključni mehanizmi uništavanja emulzije dalje su objašnjeni, te prikazani na slici 9.

### 1. Koalescencija

Koalescencija je proces u kojem raspršene kapljice dolaze u kontakt, stvaraju tanki film, pucanjem filma stapaju se i na kraju spajaju, što dovodi do stvaranja većih kapljica. Ako film ne može puknuti, može doći do adhezije ili sljepljivanja. Koalescencija je potaknuta pucanjem međufaznog filma, a mogući uzroci su fluktuacije u debljini filma, te vodeće sile u području filma. Najtanje područje filma nalazi se na periferiji kontaktne zone i ovdje dolazi do pucanja. Priroda sila koje djeluju na film određuje je li film termodinamički stabilan, metastabilan ili nestabilan. Ovaj proces prikazan je na slici 7. Glavne sile su Van der Waalove sile i elektrostatske interakcije, opisane prema DLVO (Deyaguin–Landau—Verwey–Overbeek) teoriji, koje se javljaju pri većim udaljenostima čestica. Druge sile, koje se javljaju pri udaljenostima manjima od dvostruke kritične debljine dvosloja, su steričke interakcije. Smanjenje koalescencije moguće je dodatkom kombinacije hidrofilnog sufraktanta i lipofilnog kosufraktanta. [16]



Slika 7. Shematski prikaz koalescencije kapljica u emulziji

## 2. Flokulacija

Flokulacija se događa kada se raspršene kapljice približe jedna drugoj, ali se ne spajaju. Umjesto toga, oni stvaraju klastere ili agregate zbog privlačnih sila, kao što su van der Waalsove sile ili sile premošćivanja u slučaju flokulacije polimera. Dok flokulacija može dovesti do destabilizacije, ona također može biti reverzibilna pod određenim uvjetima.

## 3. Vrhljenje ("Creaming") i Sedimentacija

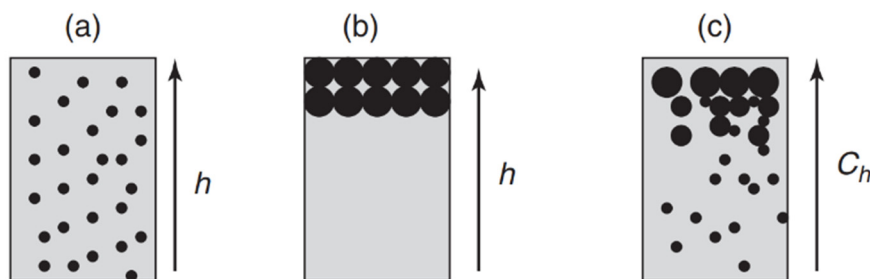
Vrhljenje i sedimentacija odnose se na odvajanje raspršenih kapljica zbog razlika u gustoći između dispergirane i kontinuirane faze. U kremi, lakše kapljice se dižu na vrh emulzije (obično se vidi u emulzijama ulje u vodi), dok se u sedimentaciji teže kapljice talože na dno (što se obično vidi u emulzijama voda u ulju). Ovi procesi su direktan utjecaj gravitacije i oni su izraženiji u emulzijama s velikim kapljicama. Kod malih kapljica ( $<0.1 \mu\text{m}$ ) dolazi do prevladavanja Brownieeve difuzije nad gravitacijskim silama prema jednadžbi:

$$kT \gg \frac{4}{3}\pi R^3 \Delta\rho gL \quad (5)$$

Gdje je  $k$  Boltzmann-ova konstanta,  $T$  je apsolutna temperatura,  $R$  je radijus kapljice,  $\Delta\rho$  je razlika gustoća faza, a  $L$  je visina spremnika. Monodisperzni sustavi kapljica radijusa većeg od  $1 \mu\text{m}$  podrazumijevaju potpuno odvajanje dispergirane faze i bistre kapljevine. Ovi slučajevi su rijetka pojava u industriji. Kod polidisperznih sustava, brzine odvajanja kapljica se razlikuju zbog veličina, te dolazi do koncentracijskog gradijenta. Veće kapljice će se brže izdvojiti i biti na samom vrhu ili na samom dnu. Ovo je izraženo sljedećom jednadžbom:

$$C(h) = C_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (6)$$

Gdje  $C(h)$  predstavlja koncentraciju kapljica pri određenoj visini  $h$ , a  $C_0$  koncentraciju na dnu ili vrhu spremnika. Sva tri navedena slučaja su prikazana na slici 8.



Slika 8. Shematski prikaz vrhnjenja emulzija za (a) kapljice radijusa  $< 0.1 \mu\text{m}$  (b) monodisperznih sustava kapljica radijusa  $> 1 \mu\text{m}$  i (c) polidisperznih sustava [10]

Postoje razni načini prevencije kremiranja i flokulacije. Primjena vodene i uljne faze iste gustoće je jedna mogućnost, ali je često nepraktična jer su gustoće često jednake samo za jednu specifičnu temperaturu. Smanjenje radijusa kapljica drastično smanjuje gravitacijski utjecaj na sustav, ovakav pristup je temelj za razvoj nano i mikroemulzija, koje ne pokazuju velike tendencije vrhnjenja/sedimentacije. Dodatak ugušćivača kao što su xantam guma, hidroksietilna celuloza, i drugi polimeri visoke molekularne mase dovodi do znatnog povećanja viskoznosti emulzije, što posljedično smanjuje utjecaj sedimentacije/vrhnjenja. [10]

#### 4. Ostwaldovo zrijenje ("Ostwald Ripening")

Ostwaldovo zrijenje je fenomen u kojem se manje kapljice nastoje otopiti i pridonijeti rastu većih kapljica. Nastaje zbog razlike u topljivosti disperzne faze u kontinuiranoj fazi. Topljivost disperzne faze,  $S(r)$ , izražena je na sljedeći način:

$$S(r) = S(\infty) \times \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (7)$$

Gdje je  $r$  polumjer čestice dispergirane faze,  $S(\infty)$  je topljivost čestice beskonačno velikog polumjera,  $\gamma$  je međufazna napetost površine,  $V_m$  je molekularni volumen dispergirane faze,  $R$  je opća plinska konstanta, i  $T$  je apsolutna temperatura.

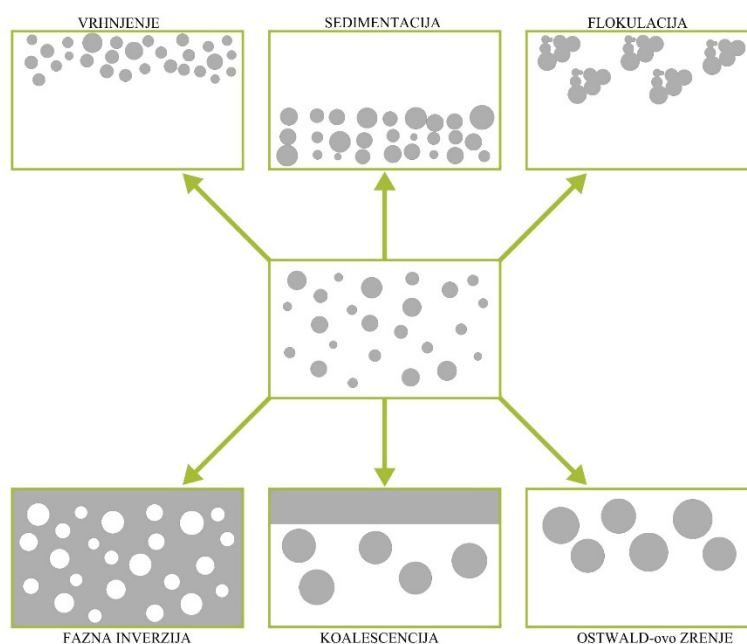
Veća je topljivost manjih čestica nego većih, što je posljedica La Place-ovog tlaka. Ostwaldovo zrijenje može se inhibirati homogenizacijom veličine kapljica emulzije i odabirom odgovarajuće uljne faze manje topive u vodi. U slučaju polarnih ulja, mala količina nepolarnog ulja može poboljšati utjecaj Ostwaldovog sazrijevanja zbog smanjenja topljivosti polarnog ulja u vodi. Suprotno tome, prisutnost alkohola i poliola povećava topljivost ulja, što rezultira poticanjem Ostwaldovog zrenja. [13]

## 5. Inverzija faza

Inverzija faza događa se kada emulzija prelazi iz jedne vrste (npr. ulje-u-vodi) u drugu (npr. voda-u-ulju). To može biti potaknuto promjenama u uvjetima okoline, kao što je temperatura ili dodavanje određenih komponenti. U mnogim slučajevima fazna inverzija prolazi kroz prijelazno stanje pri čemu se proizvode višestruke emulzije.

Osim navedenih mehanizama, degradacija emulgatora, kemijske reakcije komponenti u emulzijskom sustavu (oksidacija, hidroliza..) te kontaminacija su isto tako važni faktori kod razrušavanja emulzija.

Kako bi se spriječilo ili ublažilo razrušavanje emulzija, važno je kontrolirati i optimizirati različite čimbenike, uključujući izbor emulgatora, temperaturu, pH, raspodjelu veličine kapljica i miješanje. Dodatno, pravilno pakiranje, uvjeti skladištenja i upotreba konzervansa mogu biti potrebni za produljenje roka trajanja i stabilnosti proizvoda na bazi emulzije.



Slika 9. Shematski prikaz procesa razrušavanja emulzija

### 2.11. Reologija - Osnovni pojmovi

Ponašanje tvari pod utjecajem naprezanja varira ovisno o njezinoj prirodi, a reologija je znanost koja proučava te deformacije i strujanja. Kada se stres primijeni na idealne plinove ili kapljevine, oni prolaze kroz nepovratnu deformaciju i pokazuju viskozno ponašanje. Suprotno,

idealna čvrsta tijela reverzibilno se deformiraju pod naprežanjem, vraćajući se u svoje prvobitno stanje, te se mogu smatrati savršeno elastičnima. Prilikom proučavanja reologije materijala glavni pojam koji je potrebno definirati je viskoznost. Viskoznost je, u ovom kontekstu, mjera otpora tekućine protoku, prikazana jednačbom:

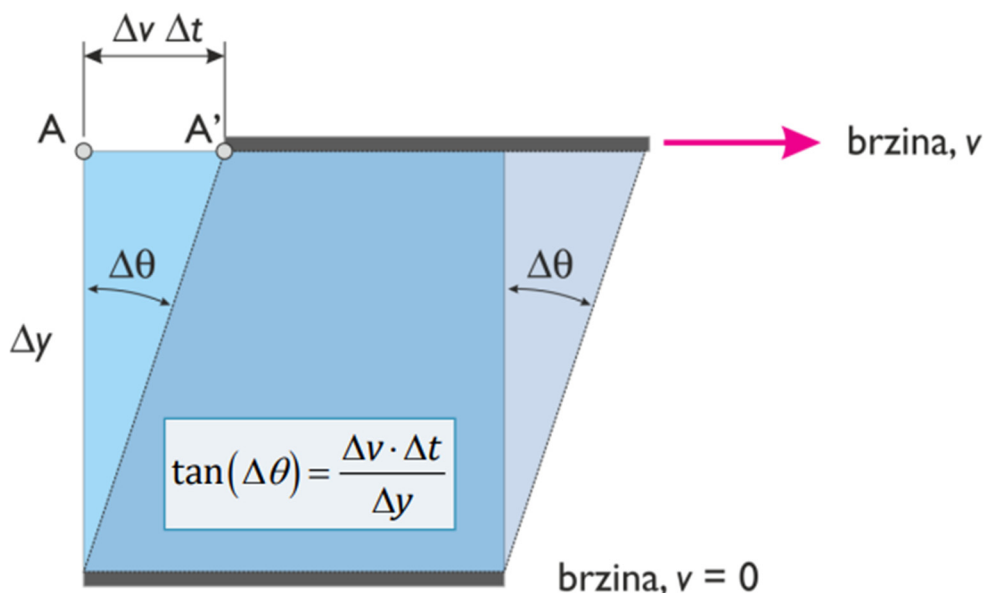
$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (8)$$

Gdje  $\eta$  označava dinamičku ili smičnu viskoznost Pa s,  $\tau$  označava smično naprežanje u Pa, a  $D$  smičnu brzinu u  $s^{-1}$ . Osim dinamičke, postoji još i kinematička viskoznost,  $\nu$ , koja se dobije izrazom:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (9)$$

gdje  $\eta$  označava dinamičku viskoznost, a  $\rho$  gustoću uzorka. Kinematička viskoznost se izražava u  $mm^2 /s$ .

Najjednostavniji oblik tekućina su Newtonove tekućine kod kojih je smično naprežanje proporcionalno brzini kutne deformacije odnosno tekućine koje pokazuju stalnu viskoznost bez obzira na smično naprežanje. [17] [18]



Slika 10. Shematski prikaz gibanja fluida između dvije ploče [17]

Kada bi se Newtonova tekućina gibala između dvije ploče, gdje je jedna ploča stacionarna, a druga se giba u jednom smjeru konstantnom brzinom (slika 10), vrijedili bi sljedeći izrazi:



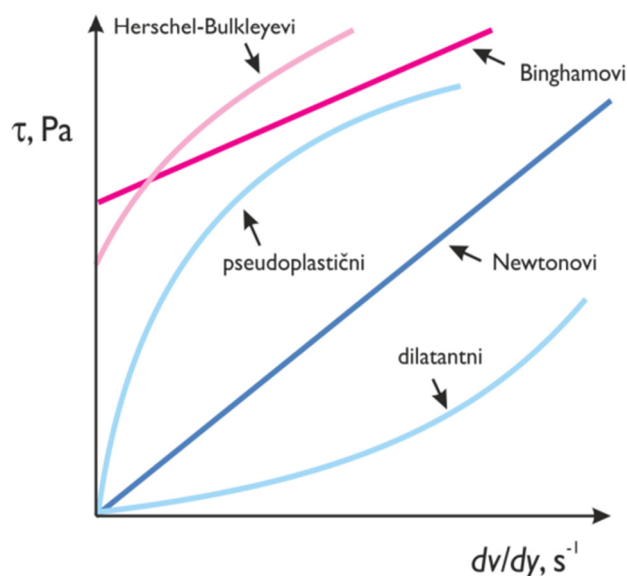
$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \frac{d\theta}{dt} \quad (10)$$

$$\eta = \text{konst.} \quad (11)$$

Iako je viskoznost konstantna u kontekstu smičnog naprezanja, ona je i dalje funkcija temperature i tlaka u slučaju plinova. Kod ne-Newtonovih tekućina viskoznost nije konstanta, već je funkcija gradijenta smične brzine:

$$\eta = f\left(\frac{dv}{dy}\right) \quad (12)$$

U tom slučaju prihvatljiviji izraz je prividna ili smična viskoznost. Postoje razne vrste ne-Newtonovih tekućina, čije su razlike u ponašanju tečenja prikazane grafom ovisnosti smičnog naprezanja o smičnoj brzini (slika 11). Neki od primjera ne-Newtonovih tekućina su pseudoplastične tekućine koje postaju manje viskozne povećanjem brzine smicanja, ili dilatantne tekućine kojima se povećava viskoznost povećanjem brzine smicanja. Postoje i viskoplastične tekućine, koje imaju granicu tečenja,  $\tau_0$ . Do granice tečenja se ponašaju kao elastična čvrsta tijela, a nakon prelaska granice se ponašaju kao tekućine, opisane Binghamovim, Herschel-Bulkleyevim modelom ili nekim drugim. [17]



Slika 11. Ovisnost smičnog naprezanja o smičnoj brzini ( $\tau = f\left(\frac{dv}{dy}\right)$ ) za različite ne-Newtonove tekućine. [17]

## 2.12. Reologija emulzija

Reologija je ključna za razumijevanje i predviđanje kako materijali reagiraju na primijenjene sile, naprezanja i deformacije. Ima vitalnu ulogu u raznim industrijama, kao što su proizvodnja hrane i kozmetike, farmaceutski proizvodi i obrada polimera, gdje su svojstva tečenja i deformacije materijala kritična za kvalitetu proizvoda i učinkovitost obrade. Tako je bitno poznavanje reoloških svojstava emulzija. Viskoznost može biti razlog nestabilnosti emulzije, ili jednostavno jedan od kriterija formulacije. Višefazni sustavi zahtijevaju detaljan opis viskoznosti. Nije dovoljno definirati samo jednu vrijednost pri određenoj temperaturi i tlaku, već za opis viskoznosti emulzija treba uzeti u obzir i druge čimbenike.

Iako reologija emulzija ima puno sličnosti kao i opis reologije suspenzija, bitno je naznačiti njihove razlike. Glavna stavka je reologija međufazne površine na granici faza u kojoj se nalaze tenzidi, polimeri i kopolimeri. Drugi čimbenici su razlika viskoznosti dispergirane i kontinuirane faze, što utječe na reologiju cijele emulzije, te deformacijska priroda dispergiranih čestica, posebno kod većih promjera. [10]

Postoje brojni čimbenici koji utječu na reologiju emulzija, kao što su molekularne interakcije, koloidne interakcije, sastojci emulzije, svojstva međufazne površine, te sami proces emulzifikacije, kao i uvjeti skladištenja emulzije. [1]

Promjena volumnog udjela disperzne faze znatno utječe na viskoznost emulzija; povećanjem volumnog udjela disperzne faze dolazi do proporcionalnog povećanja viskoznosti, prema jednadžbi 13, pri niskim koncentracijama kapljica. Međutim, prema jednadžbi 14 prikazano je da promjena postaje strmija pri većim koncentracijama.

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \quad (13)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-[\eta]\phi_c} \quad (14)$$

gdje je  $\phi_c$  kritični volumni udio kapljica pri kojem kapljice postaju tijesno pakirane; otežavajući tečenje. Ovo dovodi do gelastog ponašanja emulzije. Glavni razlog iza ovisnosti viskoznosti o volumnom udjelu su koloidne interakcije između dispergiranih kapljica.

Osim volumnog udjela faza, veličina, odnosno promjer kapljica dispergirane faze utječe na reologiju emulzije. Jedan od problema jest da često dolazi do agregacije kapljica, što dovodi do značajnog povećanja viskoznosti emulzije. To uzrokuje brzo stvaranje kremaste strukture [19]. Promjena veličine kapljica i distribucije veličine kapljica utječe na reologiju emulzije mijenjajući interakcije i udio volumena disperzne faze. Međutim, za rijetke emulzije, veličina

kapljica nema utjecaja na viskoznost ako nema privlačnih ili odbijajućih interakcija na velikim udaljenostima između kapljica.[20] u slučaju postojanja relativno velikog odbijanja između kapljica na većim udaljenostima, doći će do značajnog povećanja viskoznosti emulzije [20]. Veličina kapljica također ima važnu ulogu u koagulaciji kapljica, što utječe na reologiju emulzije [21]. Na primjer, veća koagulacija kapljica uzrokuje formiranje većih kapljica i, stoga, promjenu reologije emulzije. Reologija koncentriranih emulzija utječe na prosječnu veličinu kapljica i stupanj polidisperzije [22]. Stupanj polidisperzije, indeks polidisperzije ili jednostavno heterogenost može se definirati kao širina raspodjele molekulne mase u određenom polimeru. Veći stupanj polidisperzije ukazuje na široku raspodjelu molekulnih masa u određenom uzorku. To je karakteristika sintetskih polimera. Polidisperzija kontrolira maksimalni faktor pakiranja za emulzije koje sadrže sljepljene kapljice. Kada su kapljice u koncentriranoj emulziji nejednake veličine ili polidisperzne, imaju sposobnost učinkovitijeg pakiranja. Dakle, viskoznost takvih emulzija postaje manja u usporedbi s monodisperznom emulzijom čak i uz isti udio volumena kapljica. U malim veličinama kapljica, formiranje trodimenzionalne mreže gela pri nižim udjelima volumena postaje teško, osim ako emulzije ne sadrže flokulirane kapljice. Stoga, veličina kapljica ima utjecaj na reologiju emulzija zbog svojeg utjecaja na interakcije. [23]

### **2.12.1. Mjerenje viskoznosti emulzija**

Reometar je instrument koji se koristi za mjerenje reoloških svojstava materijala, odnosno za proučavanje njihovog ponašanja pod utjecajem sile ili deformacije. Ovaj uređaj sastoji se od kućišta, u kojem se nalaze motor i grijači, povezanih s mjernim vretenom. Načelo rada reometra temelji se na kretanju mjernog vretena unutar mjerne posude koja sadrži uzorak materijala. Mjerno vreteno može izvoditi rotaciju u jednom smjeru ili oscilaciju oko svoje osi, a pokreće ga motor smješten unutar kućišta reometra. Reometar mjeri različite parametre, uključujući okretni moment, kut otklona vretena te brzinu rotacije ili oscilacije vretena. Iz tih podataka, reometar izračunava smično naprezanje, deformaciju i smičnu brzinu materijala. Važno je napomenuti da moderniji reometri omogućavaju postavljanje zadane vrijednosti zakretnog momenta ili brzine okretanja vretena, na temelju kojih se mjere i određuju ostali parametri. Također, postoje modeli reometra koji omogućavaju obje opcije mjerenja – s rotirajućim ili oscilirajućim kretanjem vretena, pri čemu takve izvedbe uključuju dva motora u svom kućištu. Jedan od ključnih elemenata reometra je temperatura. Mjerenja se provode pri precizno kontroliranoj temperaturi, jer čak i manje promjene temperature mogu značajno utjecati na

reološka svojstva materijala. Reometar također može odrediti vrijednosti modula pohrane i modula gubitka, ovisno o načinu kretanja vretena (rotacija ili oscilacija). [24]

### 2.13. Rast mikroba i konzervansi

Većina kozmetičkih pripravaka, zbog svog organskog sastava i visokog udjela vode, proizvodi su koje mikroorganizmi mogu lako razgraditi. Mikrobnna kontaminacija u kozmetici predstavlja važan rizik za zdravlje potrošača, jer u tim uvjetima kontaminirani proizvodi mogu dovesti do iritacije ili infekcije, posebno kada se nanose na oštećenu kožu. Kako bi se spriječio rast mikroba, konzervansi su tvari koje se često dodaju kozmetičkim proizvodima s prvenstvenom svrhom inhibicije razvoja mikroorganizama (antimikrobna funkcija). Međutim, mogu se dodati i za zaštitu kozmetike od oštećenja i propadanja uzrokovanih izlaganjem kisiku (antioksidativna funkcija) ili UV svjetlu (fotozaštitna funkcija). Budući da su biološki aktivni proizvodi, konzervansi mogu djelovati kao toksični, iritirajući ili senzibilizirajući agensi.

Postoji velik broj antimikrobnih konzervansa, koji su grupirani po kemijskoj strukturi i karakterističnim funkcionalnim grupama:

- Organske kiseline i njihove soli

Ovi konzervansi ovisni su o *pH*, jer pokazuju aktivnost samo u kiselom obliku, iako se obično dodaju formulacijama kao soli kako bi se olakšalo ugrađivanje. Međutim, sama sol ne pokazuje antimikrobno djelovanje sve dok se *pH* ne spusti dovoljno da dođe do oslobađanja oblika slobodne kiseline. Često korištene kiseline su benzojeva kiselina, sorbirna kiselina i salicilna kiselina.

- Alkoholi i njihovi derivati

Konzervansi s hidroksilnim skupinama ( $-OH$ ) također mogu imati kiselinska svojstva, iako u manjoj mjeri nego organski konzervansi kiselinskog tipa. Ova skupina konzervansa uključuje spojeve poput benzilnog alkohola, izopropil metilfenola, fenoksietanola, fenoksietanola i o-fenilfenola. Posebno važni su alkil esteri 4-hidroksibenzojeve kiseline (4-HB, poznati i kao parabeni). Najčešći su metil, etil, propil, izopropil, butil, izobutil i benzil esteri. Ovi spojevi pokazuju antigljivična svojstva i djeluju protiv gram-negativnih bakterija. Antimikrobna aktivnost ovih kemikalija povećava se kako se povećava broj ugljikovih atoma u alkilnom lancu, dok, suprotno tome, njihova topivost u vodi paralelno opada. Stoga je način njihovog uključivanja u formulaciju posebno kritičan jer su aktivni samo u vodenoj fazi i ovisе o *pH*

vrijednosti (visoke  $pH$  vrijednosti dovode do disocijacije parabena). Iz tog razloga, parabeni se ponekad uključuju u obliku njihovih natrijevih i kalijevih soli. Ostale vrste konzervansa uključuju:

- Formaldehid, metin glikol i formaldehidne spojeve
- Izotiazolinoni
- Halogenirani konzervansi
- Kvarterne amonijeve soli [25]

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Cilj rada

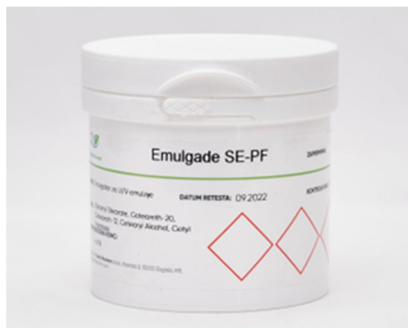
Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj različitih emulgatora u formulacijama krema za lice na reološka svojstva i oksidacijsku stabilnost krema. Reološka ispitivanja provedena su na Ispitivanja su provedena na formulacijama krema za lice s različitim emulgatorima i ko-emulgatorima.

### 3.2. Materijali

#### 3.2.1. Emulgatori

##### Emulgade SE-PF

BASF, Njemačka, slika 12, je neionski emulgator koji se koristi kao baza za izradu emulzija ulje u vodi O/W. HLB vrijednosti: 5,8. Koristi se kao kompleksni emulgator u prirodnoj kozmetici. Pogodan je za izradu svih vrsta krema i losiona. Dolazi u obliku zrnaca poput voska, temperatura taljenja mu je 49-52°C. Daje kreme i mlijeka fine i lagane teksture. Nazivi: gliceril stearat (i) cetearat-20 (i) cetearat-12 (i) cetearil alkohol (i) cetil palmitat [26]



Slika 12. Emulgade SE-PF [27]

##### Emulgator Phytocream® 2000

Kalij palmitoil hidrolizirani pšenični protein, gliceril stearat, cetearil alkohol predstavljaju prirodni emulgator na bazi proteina pšenice, proizveden od strane tvrtke Sinerga S.p.A. iz Italije, slika 13. Ovaj neionsko/anionski O/W emulgator karakterizira posebna struktura koja stvara mrežu tekućih kristala, olakšavajući formuliranje stabilnih sustava. Njegova sposobnost oponašanja prirodne lipidne organizacije stanične membrane omogućuje mu topljenje u stratum corneum, pridonoseći povećanoj zaštiti kože. Zahvaljujući svojim karakteristikama, emulgator može sadržavati visoke postotke uljne faze, čak do 40%. Njegova lipoproteička priroda

kompatibilna je s ljudskom kožom, prilagodljiva epidermalnim strukturama. Kao anionsko/neionski emulgator s teorijskom HLB vrijednošću od  $11 \pm 1$ , sprječava transepidermalni gubitak vode i formira mrežu tekućih kristala. Ovaj emulgator je koristan u formulacijama bogatim biljnim uljima, s preporučenom količinom od 4 do 10%. Njegova obnavljajuća i hranjiva svojstva čine ga izuzetno svestranim, prilagođenim širokom rasponu viskoznosti. Dostupan je u obliku voštanih kuglica ili pahuljica te se preporučuje za izradu krema i mlijeka za tijelo, budući da posjeduje izvrstan emulzijski kapacitet. [28]



Slika 13. Phytocream 2000 [29]

### 3.2.2. Ulja

#### Ulje bršljana

Uljni macerat bršljana u suncokretovom ulju, slika 14, botanički naziv *Hedera helix*. Dobiva se procesom maceriranja listova bršljana u suncokretovom ulju. Neutralnog je mirisa, tradicionalno se koristi za tretiranje gljivičnih infekcija kože i venskih tegoba, te protiv celulita. Prodire u kožu i zahvaljujući svojim aktivnim sastojcima saponinima, razgrađuje celulit mnogo bolje od kofeina poznatog po anticelulitnom učinku. Također, ono obnavlja i regenerira kožu, osvježava i tonizira, a koristi se i kod opekotina kože nastalih pretjeranim izlaganjem suncu. [30]



Slika 14. Ulje Bršljana [30]

### Ulje marelice

Ulje marelice, slika 15, botanički naziv *Prunus armeniaca*, dobiva se hladnim tiještenjem koštica marelice. Ovo ulje je bogat emolijens koji sadrži visoke koncentracije antioksidansa i masnih kiselina, naročito s visokim udjelom oleinske (58-66 mas. %) i linolne kiseline (29 mas. %). [31] Djeluje kao snažni emolijens pa je zato poželjno u kozmetici za lice i tijelo, te u raznim losionima, balzovima te pripravcima za njegu kose i vlasišta. Vrlo brzo se upija u kožu te pokazuje regenerativna i hranjiva svojstva, zbog čega se često primjenjuje u formulaciji krema za suhi tip kože. [32] [33] Hidrogenirano ulje koštica marelice također djeluje kao nevodeno sredstvo za povećanje viskoznosti. [31]



Slika 15. Ulje marelice [33]

### **3.2.3. Ostale kemikalije**

#### Geogard 221

Geogard 221, slika 16, je jedinstvena mješavina dehidrooctene kiseline kao primarnog aktivnog sastojka (8 vol%) i benzil-alkohola (87 vol%) koji se koristi kao konzervans. Fizikalne karakteristike uključuju topljivost u vodi, svjetlo-žutu boju, blagi miris. Geogard 221 se uobičajeno koristi u koncentracijama od 0.2-0.8% u proizvodima koji se ispiru i onima koji se ne ispiru. Testovi koji su provedeni za usporedbu Geogarda 221 naspram parabena i mješavina parabena pokazuju njihovu bolju učinkovitost i djelotvornost, kao i veću efikasnost u formulacijama s nižim *pH*. Prihvaćen je od strane od ECOCERTA-a kao sintetski konzervans koji je dozvoljen za uporabu u ekološkoj i organski certificiranoj kozmetici. [34]





Slika 16. Konzervans Geogard 221 [35]

### Eterično ulje geranija

Eterično ulje geranija, slika 17, botanički naziv *Pelargonium graveolens*, se upotrebljava u kozmetičkoj industriji za izradu parfema i drugih kozmetičkih proizvoda. Dobiva se parnom destilacijom listova i grančica, te ima snažan miris koji podsjeća na ružu. U narodnoj medicini geranijem su liječene bolesti kao što su: kožni problemi, dizenterija, hemoroidi, upale i obilne menstruacije. Primjenjuje se kod akni, proširenih kapilara, sitnih rana i krvarenja, seboroičnog dermatitisa, za njegu kože s borama. [36]



Slika 17. Eterično ulje Geranij [37], cvijet Geranij [38]

### Cetiol C5

Cetiol C5 (Coco-Silicone), 100% prirodna, obnovljiva sirovina, proizvođač Elemental Rumunjska, je kozmetički ovlaživač i omekšivač odnosno emolijens, proizvod koji sprječava isušivanje kože i pomaže održavanju njezine vlažnosti. Bezbojno je do lagano žućkasto, prozirno ulje, blagog mirisa, izvrsnih sposobnosti razmazivanja, s primjenom u proizvodnji kozmetike kao dobra alternativa silikonima kao što je ciklometikon. Preporučuje se za njegu suhe i jako osjetljive kože. [39]

### Macerat mrkve

Macerat mrkve je pripremljen u laboratoriju Zavoda za inženjerstvo površina polimernih materijala, ekstrakcijom osušene mrkve u suncokretovom ulju.

Macerat mrkve koristi se kao dodatak za formulacije koje se koriste za sunčanje i njegu oštećene kože. Koristi se za njegu kože te djeluje protiv bora, a koži vraća sjaj. Aktivna supstanca u mrkvi su karotenoidi koji sprječavaju štetno djelovanje UV zraka i štite kožu od štetnog utjecaja okoliša. Mogu se koristiti kao čisti macerati pripremljeni u različitim uljima (kokosovo, suncokretovo, itd.) ili se koriste kao sastojci u brojnim kozmetičkim formulacijama za njegu kože i kose.

### Hamamelis hidrolat

Hidrolat hamamelisa (američka lijeska), Elemental, Rumunjska, jedan je od najjačih antioksidansa koji djeluje adstringentno, antibakterijski, regenerativno, protuupalno; smanjuje crvenilo, osip, svrab, otekline i ljuštenje kože. Daje koži tonus, djeluje protiv bora i upala, regenerira kožu. Dobar kod zrele kože te kod atopijskog dermatitisa. [40]

### Ceramidni liposomski kompleks

Ceramide complex, Fergon, Hrvatska, predstavlja najvažnije strukturne elemente koji čine zaštitnu kožnu barijeru. Gubitkom ceramida dolazi do isušivanja i starenja kože. Dobivaju se iz kvalitetnih biljnih ulja.

Sadrži fosfolipide i sfingolipide. Sprječava oštećenje DNA molekule i povećava stupanj obnavljanja UV-zrakama oštećenih keratinocita. Koristi se za regenerativnu njegu kože. [41]

### Vitamin C MAP

Magnezijev askorbil fosfat, Ellemental, Rumunjska. Stabilni oblik vitamina C koji se koristi u kozmetici kao jaki antioksidans. U kombinaciji s vitaminom E i vitaminom C pojačava mu se učinkovitost. Vrlo korisna komponenta u pripravi kozmetičkih proizvoda.

Stimulira proizvodnju kolagena, povećava čvrstoću kože, doprinosi smanjenju finih linija i bora i koristan je sastojak formulacija za njegu zrele kože. Vitamin C se često koristi i u različitim formulacijama za njegu kose, u pripravcima protiv akni i za nečistu kožu.

Dodaje se u vodenu fazu kozmetičke formulacije u koncentraciji 0,2 – 5%. Do 2% služi kao oksidans, a koncentracije do 5% koriste se u tretmanima hiperpigmentacija. Smije se kratkotrajno zagrijati do 75 °C. Najbolje ga je dodavati na kraju izrade emulzija, prethodno otopljenog u malo vode. Optimalno djeluje pri pH 6-7. Pri pH manjem od 6 može uzrokovati promjenu boje emulzije. [42]

### Glicerol

Glicerol, redestiliran p. a. proizvođač Gram mol, Hrvatska.

### Voda

Destilirana voda.

## **3.3. Priprava emulzija**

U radu su pripravljene formulacije emulzija na bazi ulja marelice te na bazi ulja bršljana s dvije vrste emulgatora, Phytocream 2000 i Emulgade SE-PF, tablice 3 - 6.

Za pojedinu formulaciju masa ulja je fiksna, a koncentracija emulgatora se povećavala, od 4% do 10%, u koraku od 2%. Udjeli ostalih faza su fiksni, te se zbog promjene koncentracije emulgatora smanjuje masa, odnosno udio vode.

Za pripravu emulzija korišten je sljedeći pribor:

- analitička vaga
- magnetska miješalica
- 2 laboratorijske čaše 100 cm<sup>3</sup>
- metalna žlica
- metalna špahtlica

- kapalice
- stakleni štapić
- posudice za vaganje

### **3.3.1. Postupak izrade emulzija**

Emulziju čine dvije faze, faza A masna faza i faza B vodena faza koje se pripremaju u zasebnim čašicama od 100 ml. U jednu čašicu izvažu se svi sastojci faze A a u drugoj svi sastojci faze B. Čašica s fazom A se postavi na magnetsku miješalicu i zagrije na 70-75°C uz miješanje da se otopi emulgator te da ne dođe do stvrdnjavanja uljne faze na površini čaše.

U fazu A postupno se dodaje vodena faza (faza B) i lagano miješa metalnom špahtlicom (oko 2 min) te se brzo doda konzervans Geogard 221. Emulzija se nakon toga miješa mikserom i pazi se da ne dođe do pjenjenja.

Kad emulzija zgusne ohladi se na oko 45 °C i doda se Ceramide liposomski kompleks. Krema je gotova kada se postigne konzistencija pudinga. Gotova emulzija (krema) stavlja se u dezinficiranu posudicu. pH gotove emulzije mjeri se indikator papirom na taj način da se uzme malo emulzije i razrijedi destiliranom vodom.

U radu je pripravljeno šesnaest formulacija emulzija (krema) a njihov sastav dan je u tablicama 3 do 6.

U 8 formulacija korišteno je ulje marelice s različitim udjelom dva različita emulgatora Phytocream 2000 (tablica 3, recepture R1, R2, R3 i R4) te emulgatora SE-PF odnosno gliceril stearata (tablica 4, recepture R5, R6, R7 i R8).

Tablica 3. Sastav formulacije emulzije kreme ulja marelice / emulgator Phytocream 2000

<b>Formulacija</b> <i>Krema Ulje marelice / emulgator Phytocream 2000</i>					R1	R2	R3	R4
Udio emulgatora					4	6	8	10
Faza	Sastojak	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g
<b>A</b>	Cetiol C5	3	1,5	-	-	-	-	-
	Biljno ulje marelice	12	6	12	4,8	4,8	4,8	4,8
	Macerat mrkve	5	2,5	-	-	-	-	-
	Emulgator (Phytocream 2000)	7	3,5	4,6,8,10	1,6	2,4	3,2	4,0
<b>B</b>	Hamamelis hidrolat	20	10	-	-	-	-	-
	Glicerol	2	1	2	0,8	0,8	0,8	0,8
	Voda	do 100%	21,6	do 100%	32,48	31,68	30,88	30,08
	C vitamin	2	1	-	-	-	-	-
<b>C</b>	Eterično ulje Geranija	0,4	0,2	-	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>D</b>	Konzervans Geogard 221	0,4	0,2	0,4	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>E</b>	Ceramidni liposomski kompleks	5	2,5	-	-	-	-	-

A – masna faza, B – vodena faza, C, D, E – ostale faze

Tablica 4. Sastav formulacije emulzije kreme ulja marelice / emulgator SE-PF

<b>Formulacija</b> <i>Krema ulje marelice / emulgator SE-PF</i>					R5	R6	R7	R8
Udio emulgatora					4	6	8	10
Faza	Sastojak	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g
<b>A</b>	Cetiol C5	3	1,5	-	-	-	-	-
	Biljno ulje marelice	12	6	12	4,8	4,8	4,8	4,8
	Macerat mrkve	5	2,5	-	-	-	-	-
	Emulgator (SE-PF)	7	3,5	4,6,8,10	1,6	2,4	3,2	4,0
<b>B</b>	Hamamelis hidrolat	20	10	-	-	-	-	-
	Glicerol	2	1	2	0,8	0,8	0,8	0,8
	Voda	do 100%	21,6	do 100%	32,48	31,68	30,88	30,08
	C vitamin	2	1	-	-	-	-	-
<b>C</b>	Eterično ulje Geranija	0,4	0,2	-	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>D</b>	Konzervans Geogard 221	0,4	0,2	0,4	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>E</b>	Ceramidni liposomski kompleks	5	2,5	-	-	-	-	-

U narednih 8 formulacija korišteno je ulje bršljana s različitim udjelom dva različita emulgatora Phytocream 2000 (tablica 5, recepture R9, R10, R11 i R12) te emulgatora SE-PF odnosno gliceril stearata (tablica 6, recepture R13, R14, R15 i R16).

Tablica 5. Sastav formulacije emulzije kreme ulja bršljana / emulgator Phytocream 2000

<b>Formulacija</b> <i>Krema ulje bršljana / emulgator Phytocream 2000</i>					<b>R9</b>	<b>R10</b>	<b>R11</b>	<b>R12</b>
Udio emulgatora					<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Faza	Sastojak	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g
<b>A</b>	Cetiol C5	3	1,5	-	-	-	-	-
	Biljno ulje bršljana	12	6	12	4,8	4,8	4,8	4,8
	Macerat mrkve	5	2,5	-	-	-	-	-
	Emulgator (Phytocream 2000)	7	3,5	4,6,8,10	1,6	2,4	3,2	4,0
<b>B</b>	Hamamelis hidrolat	20	10	-	-	-	-	-
	Glicerol	2	1	2	0,8	0,8	0,8	0,8
	Voda	do 100%	21,6	do 100%	32,48	31,68	30,88	30,08
	C vitamin	2	1	-	-	-	-	-
<b>C</b>	Eterično ulje GERANIJA	0,4	0,2	-	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>D</b>	Konzervans (Cosgard ili Geogard 221)	0,4	0,2	0,4	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>E</b>	Ceramidni liposomski kompleks	5	2,5	-	-	-	-	-

Tablica 6. Sastav formulacije emulzije kreme ulje bršljana / emulgator SE-PF

<b>Formulacija</b> <i>Krema ulje bršljana / emulgator SE-PF</i>					<b>R13</b>	<b>R14</b>	<b>R15</b>	<b>R16</b>
Udio emulgatora					<b>4</b>	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Faza	Sastojak	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Udio (%)	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g	Masa (g) 40 g
<b>A</b>	Cetiol C5	3	1,5	-	-	-	-	-
	Biljno ulje bršljana	12	6	12	4,8	4,8	4,8	4,8
	Macerat mrkve	5	2,5	-	-	-	-	-
	Emulgator (SE-PF)	7	3,5	4,6,8,10	1,6	2,4	3,2	4,0
<b>B</b>	Hamamelis hidrolat	20	10	-	-	-	-	-
	Glicerol	2	1	2	0,8	0,8	0,8	0,8
	Voda	do 100%	21,6	do 100%	32,48	31,68	30,88	30,08
	C vitamin	2	1	-	-	-	-	-
<b>C</b>	Eterično ulje GERANIJA	0,4	0,2	-	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>D</b>	Konzervans Geogard 221	0,4	0,2	0,4	0,16	0,16	0,16	0,16
<b>E</b>	Ceramidni liposomski kompleks	5	2,5	-	-	-	-	-

### 3.4. Ispitivanje reoloških svojstava

Reometar je uređaj koji se koristi za mjerenje reoloških svojstava materijala, odnosno njihovog ponašanja pod utjecajem sile ili deformacije. Ovi uređaji su posebno važni u područjima kao što su kemija, farmacija, prehrambena industrija, ali i u istraživanju materijala. Ovaj uređaj sastoji se od kućišta, u kojem se nalaze motor i grijači, povezanih s mjernim vretenom. Načelo rada reometra temelji se na kretanju mjernog vretena unutar mjerne posude koja sadrži uzorak materijala.

Mjerno vreteno može izvoditi rotaciju u jednom smjeru ili oscilaciju oko svoje osi, a pokreće ga motor smješten unutar kućišta reometra. Reometar mjeri različite parametre, uključujući okretni moment, kut otklona vretena te brzinu rotacije ili oscilacije vretena. Iz tih podataka, reometar izračunava smično naprezanje, deformaciju i smičnu brzinu materijala. Važno je napomenuti da moderniji reometri omogućavaju postavljanje zadane vrijednosti zakretnog momenta ili brzine okretanja vretena, na temelju kojih se mjere i određuju ostali parametri.

Također, postoje modeli reometra koji omogućavaju obje opcije mjerenja - s rotirajućim ili oscilirajućim kretanjem vretena, pri čemu takve izvedbe uključuju dva motora u svom kućištu. Jedan od ključnih elemenata reometra je temperatura. Mjerenja se provode pri precizno kontroliranoj temperaturi, jer čak i manje promjene temperature mogu značajno utjecati na reološka svojstva materijala. Reometar također može odrediti vrijednosti modula pohrane i modula gubitka, ovisno o načinu kretanja vretena (rotacija ili oscilacija). Reometri su nezamjenjivi alati u raznim industrijskim sektorima poput kemije, farmacije i prehrambene industrije. Također su ključni za znanstvena istraživanja materijala, pružajući detaljne informacije o njihovim reološkim karakteristikama. [24]

U ovom radu je za mjerenje reoloških svojstava korišten je RheolabQC reometar, Austrijskog proizvođača Anton Paar, prikazan na slici 18.



Slika 18. Reometar RheolabQC [43]

Reometar RheolabQC, smješten unutar kućišta, opremljen je elektronički komutiranim motorom koji pokreće vreteno te enkoderom motora za osiguravanje kratkog vremena odziva. Ovaj reometar također posjeduje Peltier uređaj koji omogućuje jednostavno održavanje temperature u rasponu od  $-20$  do  $180^{\circ}\text{C}$ . Za mjerenje reoloških svojstava, ovaj model reometra omogućuje korištenje mjernih vretena različitih oblika i dimenzija. Mjerno vreteno lako se pričvršćuje na kućište reometra. Na samom kućištu reometra nalazi se ekran za prikaz mjernih parametara, kao i tipkovnica za podešavanje uvjeta mjerenja. Alternativno, mjerni parametri mogu se definirati pomoću softvera na računalu, s kojim je reometar povezan. Reometar nudi



opcije mjerenja sa kontroliranom smičnom brzinom ili kontroliranim smičnim naprežanjem. Rezultati mjerenja su vidljivi na softveru, a također postoji opcija ispisa dobivenih rezultata putem pisača. Mjerni raspon viskoznosti ovog reometra kreće se od 1 do  $10^9$  mPas. Što se tiče smične brzine, mjerni raspon iznosi od  $10^{-2}$  do  $4000\text{ s}^{-1}$ . Za smično naprežanje, mjerni raspon je između 0,5 i 30000 Pa. [43]

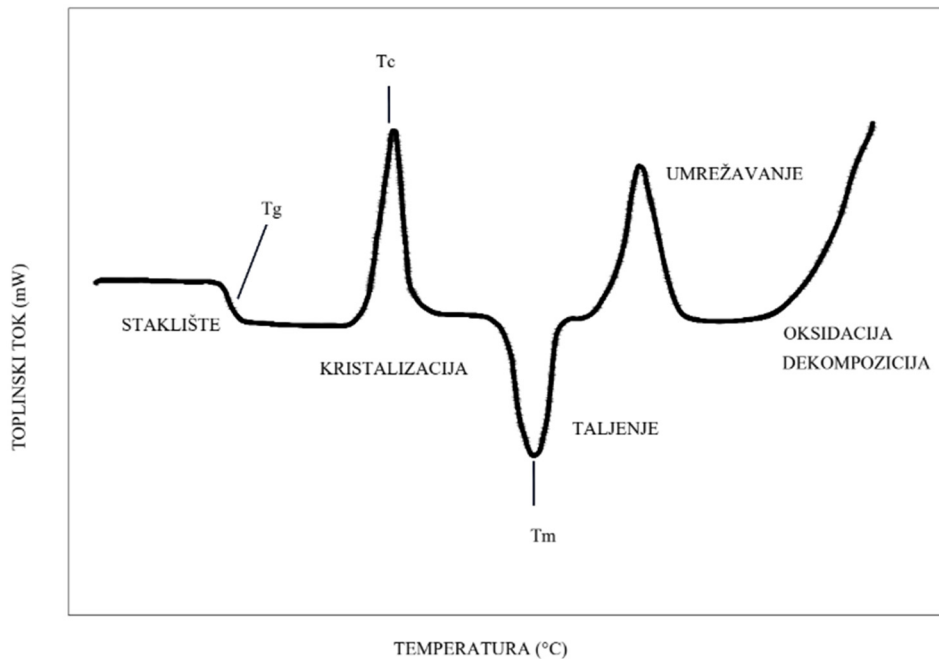
### 3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC, je najčešće korištena toplinska metoda analize materijala, primarno zbog brzine i jednostavnosti analize. Koristi se za mjerenje endotermnih i egzotermnih prijelaza u funkciji temperature ili vremena. Primjenjuje se za karakterizaciju širokog spektra materijala poput polimera, farmaceutskih spojeva, prehrambenih proizvoda, organskih i anorganskih kemikalija, gline minerala, metala. Za mjerenje je potreban uzorak i referentni material. Instrument, poznat i kao diferencijalni pretražni kalorimetar, uspoređuje toplinske karakteristike uzorka s referentnim materijalom koji ne reagira tijekom ispitivanja. Instrument je prikazan na slici 19.



Slika 19. DSC uređaj Mettler Toledo DSC823e [44]

Princip rada temelji se na mjerenju promjene toplinskog toka s vremenom ili s temperaturom uzorka ili referentnog materijala te izračunavanju toplinske energije koja se razmjenjuje između uzorka i okoline. Ovom metodom moguće je odrediti endotermne i egzotermne toplinske prijelaze, zatim temperatura staklastog prijelaza (staklište) za amorfne materijale ( $T_g$ ), temperatura taljenja ( $T_m$ ), temperatura kristalizacije ( $T_k$ ), postotak kristalnosti, očvršćivanje (curing), toplinska stabilnost, OIT, razgradnja. Na slici 20 prikazana je DSC krivulja s karakterističnim toplinskim prijelazima i temperaturama.



Slika 20. DSC krivulja

Eksperiment diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) započinje vaganjem prazne posudice za uzorak, koja je obično izrađena od materijala poput aluminijske, zlatne, nehrđajućeg čelika ili staklenih ampula. Često se koriste hermetičke posudice kako bi se spriječilo djelovanje vanjskih čimbenika. Nakon toga, mala količina uzorka pažljivo se prenosi u posudicu kako bi se osiguralo ravnomjeran raspored na dnu. Potrebno je ravnomjerno i tanko nanijeti uzorak kako bi se smanjio toplinski gradijent i radi boljeg toplinskog kontakta s posudicom. Posuda se može hermetički zatvoriti ili ostati otvorena, a zatim se ponovno važe kako bi se odredila točna masa uzorka. U DSC instrumentu smještaju se posudica s uzorkom i referentna posudica (prazna). Moguća je primjena smjesa kisika i dušika, ili samo kisika, kao struje plina ako se ispituju procesi oksidacije materijala. Ako DSC uređaj ima autosampler, omogućuje se sekvencijalno izvođenje više posudica s uzorkom smještenih u držaču, što olakšava višestruka ispitivanja. Nakon pripreme uzoraka i pozicioniranja posuda, DSC instrument je spreman za provođenje pokusa. Moderni DSC uređaji obično su računalno kontrolirani, što omogućuje automatsko izvođenje eksperimenta nakon što korisnik unese parametre poput temperaturnog programa i kalibracijskih detalja. [43, 45]

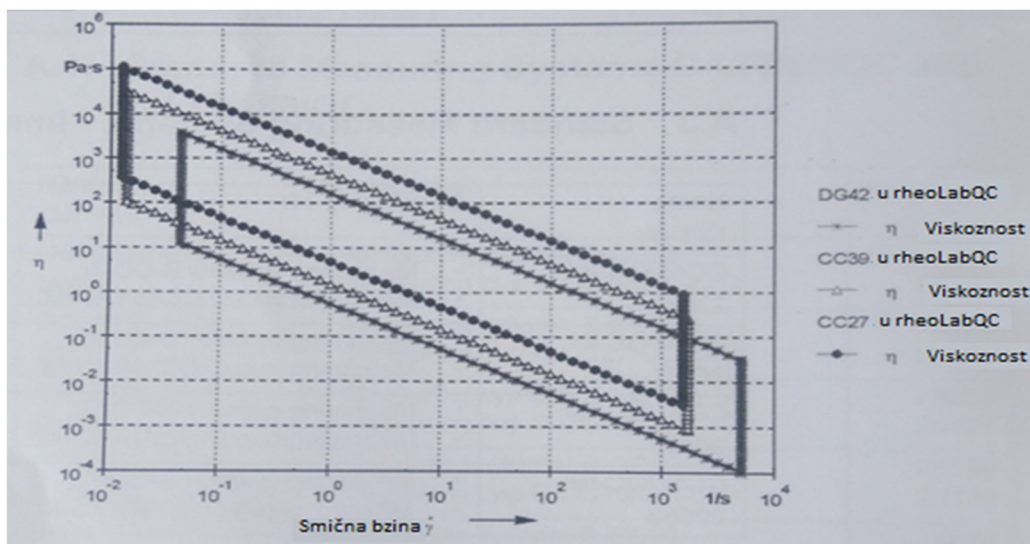
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Rezultati reoloških ispitivanja

U nastavku su dani rezultati mjerenja reoloških svojstava na reometru uzoraka R1-R16, te čistog ulja marelice i ulja bršljana. Reološka svojstva ispitivana su na RheoLabQC rotacijskom reometru, proizvođača Anton Paar, Austrija. RheolabQC idealan je za ispitivanje reološkog ponašanja emulzija i disperzija. Ovisnost smičnog naprezanja o promjeni smične brzine formulacija emulzija određivana je u smjeru povećanja smične brzine od  $0 \text{ s}^{-1}$  do  $196 \text{ s}^{-1}$  i u smjeru smanjenja smične brzine od  $196 \text{ s}^{-1}$  do  $0 \text{ s}^{-1}$ . Mjerena je ovisnost viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ). Krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi su izrađene pomoću softvera RheoCompass™. Korištenjem navedenog softvera podešen je program mjerenja navedenih svojstava uz promjenu temperature u tri koraka:

- podizanje temperature od  $23^\circ\text{C}$  do  $50^\circ\text{C}$ , brzinom  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (RAMP UP),
- držanje temperature na  $50^\circ\text{C}$ , te
- spuštanje temperature od  $50^\circ\text{C}$  do  $23^\circ\text{C}$ , brzinom  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  (RAMP DOWN).

Za mjerenja je korišteno vreteno CC27 maksimalne brzine  $500 \text{ s}^{-1}$  s mogućnošću mjerenja u temperaturnom području od  $-40^\circ\text{C}$  do  $300^\circ\text{C}$  te područjem mjerenja viskoznosti prikazano na slici 21.

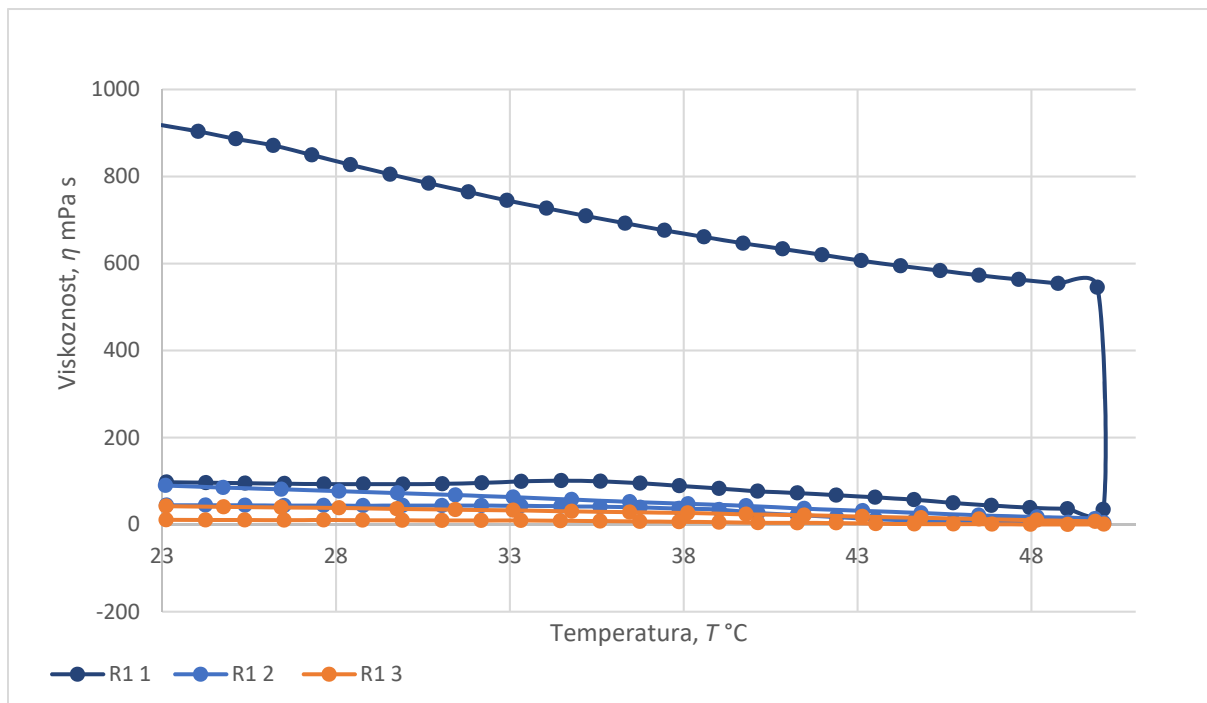


Slika 21. Područje mjerenja viskoznosti mjernih vretena DG42, CC39 i CC27

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) prikazane su na slikama 22-37. Mjerenja su provedena 3 puta za redom kako bi se dobili što vjerodostojniji rezultati.

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R1, koja sadrži ulje marelice i 4% emulgatora Phytocream 2000 za tri mjerenja, prikazane su na slici 22, tablica 7.

### **Formulacija R1** *Ulje marelice udio emulgatora Phytocream 2000 4%*



Slika 22. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R1

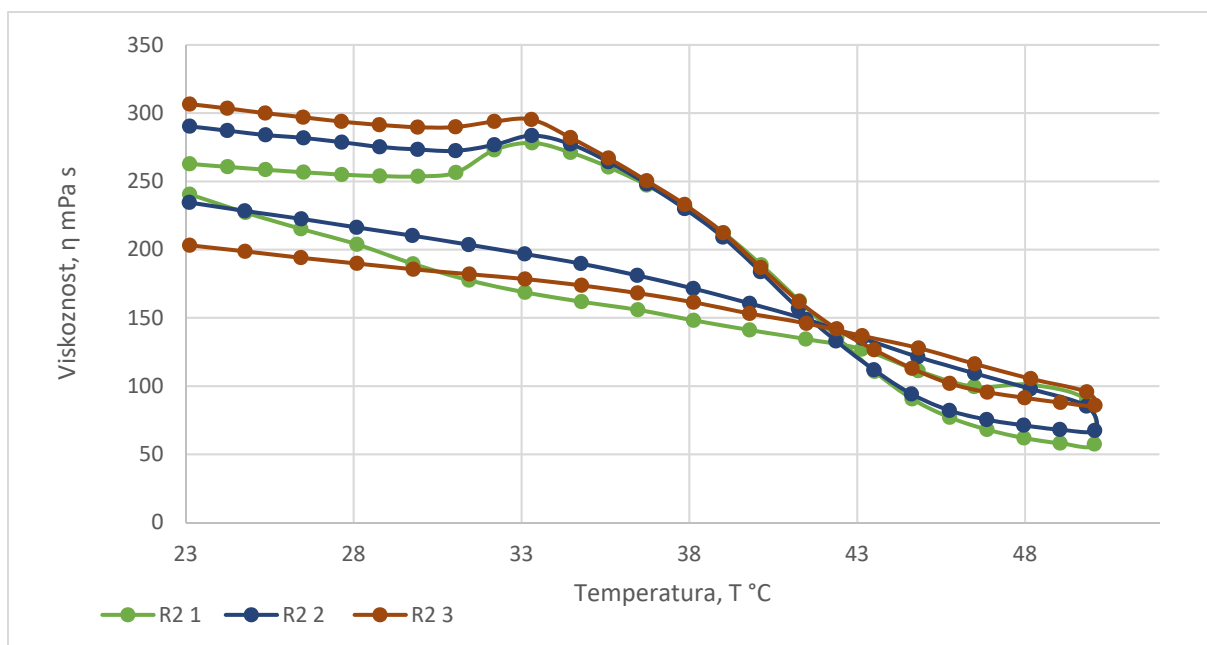
Tablica 7. Maksimalne i minimalne vrijednosti viskoznosti formulacije R1

Formulacija	Mjerenje	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas	raspon viskoznosti* korigirani, m Pas
<b>R1</b>	1.	917,9	34,881	0,3802-917,9	0,3802-116,32
	2.	116,32	4,2029		
	3.	48,479	0,38018		

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 4% emulgatora Phytocrem 2000, slika 22, tijekom 1. mjerenja dobivene su znatno više vrijednosti viskoznosti u odnosu na vrijednosti dobivene nakon 2. i 3. mjerenja. Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R1) kreće se od 0,3802 do 116,3 mPas.

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R2, koja sadrži ulje marelice i 6% emulgatora Phytocream 2000 za tri mjerenja, prikazane su na slici 23, tablica 8.

### **Formulacija R2** *Ulje marelice udio emulgatora Phytocream 2000 6%*



Slika 23. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R2

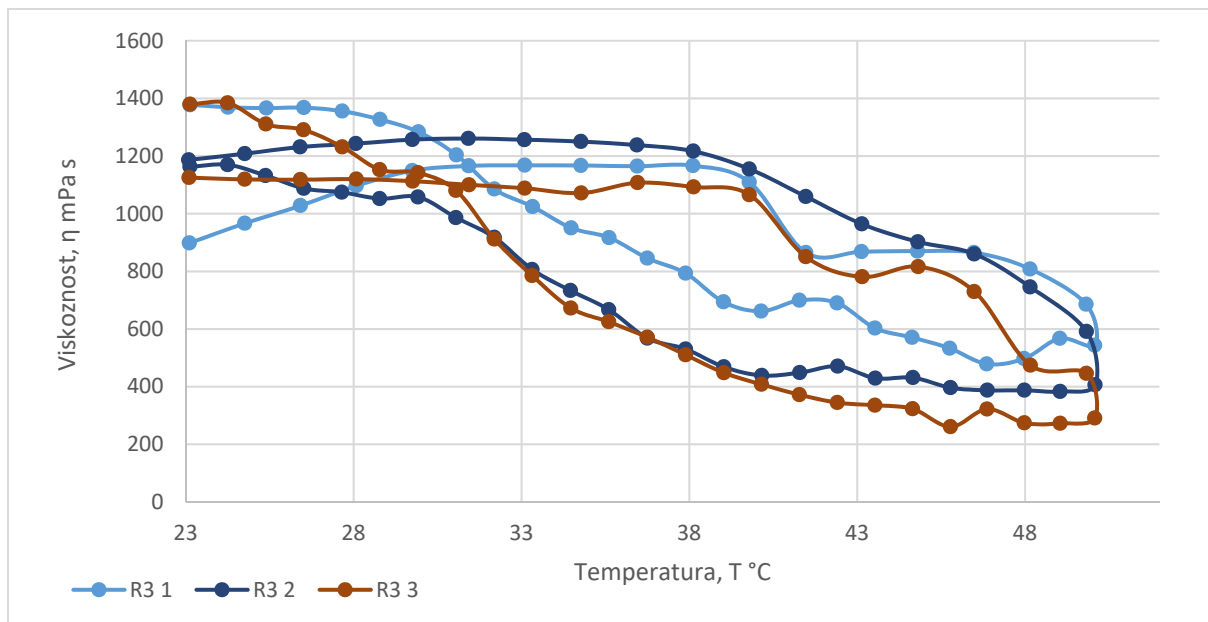
Tablica 8. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R2

Formulacija	Mjerenje	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R2</b>	1.	278,14	57,493	57,493-306,56
	2.	290,33	67,406	
	3.	306,56	85,835	

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 6% emulgatora Phytocream 2000, slika 23, tijekom tri mjerenja dobivene su slične vrijednosti viskoznosti. Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R2) kreće se od 58,493 do 306,56 mPas, što ukazuje na porast viskoznosti u odnosu na formulaciju kojem je dodana manja količina emulgatora (R1, slika 22). Kod temperature manje od 42°C uočava se velika histereza između krivulja zagrijavanja i hlađenja što ukazuje na znatno povećanje viskoznosti pri nižim temperaturama. Najviša viskoznost emulzije R2, uočava se kod 33°C.

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R3, koja sadrži ulje marelice i 8% emulgatora Phytocream 2000 za tri mjerenja, prikazane su na slici 24, tablica 9.

### **Formulacija R3** *Ulje marelice udio emulgatora Phytocream 2000 8%*



Slika 24. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R3

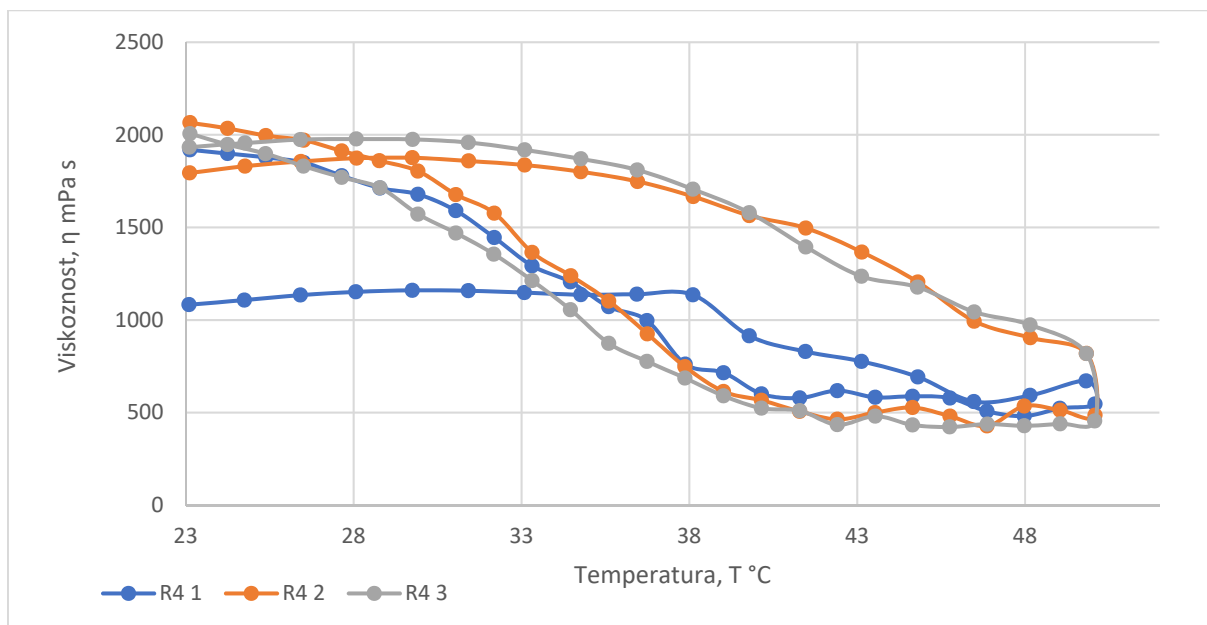
Tablica 9. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R3

Formulacija	Mjerenje	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R3</b>	1.	1377,6	478,84	261,02-1384,4
	2.	1260,8	383,22	
	3.	1384,3	261,02	

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 8% emulgatora Phytocrem 2000, slika 24, tijekom tri mjerenja dobivene su slične vrijednosti viskoznosti. Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R3) kreće se od 261,0 do 1384,4 mPas, što ukazuje na znatan porast viskoznosti u odnosu na formulacije s manjim količinama emulgatora (R1 i R2, slika 22 i 23). Jasno se uočava trend sniženja viskoznosti s porastom temperature i obratno. Kod temperature oko 38°C uočava se velika histereza između krivulja zagrijavanja i hlađenja što ukazuje na znatno povećanje viskoznosti pri nižim temperaturama. Najviša viskoznost emulzije R3, uočava se kod 23°C.

### **Formulacija R4** *Ulje marelice udio emulgatora Phytocream 2000 10%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R4, koja sadrži ulje marelice i 10% emulgatora Phytocream 2000 za tri mjerenja, prikazane su na slici 25, tablica 10.



Slika 25. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R4

Tablica 10. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R4

Formulacija	Mjerenje	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
R4	1.	1919	481,34	
	2.	2065,3	428,01	422,56-2065,3
	3.	2005,8	422,56	

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 10% emulgatora Phytocrem 2000, R4, slika 25, tijekom tri mjerenja dobivena je dobra ponovljivost mjerenja. Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R4) kreće se od 422,6 do 2065,3 mPas, što ukazuje na izraziti porast viskoznosti u odnosu na formulacije s manjim udjelom emulgatora (R1, R2 i R3 slika 22, 23 i 24). Manji je trend sniženja viskoznosti s porastom temperature nego u prethodnim formulacijama. Jasno se uočava trend sniženja viskoznosti s porastom temperature i obratno. Kod temperature oko 38°C uočava se velika histereza između krivulja zagrijavanja i hlađenja što ukazuje na znatno povećanje viskoznosti pri nižim temperaturama. Najviša viskoznost emulzije R4, uočava se kod 28°C.

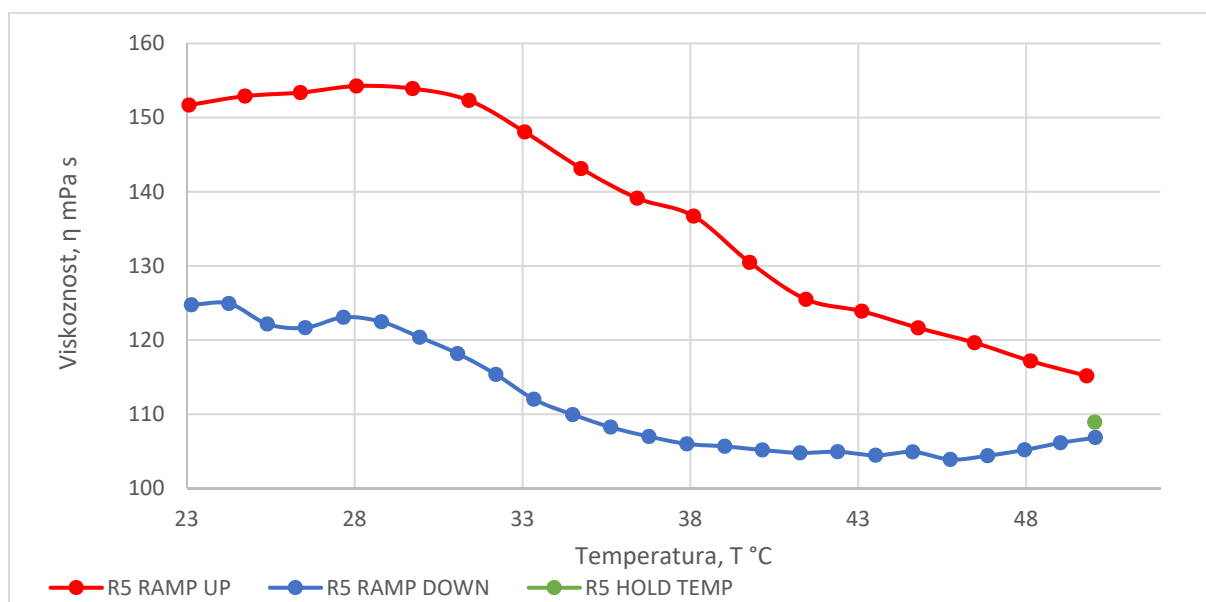
## ULJE MARELICE + PHYTOCREAM 2000

Tablica 11. Raspon viskoznosti formulacija R1- R4

Formulacija	Udio emulgatora, %	Raspon viskoznosti, mPa s
R1	4	0,38018-116,32*
R2	6	57,493-306,56
R3	8	261,02-1384,4
R4	10	422,56-2065,3

### Formulacija R5 *Ulje marelice udio emulgatora SE-PF 4%*

Krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R5, koja sadrži ulje marelice i 4% emulgatora SE-PF, prikazane su na slici 26, tablica 12.



Slika 26. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi formulacije R5

Tablica 12. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R5

Formulacija	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, mPas
R5	154,25	103,9	103,9-154,25

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 4% emulgatora SE-PF, R5, slika 26, vidljiv je trend porasta viskoznosti do temperature 28°C nakon koje se viskoznost snižava s porastom temperature. Područje viskoznosti ove

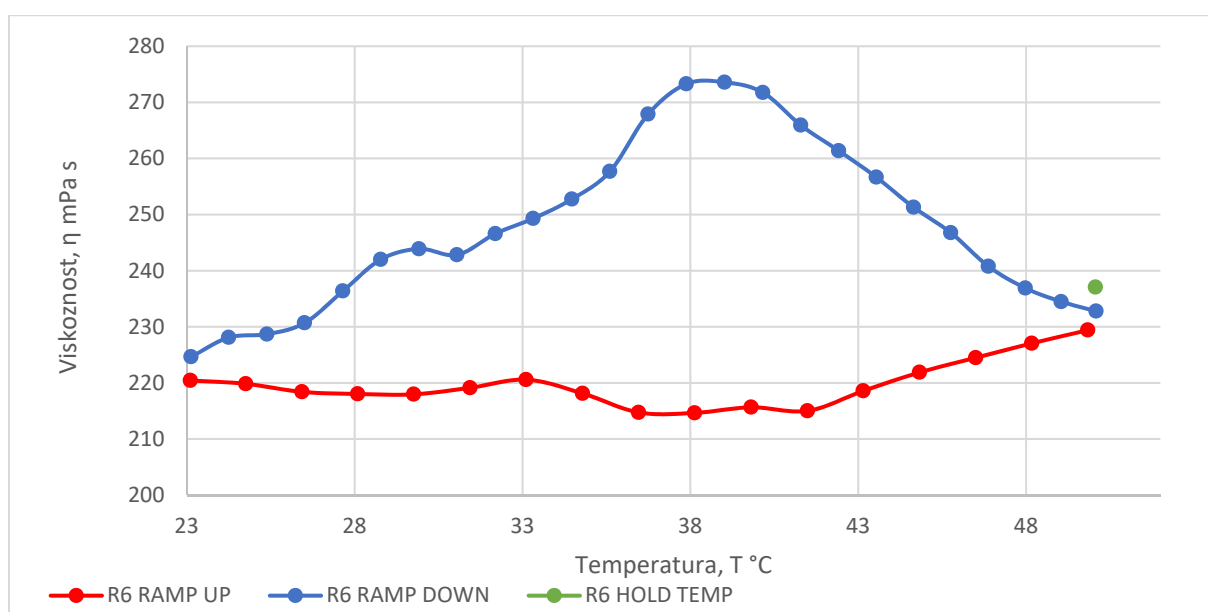


formulacije kreme (R5) kreće se od 103,9 do 154,25 mPas što je znatno više u odnosu na formulaciju R1 s istom količinom emulgatora Phytocream 2000.

Između krivulja zagrijavanje – hlađenje vidljiva je velika histereza. Viskoznosti su manje pri hlađenju nego prilikom zagrijavanja te se krivulje ne preklapaju. Kod temperature oko 28°C uočava se velika histereza između krivulja zagrijavanja i hlađenja što ukazuje na znatno povećanje viskoznosti. Najviša viskoznost emulzije R5, uočava se kod 30°C.

### **Formulacija R6** *Ulje marelice udio emulgatora SE-PF 6%*

Krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R6, koja sadrži ulje marelice i 6% emulgatora SE-PF, prikazane su na slici 27, tablica 13.



Slika 27. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi formulacije R6

Tablica 13. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R6

Formulacija	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, mPas
<b>R6</b>	273,58	214,66	214,66-273,58

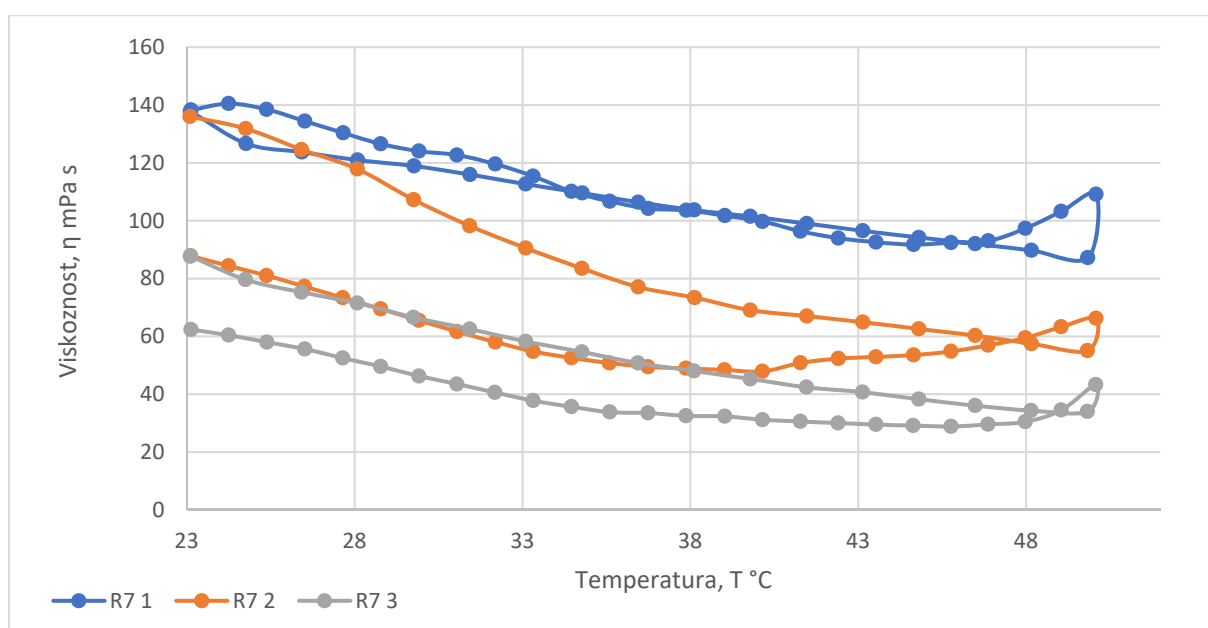
Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 6% emulgatora SE-PF, R6, slika 27, nema značajne promjene viskoznosti tijekom zagrijavanja do temperature 43°C nakon koje viskoznost raste s porastom temperature. Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R6) kreće se od 214,7 do 273,6 mPas što je manje u odnosu na formulaciju R2 s istom količinom emulgatora Phytocream 2000. Dobiveni rezultat

ukazuje na manju djelotvornost emulgatora SE-PF s uljem marelice u odnosu na emulgator Phytocream 2000.

Između krivulja zagrijavanje – hlađenje vidljiva je velika histereza. Viskoznosti su veće pri hlađenju nego prilikom zagrijavanja te se krivulje ne preklapaju. Kod temperature oko 38°C uočava se velika histereza između krivulja zagrijavanja i hlađenja što ukazuje na znatnu promjenu viskoznosti. Najviša viskoznost emulzije R6, uočava se kod 38°C.

### **Formulacija R7** *Ulje marelice udio emulgatora SE-PF 8%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R7, koja sadrži ulje marelice i 8% emulgatora SE-PF za tri mjerenja, prikazane su na slici 28, tablica 14.



Slika 28. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R7

Tablica 14. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R7

Formulacija	Mjerenje	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R7</b>	1.	140,48	87,211	28,867-140,48
	2.	136,01	47,885	
	3.	87,718	28,867	

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 8% emulgatora SE-PF, R7, slika 28, viskoznost se postupno smanjuje tijekom zagrijavanja a onda postupno raste sa sniženjem. Tijekom tri mjerenja dobivena su dobra

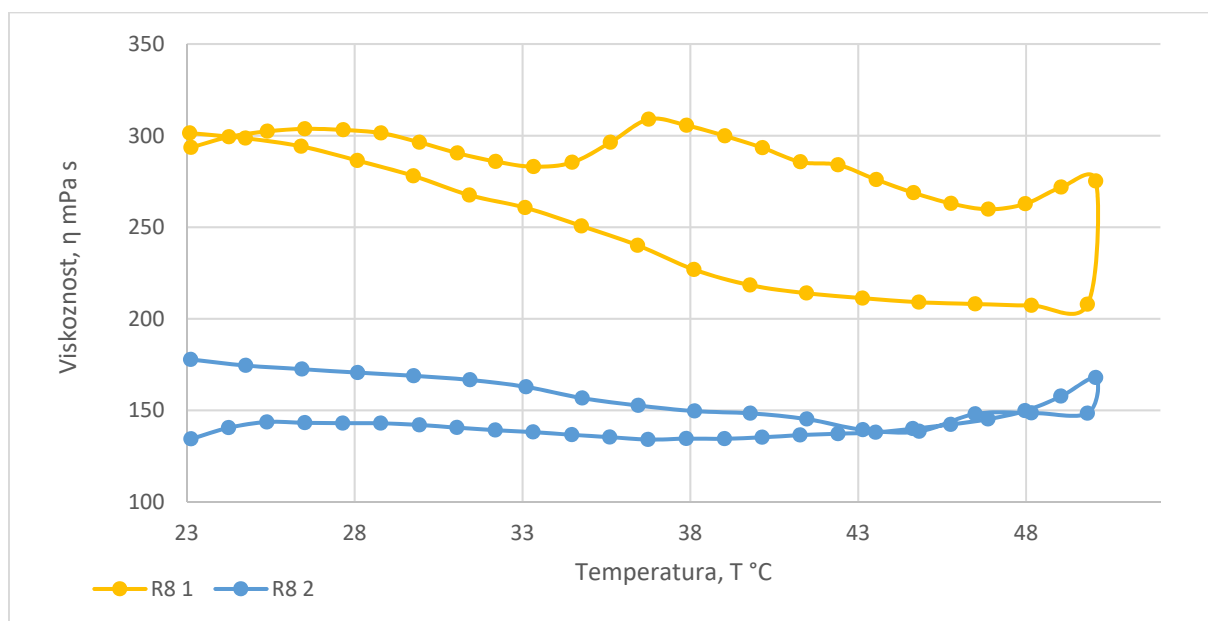
poklapanja krivulja zagrijavanja i hlađenja za mjerenje provedeno 3 put. Vrijednosti viskoznosti nisu slične tijekom 3 mjerenja, već se s porastom broja mjerenja viskoznost smanjuje.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R7) kreće se od 28,87-140,48 mPas što je znatno manje u odnosu na formulaciju R3 s istom količinom emulgatora Phytocream 2000. Dobiveni rezultat ukazuje na manju djelotvornost emulgatora SE-PF s uljem marelice i dobivanje nestabilne emulzije niske viskoznosti u usporedbi s formulacijom R3 kojoj je dodan Phytocream 2000.

Između krivulja zagrijavanje – hlađenje nije vidljiva velika histereza i krivulje se preklapaju. Viskoznost se ne mijenja znatno s promjenom temperature.

### **Formulacija R8** *Ulje marelice udio emulgatora SE-PF 10%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R8, koja sadrži ulje marelice i 10% emulgatora SE-PF za dva mjerenja, prikazane su na slici 29, tablica 15.



Slika 29. Usporedne krivulje viskoznosti u ovisnosti o temperaturi 1. i 2. mjerenja formulacije R8

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije kojoj je dodano 10% emulgatora SE-PF, R8, slika 29, u 1. mjerenju viskoznost se postupno smanjuje tijekom zagrijavanja a onda postupno raste sa sniženjem temperature a krivulje se ne preklapaju tj. vidljiva je histereza. Tijekom mjerenja dobivena su dobra poklapanja krivulja zagrijavanja i hlađenja za mjerenje provedeno 2 put a vrijednost viskoznosti ne mijenja se znatno s porastom odnosno sniženjem temperature.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R8) kreće se od 134,1-308,9 mPas što je znatno manje u odnosu na formulaciju R4 s istom količinom emulgatora Phytocream 2000. Dobiveni rezultat ukazuje na manju djelotvornost emulgatora SE-PF s uljem marelice i dobivanje nestabilne emulzije niske viskoznosti u usporedbi s formulacijom R4 kojoj je dodan Phytocream 2000.

Tablica 15. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacija R8

Formulacija	Mjerenje	max. viskoznost, m Pas	min. viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R8</b>	1.	308,95	207,28	134,09-308,95
	2.	177,78	134,09	

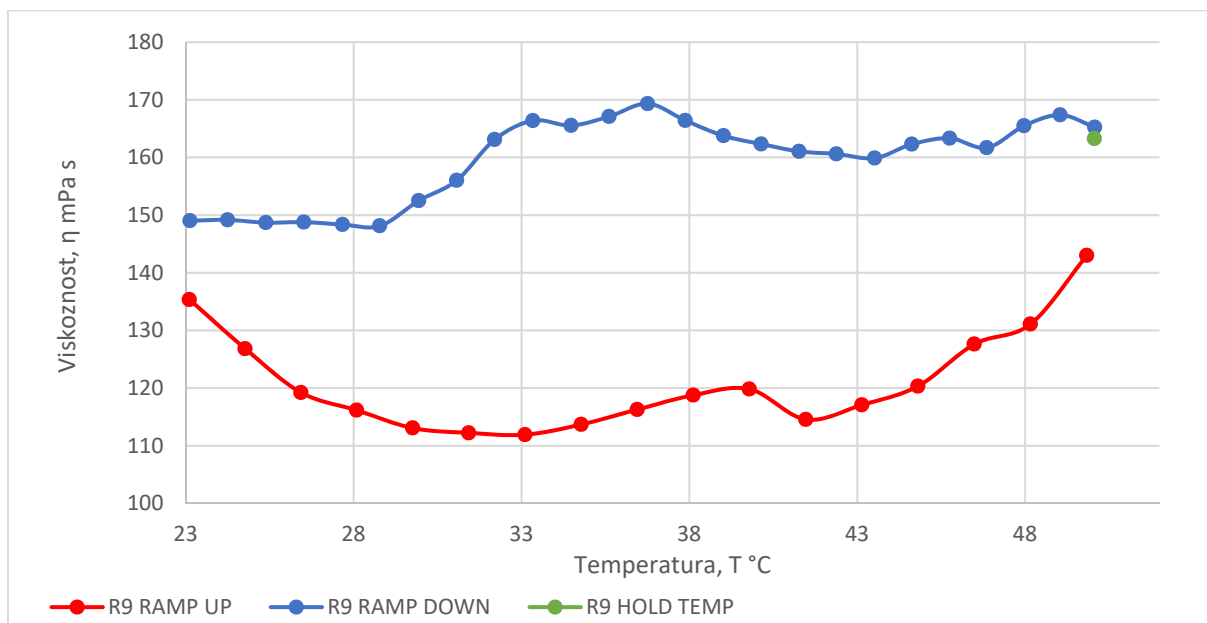
### **ULJE MARELICE + EMULGATOR SE-PF**

Tablica 16. Raspon viskoznosti formulacija R5 - R8

Formulacija	Udio emulgatora, %	Raspon viskoznosti, mPa s
<b>R5</b>	4	103,9-154,25
<b>R6</b>	6	214,66-273,58
<b>R7</b>	8	28,867-140,48
<b>R8</b>	10	134,09-308,95

### **Formulacija R9** *Ulje bršljana udio emulgatora Phytocream 2000 4%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R9, koja sadrži ulje bršljana i 4% emulgatora Phytocream 2000, prikazane su na slici 30, tablica 17.



Slika 30. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi formulacije R9

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 4% emulgatora Phytocrem 2000, slika 30, tijekom mjerenja dobiveno je znatno veće odstupanje viskoznosti tijekom zagrijavanja i hlađenja pa se krivulje ne poklapaju te je vidljiva velika histereza osobito kod temperature 36,45°C. Viskoznosti su znatno veće pri hlađenju nego pri zagrijavanju.

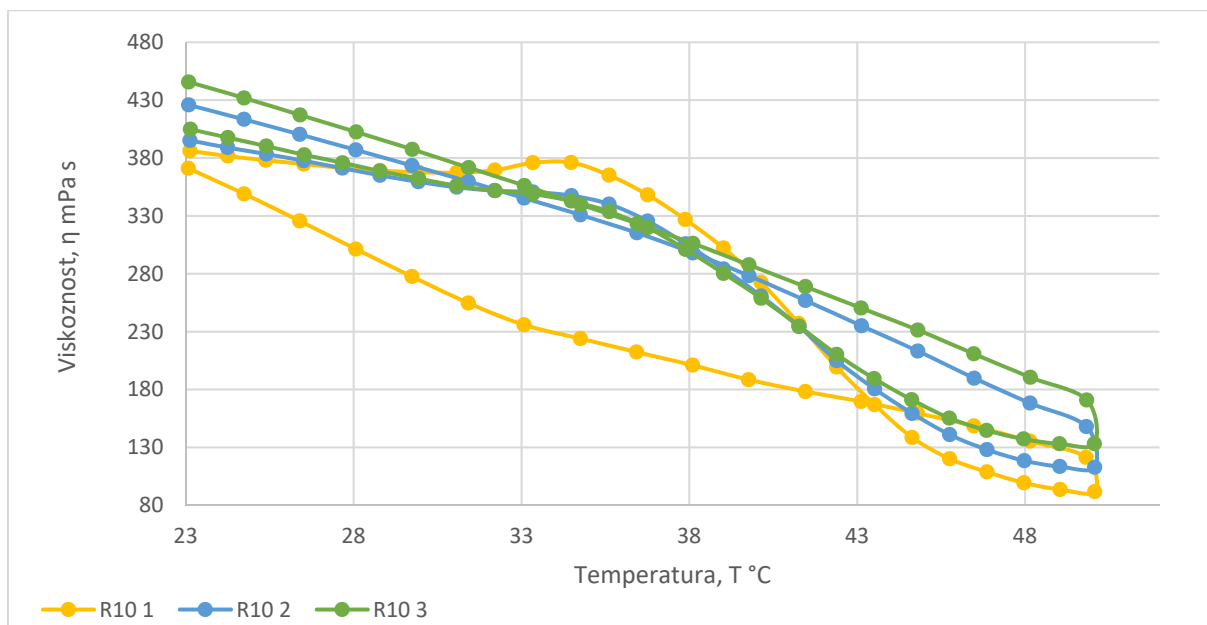
Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R9) kreće se od 111,9 do 169,3 mPas, što su veće viskoznosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R1.

Tablica 17. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R9

Formulacija	max. viskoznost, mPas	min. viskoznost, mPas	raspon viskoznosti, mPas
<b>R9</b>	169,33	111,92	111,92-169,33

### **Formulacija R10** *Ulje bršljana udio emulgatora Phytocream 2000 6%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R10, koja sadrži ulje bršljana i 6% emulgatora Phytocream 2000 za tri mjerenja, prikazane su na slici 31, tablica 18.



Slika 31. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R10

Tablica 18. Maksimalne i minimalne viskoznosti 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R10

Formulacija	Mjerenje	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	Raspon viskoznosti, m Pas
<b>R10</b>	1.	386,08	91,743	
	2.	425,78	112,75	91,743-445,65
	3.	445,65	133,11	

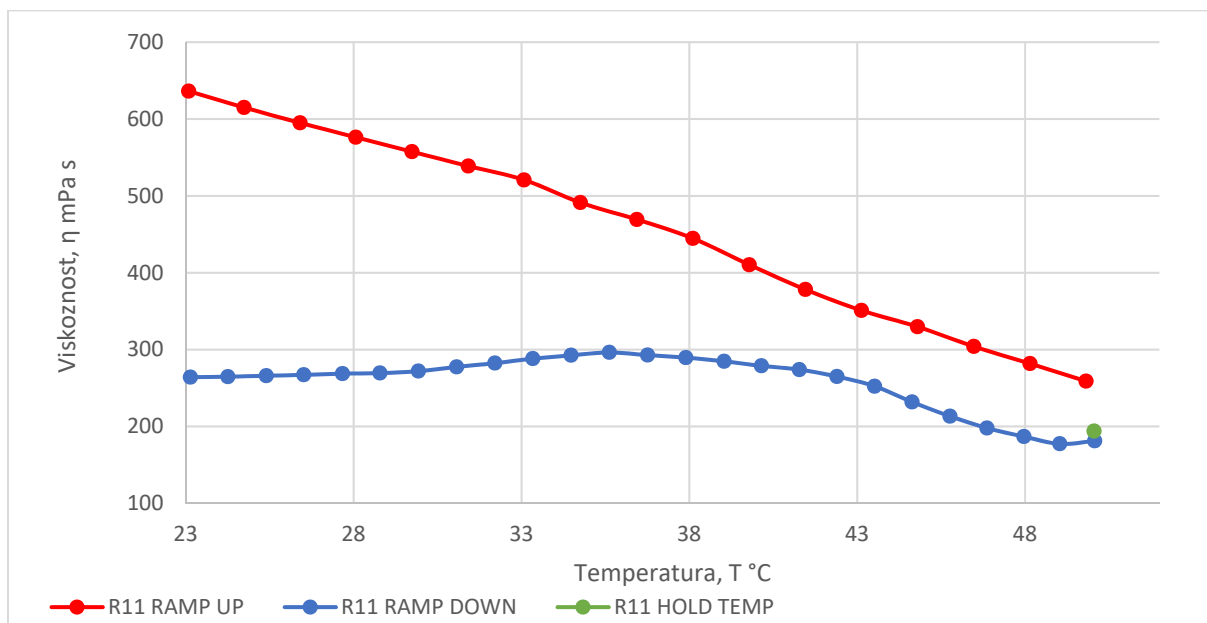
Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 6% emulgatora Phytocream 2000, slika 31, tijekom mjerenja vidljiv je trend opadanja viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto, te se krivulje preklapaju u 2. i 3. mjerenju, dok je izvjesno odstupanje vidljivo kod 1. mjerenja. Rezultat ukazuje na stabilizaciju formulacije emulzije kreme tijekom mjerenja.

Viskoznosti su znatno veće pri hlađenju nego pri zagrijavanju.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R10) kreće se od 91,7 do 445,6 mPas, što su veće viskoznosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R2 (57,493-306,56 mPas).

### **Formulacija R11** *Ulje bršljana udio emulgatora Phytocream 2000 8%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R11, koja sadrži ulje bršljana i 8% emulgatora Phytocream 2000 prikazane su na slici 32, tablica 19.



Slika 32. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi formulacije R11

Tablica 19. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R11

Formulacija	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R11</b>	636,19	177,4	177,4-636,19

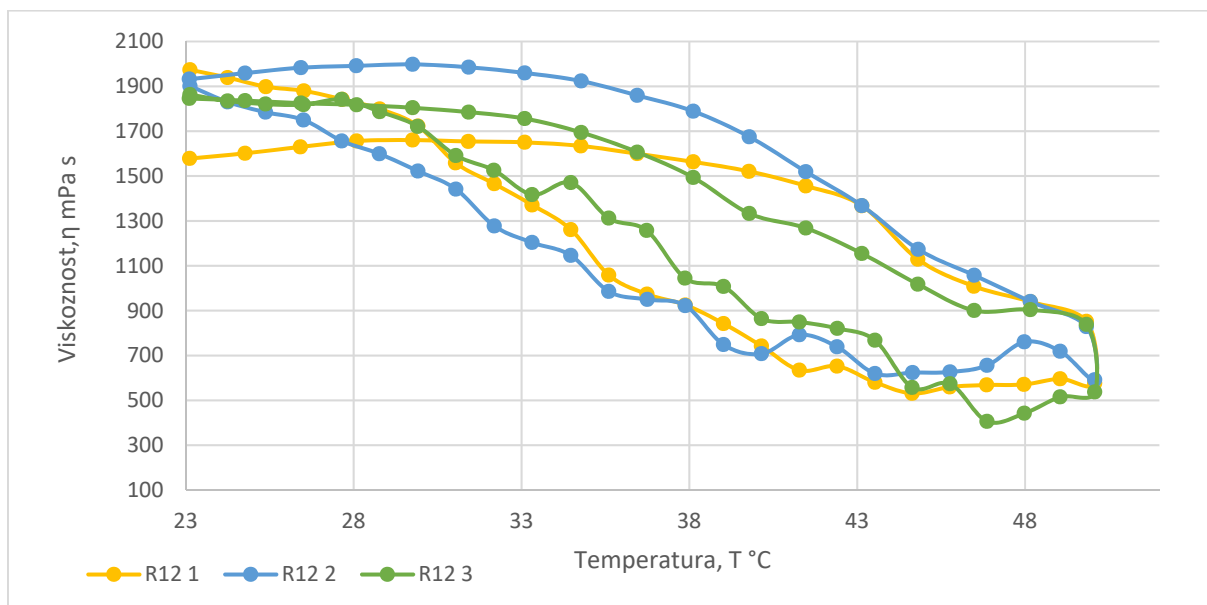
Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 8% emulgatora Phytocream 2000, slika 32, tijekom mjerenja vidljiv je trend opadanja viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto. Vrijednosti viskoznosti su veće pri zagrijavanju nego pri hlađenju te se krivulje ne preklapaju. Najveća razlika u viskoznosti je kod 23,1°C.

Viskoznosti su znatno veće pri zagrijavanju nego pri hlađenju što ukazuje na nehomogenu emulziju.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R11) kreće se od 177,4 do 636,2 mPas, što su znatno niže viskoznosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R3 (261,02-1384,4 mPas). Rezultati ukazuju na manju stabilnost emulzije pripravljene s uljem bršljana.

## **Formulacija R12** *Ulje bršljana udio emulgatora Phytocream 2000 10%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R12, koja sadrži ulje bršljana i 10% emulgatora Phytocream 2000 za tri mjerenja, prikazane su na slici 33, tablica 20.



Slika 33. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R12

Tablica 20. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R12

Formulacija	Mjerenje	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R12</b>	1.	1973,6	531,13	406,1-1998
	2.	1998	591,91	
	3.	1862,8	406,1	

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 10% emulgatora Phytocrem 2000, slika 33, tijekom mjerenja vidljiv je trend opadanja viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto. Vrijednosti viskoznosti su veće pri zagrijavanju nego pri hlađenju te se krivulje ne preklapaju. Najveća razlika u viskoznosti je kod 38°C.

Viskoznosti su znatno veće pri zagrijavanju nego pri hlađenju što ukazuje na nehomogenu emulziju.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R12) kreće se od 406,1-1998 mPas, što su znatno niže viskoznosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora,



formulacija R4 (422,56-2065,3 mPas). Rezultati ukazuju na manju stabilnost emulzije pripravljene s uljem bršljana.

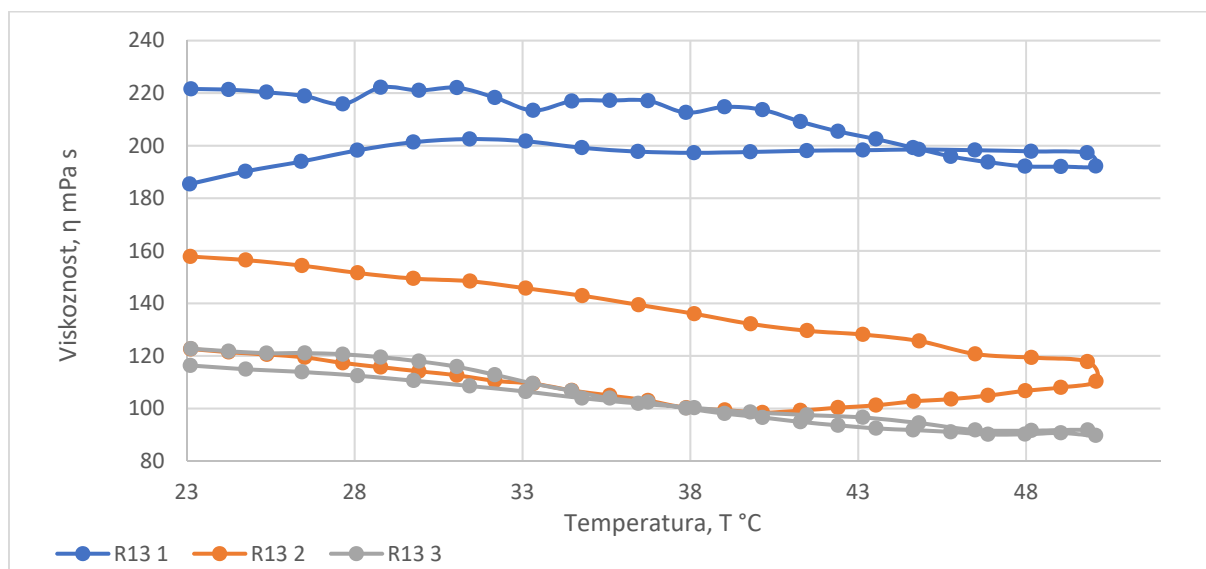
### ULJE BRŠLJANA + PHYTOCREAM 2000

Tablica 21. Raspon viskoznosti formulacija R9-R12

Formulacija	maseni udio emulgatora, %	raspon viskoznosti, mPa s
R9	4	111,92-169,33
R10	6	91,743-445,65
R11	8	177,4-636,19
R12	10	406,1-1998

### Formulacija R13 *Ulje bršljana udio emulgatora SE-PF 4%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R13, koja sadrži ulje bršljana i 4% emulgatora SE-PF za tri mjerenja, prikazane su na slici 34, tablica 22 i 23.



Slika 34. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R13

Tablica 22. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R13

Formulacija	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
R13	9,6479	4,5331	4,5331-9,6479

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 4% emulgatora SE-PF, slika 34, tijekom mjerenja vidljivo je postupno sniženje viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto. Tijekom 3. ispitivanja krivulja zagrijavanja i hlađenja se preklapaju i nema vidljive histereze.

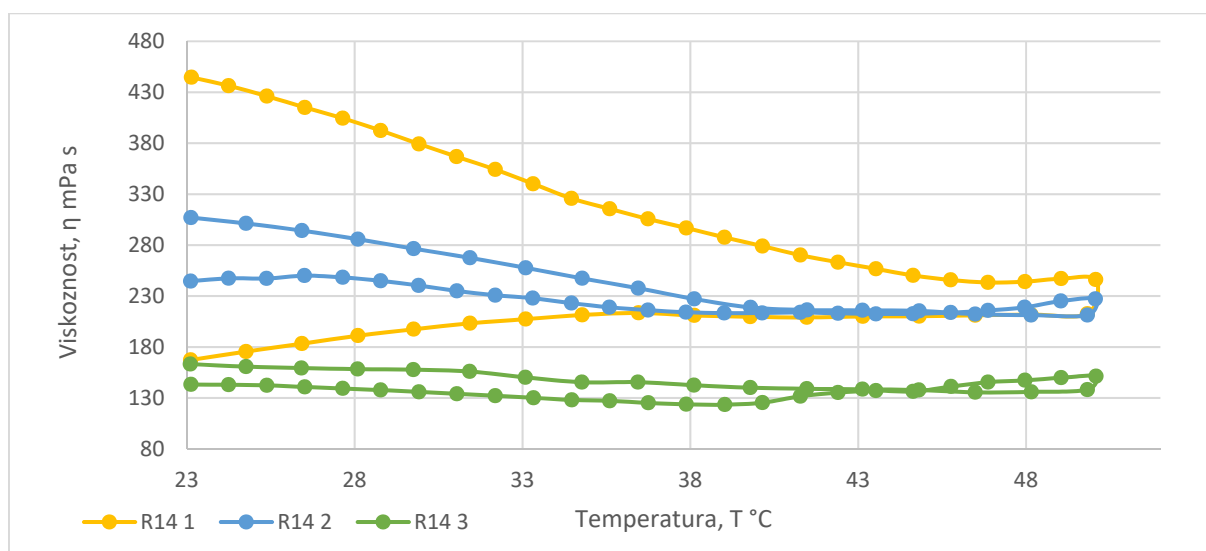
Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R13) kreće se od 89,749-222,16 mPas, što su nešto niže vrijednosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R5 (103,9-154,25 mPas). Rezultati ukazuju da je s uljem bršljana dobivena viskozija emulzija kreme nego s uljem marelice.

Tablica 23. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R13

Formulacija	Mjerenje	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R13</b>	1.	222,16	185,42	
	2.	157,83	98,419	89,749-222,16
	3.	122,76	89,749	

### **Formulacija R14** *Ulje bršljana udio emulgatora SE-PF 6%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R14, koja sadrži ulje bršljana i 6% emulgatora SE-PF za tri mjerenja, prikazane su na slici 35, tablica 24.



Slika 35. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2. i 3. mjerenja formulacije R14

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 6% emulgatora SE-PF, slika 35, tijekom mjerenja vidljivo je postupno sniženje viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto. Tijekom 3. ispitivanja krivulja zagrijavanja i hlađenja se preklapaju i nema vidljive histereze ali se vrijednosti viskoznosti ne mijenjaju znatno s promjenom temperature.

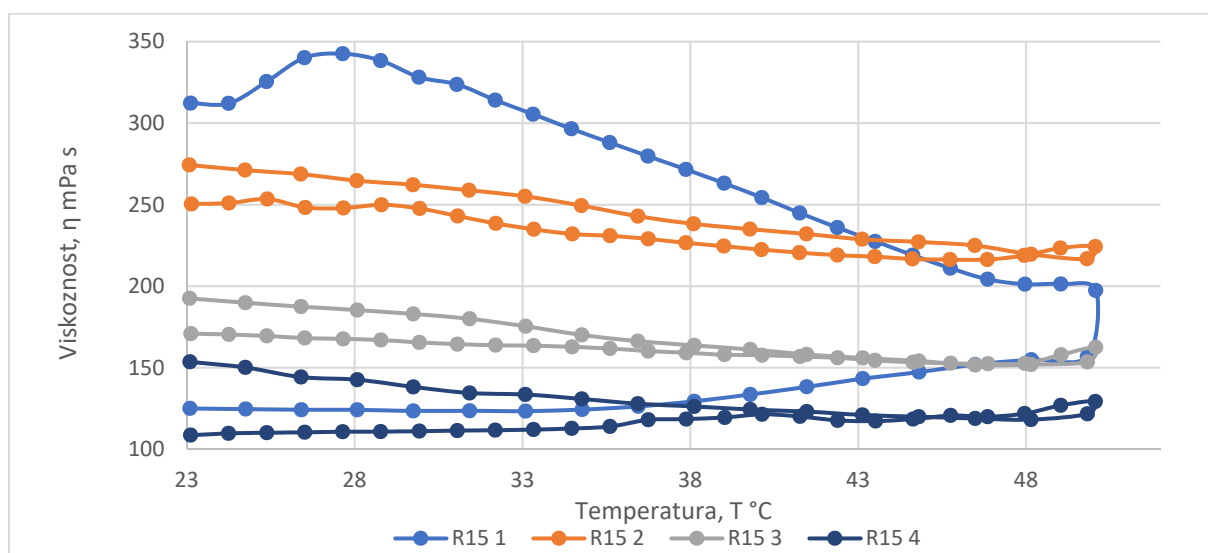
Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R14) kreće se od 123,42 do 444,68 mPas, što su više vrijednosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R6 (214,66-273,58 mPas). Rezultati ukazuju da je s uljem bršljana dobivena viskoznija emulzija kreme nego s uljem marelice.

Tablica 24. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R14

Formulacija	Mjerenje	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
R14	1.	444,68	167,32	123,42-444,68
	2.	306,97	211,29	
	3.	163,26	123,42	

### Formulacija R15 *Ulje bršljana udio emulgatora SE-PF 8%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R15, koja sadrži ulje bršljana i 8% emulgatora SE-PF za tri mjerenja, prikazane su na slici 36, tablica 25.



Slika 36. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2., 3. i 4. mjerenja formulacije R15

Tablica 25. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R15

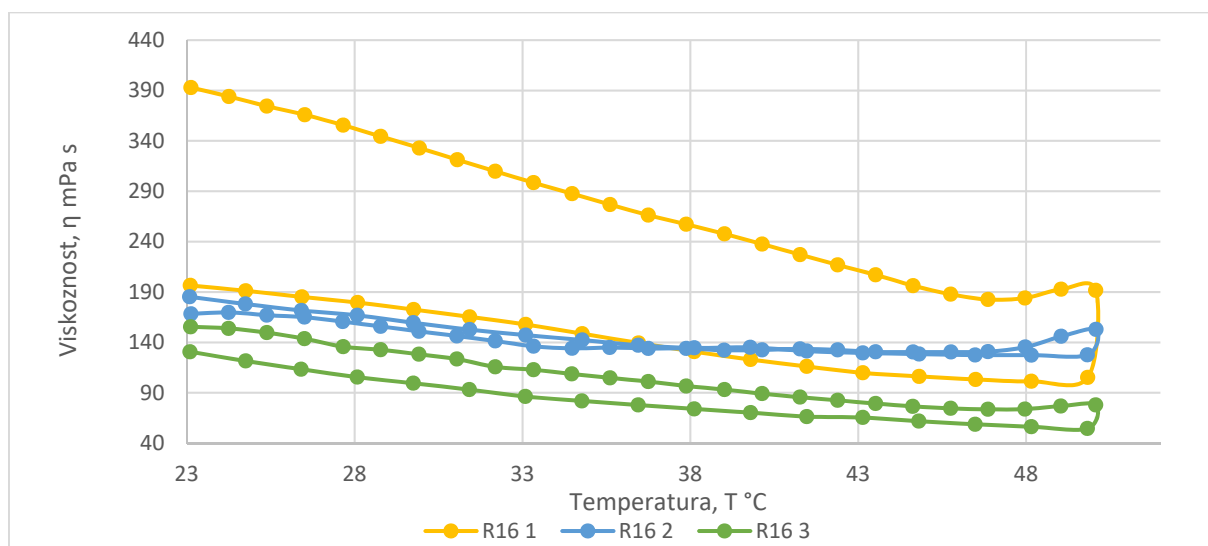
Formulacija	Mjerenje	max viskoznost, m Pas	min viskoznost, m Pas	raspon viskoznosti, m Pas
<b>R15</b>	1.	342,57	123,38	108,64-342,57
	2.	274,34	216,32	
	3.	192,58	151,61	
	4.	153,6	108,64	

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 8% emulgatora SE-PF, slika 36, tijekom mjerenja vidljivo je postupno sniženje viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto. Tijekom ispitivanja krivulja zagrijavanja i hlađenja se preklapaju i nema vidljive histereze izuzev kod 1. mjerenja što ukazuje na porast stabilnosti tijekom mjerenja. Vrijednosti viskoznosti ne mijenjaju se znatno s promjenom temperature. Viskoznost je veća kod krivulje zagrijavanja nego kod hlađenja kod sva tri mjerenja.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R15) kreće se od 108,64-342,57 m Pas, što su više vrijednosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R7 (28,867-140,48 mPas). Rezultati ukazuju da je s uljem bršljana dobivena viskoznija emulzija kreme nego s uljem marelice.

## **Formulacija R16** *Ulje bršljana udio emulgatora SE-PF 10%*

Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi ( $\eta = f(T)$ ) formulacije R16, koja sadrži ulje bršljana i 10% emulgatora SE-PF za tri mjerenja, prikazane su na slici 37, tablica 26.



Slika 37. Usporedne krivulje ovisnosti viskoznosti o temperaturi 1., 2., i 3. mjerenja formulacije R16

Iz dobivenih rezultata mjerenja viskoznosti u ovisnosti o temperaturi formulacije s uljem bršljana kojoj je dodano 10% emulgatora SE-PF, slika 37, tijekom mjerenja vidljivo je postupno sniženje viskoznosti s povećanjem temperature i obrnuto. Tijekom ispitivanja krivulja zagrijavanja i hlađenja se preklapaju i nema vidljive histereze izuzev kod 1. mjerenja što ukazuje na porast stabilnosti tijekom mjerenja. Vrijednosti viskoznosti ne mijenjaju se znatno s promjenom temperature. Viskoznost je veća kod krivulje zagrijavanja nego kod hlađenja kod sva tri mjerenja.

Područje viskoznosti ove formulacije kreme (R16) kreće se od 54,589-392,93 m Pas, što su nešto više vrijednosti u odnosu na formulaciju s uljem marelice i istom količinom istog emulgatora, formulacija R8 (134,09-308,95 mPas). Rezultati ukazuju da je s uljem bršljana dobivena viskoznija emulzija kreme nego s uljem marelice.

Tablica 26. Maksimalne i minimalne viskoznosti formulacije R16

Formulacija	Mjerenje	max. Viskoznost mPas	min. viskoznost mPas	raspon viskoznosti mPas
<b>R16</b>	1.	392,93	101,34	54,589-392,93
	2.	185,21	127,36	
	3.	155,47	54,589	

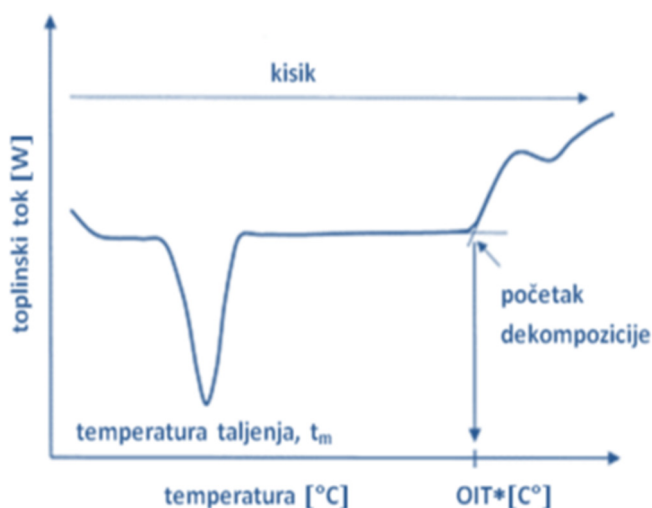
## ULJE BRŠLJANA + EMULGATOR SE-PF

Tablica 27. Raspon viskoznosti formulacija R13-R16

Formulacija	maseni udio emulgatora, %	raspon viskoznosti, mPa s
R13	4	89,749-222,16
R14	6	123,42-444,68
R15	8	108,64-342,57
R16	10	54,589-392,93

### 4.2. Rezultati određivanja oksidacijske stabilnosti

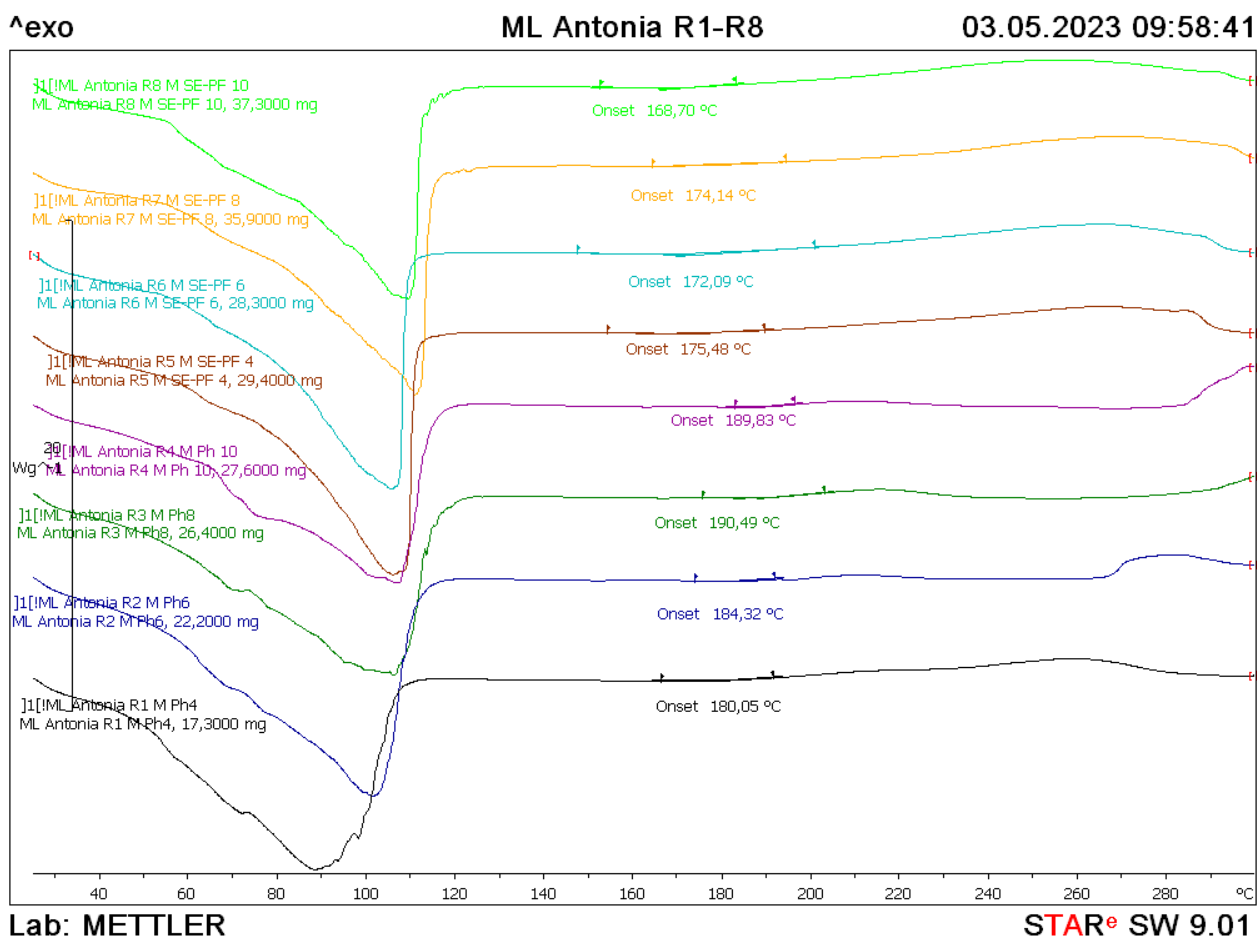
Određivanje toplinskih svojstava diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom provedeno je na uređaju Mettler Toledo DSC 823e, slika 19. Neizotermna DSC mjerenja provedena su na uzorcima mase ~5 mg u aluminijskoj posudici bez poklopca, u struji kisika, protoka 50 cm<sup>3</sup>/min. Zagrijavanje uzorka provedeno je u temperaturnom rasponu od 25°C do 300°C, uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min. Oksidacijska indukcijska temperatura OIT\* očitana je kao temperatura kod koje dolazi do oksidacijske razgradnje (egzotermna promjena na krivulji), slika 38.



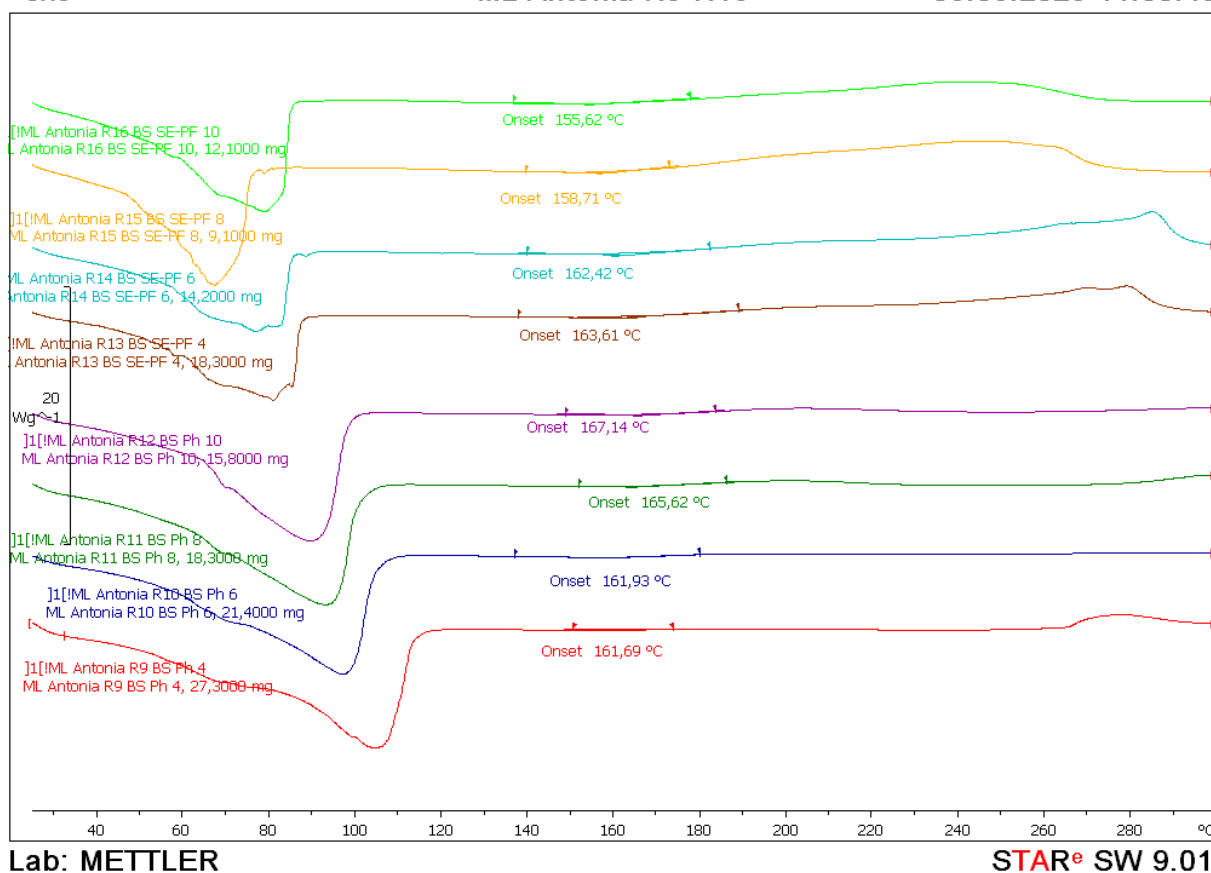
Slika 38. Određivanje oksidacijske indukcijske temperature (OIT\*) kao temperature početka razgradnje [44]

Izmjena plinova pri određenom vremenu, kao što je slučaj kod OIT mjerenja, nije potrebna. Uzorak se konstantno zagrijava pri 10 °C/min uz protok čistog kisika ili zraka. OIT\* se određuje kao točka na termogramu u kojoj se javlja početak razgradnje, koji je kod OIT\* mjerenja obično jasno izražen.

Usporedne DSC krivulje zagrijavanja formulacija emulzija s različitim emulgatorima i uljem marelice R1 – R4 Phytocream 2000 i R5-R8 SE-PF prikazani su na slici 39 a formulacija emulzija s različitim emulgatorima i uljem bršljana R9 – R12 Phytocream 2000 i R13-R16 SE-PF na slici 40. OIT\* vrijednosti emulzija očitane iz krivulja dane u tablici 28.



Slika 39. Usporedne DSC krivulje emulzija R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8



Slika 40. Usporedne DSC krivulje emulzija R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, R16

U tablici 28. prikazane su usporedne vrijednosti oksidacijske induksijske temperature ispitivanih uzoraka. Najveću vrijednost OIT\* pokazuje uzorak R3 (190,49°C), te se može zaključiti kako R3 ima najveću oksidacijsku stabilnost. Najmanju vrijednost OIT\* pokazuje uzorak R16 (155,62°C), što ukazuje na najmanju oksidacijsku stabilnost. Kao grupa, najveće OIT\* vrijednosti zabilježene su kod uzoraka R1:R4, zatim R5:R8, te nakon njih grupa R9:R12, i na kraju grupa uzoraka najmanjih OIT\* vrijednosti jest grupa R13:R16. Isto tako je vidljivo da kreme koje u sebi sadrže emulgator Phytocream 2000 imaju veće OIT\* vrijednosti nego kreme koje sadrže emulgatori SE-PF. Povećanje koncentracije emulgatora Phytocream 2000 dovodi do generalnog povećanja OIT\*; uz iznimku OIT\* vrijednosti uzoraka R3 i R4. povećanje koncentracije emulgatora SE-PF dovodi do smanjenja OIT\* vrijednosti; uz iznimku OIT\* vrijednosti uzoraka R6 i R7.



Tablica 28. Vrijednosti oksidacijske induksijske temperature, OIT\*, uzoraka emulzija očitane iz DSC krivulja (slike 39 i 40)

<i>Formulacija</i>	<i>Oksidacijska induksijska temperatura OIT*, °C</i>	<i>Sastav emulzije (ulje i emulgator)</i>
<i>R1</i>	180,0	ULJE MARELICE + PHYTOCREAM 2000
<i>R2</i>	184,3	
<i>R3</i>	<b>190,5</b>	
<i>R4</i>	189,8	
<i>R5</i>	175,5	ULJE MARELICE + SE-PF
<i>R6</i>	172,1	
<i>R7</i>	174,1	
<i>R8</i>	168,7	
<i>R9</i>	161,7	ULJE BRŠLJANA + PHYTOCREAM 2000
<i>R10</i>	161,9	
<i>R11</i>	165,6	
<i>R12</i>	167,1	
<i>R13</i>	163,6	ULJE BRŠLJANA + SE-PF
<i>R14</i>	162,4	
<i>R15</i>	158,7	
<i>R16</i>	<b>155,62</b>	

## 5. ZAKLJUČAK

U radu su provedena reološka i toplinska ispitivanja 4 grupe emulzija, odnosno krema za lice. Grupa R1-R4 sadrži ulje marelice i emulgator Phytocream 2000. Grupa R5-R8 sadrži ulje marelice i emulgator SE-PF. Grupa R9-R12 sadrži ulje bršljana i emulgator Phytocream 2000, a grupa R13-R16 sadrži ulje bršljana i emulgator SE-PF. U svakoj grupi se povećavao udio emulgatora od 4% do 10%, s korakom od 2%.

- Rezultati reoloških ispitivanja za prvu grupu ukazuju na znatno povećanje viskoznosti kreme za lice s dodatkom male količine emulgatora (4%), s maksimalnim rasponom viskoznosti postignutim kod formulacije R4 (422,56-2065,3 mPa s)
- Rezultati reoloških ispitivanja za drugu grupu imaju puno manje vrijednosti viskoznosti, gdje je maksimalni raspon viskoznosti dobiven za formulaciju R8 (134,09-308,95 mPa s). Utvrđen je manji utjecaj emulgatora na promjenu viskoznosti, te dobiveni rezultati ukazuju na manju djelotvornost emulgatora SE-PF s uljem marelice i dobivanje nestabilne emulzije niske viskoznosti u usporedbi s formulacijom ulja marelice i emulgatora Phytocream 2000. Vidljivo je da su bolje emulzije dobivene kod emulzija grupa R1-R4, odnosno kombinacijom ulja marelice i emulgatora Phytocream 2000. Ovom rezultatu pridonosi činjenica da HLB vrijednost emulgatora Phytocream 2000 iznosi 11, što ukazuje na njegovu kompatibilnost s emulzijama tipa ulje u vodi (O/W).
- Rezultati reoloških ispitivanja za treću grupu imaju slične vrijednosti viskoznosti za prve dvije formulacije (R9 i R10) kao i kod prve grupe formulacija (R1 i R2). Kod formulacija R11 i R12 s većim udjelom emulgatora Phytocream 2000 ne dolazi do znatnog povećanja viskoznosti. Također, viskoznosti R11 i R12 su znatno veće pri zagrijavanju nego pri hlađenju što ukazuje na nehomogenu i nestabilnu emulziju. Ovo ukazuje na generalno manju kompatibilnost ulja bršljana i emulgatora Phytocream 2000 nego kod ulja marelice i istog emulgatora.
- Rezultati reoloških ispitivanja za četvrtu grupu, kada se usporede s rezultatima ulja marelice i istog udjela emulgatora SE-PF, pokazuju veće viskoznosti. Ovo ukazuje na bolju kompatibilnost navedenog emulgatora s emulzijom na bazi ulja bršljana nego s uljem marelice.
- Iz usporedbe sve četiri grupe uzoraka može se zaključiti da optimalnu viskoznost i teksturu krema imaju formulacije krema R1-R4, s najboljim rezultatima kod formulacije R4 (10% emulgatora), raspona viskoznosti 422,56-2065,3 mPa s.
- Emulgator SE-PF bio bi povoljniji za izradu emulzija tipa voda u ulju (W/O) zbog niže vrijednosti HLB 5,8.
- Najveću oksidacijsku stabilnost pokazuje emulzija R3, koja je kombinacija ulja marelice i 8% emulgatora Phytocream 2000, OIT\* vrijednosti 190,49°C, dok najmanju oksidacijsku stabilnost pokazuje emulzija R16, koja je kombinacija ulja bršljana i emulgatora SE-PF 10% OIT\* vrijednosti 155,62°C.

## 6. SIMBOLI

*(O/W)* "oil in water", "ulje u vodi"

*(W/O)* "water in oil", "voda u ulju"

*CTAB* cetiltrimetilamonijev bromid

*HLB* "hydrophilic-lipophilic balance", hidrofilno-lipofilna ravnoteža

*DLVO teorija* Derjaguin, Landau, Verwey i Overbeek teorija

*DSC* diferencijalna pretražna kalorimetrija

*OIT* oksidacijsko indukcijsko vrijeme

*OIT\** oksidacijska indukcijska temperatura

$T_g$  temperatura staklastog prijelaza, staklište

$T_m$  temperatura taljenja, talište

$T_k$  temperatura kristalizacije

## 7. LITERATURA

- [1] NOUR, Abdurahman Hamid. Emulsion types, stability mechanisms and rheology: A review. *International Journal of Innovative Research and Scientific Studies (IJIRSS)*, 2018, 1.1.
- [2] [https://nmc-co.com/en/nmc-blog\\_detail.php?id=28&title=WHAT%20IS%20THE%20EMULSION](https://nmc-co.com/en/nmc-blog_detail.php?id=28&title=WHAT%20IS%20THE%20EMULSION), pristupljeno 13.03.2023.
- [3] PATEL, Jayvadan K.; PATHAK, Yashwant V. (ed.). *Emerging technologies for nanoparticle manufacturing*. Cham, Switzerland: Springer, 2021.,161, 337,
- [4] JURKIN, Tanja; GOTIĆ, Marijan. Uvod u mikroemulzije. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 2013, 62.11-12: 389-399.
- [5] HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, 1943, 152.3847: 102-103.
- [6] SOLANS, C.; GARCÍA-CELMA, M. J. Microemulsions and nano-emulsions for cosmetic applications. *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications*, 2017, 507-518.
- [7] SCHULMAN, Jack H.; MONTAGNE, J. B. Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1961, 92.2: 366-371.
- [8] PRINCE, Leon M. A theory of aqueous emulsions I. Negative interfacial tension at the oil/water interface. *Journal of Colloid And Interface Science*, 1967, 23.2: 165-173.
- [9] [https://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion\\_stabilization\\_using\\_polyelectrolytes](https://en.wikipedia.org/wiki/Emulsion_stabilization_using_polyelectrolytes) , pristupljeno 21.03.2023
- [10] TADROS, Tharwat F. Emulsion formation, stability, and rheology. *Emulsion formation and stability*, 2013, 26, 35-36, 37-38,
- [11] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17863> , pristupljeno 20.03.2023
- [12] SCHRAMM, Laurier L. *Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2006. 53-60, 91,
- [13] SAKAMOTO, Kazutami, et al. (ed.). *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications*. Elsevier, 2017. 28. poglavlje, 489-506,
- [14] [https://www.face-kyowa.co.jp/english/en\\_science/en\\_what\\_surface\\_free\\_energy.html](https://www.face-kyowa.co.jp/english/en_science/en_what_surface_free_energy.html) , pristupljeno 15.03.2023

- [15] JAFARI, Seid Mahdi. *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients*. Academic Press, 2020., 7. poglavlje, 214-221,
- [16] TADROS, Tharwat F. *Emulsions: Formation, stability, industrial applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2016. 11. poglavlje, 142-153.
- [17] Mehanika fluida, interna skripta, prof dr sc Gordana Matijašić, FKIT.
- [18] Basics of rheology | Anton Paar Wiki (anton-paar.com) , pristupljeno 21.03.2023
- [19] VAN AKEN, George A.; VINGERHOEDS, Monique H.; DE WIJK, Rene A. Textural perception of liquid emulsions: Role of oil content, oil viscosity and emulsion viscosity. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25.4: 789-796.
- [20] PAL, Rajinder. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. *AICHE journal*, 1996, 42.11: 3181-3190.
- [21] KOROLEVA, M.; TOKAREV, A.; YURTOV, E. Simulation of flocculation in W/O emulsions and experimental study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 237-243.
- [22] JAFARI, Seid Mahdi, et al. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food hydrocolloids*, 2008, 22.7: 1191-1202.
- [23] Pal, Rajinder. Rheology of simple and multiple emulsions. *Current opinion in colloid & interface science*, 2011, 16.1: 41-60.
- [24] AntonPaar, Rheological Measurements, Rheological measurements | Anton Paar Wiki (anton-paar.com) pristupljeno 21.03.2023.
- [25] Salvador, Amparo; Chisvert, Alberto (ed.). *Analysis of cosmetic products*. Elsevier, 2011., 9. poglavlje Preservatives in Cosmetics: Regulatory Aspects and Analytical Methods
- [26] <https://www.ulprospector.com/en/na/PersonalCare/Detail/75/31893/Emulgade-SE-PF> pristupljeno 21.03.2023.
- [27] <https://mireillearomatherapy.com/web-trgovina/emulgade-se-pf/>, pristupljeno 25.03.2023.
- [28] <https://www.knowde.com/stores/sinerga-s-p-a/products/phytcream-2000> pristupljeno 25.03.2023.
- [29] <https://kemig4u.hr/proizvodi-2/phytcream-2000/> pristupljeno 25.03.2023.

- [30] <https://www.terra-organica.hr/ulje-brsljana-oleotherapy-hedera-helix-celulit-gdje-kupiti.html> pristupljeno 13.03.2023.
- [31] <https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/prunus-armeniaca-apricot-kernel-oil/> pristupljeno 21.03.2023.
- [32] <https://procoal.co.uk/blogs/skin-school/prunus-armeniaca-kernel-oil> pristupljeno 20.03.2023
- [33] <https://oleotherapy.hr/products/ulje-marelice> pristupljeno 20.03.2023.
- [34] <https://www.terra-organica.hr/geogard-221-eko-konzervans-gdje-kupiti-cijena.html> , pristupljeno 20.03.2023
- [35] <https://volimoprirodno.net/proizvod/geogard-221/> pristupljeno 20.03.2023
- [36] <https://immortella.eu/p/etericno-ulje-geranija-pelargonium-graveolens-10-ml/> , pristupljeno 26.03.2023.
- [37] <https://www.aromara.hr/shop/geranij-etericno-ulje-10-ml-10393#attr=> pristupljeno 26.03.2023.
- [38] <https://3aallaboutair.com/proizvod/geranij-etericno-ulje-10-ml/> pristupljeno 26.03.2023.
- [39] <https://www.terra-organica.hr/cetiol-c5-coco-caprylate-coco-silicone.html> pristupljeno 26.03.2023.
- [40] <https://www.terra-organica.hr/hamamelis-virginiana-cvjetna-vodica-hidrolat-hamamelisa-oshadhi.html> pristupljeno 27.03.2023.
- [41] <https://volimoprirodno.net/proizvod/ceramide-complex/> , pristupljeno 27.03.2023.
- [42] <https://www.terra-organica.hr/vitamin-c-magnesium-ascorbyl-phosphate-kozmeticka-sirovina-gdje-kupiti-cijena.html> , pristupljeno 30.03.2023.
- [43] Anton Paar, Rotational Rheometer for Quality Control RheolabQC , anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=2761&L=0 , pristupljeno 26.03.2023.
- [44] [https://www.mt.com/hr/hr/home/phased\\_out\\_products/PhaseOut\\_Ana/DSC823\\_200\\_DS\\_C823\\_400.html](https://www.mt.com/hr/hr/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC823_200_DS_C823_400.html) , pristupljeno 21.03.2023
- [45] Karakterizacija I identifikacija proizvoda, Interna skripta prof dr sc Emi Govorcin Bajsic FKIT

[46] Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A.K. and Kumar, R. eds., 2017. Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization (Vol. 3). Elsevier., 5. Poglavlje

[47] Dodatci polimernim materijalima i proizvodima, Interna skripta za vježbe, Vježba 2: Oksidacijska stabilnost polimernih materijala, prof. dr. sc. Mirela Leskovic

## 8. ŽIVOTOPIS

### Osnovni podaci:

Ime i Prezime: Antonia Lazić

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### Obrazovanje:

2021.- Diplomski studij: Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb

2017.2021- Fakultet Kemijskog Inženjerstva i Tehnologije, Zagreb

2013.-2017. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2005.-2013. Osnovna škola Marin Držić, Zagreb

**Stručna praksa:** Koestling d.d.

### Jezici:

Engleski jezik: iskusni korisnik; C2 razina