



**SZKOŁA DOKTORSKA
NAUK ŚCISŁYCH
I PRZYRODNICZYCH**
Uniwersytet Łódzki



Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Uniwersytetu Łódzkiego

Dominika Świątczak

**Analiza pigmentów kosmetycznych
w celu podwyższenia jakości gotowych wyrobów
kosmetycznych oraz optymalizacji procesów
produkcyjnych**

Analysis of cosmetic pigments to increase the quality of
finished cosmetic products and optimize production processes

Promotor:

dr hab. Magdalena Małecka, prof. UŁ

Opiekun pomocniczy z miejsca zatrudnienia:

dr inż. Józef Szmich (Delia Cosmetics Sp. z o.o.)

Praca doktorska wykonana w ramach programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego
„Doktorat wdrożeniowy” w Szkole Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UŁ, Wydział
Chemii, Katedra Chemii Fizycznej oraz w firmie Delia Cosmetics Sp. z o.o.

Łódź 2025



Praca doktorska finansowana w ramach IV edycji programu
Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat wdrożeniowy”,
nr umowy DWD/4/72/2020.

Składam serdeczne podziękowania:

dr hab. Magdalenie Małeckiej, prof. UŁ,

*za możliwość realizacji pod Jej kierunkiem pracy naukowej
zapewniającej mi swobodę twórczą,
za poświęcony czas, cierpliwość, życzliwość i wyrozumiałość,
udzielone rady oraz wskazówki merytoryczne,
a także wiele inspirujących dyskusji,
i przyjazną atmosferę pracy.*

Opiekunowi z ramienia firmy dr Józefowi Szmichowi,

*za możliwość rozwoju poprzez realizację niniejszej pracy,
wsparcie, wyrozumiałość i dobre słowo.*

mgr. inż. Aleksandrze Zabłockiej,

za nieposkromioną wiarę we mnie i codzienną, nieustającą motywację.

Całemu Zespołowi Katedry Chemii Fizycznej,

za przemiłą atmosferę.

Zespołowi R&D firmy Delia Cosmetics

z Dyrektorem Karolem Brąszewskim na czele,

za wsparcie i wyrozumiałość.

Oraz Mojej rodzinie,

za otuchę i miłość.

Streszczenie

Dzisiejszy rynek kosmetyczny oferuje bardzo dużą różnorodność produktów zarówno w kwestii rodzajów kosmetyków jak i w oferowanej palecie barw. Kolorystyka identyfikuje produkt, a także charakteryzuje jego jakość, dlatego spójność kolorystyczna jest tak istotna. Motywacją do podjętych badań był brak narzędzi do mierzalnej i powtarzalnej oceny koloru, potrzebnych w kontekście niezgodności kolorystycznych pomiędzy partiami produkcyjnymi oraz niestabilności kolorystycznej produktów w czasie.

Podstawowymi, a jednocześnie najbardziej wymagającymi w procesie technologicznym składnikami kosmetyków do makijażu są pigmenty. Pośród nich, najczęściej stosowane są dwutlenek tytanu oraz tlenki żelaza, w formie czystej lub otoczkowanej.

W naukowym obszarze prezentowanej pracy scharakteryzowano i opisano właściwości fizykochemiczne pigmentów za pomocą badań spektroskopowych (UV-Vis, ^1H NMR, FTIR), mikroskopowych, transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), badaniami metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS), różnicowej sedimentacji odśrodkowej (DCS), dyfraktometrii proszkowej (PXRD) oraz rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (ED-XRF). Dzięki zastosowaniu metody ED-XRF wyznaczono ilościową zawartość krzemu w próbkach, a co za tym idzie zawartość otoczki silanowej pigmentów, która dla kilku partii zakupionego surowca była poniżej wartości deklarowanej przez producenta.

W laboratorium technologicznym opracowano stabilny układ dyspersyjny dla pigmentu czerwonego, oraz hybrydową metodę wprowadzania pigmentów do formulacji. W konsekwencji zoptymalizowano proces technologiczny tworzenia fluidów, poprzez skrócenie czasu homogenizacji pigmentów.

W obszarze wdrożeniowym usprawniono proces kontroli jakości gotowych wyrobów kosmetycznych poprzez zaimplementowanie kolorymetrycznej techniki pomiarowej z branży motoryzacyjnej.

Słowa kluczowe:

surowce kosmetyczne, pigmenty kosmetyczne, analiza pigmentów kosmetycznych, analiza jakościowa, pomiary kolorymetryczne, optymalizacja procesów produkcyjnych

Abstract

Today's cosmetic market offers a very wide range of products, both in terms of types of cosmetics and the color palette available. Colours identify the product and also characterise its quality, which is why colour consistency is so important. The motivation for the undertaken research was the lack of tools for measurable and repeatable color assessment, needed in the context of color inconsistencies between production batches and the color instability of products over time.

The basic yet most demanding components in the technological process of makeup cosmetics are pigments. Among them, the most commonly used are titanium dioxide and iron oxides, in their pure or surface modified forms.

In the scientific scope of the presented work, the pigments were characterized using spectroscopic studies (UV-Vis, ¹HNMR, FTIR), microscopic studies, transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), differential centrifugal sedimentation (DCS), powder diffraction (PXRD), and X-ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF).

Applying ED-XRF method, it turned out that the content of silicon (and consequently of the silane coating) was lower than that declared by the manufacturer for several batches of the purchased raw material.

A stable dispersion system for the red pigment was developed in the technological laboratory, as well as a hybrid method for introducing pigments into the formulation. As a result, the technological process of creating foundations was optimized by reducing the pigment homogenization time.

In the implementation area, the quality control process of finished cosmetic products was improved by introducing a colorimetric measurement technique from the automotive industry.

Keywords:

cosmetic raw materials, cosmetic pigments, analysis of cosmetic pigments, qualitative analysis, colorimetric method, optimization of production processes

Spis treści

Abstract	6
Wykaz skrótów i symboli	9
Wprowadzenie	12
Motywacja badawcza i cel pracy	14
Część literaturowa	17
1. Rynek kosmetyków do makijażu	18
2. Kosmetyki do makijażu w formie emulsyjnej	21
2.1. Składniki podkładów	23
3. Pigmenty	26
3.1. Pigmenty proszkowe	27
3.1.1. Pigmenty modyfikowane powierzchniowo	30
3.2. Dwutlenek tytanu	37
3.3. Tlenki żelaza	44
4. Proces powstawania kosmetyku	49
5. Kontrola jakości	53
5.1.1. Kolorymetria	55
Część eksperymentalna	59
6. Badania pigmentów	60
6.1. Pigmenty kosmetyczne używane w przedsiębiorstwie	60
6.2. Analiza spektroskopowa UV-VIS z roztworu	62
6.3. Analiza spektroskopowa UV-VIS w ciele stałym	63
6.4. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (PXRD)	65
6.5. Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR)	70

6.6.	Spektroskopia ^1H NMR	75
6.7.	Obraz mikroskopowy.....	77
6.8.	Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM).....	79
6.9.	Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)	83
6.10.	Różnicowa sedimentacja odśrodkowa (DCS)	86
6.11.	Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (ED-XRF)	88
6.12.	Kąt zwilżania	94
7.	Optymalizacja technologii produkcyjnej i wskazanie punktów krytycznych	97
7.1.	Analiza wprowadzania pigmentów do formulacji.....	102
7.1.1.	Przygotowanie i charakterystyka dyspersji pigmentowych	103
7.1.2.	Ocena stabilności dyspersji pigmentowych i zastosowanie w formulacji	108
	Część wdrożeniowa	111
8.	Wyzwania w pomiarze kolorów	112
8.1.	Budowanie metody pomiarowej - Metoda kolorymetryczna.....	114
8.1.1.	Analiza zmiany barwy fluidów kosmetycznych	120
9.	Poziomy gotowości technologicznej	126
10.	Podsumowanie i wnioski.....	133
	Bibliografia	136
	Dorobek naukowy autora.....	147

Wykaz skrótów i symboli

W niniejszej pracy nazwy składników kosmetyków zostały zapisane zgodnie z nomenklaturą INCI - Międzynarodowego nazewnictwa składników kosmetyków (ang. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients)– systemem mającym na celu ujednolicenie nazewnictwa składników kosmetyków. W systemie INCI stosuje się angielskie nazwy związków chemicznych oraz łacińskie nazwy roślin.

Natomiast nazwy odczynników chemicznych, które nie są składnikami kosmetyków zostały zapisane zgodnie z zasadami panującymi w języku polskim.

Nazwy handlowe badanych surowców zostały zakodowane ze względu na ich poufny charakter jako wewnętrznych danych przedsiębiorstwa.

BB, CC, DD - skrót BB wywodzi się od słów *ang. blemish balm*, czyli balsam na skazy lub też *beauty balm* – balsam upiększający; skrót CC pochodzi od *ang.colour corrector*- produkt korygujący koloryt; dd – *ang. daily defense* - produkty hybrydowe, które zapewniają lepsze krycie niż kremy BB i więcej korzyści dla skóry niż kremy CC.

CAGR – (*ang. Compound annual growth rate*) skumulowany roczny wskaźnik wzrostu

CAS - oznaczenie numeryczne przypisane substancji chemicznej przez amerykańską organizację Chemical Abstracts Service, pozwalające na identyfikację substancji. Numer CAS jest jednym z najpowszechniej stosowanych sposobów identyfikacji substancji chemicznych.

CI - (*ang. Colour Index*) Międzynarodowy Indeks Barw,. Wszystkie używane w handlu i przemyśle kolory mają swoje odniesienie w tym indeksie. Każda z substancji barwiących wymienionych w indeksie (zarówno barwników, jak i pigmentów) posiada indywidualną nazwę (*nazwa generyczna C.I.*) oraz indywidualne oznaczenie w postaci numeru (np. CI 77891)

CIE – Skrót od nazwy *Commission Internationale de l'Eclairage*. Międzynarodowa Komisja Oświetleniowa. Jest to międzynarodowa organizacja, która rekomenduje standardy i procedury dotyczące światła i oświetlenia.

CIE Lab - przestrzeń barw, która została znormalizowana przez CIE. Stanowi matematyczną transformację przestrzeni CIEXYZ. Barwę opisują matematycznie trzy składowe: L – jasność (luminancja), a – barwa od zielonej do czerwonej, b – barwa od niebieskiej do żółtej.

CIE Lch - przestrzeń barw oparta na CIE Lab, która wykorzystuje współrzędne biegunowe c^* (*ang. chroma*, barwa, względne nasycenie) i h° (*ang. hue angle*, kąt barwy w kole kolorów CIE Lab) zamiast współrzędnych kartezjańskich a^* i b^* . L^* (jasność) pozostaje niezmienną, jak w CIE Lab.

CIE XYZ - przestrzeń barw stworzona przez Międzynarodową Komisję Oświeceniową (CIE). Przyjmuje się ją jako standard i punkt odniesienia do innych przestrzeni barw. Barwę w sposób jednoznaczny opisuje się we współrzędnych trójkromatycznych X, Y, Z.

DCS – (*ang. Differential Stack Centrifugation*) Różnicowa sedimentacja odśrodkowa

DLS – (*ang. Dynamic Light Scattering*) Dynamiczne rozpraszanie światła.

FDA – (*ang. Food and Drug Administration*) Agencja ds. Żywności i Leków to amerykańska instytucja rządowa zajmująca się m.in. kontrolą żywności, suplementów diety, leków czy kosmetyków.

FTIR - (*ang. Fourier transform infrared spectroscopy*) Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera.

FWHM - (*ang. Full width at half maximum*) Szerokość połówkowa piku na dyfraktogramie proszkowym, pełna szerokość w połowie maksimum.

GMP - (*ang. Good Manufacturing Practices*) Dobra Praktyka Produkcyjna, zestaw standardów stosowanych w produkcji przemysłowej.

GRAS - (*ang. Generally Recognized As Safe*) Status regulacyjny składników żywności, które nie zostały ocenione przez procedurę testową zalecaną przez FDA.

INCI - (*ang. International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) Międzynarodowe nazewnictwo składników kosmetyków. System mający na celu ujednolicenie nazewnictwa składników kosmetyków.

ISO – (*ang. International Organization for Standardization*) jest to międzynarodowa organizacja, która zajmuje się przygotowywaniem norm jakości oraz wdrażaniem standardów przemysłowych.

PXRD – (*ang. Powder X-ray diffraction*) Proszkowa dyfrakcja rentgenowska.

RGB – te trzy współrzędne trójkolorowe odpowiadają procentowemu udziałowi trzech podstawowych barw R (czerwonej), G (zielonej) i B (niebieskiej).

SPF – (*ang. Sun Protection Factor*) jest międzynarodowym oznaczeniem wysokości ochrony przed promieniowaniem UVB i oparzeniem, stosowanym w kosmetykach. To oznaczenie informuje nas o tym, ile razy mniej promieniowania UVB przenika do skóry po zaaplikowaniu kosmetyku.

TECSi – skrót stosowany dla substancji Triethoxycaprylsilane, która jest składnikiem kosmetycznym, stosowanym do modyfikacji powierzchniowej pigmentów.

TEM – (*ang. Scanning Transmission Electron Microscopy*) transmisyjna mikroskopia elektronowa.

XRF - (*ang. X-ray fluorescent spectroscopy*) Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna.

Wprowadzenie

Firma Delia Cosmetics, w której prowadzone były badania istnieje na polskim rynku kosmetycznym od ponad 25 lat. Prężnie rozwija się inwestując w nowoczesne parki maszynowe jak również w badania i rozwój. Wdraża nowoczesne rozwiązania produkcyjne oraz innowacyjne formułacje produktowe w odpowiedzi na szybko rosnące potrzeby rynku. W dobie rosnącej konkurencji, wybór danego kosmetyku jest nie tylko wynikiem trafionej reklamy czy atrakcyjnej ceny, ale przede wszystkim pozytywnych odczuć konsumenta. Sumą wypadkową tego, co klient widzi, dotyka oraz czuje jest późniejsza decyzja o powtórnym zakupie tego samego produktu. Ważne jest, by sprostać oczekiwaniom klienta i za każdym razem dostarczyć produkt tej samej jakości.

Potrzeba ciągłego wzrostu jakości produktów oraz rozwiązania powszechnych problemów z kolorystyką spotykanych w produktach dostępnych na rynku została więc zidentyfikowana jako odpowiedź na potrzeby konsumentów. Dynamicznie zmieniający się rynek kosmetyczny dodatkowo nie ułatwia rozwiązywania napotkanych problemów. Cykl życia produktu jest krótki, mocno zależny od sezonowości i trendów. Średnio kosmetyk utrzymuje się na rynku przez okres dwóch lat, a są też takie, które zostają wprowadzone do obrotu tylko jednorazowo, czyli zostają wyprodukowane w jednej partii. W ostatnich latach największym zainteresowaniem cieszą się produkty promocyjne, limitowane, dostępne w sprzedaży jedynie przez 1–2 miesiące. W efekcie, przedsiębiorstwa kosmetyczne zmuszone są wdrażać w ciągu roku ogromną liczbę nowych receptur produkcyjnych.

Rozwój produktów w branży kosmetycznej w dużej mierze opiera się na wiedzy eksperckiej technologa. Doświadczenie i sprawność w opracowywaniu nowych receptur są niezwykle istotne, jednak proces ten często przebiega metodą prób i błędów. Branża cierpi na brak doniesień literaturowych oraz niewystarczającą liczbę badań aparaturowych, które potwierdzałyby optymalne proporcje składników. Mnogość dostępnych surowców kosmetycznych, często będących złożonymi mieszaninami związków chemicznych, prowadzi do niemal nieograniczonej liczby możliwych kombinacji, ale również do niepożądanych interakcji zachodzących w recepturze. Tworzenie nowej formułacji polega na eksperymentalnym łączeniu składników w celu uzyskania pożądanego efektu, co wiąże się z długotrwałym procesem obarczonym ryzykiem błędów i stratami finansowymi. Chemicy formulatorzy budują swoją wiedzę empiryczną na podstawie wieloletniego doświadczenia,

a ostatecznym potwierdzeniem właściwie opracowanej receptury są zazwyczaj testy starzeniowe [1]. Dla każdej firmy kosmetycznej niezwykle cenne jest gromadzenie informacji i rozpowszechnianie wiedzy eksperckiej. Dlatego analiza powszechnie spotykanych problemów związanych z produkcją kosmetyków do makijażu jest odpowiedzią na zarówno na oczekiwania stawiane przez konsumentów, jak również cenną wskazówką technologiczną dla innych firm z sektora kosmetycznego.

Motywacja badawcza i cel pracy

Niniejszy doktorat jest odpowiedzią na problemy, które zostały zidentyfikowane w przedsiębiorstwie. Wynikają one z reakcji zachodzących nieoczekiwanie w kosmetykach do makijażu m.in. ciemnienie podkładów w czasie oraz brak powtarzalności kolorystycznej kolejnych partii produkcyjnych. Problem, poruszony w doktoracie wdrożeniowym *„Analiza pigmentów kosmetycznych w celu podwyższenia jakości gotowych wyrobów kosmetycznych oraz optymalizacji procesów produkcyjnych.”* wyniknął zatem z potrzeby wychodzenia naprzeciw oczekiwaniom konsumentów dotyczącym wysokiej jakości kosmetyków.

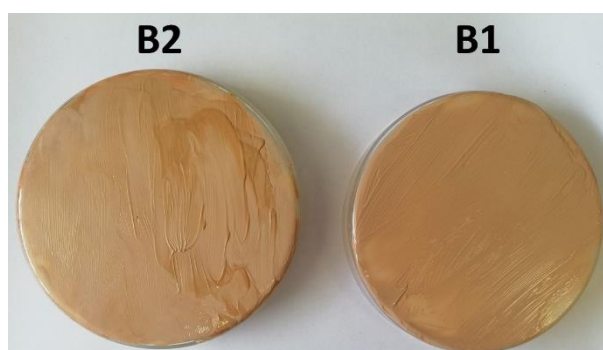
Zidentyfikowane trudności występują zarówno podczas projektowania, jak i w trakcie procesu produkcji kosmetyków kolorowych, między innymi:

1. Niezgodność kolorystyczna wynikająca z jakości surowców pigmentowych.

Rozbieżność kolorystyczna między kolejnymi szarżami tego samego produktu wpływa na ogólny spadek jakości wyrobu kosmetycznego, oraz na jego negatywny odbiór przez konsumenta. W efekcie skutkuje to reklamacjami i utratą zaufania konsumenta, a długofalowo odbija się na wizerunku firmy. Drugim negatywnym wpływem tego problemu jest aspekt finansowy, ponieważ dokonywanie korekt tzw. nastawów produkcyjnych powoduje wydłużenie procesu produkcyjnego, przez co zwiększają się jego koszty. Z dużym prawdopodobieństwem problemem jest rozbieżność jakościowa kupowanych surowców.

2. Zmiana koloru w czasie wynikająca ze złej jakości otoczki pigmentu.

W przedsiębiorstwie w trakcie procesu produkcyjnego zauważono drastyczną zmianę koloru masy kosmetycznej, występującą podczas konfekcji masy pod wpływem ciśnienia. Miało to miejsce jedynie przy użyciu do produkcji fluidu jednego rodzaju pigmentu białego. Wpływ na to zjawisko może mieć rodzaj otoczki jaką posiadają pigmenty kosmetyczne oraz sposób w jaki zostają one przygotowane do produkcji. Niektóre procesy produkcyjne mogą mechanicznie uszkadzać otoczkę pigmentów i powodować ich migrację do innych faz niż docelowa. Na Rysunku 1 pokazano wymalowanie fluidów z dwóch partii produkcyjnych na szkiełkach, obrazujące zmianę koloru w jednej z nich.



Rys. 1. Wymalowanie fluidu kosmetycznego obrazujące różny wygląd i zachowanie partii produkcyjnych zawierających pigment B2 i B1. Po lewej stronie widoczna zmiana koloru masy pojawiająca się podczas konfekcjonowania i postępującą również w czasie.

Postawiono, więc tezę, że mogła wystąpić migracja białego pigmentu w emulsji z fazy silikonowej do fazy wodnej, co spowodowało „chowanie” się bieli w fazie wewnętrznej, a więc jednocześnie zmianę koloru na znacznie ciemniejszy. Może to być wynikiem naruszenia otoczki pigmentu podczas tarcia wywołanego działaniem sił ścinających w trakcie procesu homogenizacji masy. Ponieważ miało to miejsce jedynie podczas zastosowania jednej partii białego pigmentu może to świadczyć o gorszej jakości otoczki w tym pigmentcie.

3. Proces ciemnienia podkładów.

Wpływ na zmianę barwy kosmetyku mogą mieć czynniki zewnętrzne m.in. temperatura, ciśnienie, ekspozycja na światło słoneczne jak również lampy sklepowe. Niektóre produkty wykazują niestabilność kolorystyczną podczas kontaktu z powietrzem. Taki proces nazywany powszechnie, lecz błędnie, oksydacją produktów kosmetycznych jest częstym problem spotykanym wśród produktów istniejących na rynku kosmetycznym. Dotyczy on głównie produktów do makijażu twarzy takich jak podkłady, fluidy, korektory oraz kremy koloryzujące typu BB, CC, DD. Problemy z ciemnieniem podkładów pojawiają się niezależnie od tego czy zostały wyprodukowane przez globalną markę czy lokalne przedsiębiorstwo.

4. Brak narzędzi do mierzalnej i powtarzalnej oceny koloru

Biorąc pod uwagę aspekt różnic kolorystycznych pomiędzy partiami produkowanych fluidów kosmetycznych zauważono dodatkowo potrzebę wprowadzenia w przedsiębiorstwie narzędzia, które w sposób mierzalny i powtarzalny określi kolory. Ułatwi to zidentyfikowanie rozbieżności i wyznaczy tzw. margines błędu dopuszczalnych różnic między partiami.

Reasumując, okazało się, że w rozwiązaniu powyższych problemów kluczowe będzie usprawnienie obszaru kontroli jakości. Dotyczy to zarówno przedprodukcyjnej analizy kupowanych surowców, jak również badań porównawczych kolorów wyprodukowanych mas kosmetycznych.

W celu zminimalizowania rozbieżności jakości kupowanych surowców, oraz aby wspomóc lepszą identyfikację wadliwych partii podjęto próbę opracowania i wdrożenia metody analitycznej, która mogłaby być stosowana przez pracowników Działu Kontroli Jakości i pozwoliłaby na zbadanie jakości kupowanych surowców. Dodatkowo wyniki analizy mogłyby być podstawą ewentualnych reklamacji.

Drugim celem było zaimplementowanie techniki pomiarów kolorymetrycznych z branży „automotive”, co umożliwi mierzalną i powtarzalną ocenę koloru produktów kosmetycznych. Metoda ta może być również wykorzystana w obszarze trzeciego problemu. Dzięki pomiarom parametru jasności, będzie można sprawdzić realny wpływ czynników zewnętrznych na proces ciemnienia fluidów.

Biorąc powyższe pod uwagę można wyodrębnić następujące cele naukowe:

- Badania zanieczyszczeń organicznych w poszczególnych partiach pigmentów.
- Analiza postaci krystalicznych badanych pigmentów.
- Ilościowa i jakościowa identyfikacja otoczki w próbkach badanych surowców.
- Badania morfologii oraz rozmiaru cząstek pigmentów

Część literaturowa

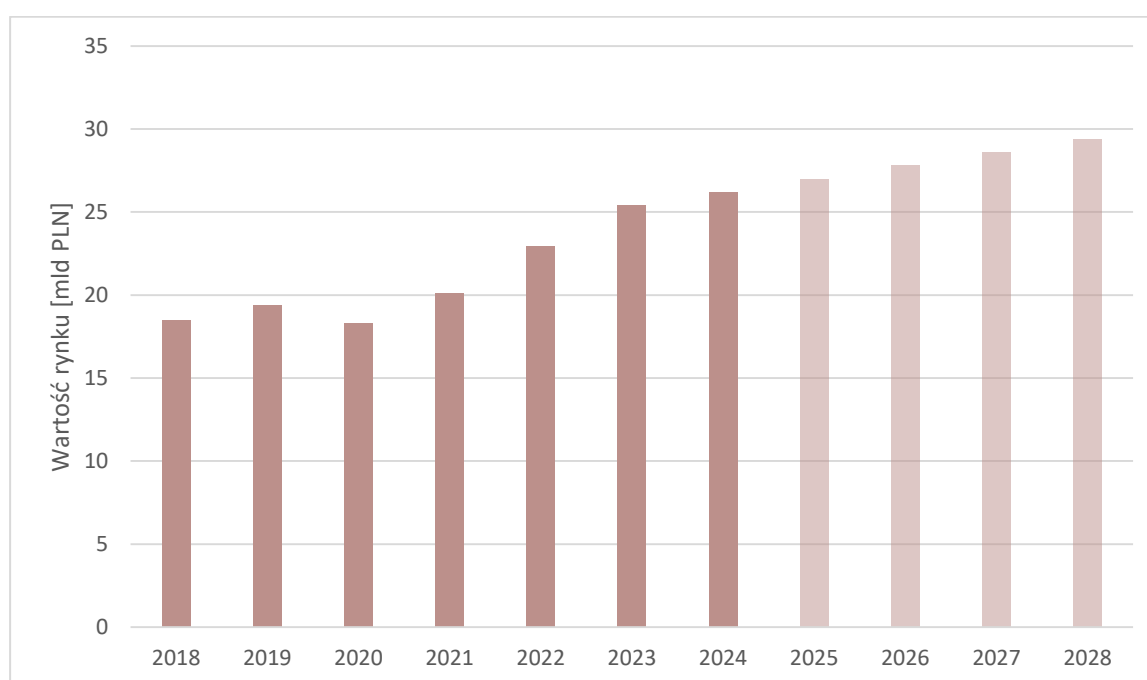


1. Rynek kosmetyków do makijażu

W Polsce działa około 700 producentów kosmetyków. Zdecydowana większość z nich to firmy z kapitałem polskim, a wśród nich głównie małe i średnie przedsiębiorstwa, które stanowią aż trzy czwarte wszystkich podmiotów. Rynek kosmetyczny w roku 2019, kiedy przygotowywałam projekt doktoratu wdrożeniowego wzrósł o 4,9% w stosunku do roku 2018 i na koniec 2019 r. wart był około 19,4 mld zł. Prognozowano wówczas, że w latach 2018-2024 rynek artykułów kosmetycznych wzrośnie łącznie o 19% [2].

Oczywiście w tamtym czasie nikt nie spodziewał się zawirowań na rynku, które spowodowała pandemia Covid-19. Zaskutkowało to spadkiem wartości rynku w roku 2020, a następnie jej powolnym wzrostem.

Obecne realia w Polsce, czyli wysoka inflacja, spadek realnych wynagrodzeń, większa ostrożność w wydawaniu pieniędzy przez konsumentów również wpływają na popyt, w konsekwencji na kondycję przedsiębiorstw jak i całej branży kosmetycznej.



Wykres 1. Wartość rynku kosmetycznego w Polsce. Realna wartość - lata 2018-2024, przewidywana – lata 2025-2028.

Największy wzrost sprzedaży odnotowują kosmetyki do makijażu (36,5% produkcji w UE). Rosnący popyt na te produkty napędzany jest głównie przez młode pokolenie i szybko rozwijające się media społecznościowe, które promują dużą koncentrację na wyglądzie [3].

Tendencje dotyczące rozwoju poszczególnych kategorii produktów kosmetycznych w Polsce są tożsame ze światowymi. Najbardziej dynamicznie będzie rósł segment kosmetyków do makijażu (z CARG 2023-2028 wynoszącym 7,1 proc.), a sprzedaż tej kategorii w 2028 będzie wyższa od wartości z 2022 aż o 51%.

Największy udział w polskim rynku kosmetycznym wynoszący 48,2%, ma segment kosmetyków do pielęgnacji osobistej. Ich sprzedaż w 2023 w Polsce jest szacowana na 2,5 mld EUR.

Tabela 1. Rynek kosmetyków w Polsce - wartość sprzedaży (mld EUR). Dane pochodzą z Raportu PKO BP, Branża kosmetyczna sytuacja bieżąca i prognozy do 2028/PKO BP.

Kategoria:	2019	2021	2022	2023(P)	2028(P)	Dynamika r/r 2019	CAGR* (2020-22)	CAGR* (2023-28)
Pielęgnacja osobista	2,2	2,2	2,3	2,5	3	1,80%	1,00%	4,70%
Makijaż	0,5	0,4	0,5	0,6	0,8	4,10%	0,00%	7,10%

*CAGR (ang. Compound Annual Growth Rate) "jest to średni wskaźnik rocznego wzrostu w badanym okresie, przy założeniu, że roczne wzrosty są dodawane do wartości bazy następnego okresu.

Konkurencja na polskim rynku kosmetycznym znajduje odzwierciedlenie m.in. w wysokim poziomie jakości produktów. Zarówno lokalne przedsiębiorstwa, jak i koncerny zagraniczne stosują wiele rozwiązań, które mają na celu wyprzedzenie konkurencji - poszerzają dostępne sieci dystrybucji lub podwyższają jakość produktów, inwestując w nowe technologie i działy badawczo-rozwojowe, a także w kapitał ludzki. Polska w 2022r była na 14 miejscu wśród krajów europejskich pod względem wydatków na cele badawczo rozwojowe w relacji do PKB. Z tego zdecydowana większość, bo aż 66% (ekwiwalent 0,96% PKB), to nakłady ponoszone przez sektor prywatny (w tym branżę kosmetyczną). Dodatkowo obserwujemy na rynku kosmetycznym dużą segmentację produktową, a różnorodność produktów odpowiada na zróżnicowane potrzeby i preferencje konsumentów. W dłuższym okresie istotnymi czynnikami budującymi konkurencyjność są właśnie jakość i innowacyjność. Z tego powodu konieczna jest jeszcze silniejsza stymulacja inwestycji w badania i rozwój [4].

Zaawansowanie technologiczne zależy jednak od szerokiego spektrum czynników, a podniesienie jakości procesów czy oferowanych produktów wymaga czasu i zazwyczaj oddolnych działań na poziomach przedsiębiorstw (np. współpraca z większymi firmami, oferującymi lepsze produkty, implementacja najlepszych praktyk, import procesów i technologii, ciągłe ulepszanie know-how, dostęp do kapitału ludzkiego).

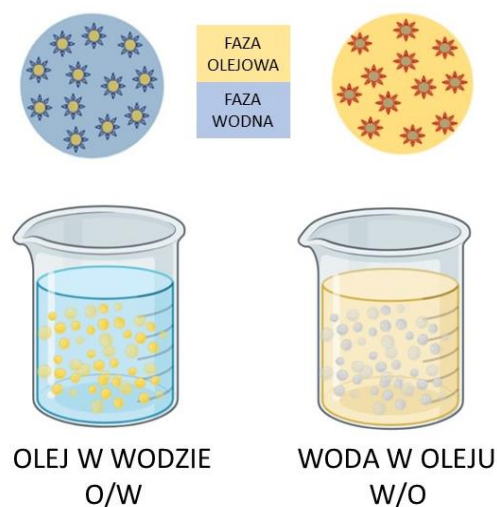
Potrzeba ciągłego wzrostu jakości produktów oraz rozwiązania powszechnych problemów z kolorystyką spotykanych w produktach dostępnych na rynku została, więc zidentyfikowana jako odpowiedź na potrzeby konsumentów.

Ponadto rozwój technologiczny i innowacje w branży kosmetycznej odgrywają coraz ważniejszą rolę. Dynamiczny rozwój sektora kosmetycznego w Polsce wspierany jest przez inwestycje w badania i rozwój oraz nowoczesne technologie, co przyczynia się do zwiększenia konkurencyjności polskich produktów.

2. Kosmetyki do makijażu w formie emulsyjnej

Obowiązujące przepisy europejskie dotyczące produktów kosmetycznych (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. w sprawie produktów kosmetycznych) definiują produkty kosmetyczne jako „każdą substancję lub mieszaninę przeznaczoną do kontaktu z zewnętrznymi częściami ciała człowieka lub z zębami i błonami śluzowymi jamy ustnej, wyłącznie lub głównie w celu ich oczyszczenia, perfumowania, zmiany ich wyglądu, chroniąc je, utrzymując w dobrej kondycji czy korygując nieprzyjemny zapach ciała” [5].

W zależności od przeznaczenia i zawartych składników produkty kosmetyczne mogą różnić się postaciami fizykochemicznymi. Najczęściej spotykane są układy wielofazowe, takie jak emulsje (kremy, balsamy, fluidy, tusze do rzęs) [6]. Emulsje są rodzajem układów dyspersyjnych składających się z dwóch niemieszających się ze sobą cieczy, np. olej i woda. Emulsje mogą być trwałe lub nietrwałe [7]. Najprostszym przykładem nietrwałej emulsji jest dwufazowy płyn do demakijażu, który po energicznym wstrząśnięciu przyjmuje na kilka sekund mleczną barwę, po chwili jednak wraca do swojej podstawowej postaci. Aby taka mieszanina mogła stanowić trwałą emulsję potrzebny jest emulgator, czyli substancja, która obniża napięcie międzyfazowe i powoduje połączenie się dwóch faz. Przy jego użyciu faza wodna oraz faza tłuszczowa dyspergują [8]. Do tego wymagany jest również proces homogenizacji, który polega na wytworzeniu jednorodnej emulsji z dwóch niemieszających się cieczy [9]. Powstaje dyspersja, w której cząstki fazy rozproszonej są zdyspergowane w fazie ciągłej. Im mniejsze cząstki fazy rozproszonej, tym emulsja jest bardziej gładka, jednorodna i wykazuje lepsze właściwości reologiczne. Fazy mogą zawierać wiele substancji, w tym tłuszcze, woski, silikon, pigmenty, wodę i substancje hydrofilowe. Dodatkowo tego typu mieszaniny wykazują zdolność transportu składników aktywnych (zarówno polarnych, jak i niepolarnych) do głębszych warstw skóry co zwiększa skuteczność działania kosmetyków. Klasyfikacji układów emulsyjnych można dokonać na podstawie charakteru fazy rozproszonej. Emulsje dzieli się wówczas na emulsje typu woda w oleju (W/O) lub emulsje olej w wodzie (O/W) (Rys. 2.).



Rys. 2. Typy emulsji z podziałem faz.

Olej to synonim nierozpuszczalnej w wodzie fazy organicznej, fazy lipofilowej, która może być mieszaniną dowolnych składników hydrofobowych: silikonów, wosków, olejów roślinnych, alkoholi tłuszczowych, kwasów tłuszczowych czy ich estrów. Fazę polarną stanowi przede wszystkim woda. Z tego względu nazywana jest fazą wodną. W fazie tej znajdują się również humektanty, czyli rozpuszczalne w wodzie substancje nawilżające, oraz wodne roztwory substancji hydrofilowych, takich jak kwasy alfa-hydroksylowe, aminokwasy, hydrolizaty białek czy sacharydy [10–14]. Z racji właściwości jakie posiadają silikon, emulsja typu W/Si wyodrębniła się spośród ogólnej kategorii W/O i stała się w ostatnich czasach najpopularniejszą formą kosmetyków do makijażu. Tego typu produkty zapewniają skórze miękkość i gładkość. W zależności od budowy silikonu mają właściwości wodoodporne, nawilżające oraz ochronne. W kosmetykach kolorowych zapewniają lepszą dyspersję i stabilizację pigmentu, co przekłada się na intensywną, trwałą i jednolitą barwę produktu. Kolejną zaletą emulsji W/Si jest sposób ich wytwarzania. Proces technologiczny wytwarzania takiego kosmetyku jest prowadzony na zimno, dzięki czemu nie wymaga czasochłonnego podgrzewania faz, a następnie schładzania emulsji. Sam proces trwa, więc krócej, a co za tym idzie koszty wytworzenia są niższe.

Oprócz klasycznych emulsji, które wymieniono istnieją też emulsje wielokrotne. W emulsjach wielokrotnych trudno jest jednoznacznie określić, która faza jest rozproszona,

ponieważ każda faza emulsji zawiera kropelki fazy przeciwnej. Można je ogólnie określić jako „emulsje w emulsji” i sklasyfikować w następujący sposób na podstawie wzajemnego stosunku faz: — W/O/W: układy z emulsją W/O rozproszoną w fazie wodnej, — O/W/O: układy z emulsją O/W rozproszoną w fazie olejowej.

Surowce wchodzące w skład emulsji dobierane są w zależności od przeznaczenia produktu kosmetycznego. Dobór składników fazy olejowej i wodnej musi uwzględniać wymagane właściwości użytkowe gotowego produktu. Produkt kosmetyczny powinien łatwo się rozprowadzać i wchłaniać, pozostawiając na skórze komfortowe uczucie. Zapach oraz kolor produktu kosmetycznego również muszą być atrakcyjne dla konsumenta. Aby emulsje kosmetyczne zachowały stabilność podczas przechowywania i stosowania, należy wprowadzić do nich dodatkowe składniki, takie jak konserwanty i przeciwutleniacze [11–14]. Skład ilościowy i jakościowy jest bardzo ważny, ale również parametry procesu technologicznego w dużym stopniu wpływają na jakość gotowego preparatu. Dlatego oprócz opracowania receptury (określenie struktury produktu i dobór surowców) produkcja emulsji kosmetycznych obejmuje inne krytyczne etapy, takie jak dobór parametrów procesu, ocenę jakości surowców i gotowego produktu.

2.1. Składniki podkładów

Kosmetyki służące jako podkłady czy fluidy do makijażu pojawiły się w XX wieku. Pierwszy podkład, nazwany *Pan-Cake* stworzył w latach 30-tych polsko-żydowski przedsiębiorca i wynalazca Max Factor [15]. Od tamtego czasu podkłady stały się powszechne, a różne marki i producenci wprowadzają innowacje i ulepszają formuły, aby zapewnić odpowiednią trwałość i dopasowanie do różnych rodzajów skóry.

Podkład służy głównie do wyrównania kolorytu skóry, w tym do przykrywania przebarwień, a także niedoskonałości skórnych oraz tworzy jednolitą bazę dla dalszych etapów makijażu [16]. Konsumenci oczekują by zapewnić idealne krycie i nieskazitelnie wyglądającą cerę [17]. Głównymi składnikami formułacji podkładów są woda, tłuszcze, silikony, emulgatory, pigmenty oraz dodatkowe wypełniacze czy tzw. film formery. Skład fluidów jest często wzbogacony o różne składniki aktywne, takie jak witaminy, antyoksydanty, czy filtry UV. To oznacza, że oprócz krycia, mogą dostarczać skórze dodatkowych korzyści, z pogranicza pielęgnacji oraz takich jak ochrona przed szkodliwym promieniowaniem słonecznym. Podkład

może mieć różne właściwości. Jeśli chcemy uzyskać właściwości matujące do receptury warto dodać proszki, substancje regulujące sebum i matujące, np. krzemionkę, która ma zdolność do absorbowania nadmiaru tłuszczu, dzięki czemu pomaga utrzymać matowe wykończenie na skórze. Natomiast we fluidach rozświetlających, często znajdują się substancje, które pielęgnują a jednocześnie nadają skórze blasku, np. witamina C. Ponadto w tego typu formułach można spotkać rozświetlające drobinki w postaci pigmentów perłowych, często opartych na Mice. We fluidach kryjących duże znaczenia ma ilość, a także rodzaj zastosowanych pigmentów, charakteryzujących się różnymi właściwościami aplikacyjnymi.

Wszystkie składniki zawarte w kosmetyku muszą być wymienione na jego etykiecie według obowiązującej nomenklatury INCI (International Nomenclature of Cosmetic Ingredients). Fluidy do makijażu, czyli podkłady w płynnej formie, składają się z kilku głównych składników, które nadają im odpowiednią konsystencję, trwałość i właściwości pielęgnacyjne. Oto najważniejsze z nich:

- **Woda (Aqua):** To podstawowy składnik większości fluidów, który jest rozpuszczalnikiem dla innych składników. Stanowi większość fazy wodnej w emulsji. Zapewnia odpowiednią konsystencję produktu.
- **Emolienty:** Są to substancje nawilżające, które zapobiegają utracie wody z naskórka, nadają skórze miękkość i gładkość. Do najczęściej używanych emolientów należą gliceryna, oleje roślinne (np. Prunus Amygdalus Dulcis Oil, Simmondsia Chinensis Seed Oil,) oraz silikony (np. Dimethicone) czy estry.
- **Silikony:** Zapewniają gładką aplikację fluidu i jedwabiste wykończenie. Pomagają również w rozprowadzaniu produktu na skórze. Nadają mu właściwości wodoodpornych i długotrwałych. Przykłady to Dimethicone, Cyclopentasiloxane.
- **Emulgatory:** Są to substancje, które umożliwiają stabilne połączenie dwóch lub więcej niemieszających się ze sobą cieczy, takich jak olej i woda. Zbudowane są z dwóch części, hydrofilowej i hydrofobowej.

W kosmetykach emulgatory są niezbędne do tworzenia emulsji. Najczęściej używane to glikole polietylenowe (PEG), polisorbaty (Polysorbate 80), czy Lecytyna (Lecithin).

- **Pigmenty:** Są odpowiedzialne za barwę kosmetyku, oraz za kolor, który jest widoczny na skórze użytkownika. Głównie są to pigmenty mineralne, takie jak dwutlenek tytanu (Titanium Dioxide), oraz tlenki żelaza (Iron Oxides). Zapewniają odpowiednie krycie

i odcień. W składzie kosmetyku oznaczane są właściwym sobie międzynarodowym indeksem barw (CI 77891, CI 77491).

- **Polimery i zagęszczacze:** Te składniki zapewniają odpowiednią konsystencję i trwałość fluidu, pomagając mu utrzymać się na skórze przez dłuższy czas. Przykłady to guma ksantanowa (Xanthan Gum), czy karbomery.
- **Wypełniacze, film formery:** To substancje dodawane do kosmetyków w celu poprawy ich właściwości fizycznych, tekstury, komfortu noszenia, trwałości czy krycia i matowienia. Najczęściej stosowane to: Mica, Silica, Talc czy akrylany.
- **Środki konserwujące:** Chronią produkt przed psuciem się i rozwojem bakterii oraz grzybów. Wśród popularnych konserwantów znajdują się parabeny, Phenoxyethanol, Potassium Sorbate.
- **Substancje aktywne:** Mogą to być składniki pielęgnacyjne, które mają dodatkowe korzyści dla skóry, takie jak witaminy, antyoksydanty, peptydy, ekstrakty roślinne.
- **Filtry przeciwsłoneczne:** Niektóre fluidy zawierają filtry UV, które chronią skórę przed szkodliwym działaniem promieni słonecznych. Przykłady to dwutlenek tytanu (Titanium Dioxide), tlenek cynku (Zinc Oxide), oktokrylen (Octocrylene).
- **Zapachy (Parfum):** Dodawane w celu nadania produktowi przyjemnego zapachu, jednak mogą być również przyczyną podrażnień u osób z wrażliwą skórą, ponieważ zawierają alergen.
- **Stabilizatory i regulatory pH:** Składniki te utrzymują stabilność i odpowiednie pH produktu, aby zapewnić jego skuteczność i bezpieczeństwo dla skóry. Taką funkcję w kosmetykach często pełni sól (Sodium Chloride), bądź kwas cytrynowy (Citric Acid).

Każdy producent może stosować różne kombinacje tych składników, w zależności od formuły produktu i jego przeznaczenia.

3. Pigmenty

Podstawowymi składnikami kosmetyków (kolorowych) do makijażu, a jednocześnie najbardziej wymagającymi w trakcie procesu technologicznego, są substancje barwiące. Odgrywają one kluczową rolę w kosmetykach do makijażu, ponieważ to one nadają produktom kolor i odcień. Ustawa kosmetyczna definiuje je jako substancje służące nadaniu barwy kosmetykowi lub zmiany barwy zewnętrznych części ciała. Do głównych zadań pigmentów stosowanych w kosmetyce należy tworzenie odpowiedniego efektu wizualnego oraz upiększenie. Wybór odpowiednich pigmentów i ich kombinacji pozwala na tworzenie szerokiej gamy produktów dostosowanych do różnych potrzeb i preferencji użytkowników. Użycie barwników oraz pigmentów do produkcji kosmetyków regulowane jest rozporządzeniem (WE) nr 1223/2009 [18]. Muszą one spełniać kryteria czystości Dyrektywy 95/45/EC odnośnie barwników stosowanych w środkach spożywczych oraz posiadać status GRAS (*ang. Generally Recognized As Safe*). W kosmetyce określane są skrótem C.I (*ang. Colour Index*). Wykaz dopuszczalnych do stosowania pigmentów ustala Ministerstwo Zdrowia (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 12 lipca 2004r., Dz. U. 04.201.2064 z dnia 15 września 2004r.). Pigmenty stosowane w chemii kosmetycznej nie mogą zawierać metali ciężkich takich jak: arsen, ołów czy miedź.

Rodzaje pigmentów używanych w kosmetykach do makijażu:

Pigmenty nieorganiczne (mineralne):

- **Tlenki żelaza** (Iron Oxides): Są jednymi z najczęściej używanych pigmentów w kosmetykach. Występują w różnych barwach, CI 77492 – tlenek żelaza, żółcień; CI 77491 – tlenek żelaza, czerwień; CI 77499 – tlenek żelaza, czerń;. Są stabilne, nietoksyczne i mają doskonałe właściwości kryjące.
- **Dwutlenek tytanu** (Titanium Dioxide): Używany głównie jako biały pigment (CI 77891), ale także jako filtr przeciwsłoneczny.
- **Tlenek cynku** (Zinc Oxide): Oprócz funkcji białego pigmentu, ma również właściwości przeciwzapalne i ochronne przed promieniowaniem UV. Jest mniej kryjący niż biel tytanowa i posiada lekko żółtawy odcień [19].

Pigmenty organiczne:

- **Pigmenty z grupy laków (Lakes):** Powstają poprzez strącanie barwników rozpuszczalnych w wodzie na podłoże nierozpuszczalne w wodzie, takie jak tlenek glinu. Są stabilne i szeroko stosowane w produktach do ust i twarzy [20].
- **Mika (Mica):** Jest minerałem, który nadaje kosmetykom połysk i blask. Może być powlekana tlenkami metali, aby uzyskać różnorodne efekty kolorystyczne, takie jak opalizujące, perłowe lub metaliczne [21].
- **Pigmenty perłowe:** To ogólna nazwa dla płytkokształtnych, lśniących pigmentów. Charakteryzują się szczególnym efektem optycznym, stąd możliwe jest uzyskanie różnych efektów kolorystycznych [22]. Paleta barw zawiera mocno połyskujące, metalicznie lśniące, jedwabiście świejące oraz tęczne odcienie kolorystyczne., często stosowane w cieniach do powiek, rozświetlaczach i błyszczkach do ust.
- **Pigmenty interferencyjne:** Tworzą efekty zmieniające kolor w zależności od kąta patrzenia. Są stosowane w specjalistycznych kosmetykach, aby uzyskać unikalne efekty wizualne, często wykorzystywane w cieniach do powiek i lakierach do paznokci.

Wielkość cząstek pigmentów ma wpływ na intensywność i perłowy efekt. Im mniejsze są lśniące cząstki tym lepszy uzyskuje się jedwabisty i kryjący efekt. Natomiast im większe cząstki pigmentu tym połysk jest wyraźniejszy i bardziej metaliczny, ale uzyskuje się mniejsze zdolności kryjące.

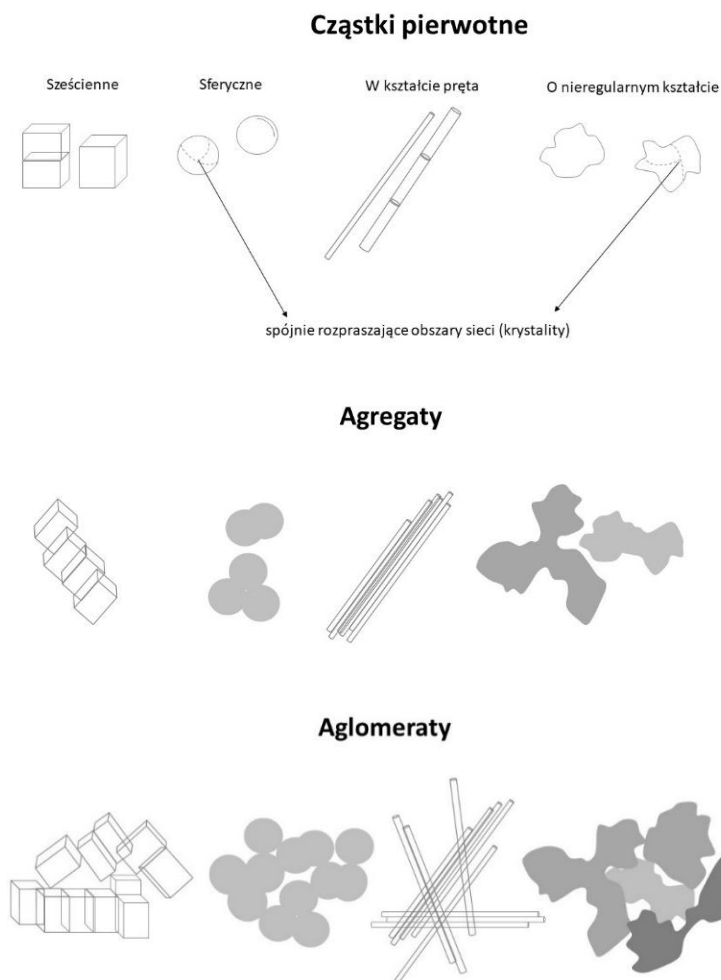
3.1. Pigmenty proszkowe

Pigmenty nieorganiczne używane do produkcji podkładów (tlenki żelaza, dwutlenek tytanu) należą do grupy pigmentów mineralnych. Występują one naturalnie w przyrodzie lub są syntetyzowane na drodze chemicznej, mogą zatem być pochodzenia naturalnego, bądź syntetycznego. W podstawowej formie występują jako proszki. Poza kilkoma odosobnionymi przypadkami, wszystkie pigmenty posiadają strukturę krystaliczną. Ich charakterystyczną cechą jest nierozpuszczalność w medium, do którego są aplikowane. Pozostają w postaci cząstek, tworząc dyspersje i zawiesiny.

W pigmentach proszkowych zgodnie z normą EN ISO 18451-1 można wyróżnić trzy rodzaje cząstek (Rys. 3.):

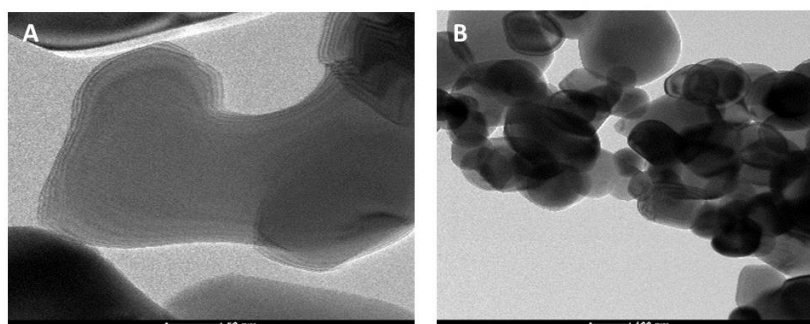
- Kryształy lub pojedyncze cząstki, cząstki pierwotne – najmniejsze jednostki, które mogą być rozpoznane metodami fizycznymi (np. za pomocą mikroskopii optycznej lub elektronowej). Mogą być pojedynczymi kryształami, ale głównie składają się z wielu krystalitów ze spójnymi obszarami sieci i typowymi defektami sieci.
- Agregaty - składają się z grup cząstek pierwotnych połączonych ze sobą na ich powierzchni (Rys. 4. (A)). Ich całkowita powierzchnia jest, zatem wyraźnie mniejsza niż suma powierzchni cząstek pierwotnych. Ze względu na duże siły adhezji między kryształami, agregaty nie mogą być dzielone na swoje składniki przez rozdrabnianie i nie mają wewnętrznej powierzchni zdolnej do adsorpcji.
- Aglomeraty – są tworzone poprzez działanie sił van der Waalsa lub Coulomba, które powodują, że cząstki pierwotne i agregaty łączą się na rogach i krawędziach (Rys. 4. (B)). Powierzchnia aglomeratów różni się tylko nieznacznie od sumy powierzchni komponentów i jest w dużej mierze podatna na adsorpcję. Aglomeraty można rozbić przez rozdrabnianie na agregaty lub mniejsze aglomeraty. Stabilność aglomeratów zależy od liczby miejsc styku między cząstkami, a ich siłami przyciągania. Chociaż mniejsze cząsteczki przyciągają się mniej, mogą się gęściej upakować, dzięki czemu ich aglomeraty mogą być mocniejsze. Duże aglomeraty mają tendencję do łatwiejszego pękania niż małe aglomeraty, tak, że w trakcie dyspergowania zmniejsza się stopień rozdrobnienia.

Aglomeraty mają powierzchnię, która jest tak duża, jak suma powierzchni cząstek, z których są zbudowane. Z drugiej strony agregaty mają mniejszą powierzchnię, ponieważ cząstki pierwotne są połączone w sposób płytkowy [23]. Oprócz etapów kalcynacji, które często odgrywają istotną rolę w produkcji pigmentów nieorganicznych, agregaty mogą również powstawać w wyniku etapów krystalizacji, które są typowe przede wszystkim dla produkcji pigmentów organicznych [24].



Rys. 3. Modele pigmentów według EN ISO 18451-1.

Należy również dokonać ścisłego rozróżnienia między aglomeratami i flokulantami. Te ostatnie to konglomeraty utworzone z agregatów i kryształów częściowo zwilżonych roztworem spoiwa i przylegających do siebie mniej lub bardziej luźno. Zazwyczaj powstają w układach o niskiej lepkości i mogą być ponownie rozdzielone przez niskie siły ścinające [25].



Rys. 4. Przykłady agregatu (A) oraz aglomeratów (B) zaobserwowane w pigmentcie kosmetycznym.

3.1.1. Pigmenty modyfikowane powierzchniowo

Japońskie firmy wprowadziły modyfikowane powierzchniowo pigmenty kosmetyczne pod koniec lat 70-tych XX wieku. Pigmenty poddane obróbce powierzchniowej pojawiły się w USA na początku lat 80-tych XX wieku i wprowadziły je takie firmy jak Miyoshi, Clark Colors i Kobo Products. Na początku lat 90-tych dostępne stały się wszelkiego rodzaju nowe metody modyfikacji powierzchni estrami, fluoropolimerami, silikonami, kompleksami hybrydowymi, bądź modyfikacje w oparciu o obróbkę warstwową [26].

Pigmenty zmodyfikowane powierzchniowo są chętnie stosowane w przemyśle kosmetycznym w celu poprawy przyczepności i odczucia na skórze, zwiększenia stabilności fizycznej i chemicznej, ograniczenia pylenia proszków, oraz do tworzenia innowacji, które nie są możliwe w przypadku standardowych pigmentów proszkowych [27]. Jednym z głównych powodów modyfikacji powierzchni pigmentów jest poprawa ich dyspergowalności. Siły działające na powierzchnię pigmentu wpływają na interakcję pomiędzy cząstkami, a otaczającym ośrodkiem. Pigmenty będą ponownie aglomerować i flokulować w układzie dyspersyjnym, jeśli nie zostaną ustabilizowane. Pokrycie powierzchni pigmentu odpowiednią substancją może zapewnić barierę przestrzenną lub odpychanie elektrostatyczne w celu złagodzenia działania sił powierzchniowych.

Nieorganiczne modyfikacje powierzchni mogą zwiększyć dyspergowalność, np. poprzez zgrubienie powierzchni elementów, tak, aby zapobiec przemieszczaniu się cząstek pierwotnych względem siebie.

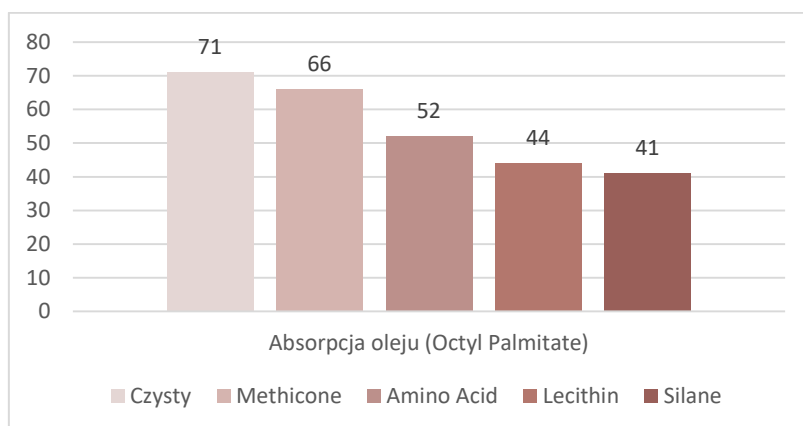
Oprócz poprawy dyspergowalności, nieorganiczne modyfikacje powierzchni również determinują koloidowe właściwości chemiczne pigmentów. W szczególnych przypadkach, takich jak biel tytanowa (TiO_2) takie otoczki również znoszą fotoaktywność [28].

Modyfikacja powierzchni pigmentów poprawia ich właściwości estetyczne oraz funkcjonalne. Wygładza topografię pigmentu, dzięki czemu aplikacja na skórze jest przyjemniejsza. Poprawa przyczepności do skóry i hydrofobowości prowadzi natomiast do większej stabilności produktu. Kolor na skórze jest bardziej zrównoważony (jednolity), ponieważ nie ma tendencji do zmian pigmentu pod wpływem wilgoci lub wchłaniania sebum [16]. Korzyści są widoczne zarówno w procesie produkcyjnym, jak i w gotowym produkcie.

Stężenia dodatków do pigmentów w postaci otoczek zwykle wahają się od 1 do 5% lub więcej dla nanocząstek w przeliczeniu na masę pigmentu. Powłoka może być jednocząsteczkowa lub wielowarstwowa. Dwutlenek tytanu, jeden z najczęściej stosowanych pigmentów, ma powierzchnię, którą można z powodzeniem modyfikować materiałami kontrolującymi jego właściwości. Często używa się do tego tlenków glinu bądź związków krzemu.

Czysty, niepowlekany dwutlenek tytanu dobrze rozprasza się w środowisku wodnym ze względu na hydrofilowy charakter swojej powierzchni, ale nie rozprasza się w środowisku organicznym. Podczas modyfikacji zmienia się charakter powierzchni pigmentów. W zależności od rodzaju modyfikacji mogą stać się bardziej lipofilowe bądź hydrofobowe.

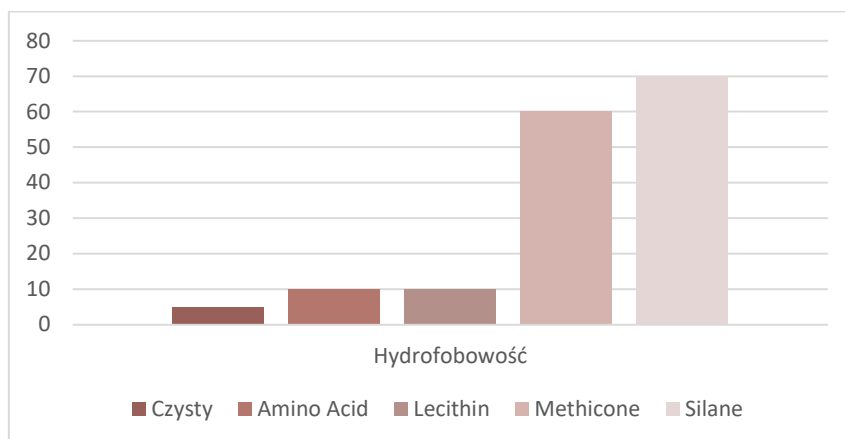
Lipofilowość, czyli stopień absorpcji oleju pigmentu określa się na podstawie porowatości, wielkości cząstek i powinowactwa do nośnika. Wykres 2 przedstawia efekt lipofilowy różnych obróbek powierzchni na tym samym pigmentcie (Mica) podczas traktowania Palmitynianem Oktylem. Niepoddana obróbce próbka wykazuje najwyższą absorpcję oleju, natomiast próbka otoczkowana silanem wykazuje najniższą absorpcję [20].



Wykres 2. Wpływ różnych modyfikacji powierzchniowych na charakter lipofilowy pigmentu.

Hydrofobowość natomiast odgrywa rolę w przyleganiu pigmentu do skóry oraz trwałości koloru. Wraz ze wzrostem hydrofobowości produkt zyskuje większą odporność na działanie potu. Na Wykresie 3 przedstawiono dane porównujące kilka modyfikacji powierzchni pod kątem ich hydrofobowej natury. Dane zebrano, mierząc procent metanolu wymagany do zmniejszenia hydrofobowości poddanego obróbce pigmentu, dwutlenku tytanu, do zera, co zostało potwierdzone całkowitym zwilżeniem proszku po dodaniu ustalonej ilości do cieczy.

Czysty dwutlenek tytanu charakteryzuje się najniższą hydrofobowością, natomiast biel tytanowa otoczka Silanem najwyższą [29].



Wykres 3. Porównanie hydrofobowego charakteru modyfikowanych powierzchniowo pigmentów.

Istnieją cztery ogólne procesy prowadzące do modyfikacji powierzchni pigmentów:

1. **Chemiczny:** Metoda ta powoduje reakcję chemiczną pomiędzy substancją czynną a powierzchnią pigmentu, tworząc wiązanie chemiczne pomiędzy nimi. Jest to metoda nieodwracalna. Celem jest nadanie pigmentom specyficznych właściwości, takich jak hydrofilowość, hydrofobowość lub zdolność do wiązania się z innymi składnikami. Polimery można kowalencyjnie przyłączać do powierzchni pigmentów, gdzie pomiędzy tymi materiałami tworzy się trwałe wiązanie chemiczne. Pigmenty mogą uzyskać na swojej powierzchni monowarstwę poprzez bezpośrednią polimeryzację lub poprzez reakcję reaktywnych grup hydroksylowych na podłożu z aktywnymi chemicznie grupami funkcyjnymi. Grupy alkoksylanowe, triizostearynian izopropylotytanu i inne materiały można sprzęgać z grupami hydroksylowymi na powierzchni podłoża. Inne substancje funkcyjne, które mogą wchodzić w reakcję z tymi powierzchniami, to: silany (np. Alkyl Silane), Methicone i Dimethicone.
2. **Mechaniczny** (powlekanie powierzchniowe): Mechanizm tego typu obróbki polega na fizycznej adsorpcji substancji aktywnej na powierzchni pigmentu, bez wiązania chemicznego między nimi. Celem jest poprawa stabilności, rozpraszalności, przyczepności do skóry oraz odporności na wilgoć i utlenianie. Przykładem jest adsorpcja polimerów syntetycznych, które mogą być adsorbowane pod wpływem sił van der Waalsa lub elektrostatycznych. Powstała warstwa adsorpcyjna jest związana

z powierzchnią pigmentu fizycznie, odwracalnie. Fizysorpcja jest na ogół procesem równowagowym. Może to być tymczasowe, w zależności od środowiska, w którym znajdują się cząstki.

3. **Elektrostatyczny:** Siły elektrostatyczne występujące pomiędzy substancją czynną a powierzchnią pigmentu łączą oba materiały ze sobą. Typowym przykładem takiego materiału jest Lauroyl Lysine.
4. **Osadowy:** Rozpuszczalna postać substancji czynnej wytrąca się na powierzchni pigmentu, często za pomocą jonu metalu dwu- lub trójwartościowego. Przykładem tej kategorii jest obróbka przy użyciu aminokwasów czy lecytyny [20,29].

Wybór, jaką obróbkę powierzchni wybrać w konkretnym zastosowaniu, jest determinowany przez charakter właściwości, jakie ma posiadać cały produkt. Tabela 2 pokazuje jakie można otrzymać korzyści wynikające z konkretnej obróbki powierzchni i jej docelowego zastosowania.

Tabela 2. Porównanie typów modyfikacji powierzchniowych pigmentów kosmetycznych.

Metoda	Rodzaj otoczki (INCI)	Wykończenie pigmentu	Zastosowanie
Chemisorpcja	Methicone	Lekki, suchy, gładki, hydrofobowy, rozprzewadzalny	Pudry prasowane, podkłady mokre/suche, kremy bezwodne
	Dimethicone	Mokry, śliski, o lepszej przyczepności, lepsze zużycie	Pudry prasowane, podkłady mokre/suche, bezwodne, emulsje wodno-silikonowe
	Triethoxycaprylyl-silane	Miękki, gładki, hydrofobowy, o lepszej dyspersyjności, ściśliwości	Podkłady W/O lub W/Si, pudry prasowane, pomadki
	Silica	Hydrofilowy, zachowuje rzeczywisty kolor na skórze.	Emulsje O/W, podkłady, pudry prasowane
Fizysorpcja	Stearoyl Glutamic Acid	Wilgotny, posiada lepsze powinowactwo do skóry, lepsze krycie, ściśliwość, zrównoważone pH.	Emulsje W/O, podkłady, pudry prasowane, systemy bezwodne
	Jjoba Ester	Naturalny, miękki, kremowy, nawilżający	Pudry prasowane, emulsje na zimno
	Hydrogenated Lecithin	Naturalny, kompatybilny ze skórą, kremowy, miękki, jedwabisty, o zwiększonym kryciu, emolientowy, kompresowalny	Podkłady W/O lub W/Si, pudry prasowane
	Carnauba Wax	Naturalny, hydrofobowy, o dobrej przyczepności i ściśliwości	Tusze do rzęs, eyelinery, pudry prasowane, emulsje na zimno

Całkowita wydajność obróbki powierzchni jest wynikiem kilku czynników:

- Właściwości fizycznych i chemicznych materiału użytego do modyfikacji powierzchni,
- Integralności wiązania między otoczką a podłożem,
- Stopnia kompletności i pokrycia powłoki,
- Potencjału podłoża do modyfikacji powierzchni.

Metody związane z chemisorpcją są na ogół trwalszymi technikami obróbki, ale takie pigmenty charakteryzują się mniejszą gęstością. Częstki poddane modyfikacji fizycznej nie mają tak trwałej otoczki, ale mogą zapewniać grubsze warstwy i większe pokrycie powierzchni. Używanie pigmentów o zmodyfikowanej powierzchni daje przede wszystkim takie korzyści jak usprawniony proces produkcji, a także umożliwia oferowanie konsumentom produktów wyższej jakości dzięki innowacyjnym formulacjom.

Korzyści wynikające ze stosowania pigmentów poddanych obróbce powierzchniowej można podzielić na dwie kategorie:

1. Korzyści widoczne w gotowym produkcie kosmetycznym:

- **Hydrofobowość** : Pigmenty poddane obróbce hydrofobowej wykazują znacznie lepsze właściwości użytkowe na skórze, ponieważ są znacznie bardziej odporne na pot niż ich niepoddane obróbce odpowiedniki.
- **Przyczepność do skóry**: Zmodyfikowane właściwości powierzchniowe większości pigmentów poddanych obróbce, w połączeniu z ich hydrofobowym charakterem, sprawiają, że gotowe kosmetyki wykazują lepszą przyczepność do skóry niż te wytwarzane z czystych pigmentów. Rezultatem jest większa regularność koloru, mniejsze odgniatanie, a także lepsza trwałość produktu.
- **Właściwości sensoryczne**: Większość modyfikacji powierzchniowych nadaje gładkie, miękkie i kremowe wykończenie. Ta poprawa wrażenia sensorycznego produktu, szczególnie zauważalna w przypadku produktów sypkich, nadaje nowy wymiar atrakcyjności gotowego produktu w odbiorze konsumenta.
- **Aplikacja**: Łatwość aplikacji, w tym płynność rozprowadzania, ma dużą wartość dla dzisiejszego konsumenta. Produkty kosmetyczne wyprodukowane przy użyciu otoczkowanych pigmentów znacznie lepiej się rozprowadzają, przez co są przyjemniejsze i łatwiejsze w aplikacji niż tradycyjne kosmetyki.

2. Korzyści, które pojawiają się w postaci udoskonaleń procesów podczas produkcji kosmetyków:

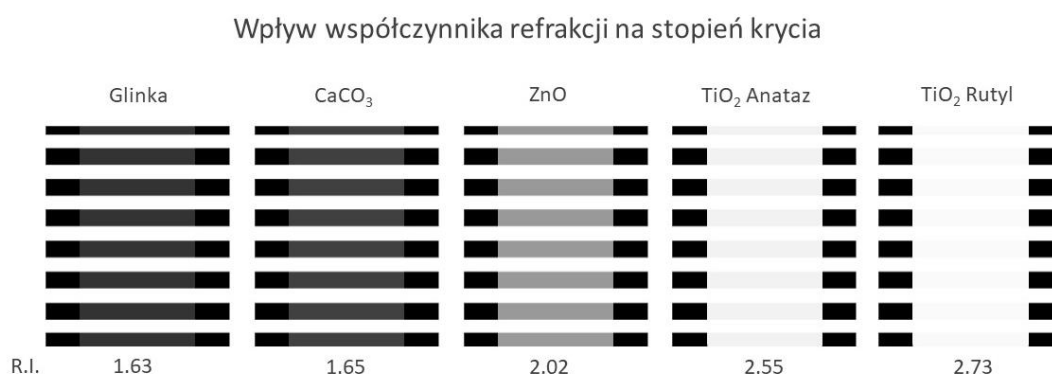
- **Dyspersgowalność:** Pigmenty otoczkowane są zdecydowanie łatwiejsze do zdyspersgowania w większości formułacji, w porównaniu do ich niemodyfikowanych odpowiedników.
- **Prasowalność:** Większość poddanych obróbce pigmentów jest z natury łatwiejsza do prasowania. Modyfikacja powierzchni ułatwia również dokładne mieszanie spoiw z innymi składnikami, co poprawia prasowalność. Pomaga to skrócić czas przetwarzania i polepsza jakość gotowego produktu.
- **Absorpcja oleju:** Pigmenty poddane modyfikacji powierzchniowej zmniejszają swoją zdolność do wchłaniania oleju. W produktach bezwodnych zjawisko to pozwala na włączenie większych ilości pigmentu do produktu o danej lepkości lub umożliwia stworzenie produktu o niższej lepkości przy danej ilości pigmentu. Ponadto, wyrównując absorpcję oleju przez pigmenty, wymagana jest mniejsza liczba korekt proporcji wosku do oleju, aby uzyskać całą gamę odcieni przy jednoczesnym zachowaniu właściwości fizycznych, co jest szczególnie przydatne w formułowaniu szminek.
- **Jednolite właściwości powierzchni:** Modyfikacja powierzchni powoduje, że cząstki pigmentu i otoczki mają bardziej jednolite właściwości powierzchni. Pozwala to na lepszą kompatybilność i bardziej spójną wydajność mieszanek pigmentów o bardzo różnych właściwościach chemicznych powierzchni, zmniejszając tym samym różnice w teksturze, stabilności i wydajności między odcieniami. W trakcie produkcji natomiast można osiągnąć łatwiejsze mieszanie się składników, a tym samym krótszy czas trwania procesu.
- **Kurczenie się:** Ze względu na swoją hydrofobową naturę pigmenty poddane modyfikacji powierzchniowej pochłaniają mniej wilgoci, co jest ważne np. w produkcji kredek do makijażu, czy innych produktów w postaci stopów tłuszczowych. W rezultacie po produkcji uwalnia się mniej wilgoci, co niweluje kurczenie się produktu kosmetycznego [30].

3.2. Dwutlenek tytanu

Dwutlenek tytanu, tlenek tytanu(IV), biel tytanowa, TiO_2 , CI 77891 (Numer CAS: 13463-67-7) jest nieorganicznym związkiem chemicznym występującym w trzech odmianach polimorficznych.

Właściwości

Dwutlenek tytanu jest nierozpuszczalny w wodzie, odporny na kwasy i zasady i stabilny w organicznych rozpuszczalnikach. Wykazuje również doskonałą stabilność wobec światła i temperatury [31]. Co najważniejsze, TiO_2 ma zdolność zarówno pochłaniania, jak i rozpraszania światła UV (280 nm – 380 nm) [32,33]. Wysoki współczynnik załamania światła dwutlenku tytanu w połączeniu z brakiem absorpcji w widzialnym zakresie widma (380 nm - 700 nm) jest uzasadnieniem jego przydatności jako białego pigmentu. Ma doskonałe zdolności kryjące i obojętność chemiczną, dzięki czemu znalazł duże zastosowanie w kosmetyce (Rys. 5.). Jest najbielszym i najtrwalszym pigmentem białym.



Rys. 5. Współczynnik refrakcji koreluje z nieprzezroczystością.

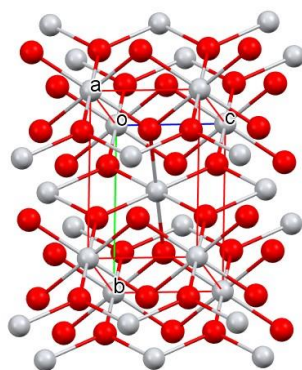
TiO_2 charakteryzuje się:

- wysokim współczynnikiem załamania światła w granicach 2,616–2,903 (wyższy niż dla diamentu),
- niską absorpcją optyczną w zakresie widzialnym,
- dobrą stabilnością chemiczną,
- dużą odpornością chemiczną,
- wysoką twardością wynoszącą około 6 w skali Mohsa,

- wysoką przenikalność elektryczną (120 dla rutylu),
- wysoką rezystancją, czyli oporem elektrycznym.

Dwutlenek tytanu występuje w trzech odrębnych odmianach polimorficznych — anatazie, rutylu i brukicie (Tabela 3). Wszystkie formy krystaliczne TiO_2 posiadają właściwości fotoaktywne. Różnice w tych właściwościach można scharakteryzować za pomocą różnych przerw pasmowych w strukturach elektronowych TiO_2 . Struktury krystaliczne rutylu i anatazu można opisać na podstawie odległości między atomami tlenu [34].

Rutyl jest najbardziej stabilną termicznie odmianą krystaliczną, ponieważ zarówno brukit, jak i anataz przekształcają się właśnie w rutyl po wystawieniu na działanie temperatury powyżej $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [35]. W związku z gęstszym upakowaniem atomów w strukturze krystalicznej rutylu jest twardszy, chemicznie bardziej stabilny i ma wyższą gęstość nasypową niż anataz. Rutyl ma większy ciężar właściwy, wyższy współczynnik załamania światła i w związku z tym lepszą zdolność rozjaśniania. Charakteryzuje się sześciokątnym, ścisłym upakowaniem atomów tlenu, w którym połowa przestrzeni oktaedrycznych jest wypełniona atomami tytanu (Rys. 6.).

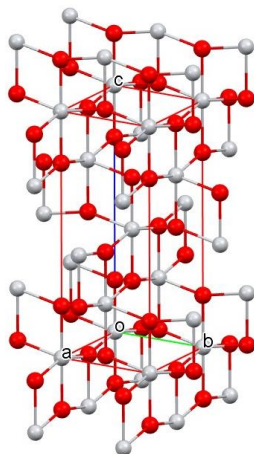


Rys. 6. Struktura krystaliczna rutylu.

Anataz okazał się najbardziej fotoaktywną formą, ponieważ przerwa pasmowa w tym przypadku jest wyższa w porównaniu do innych polimorfów [31,36,37].

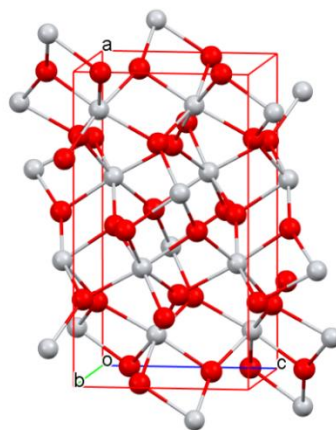
Anataz, w odróżnieniu od rutylu nie jest odporny na warunki atmosferyczne. Charakteryzuje się absorpcją promieniowania UV, która występuje przy niższych długościach fal niż w przypadku rutylu. Umożliwia to zastosowanie optycznych rozjaśniaczy fluorescencyjnych,

które zmieniają światło UV w widzialne promieniowanie niebieskie. Rutyl pochłania światło UV niezbędne do tego procesu. Anataz charakteryzuje się sześciennym, ścisłym upakowaniem atomów tlenu, w którym połowa przestrzeni tetraedycznych jest wypełniona atomami tytanu (Rys. 7.).



Rys. 7. Struktura krystaliczna anatazu.

Brukit jest bardzo rzadko spotykaną formą krystaliczną dwutlenku tytanu o unikalnych właściwościach strukturalnych, optycznych i fotokatalitycznych. Chociaż jest mniej powszechny i mniej zbadany niż anataz i rutyl, ma potencjał do różnych zastosowań w nauce o materiałach i technologii środowiskowej. Jego rzadkość i charakterystyczne wzorce kryształów sprawiają również, że jest cenionym minerałem wśród kolekcjonerów. W niektórych złożach minerał ten występuje w ilościach opłacalnych do eksploatacji i wówczas jest używany do pozyskiwania tytanu.



Rys. 8. Struktura krystaliczna brukitu.

Tabela 3. Porównanie trzech form krystalicznych dwutlenku tytanu.

	Rutyl	Anataz	Brukit
Odcień	Biały zażółcony	Biały z niebieską poświatą	Barwa od żółto-brązowej przez czerwono-brązową lub czarnej.
Dyspersja	Trudniejszy do zawieszenia czy zdyspergowania	Łatwiejszy tworzy zawiesiny	-
Stabilność chemiczna	Lepsza stabilność chemiczna	Niższa stabilność chemiczna	-
Stabilność termiczna	Temperatura topnienia: 1830 -1850°C	Przekształca się w rutyl w 915°C	Przekształca się w rutyl w 750°C
Fotoaktywność	Mniej fotoaktywny, ale oferuje większą stabilność	Bardziej fotoaktywny niż rutyl ze względu na większą przerwę wzbronioną i lepszą separację ładunków.	-
Układ krystalograficzny	tetragonalna	tetragonalna	ortorombowy
Twardość Mohsa	6,5-7,0	5,5-6,0	5,5-6,0
Współczynnik załamania	2,73	2,55	2,63

Otrzymywanie

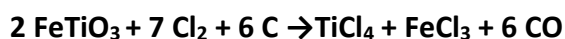
Dwutlenek tytanu jest produkowany głównie w postaci pigmentu (ponad 98 % całkowitej produkcji), a jego globalna produkcja stale rośnie [36].

Istnieją dwa główne procesy otrzymywania TiO_2 :

- W metodzie siarczanowej pierwotnie tytan pochodził głównie z rudy ilmenitu, obecnie natomiast wykorzystuje się żużel bogaty w tytan. W obu przypadkach stosuje się działanie kwasem siarkowym w celu uzyskania siarczanu tytanu (TiOSO_4). Następnie oddziela się go i poddaje hydrolizie do uwodnionego tlenku, który w kolejnym kroku wypraża się w temp. ok. 1000 °C w celu uzyskania produktu o odpowiedniej wielkości ziaren.



- W metodzie chlorkowej do produkcji wykorzystuje się poza ilmenitem i żużłem również inne minerały bogate w tytan, takie jak leukoksen i rutil. Surowiec miesza się ze źródłem węgla i praży w obecności chloru, uzyskując gazowy TiCl. Produkt ten izoluje się w czystej formie i poddaje utlenieniu do końcowego produktu. Powstający równocześnie chlor jest zwracany do pierwszego etapu.



Proces chlorkowy był dominującą metodą produkcji, ale zmniejszył się w ciągu ostatnich 25 lat ze względu na napływ chińskiego TiO₂ klasy siarczanowej [28].

Dwutlenek tytanu w kosmetyce:

W kosmetyce TiO₂ może być stosowany jako biały pigment lub jako nieorganiczny filtr UV. Dwutlenek tytanu znajduje się na liście barwników i pigmentów dopuszczonych do stosowania w produktach kosmetycznych zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1223/2009, a także jest dopuszczony do stosowania jako filtr UV w maksymalnej zawartości równej 25% (bezpieczny wpływ tej substancji w takim maksymalnym stężeniu jest potwierdzony przez Komisję Europejską oraz Amerykańską Agencję FDA) [5,38].

Biel tytanowa klasy pigmentowej, jest wytwarzana z określonym rozkładem wielkości cząstek, tak, aby zoptymalizować rozpraszanie światła widzialnego i zwiększyć nieprzezroczystość powierzchni. Jego doskonałe właściwości rozpraszania światła pozwalają na wykorzystanie bieli tytanowej do szeregu zastosowań w zależności od krycia i jasności.

Dwutlenek tytanu nie wykazuje zdolności do przenikania przez nieuszkodzoną skórę i nie stanowi lokalnego ani ogólnoustrojowego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego w wyniku narażenia skóry [39–41]. Główne obawy związane z potencjalnym ryzykiem zdrowotnym dotyczą przede wszystkim ekspozycji inhalacyjnej, szczególnie w przypadku wdychania cząstek w formie aerozolu. Natomiast, aby stwarzać realne zagrożenie przy wdychaniu, cząstki muszą być wystarczająco małe, tak by mogły dotrzeć do pęcherzyków płucnych, gdzie zachodzi wymiana tlenu [42]. Dwutlenek tytanu jest określany jako drobny, jeśli ma 100-3000 nm [43]

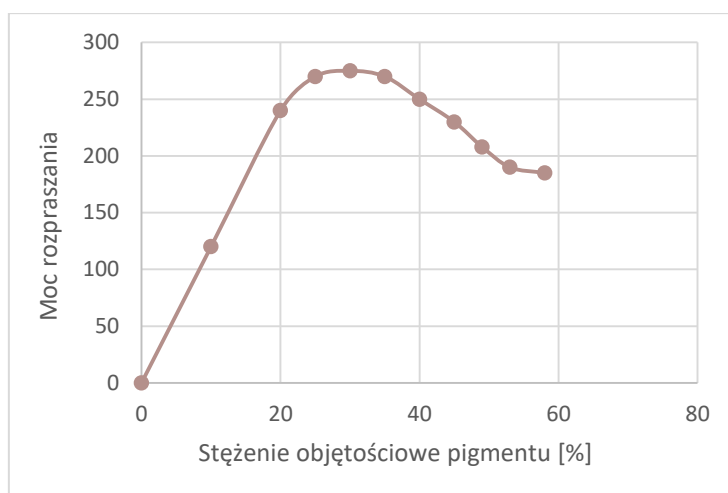
i ultradrobny, jeśli jest mniejszy niż 100 nm [44]. Wyniki pokazują, że dostępne handlowo pigmenty w bardzo znikomej ilości zawierają cząsteczki mniejsze niż 100 nm [31,45].

Rozpraszanie światła przez dwutlenek tytanu jest zmaksymalizowane w cząstkach o średnicy 200-300 nm [42], dlatego to właśnie taka średnica jest preferowana dla bieli tytanowej używanej jako pigment kosmetyczny.

Podczas tworzenia formulacji fluidów, w których biel tytanowa może stanowić nawet do 15%, warto też dobrać odpowiednią formę krystaliczną bieli tytanowej oraz stopień rozdrobnienia cząstek pigmentu. Dwutlenek tytanu w formie rutyłowej charakteryzuje się cząstkami o wydłużonym kształcie, podczas gdy cząstki anatazu mają sferyczny kształt. Kuliste cząstki łatwiej poddać jednorodnej modyfikacji powierzchni, poza tym zazwyczaj są mniej zróżnicowane wielkością i łatwiej rozpraszają się tworząc dyspersję w docelowej fazie.

Pigmenty pełnią funkcje kolorantów wykorzystując wzajemne oddziaływanie absorpcji i rozpraszania światła. Te dwie właściwości określane są odpowiednio współczynnikiem absorpcji i współczynnikiem rozpraszania. Współczynnik absorpcji rośnie wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru cząstek pigmentu i jest wprost proporcjonalny do zawartości pigmentów w formulacji. Współczynnik rozpraszania jest największy dla cząstek, których rozmiar (średnica w przypadku cząstek kulistych) odpowiada około połowie długości fali światła widzialnego.

Wraz ze wzrostem zawartości pigmentów w formulacji zdolność rozpraszania światła wzrasta. Opisuje to zależność mocy rozpraszania światła od stężenia pigmentu w preparacie kosmetycznym (Wykres 4) . Początkowo występuje zależność liniowa, jednak przy stężeniu objętościowym pigmentu wynoszącym od 20% do 40% jest to zależność wykładnicza. Jest to związane z tym, że cząstki pigmentu przypadkowo zatrzymują się tak blisko siebie, że obszary rozproszenia zaczynają się nakładać. Moc rozpraszania światła maleje i staje się niezależna od procentowego stężenia objętościowego pigmentu w produkcie kosmetycznym. Odpowiada to w gotowym produkcie kosmetycznym tzw. sile krycia, która zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia objętościowego pigmentu powyżej 30%. Wówczas powłoka masy kosmetycznej staje się bardziej transparentna, pomimo zwiększania zawartości pigmentu [32,35].



Wykres 4. Funkcja stężenia objętościowego pigmentu TiO_2 w preparacie kosmetycznym.

Procentowe stężenie objętościowe pigmentu jest definiowane jako iloraz objętości pigmentu do objętości masy kosmetycznej wyrażonej w %.

Współczynnik rozpraszania światła bieli rutowej jest wyższy od współczynnika rozpraszania światła bieli anatazowej, niezależnie od wielkości cząstek oraz długości fali światła padającego.

Z tego względu pigmenty anatazowe mają mniejszą siłę krycia niż rutowe. Cząstki pigmentu najlepiej rozpraszają światło kiedy są oddzielone od siebie na odległość ponad dwukrotnie większą od ich własnej średnicy. Wówczas każda cząstka jest w stanie rozpraszać światło bez zakłócania swoich sąsiadów.

3.3. Tlenki żelaza

Tlenki żelaza to grupa związków chemicznych, w których żelazo występuje na różnych stopniach utlenienia, najczęściej II (Fe^{2+}) i III (Fe^{3+}). Są one szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, a także mają liczne zastosowania przemysłowe.

Właściwości

Tlenki żelaza to naturalnie występujące minerały. W kosmetykach tlenki żelaza są stosowane jako pigmenty, aby nadać produktom naturalny odcień bez syntetycznych barwników. Są również odporne na promieniowanie UV i utlenianie, dzięki czemu zachowują swój kolor w świetle słonecznym i nie ulegają łatwo degradacji. Większość tlenków żelaza jest stabilna w warunkach atmosferycznych, z wyjątkiem FeO , który łatwo utlenia się do Fe_3O_4 lub Fe_2O_3 . Tlenki żelaza są nierozpuszczalne w wodzie, ale mogą reagować z kwasami, tworząc odpowiednie sole żelaza [46].

Otrzymywanie

Tlenki żelaza są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie jako minerały. Najczęściej można spotkać:

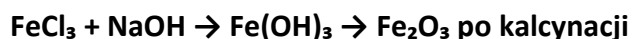
- **Goethyt** ($\text{FeO}(\text{OH})$): Występuje w rudach żelaza i glebach.
- **Hematyt** (Fe_2O_3): Główny składnik rud żelaza.
- **Magnetyt** (Fe_3O_4): Ważny składnik rud żelaza, o właściwościach magnetycznych.

Tlenki żelaza jako pigmenty kosmetyczne są otrzymywane głównie poprzez syntezę chemiczną, strącanie lub termiczny rozkład związków żelaza. Otrzymywanie tlenków żelaza na potrzeby kosmetyków wymaga precyzyjnych procesów, aby zapewnić czystość, odpowiednią wielkość cząstek oraz brak szkodliwych zanieczyszczeń [47,48].

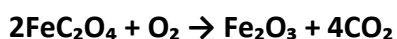
Metody syntezy tlenków żelaza:

- **Utlenianie związków żelaza:** Tlenki żelaza można otrzymywać przez kontrolowane utlenianie związków żelaza, takich jak siarczan żelaza(II) (FeSO_4) lub chlorek żelaza(III) (FeCl_3), w obecności tlenu lub innych utleniaczy. Np. Utlenianie FeSO_4 w środowisku alkalicznym prowadzi do powstania Fe_2O_3 (hematytu).

- **Hydrotermalna synteza:** Proces prowadzony w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, który pozwala na kontrolowane tworzenie się nanocząstek tlenków żelaza o pożądanej wielkości i kształcie [49].
- **Metoda strącania:** Strącanie jonów żelaza z roztworu w postaci wodorotlenków, a następnie ich kalcynacja (prażenie) w wysokiej temperaturze, aby uzyskać tlenki żelaza [50].



- **Metoda termicznego rozkładu:** Rozkład termiczny związków żelaza, takich jak węglan żelaza(II) (FeCO_3) lub szczawian żelaza(II) (FeC_2O_4), w wysokiej temperaturze, prowadzący do powstania tlenków żelaza [51].



Hematyt może powstawać z goethytu w wyniku procesu odwodnienia, który zachodzi pod wpływem wysokiej temperatury. Jest to zarówno naturalny proces geologiczny, jak i metoda stosowana w przemyśle do syntezy hematytu.



Tlenki żelaza w kosmetyce

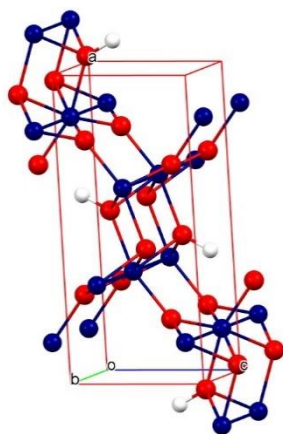
Tlenki żelaza występują jako naturalne złoża mineralne i są używane do barwienia kosmetyków od początku XX wieku. Na początku były one częścią kulturowych ceremonii religijnych. Obecnie tlenki żelaza są najczęściej używanymi pigmentami stosowanymi w kosmetykach i preparatach do pielęgnacji skóry, jednak tlenki żelaza jako pigmenty kosmetyczne są wytwarzane syntetycznie. Istnieje 16 znanych, naturalnie występujących odmian tlenków żelaza. Pośród nich można wyodrębnić trzy główne grupy kolorów: żółte, czerwone i czarne tlenki żelaza [52]. Tlenki żelaza używane jako pigmenty są syntetycznie przygotowywane w celu usunięcia zanieczyszczeń, które znajdują się z kolei w naturalnie występujących złożach. Pigmenty w formie tlenków żelaza stosowane w produktach kosmetycznych to najczęściej związki składające się z jednego lub z kombinacji syntetycznie

przygotowanych tlenków żelaza. Przy odpowiedniej modyfikacji syntezy danego tlenku żelaza można zmieniać odcień jego barwy. Są one stosowane w formulacjach szerokiej gamy typów produktów, w tym makijażu i preparatów do pielęgnacji skóry, a ich stężenie może wahać się od 0,001% do 10%.

Tlenki żelaza można zidentyfikować w składzie podanym na etykiecie produktu kosmetycznego jako: CI 77491 (Czerwony tlenek żelaza- bezwodny (Fe_2O_3)), CI 77492 (Żółty tlenek żelaza ($\text{FeO}(\text{OH})$), CI 77499 (Czarny tlenek żelaza (Fe_3O_4) – jest mieszaną tlenku żelaza(II) i tlenku żelaza (III)) [19].

W kosmetykach najczęściej stosuje się następujące odmiany tlenków:

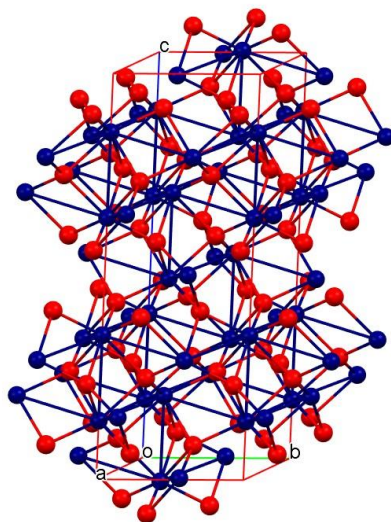
- **Żółty tlenek żelaza ($\text{FeO}(\text{OH})$)** - CI 77492 Hydroksotlenek żelaza(II) $\alpha\text{-FeO} \cdot \text{OH}$, goethyt, jest barwy żółtej, krystalizuje w układzie rombowym (Rys. 9.). Struktura goethytu składa się z łańcuchów oktaedrycznych FeO_6 połączonych wzdłuż osi c. W tych oktaedrach Fe^{3+} jest otoczone przez sześć jonów tlenowych. Goethyt ma twardość 5–5,5 w skali Mohsa i jest paramagnetyczny. Jest to najczęściej występująca forma tlenku żelaza w glebie.



Rys. 9. Struktura krystaliczna goethytu.

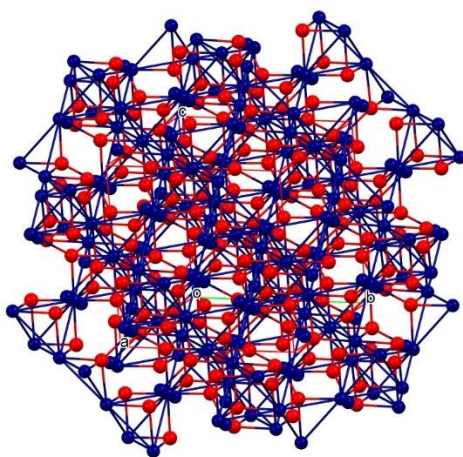
- **Czerwony tlenek żelaza (Fe_2O_3)**- CI 77491, Tlenek żelaza(III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematyt jest proszkiem o barwie czerwonej. Krystalizuje w układzie trygonalnym (Rys. 10.). W hematycie, jony żelaza (Fe^{3+}) są otoczone przez sześć jonów tlenowych (O^{2-}), tworząc oktaedry. Te oktaedry są połączone ze sobą, tworząc warstwową strukturę.

Hematyt jest materiałem twardym, z twardością w skali Mohsa wynoszącą 5,5–6,5. Jest też ferrimagnetyczny lub antyferromagnetyczny w zależności od temperatury.



Rys. 10. Struktura krystaliczna hematytu.

- **Czarny tlenek żelaza (Fe_3O_4)** Tlenek żelaza(II) diżelaza(III) Fe_3O_4 (CI 77499), znany jako magnetyt występuje w postaci czarnego proszku. Krystalizuje on w układzie regularnym (kubicznym) (Rys. 11.). Struktura magnetytu jest spinelowa, co oznacza, że ma dwa różne miejsca dla jonów żelaza: miejsca tetraedryczne i oktaedryczne. Magnetyt jest silnie magnetyczny i ma twardość 5,5–6,5 w skali Mohsa. Jest to jedyny minerał magnetyczny naturalnie występujący w przyrodzie.



Rys. 11. Struktura krystaliczna magnetytu.

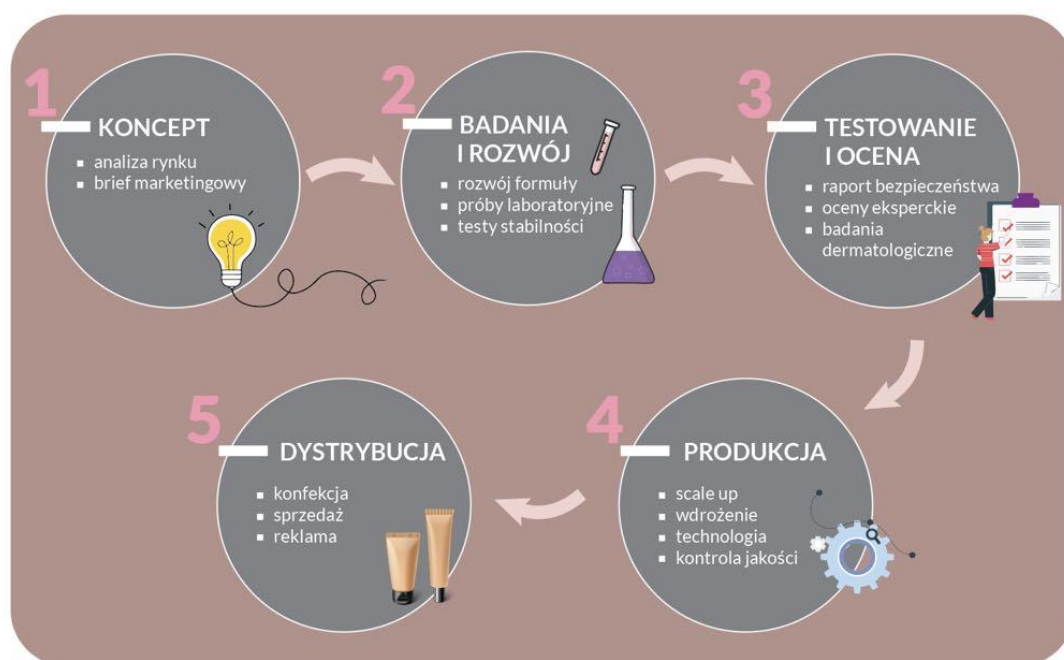
Struktury krystaliczne tlenków żelaza są kluczowe dla ich właściwości fizycznych i chemicznych. Hematyt i magnetyt mają dobrze zdefiniowane struktury krystaliczne, które przekładają się na ich właściwości magnetyczne i mechaniczne. Goethyt z bardziej złożonymi lub mniej regularnymi strukturami, wykazuje różne właściwości, które również znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu i sztuki.

Tlenki żelaza są bardzo stabilnymi pigmentami. Są relatywnie łatwe do zdyspergowania podczas wprowadzania do wody, kwasów, zasad czy rozpuszczalników. Zapewniają duże krycie i wykazują dobrą stabilność w świetle. Należy jednak zachować ostrożność podczas podgrzewania tlenków żelaza. Czerwony tlenek żelaza jest produkowany w procesie wyprężania żółtego tlenku żelaza w temperaturze około 800°C, jest więc bardzo stabilny w zakresie temperatur, w jakim mogą być produkowane kosmetyki. Natomiast żółty tlenek żelaza może stracić część swojego uwodnienia już w temperaturze ok. 125 °C, co spowoduje zmianę koloru w barwę czerwonawą, zauważalną ludzkim okiem. Również czarny tlenek żelaza wykazuje taką zależność po podgrzaniu do 125 °C.

4. Proces powstawania kosmetyku

Stworzenie produktu kosmetycznego to złożony proces, który wymaga głębokiego zrozumienia zarówno chemii, fizyki, biologii skóry, technologii, farmakologii a czasem nawet medycyny. Tworzenie formułacji to połączenie nauki i sztuki, które wymaga równoważenia skuteczności produktu z jego teksturą, zapachem, bezpieczeństwem i atrakcyjnym wyglądem. Proces ten wymaga czasu, cierpliwości i wiedzy fachowej, aby go udoskonalić. Rezultatem jest dobrze wykonany produkt, który spełnia najwyższe standardy bezpieczeństwa, jakości i estetyki.

Proces produkcji kosmetyków, takich jak podkłady czy fluidy w formie emulsji, jest skomplikowany i obejmuje kilka kluczowych etapów [53]. Na każdym etapie istnieje ryzyko wystąpienia nieoczekiwanych trudności, a każdy produkt musi za każdym razem być wytwarzany zgodnie z wysokimi, jednakowymi standardami. Zarządzanie jakością odgrywa kluczową rolę w procesie produkcyjnym, ponieważ umożliwia jednoczesne osiągnięcie trzech strategicznych celów: zwiększenia wydajności, poprawy jakości wyrobów oraz optymalizacji kosztów wytwarzania. Kluczem do sukcesu jest wdrożenie odpowiednich narzędzi kontrolnych i nowoczesnych technologii, które pozwalają na precyzyjne monitorowanie parametrów produkcji.



Rys.12. Schemat procesu powstawania kosmetyków.

Koncept

Zanim powstanie produkt kosmetyczny, przeprowadzane są obszerne badania i prace rozwojowe. Na tym etapie ustala się, jaki jest cel produktu, kto jest grupą docelową i jaki rodzaj formuły będzie najskuteczniejszy. Twórcy formuł współpracują ze sobą, aby stworzyć koncepcję, która jest zarówno innowacyjna, jak i atrakcyjna dla docelowej grupy odbiorców. Na tym etapie powstaje tzw. brief marketingowy, na podstawie którego tworzona jest docelowa formuła. Wytyczne te określają rodzaj docelowego produktu. np: lekki fluid do makijażu, docelowe opakowanie, które sugeruje odpowiednią konsystencję produktu (płynny w butelce, kremowy w tubie, w kompakcie, w sztyfcie, w pudrze. Funkcje: krycie (lekkie, średnie, pełne), matowe wykończenie, rozświetlenie, efekt long lasting (długotrwałość). Typ skóry, dla którego ma być przeznaczony produkt: sucha, tłusta, mieszana, wrażliwa. Oraz dodatkowe właściwości: SPF, nawilżanie, odporność na wodę (pot).

Badania i rozwój

Po uzgodnieniu koncepcji następnym krokiem jest zidentyfikowanie składników, które zostaną użyte w formule. Składniki te są starannie wybierane na podstawie ich zamierzonej funkcji, skuteczności, bezpieczeństwa i stabilności. Twórcy formuł muszą określić dokładną ilość każdego składnika, który ma zostać użyty w formule. Dozowanie składników jest krytycznym etapem procesu formułowania [54]. Każdy składnik musi zostać użyty w odpowiedniej ilości, aby mieć pewność, że formuła jest bezpieczna, skuteczna i przyjemna dla skóry. Ponadto na tym etapie opracowuje się również technologię w skali laboratoryjnej, która w następnie zostanie przeniesiona na skalę produkcyjną [55].

Testowanie i ocena

Bezpieczeństwo produktów jest oceniane przez cały cykl ich życia, od etapu wyboru składników do momentu ich użycia przez konsumentów. Wszystkie formuły przechodzą testy starzeniowe, eksperckie oceny bezpieczeństwa, a następnie są badane przez akredytowane laboratoria pod kontrolą lekarza dermatologa, aby zagwarantować konsumentom zarówno tolerancję, jak i skuteczność[56].

Produkcja i wytwarzanie

Po zatwierdzeniu formuły, która staje się wzorcem dla kontroli jakości, kosmetyk może zostać wyprodukowany, co oznacza przeniesienie procesu na dużą skalę. Składniki są starannie mieszane zgodnie z recepturą i opisem technologicznym. Proces produkcji jest ściśle kontrolowany i regulowany. Każda partia wyprodukowanej masy kosmetycznej jest ponownie testowana w celu potwierdzenia braku zanieczyszczeń i spełnienia ustalonych kryteriów.

Dział Kontroli Jakości nadzoruje proces produkcji na każdym etapie sprawdzając spójność każdej partii z wcześniej ustalonym wzorcem.

Gotowa masa kosmetyczna jest przenoszona na linię napełniającą, gdzie w sterylnych warunkach jest konfekcjonowana do opakowań jednostkowych. Opakowania są następnie etykietowane, foliowane, zadrukowywane oraz pakowane w pudełka lub kartony zbiorcze.

Końcowa kontrola jakości

Losowe próbki wyrobu gotowego są testowane, aby upewnić się, że spełniają one określone standardy jakości, bezpieczeństwa i skuteczności przed dopuszczeniem do sprzedaży. Na tym etapie końcowy produkt jest również odkładany do archiwum, aby móc kontrolować jego jakość w terminie przydatności.

Magazynowanie

Nie zawsze gotowe kosmetyki są od razu przekazywane do dystrybucji. Czasem następuje etap pośredni, czyli ich składowanie w magazynach. Magazynowanie kosmetyków wymaga spełnienia określonych warunków, aby zapewnić ich trwałość, bezpieczeństwo i jakość. Parametry takie jak temperatura, wilgotność czy dostęp światła są ściśle kontrolowane.

Dystrybucja

Po zatwierdzeniu produkty są pakowane i wysyłane do sprzedawców detalicznych lub bezpośrednio do konsumentów. Proces dystrybucji jest również starannie monitorowany, aby uniknąć ekstremalnych temperatur, które mogłyby wpłynąć na jakość produktu. Zazwyczaj kosmetyki należy przechowywać i transportować w temperaturze 5-25 °C.

Czynniki wpływające na jakość i spójność procesu produkcyjnego:

- Źródła składników i ich jakość,
- Konserwacja, kalibracja i czystość sprzętu,
- Zgodność z przepisami i normami,-
- Techniki testowania i analizy.

5. Kontrola jakości

Kontrola jakości w produkcji kosmetyków odgrywa kluczową rolę w zapewnieniu bezpieczeństwa, skuteczności i zgodności produktów z wymaganiami prawnymi oraz oczekiwaniami konsumentów. Jest to proces wieloetapowy, obejmujący kontrolę surowców, procesu produkcyjnego, gotowych produktów oraz opakowań (Tabela 4). Wykonywane analizy obejmują badania fizykochemiczne, mikrobiologiczne, sensoryczne i toksykologiczne [57]. Proces ten jest regulowany przez przepisy prawne (np. Rozporządzenie (WE) nr 1223/2009) oraz normy międzynarodowe (np. ISO 22716). Dbłość o jakość kosmetyków przekłada się na zaufanie konsumentów i sukces rynkowy marki [58].

Znaczenie kontroli jakości w produkcji kosmetyków:

- Bezpieczeństwo konsumentów - głównym celem kontroli jakości jest zapewnienie, że kosmetyki są bezpieczne dla zdrowia i nie powodują podrażnień, alergii ani innych niepożądanych reakcji.
- Skuteczność produktów - kontrola jakości potwierdza, że produkty spełniają deklarowane właściwości (np. gęstość, nawilżanie, ochrona przeciwsłoneczna).
- Zgodność z przepisami prawnymi - kosmetyki muszą spełniać wymagania prawne, takie jak rozporządzenia UE (np. Rozporządzenie (WE) nr 1223/2009) oraz normy międzynarodowe.
- Zaufanie konsumentów - dbłość o jakość buduje zaufanie do marki i zwiększa lojalność klientów.
- Minimalizacja ryzyka - kontrola jakości pozwala uniknąć wadliwych partii produktów, co zmniejsza ryzyko reklamacji i wycofania produktów z rynku.

Tabela 4. Główne etapy kontroli jakości.

Przedprodukcyjna kontrola jakości		Kontrola w procesie produkcji		Końcowa kontrola jakości
Opakowania	Surowce	Masy kosmetyczne	Warunki środowiskowe	Wyrób gotowy
Spójność wizualna z wzorcem (nadruk, kolor)	Analiza chemiczna, fizykochemiczna i organoleptyka	Testy fizykochemiczne, pH, lepkości, gęstości, rozkładu pigmentów	Parametry procesu, kontrola temperatury, wilgotności zgodnie z GMP.	Testy mikrobiologiczne Sprawdzanie skuteczności konserwantów:
Szczelność i kompatybilność	Testy mikrobiologiczne	Zgodność z wzorcem (analiza barwy, zapachu i konsystencji)	Wymazy mikrobiologiczne (czystość linii produkcyjnych)	Zgodność z kartami pakowania
	Zgodność dokumentacji technicznej		Kalibracja urządzeń	Zgodność z wzorcem

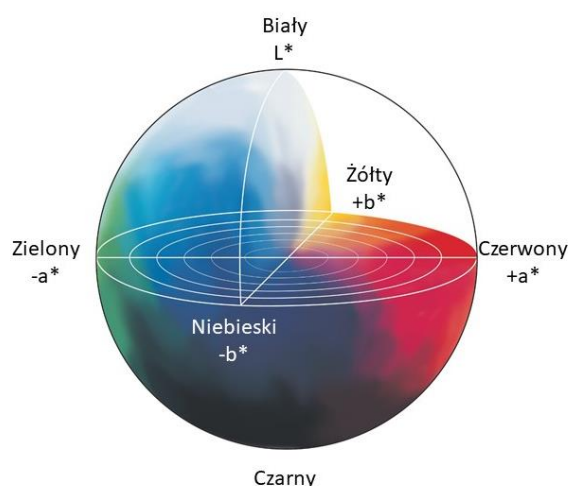
5.1.1. Kolorymetria

Kolorymetria to nauka o pomiarze koloru, zastępująca subiektywny odbiór kolorów obiektywnym systemem liczbowym. Odgrywa ona ważną rolę we wszystkich obszarach, w których zaangażowane jest generowanie, odtwarzanie i percepcja kolorów. Postrzeganie koloru obiektu zależy od trzech czynników: charakteru oświetlenia, właściwości optycznych samego obiektu i reakcji ludzkiego oka [59]. Kolorymetria ilościowo charakteryzuje te czynniki, prowadząc do reprezentacji kolorów poprzez określenie modeli przestrzeni barw takich jak: RGB, XYZ, $L^*a^*b^*$ i $L^*C^*h^*$, po to by jednoznacznie zdefiniować kolor [60–62].

Taki system specyfikacji kolorów umożliwia szybkie i obiektywne przekazywanie informacji o kolorach, określenie dopuszczalnych tolerancji kolorów [63]. Kolorymetria jest szeroko stosowana w wielu gałęziach przemysłu, np. w przemyśle motoryzacyjnym (*ang. automotive*), przy produkcji farb i tynków, a także wyrobów spożywczych [64, 65].

Na postrzeganie kolorów wpływają trzy ważne czynniki. Pierwszym z nich jest źródło światła. Światło może docierać do oka bezpośrednio ze źródła światła lub po tym, jak barwniki obecne w materiale selektywnie pochłaniają lub przepuszczają część oświetlającego go światła [66]. Drugim ważnym czynnikiem jest odbicie lub przepuszczanie światła przez obiekt. To zmodyfikowane światło wpada do oka obserwatora i generuje wrażenie, które nazywa się kolorem materiału. Obserwator jest, zatem trzecim kluczowym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę. Dlatego też kolor nie jest nieodłączną właściwością przedmiotu. Do celów kolorymetrycznych konieczne są numeryczne opisy każdego z tych trzech czynników [63].

Numeryczna specyfikacja kolorów przy użyciu systemu kolorymetrii wprowadzonego przez Międzynarodową Komisję Oświetleniową (*fr. Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE) [67] wymaga widmowego rozkładu mocy źródła światła, danych dotyczących odbicia lub przepuszczalności w obszarze widzialnym obiektu oraz zdefiniowanego numerycznego opisu reakcji barwnych obserwatora (odpowiedzi na kolor). Dane te umożliwiają obliczenie trzech wartości tzw. trójbodźca (X, Y, Z), definiujących kolor obiektu, a współrzędne te lokalizują położenie koloru w trójwymiarowej przestrzeni barw. Nawet minimalna różnica w kolorze dla dwóch obiektów jest widoczna w innym umiejscowieniu odpowiadających im punktów w przestrzeni barw. Wstępnie obliczone wartości trójbodźca (X, Y, Z) są przekształcane na współrzędne w innych układach, np. układ CIE Lab [68] (Rys. 13.).



Rys. 13. Przestrzeń kolorów $L^*a^*b^*$.

Jak wspomniano wcześniej, gdy mamy ten sam zestaw wartości liczb XYZ, możemy powiedzieć, że te kolory wyglądają tak samo. Zdarza się jednak, że wartości XYZ nie są takie same, ale obserwator postrzega kolory jako podobne. Wynika to ze zdolności adaptacji układu wzrokowego. Kolejnym ciekawym przypadkiem jest porównywanie kolorów z różnych nośników, np. z monitora i z zadrukowanego papieru. Przyglądając się takim dwóm kolorom, nie jesteśmy w stanie określić jak bardzo są te kolory do siebie podobne. Dlatego też określamy to przy użyciu wartości liczbowych [69].

Obliczając różnicę między dwoma kolorami w określonej przestrzeni barw, można uzyskać liczbową wartość tej różnicy [70]. Opisuje to parametr ΔE zdefiniowany jako:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Gdzie:

ΔE - wartość różnicy kolorów;

ΔL - wartość różnicy jasności, wartość od ujemnej do dodatniej oznacza od ciemnego do jasnego. Im większa wartość bezwzględna wartości ujemnej, tym bardziej oczywiste jest zaciemnienie.;

Δa - barwa i nasycenie, wartość a z ujemnej na dodatnią oznacza, że kolor zmienia się z zielonego na czerwony;

Δb - barwa i nasycenie wartość b z ujemnej na dodatnią wskazuje, że kolor zmienia się z niebieskiego na żółty.

Parametr ΔE jest stosowany do oceny dokładności odtworzenia koloru względem wzorca. Wartość $\Delta E < 1,00$ oznacza, że nie istnieje żadna zauważalna różnica dla ekspertów (specjalistów w dziedzinie nauk o kolorach). Wartość $\Delta E < 3,00$ oznacza brak znaczących różnic dla typowych osób [69].

Z tego powodu gdy w przedsiębiorstwach podczas procesu produkcyjnego zachodzi potrzeba kontroli jakości barw, to wykorzystywane są specjalne przyrządy do pomiaru zgodności kolorów. Zapewniają one znormalizowane i powtarzalne wyniki, które nie są obciążone błędem ludzkiej percepcji.

Dwa najpopularniejsze typy przyrządów do pomiaru kolorów to: kolorymetry i spektrofotometry [71,72].



Część eksperymentalna

6. Badania pigmentów

6.1. Pigmenty kosmetyczne używane w przedsiębiorstwie

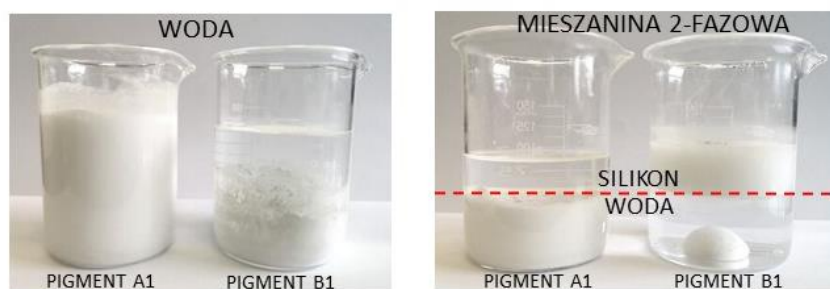
Badane pigmenty zostały wybrane spośród materiałów powszechnie stosowanych w firmie Delia Cosmetics. W przedsiębiorstwie używane są dwie formy/dwa rodzaje białego pigmentu – czysty dwutlenek tytanu oraz tlenek o powierzchni zmodyfikowanej Triethoxycaprylylsilanem, tzw. otoczkowany. Każdy z nich jest osobnym surowcem i pochodzi od innego dostawcy. Pigmenty oznaczone literą A składają się z czystego dwutlenku tytanu, ale mogą mieć różne formy polimorficzne. Są swoimi substytutami. Pigmenty oznaczone literą B to formy dwutlenku tytanu o zmodyfikowanej powierzchni. Oba mają ten sam skład INCI i pochodzą od tego samego dostawcy, ale różnią się zachowaniem w gotowym wyrobie kosmetycznych (Tabela 5).

Tabela 5. Skład surowców wybranych do badań.

	Nazwa	Skład INCI	Nr CAS, Masa cząsteczkowa
1	Pigment A1	CI 77891	(Numer CAS 13463-67-7) (m.cz. 79,866 g/mol)
2	Pigment A2	CI 77891	
3	Pigment A3	CI 77891	
4	Pigment B1	Triethoxycaprylylsilane, CI 77891	(CAS no 2943-75-1) (m.cz. 276.49) , (CAS no 13463-67-7) (m.cz. 79,866 g/mol)

Dwa rodzaje pigmentów, czysty i otoczkowany, różnią się między sobą powinowactwem do wody, co zostało pokazane na Rysunku 14. Czysty dwutlenek tytanu tworzy zawiesinę w wodzie, natomiast otoczkowany ma właściwości hydrofobowe i nie tworzy zawiesiny. W mieszaninie dwufazowej (np. emulsja W/Si) otoczkowany dwutlenek tytanu wykazuje powinowactwo do silikonów i rozprasza się w tej fazie.

Ze względu na popularność formułacji W/Si skupiłam się głównie na tego rodzaju emulsjach.



Rys. 14. Właściwości czystego dwutlenku tytanu (A) i powlekanej modyfikowanej bieli tytanowej (B) w wodzie (po lewej) oraz w mieszaninie silikonu i wody.

Biorąc pod uwagę szerokie zastosowanie dwutlenku tytanu do produkcji różnych rodzajów kosmetyków bardzo istotne znaczenie mają jego właściwości fizykochemiczne. Do ich scharakteryzowania i opisania zastosowano następujące techniki:

- Mikroskopową
- Dynamicznego Rozpraszania Światła (DLS)
- Dyfraktometrii proszkowej
- Spektroskopii UV/VIS
- Spektroskopii NMR
- Spektroskopii w podczerwieni FTIR
- Rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej ED-XRF

6.2. Analiza spektroskopowa UV-VIS z roztworu

Celem badań było wykrycie w badanych pigmentach zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie, silikonach lub alkoholu, powszechnie stosowanych w preparatach kosmetycznych.

Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Do przygotowania próbek do pomiarów absorbancji używano następujących rozpuszczalników:

Woda- oczyszczona metodą odwróconej osmozy

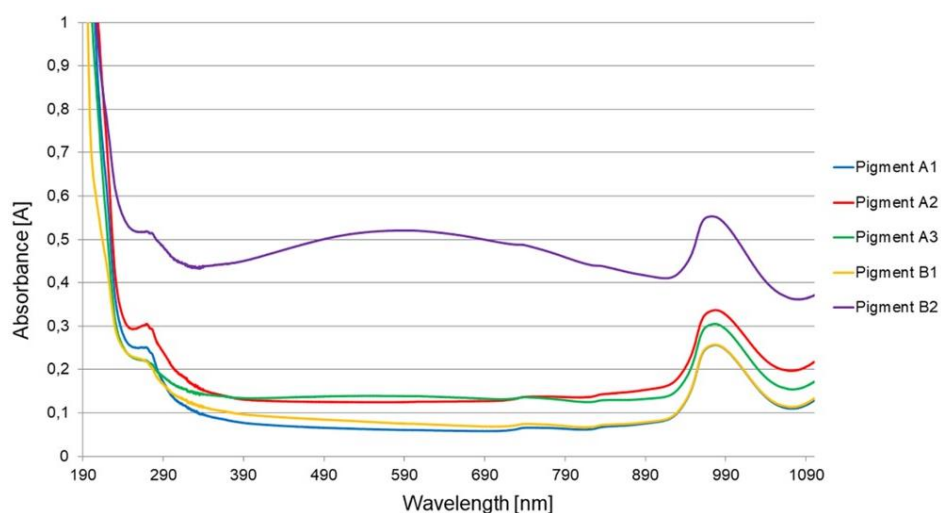
Silikony: (INCI: Cyclopentasiloxan XIAMETER PMX-0245, Univar;)

(INCI: Dimethicone - XIAMETER PMX-200 Silicone Fluid 2CS, Univar),

Etanol (INCI:Alkohol. Denat, Ethor FDEU, ESOLL Sp. z o.o.)

Zawiesinę o stężeniu $2,5 \text{ mol/dm}^3$ przygotowaną poprzez zmieszanie 20 g pigmentu w 80 g odpowiedniego rozpuszczalnika, mieszano przez 4 godziny na mieszadle magnetycznym (ChemLand SH-II-4C), a następnie wytrząsano w lejku kranowym. Następnie całość przefiltrowano przez bibułę filtracyjną, a uzyskany filtrat poddano analizie. Absorbancję roztworu filtratu określono przy użyciu jednowiązkowego spektrofotometru Specord 50 Analytic Jena (maksymalna absorbancja 4 a.u., zakres długości fal 190–1100 nm).

Analiza nie wykazała zanieczyszczeń organicznych, ani obecności jonów metali. Oczekiwane różnice między sygnałami czystej bieli tytanowej z próbek A1, A2 i A3, a sygnałami z próbek B1 (pigment otoczkowany) i B2 (problematiczny pigment ze słabą otoczką) nie zostały potwierdzone. Poniższe pomiary różniły się jedynie poziomem intensywności pasm. Zaobserwowano znaczący wzrost intensywności pasm dla próbki B2, co może wynikać ze zwiększonej ilości dodatków w porównaniu do pozostałych próbek. W związku z powyższym zdecydowano o poszerzeniu analizy o kolejne metody spektroskopowe.



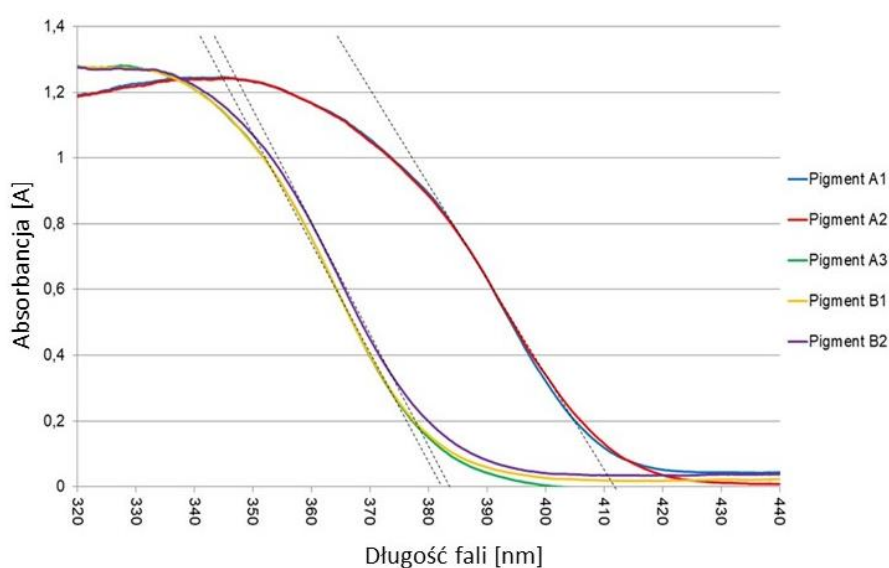
Rys. 15. Widma UV-Vis wodnych filtratów pigmentów A1-B2.

6.3. Analiza spektroskopowa UV-VIS w ciele stałym

Drugą metodą był pomiar UV-Vis wykonywany bezpośrednio dla pigmentu w postaci proszku.

Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Pomiary optyczne w ciałach stałych wykonano przy użyciu spektrofotometru UV-Vis (Ocean Optics DH-2000, USB2000+). Widma absorpcji światła próbek proszku mierzono przy długościach fal od 220 do 800 nm w temperaturze pokojowej, stosując proszek BaSO_4 jako próbkę odniesienia.



Rys. 16. Widma UV-Vis pigmentów A1-B2.

W widmie UV-Vis (Rys. 16.) widoczne są różnice położenia krawędzi pasma absorpcji dla pigmentów A1, A2, a A3, B1, B2. W przypadku pigmentów A1 i A2 wartość długości fali przy której występuje krawędź pasma absorpcji wynosi 412 nm, natomiast dla A3, B1, B2 – 385 nm. Wyznaczenie tych wartości pozwoliło na obliczenie przerw wzbronionych pigmentów z równania:

$$E = h * c/\lambda$$

Gdzie:

h- stała Plancka ($6.626 * 10^{-34}$ Js)

c- prędkość światła ($2.99793 * 10^8$ ms⁻¹)

Wartość przerwy wzbronionej dla pigmentów A1 i A2 wynosi 3,02 eV, a dla A3, B1, B2 – 3,22eV.

Ponieważ wartości przerw wzbronionych w różnych formach krystalicznych są charakterystyczne i dobrze znane w literaturze [73], zatem można stwierdzić, że pigmenty A1 i A2 są formami rutylowymi, a A3, B1, B2 anatazowymi., co koresponduje z wynikami otrzymanymi metodą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (opisana w następnym rozdziale).

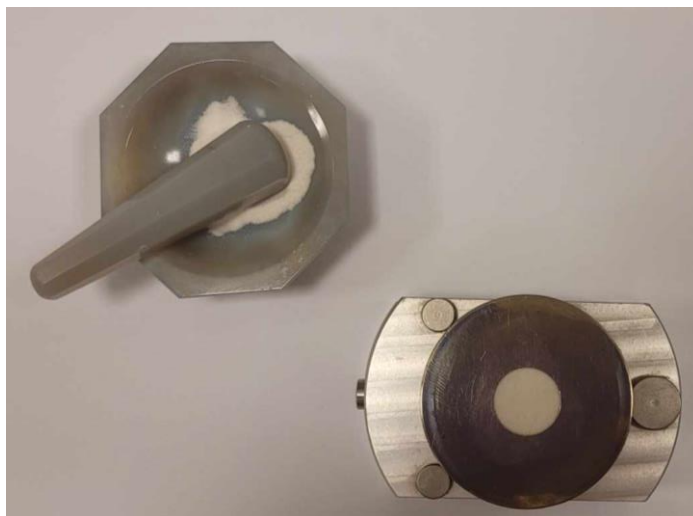
6.4. Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (PXRD)

Proszkowa dyfrakcja rentgenowska (PXRD) to technika wykorzystująca dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego celem ustalenia faz krystalicznych wchodzących w skład badanego obiektu. Technikę tę stosuje się w analizie pigmentów mineralnych lub syntetycznych. Pozwala ona na rozróżnienie związków chemicznych, jak i różnych odmian polimorficznych tego samego związku (TiO_2 – rutil, anataz, brookit).

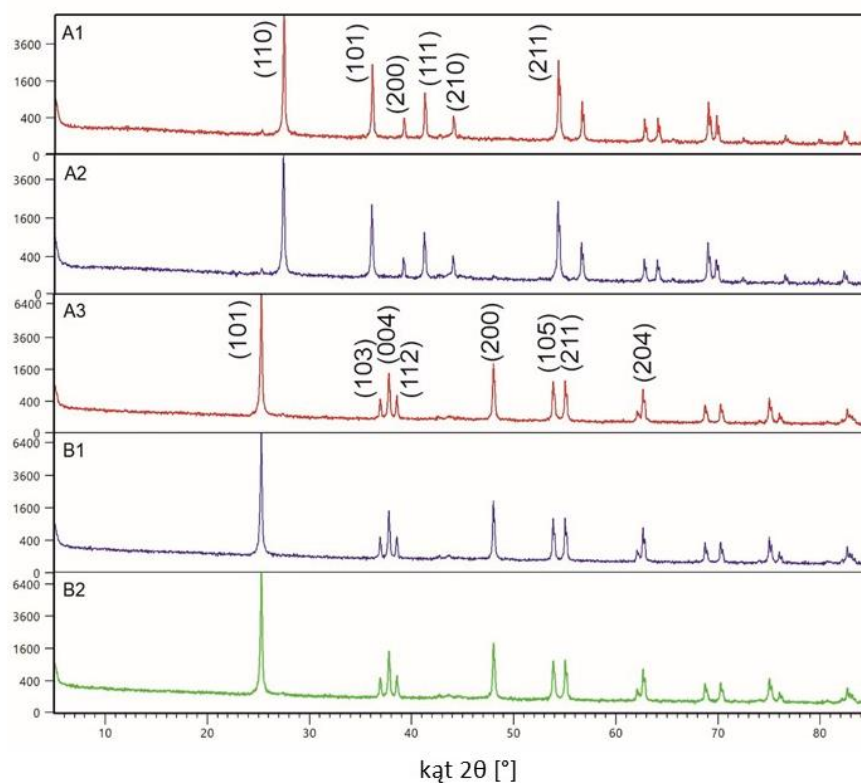
Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Pomiary dyfrakcji proszkowej przeprowadzono (zakres θ : $0-80^\circ$) na naturalnych próbkach czystego TiO_2 i pokrytego silanem TiO_2 , a także w formie zmielonej. Zastosowano dyfraktometr rentgenowski Aeris 1.2.0 PANalytical z promieniowaniem Cu i detektorem PIXcel z $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1,54178 \text{ \AA}$ przy prędkości skanowania $0,9^\circ/\text{s}$.

Dyfraktogramy zostały przygotowane przy użyciu programu HighScore [74].



Rys. 17. Zdjęcie próbki przygotowanej do analizy na dyfraktometrze proszkowym. Po lewej stronie moździerz do przygotowania próbki polikrystalicznej, po prawej płytkę z wgłębieniem umieszczoną w uchwycie.



Rys. 18. Dyfraktogramy proszkowe z zaznaczonymi kątami 2θ oraz skalą natężeń dla czystych pigmentów A1, A2, A3, oraz otoczkowanych B1, B2.

Rysunek 18 przedstawia dyfraktogramy czystego pigmentu dwutlenku tytanu (A1, A2, A3) i pigmentu TiO_2 modyfikowanego powierzchniowo (B1, B2). Porównując je, widać, że dla pigmentów A1 i A2 obserwuje się odmianę polimorficzną rutil, a dla pigmentów A3, B1 i B2 odmianę polimorficzną anataz. Dyfraktogramy dla próbek A1, A2 mają maksima dyfrakcyjne przy kątach $2\theta = 27,0^\circ, 35,6^\circ, 40,8^\circ, 54,0^\circ, 56,1^\circ, 61,0^\circ$, podczas gdy dla formy anatazowej przy $2\theta: 24,8^\circ, 37,3^\circ, 47,6^\circ, 53,5^\circ, 55,1^\circ, 62,2^\circ$, co odpowiada płaszczyznom sieciowym (wyszczególnione na Rysunku 17) i jest zgodne z dyfraktogramami odniesienia JCPDS 21-1276 i JCPDS 21-1272 [75,76].

Średni rozmiar krystalitów dla wszystkich próbek oszacowano zgodnie z równaniem Scherrera [77,78].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

gdzie:

D- rozmiar krystalitu;

λ -długość fali promieniowania rentgenowskiego;

β - to FWHM (pełna szerokość połowy maksimum).;

θ - kąt dyfrakcji Bragga .

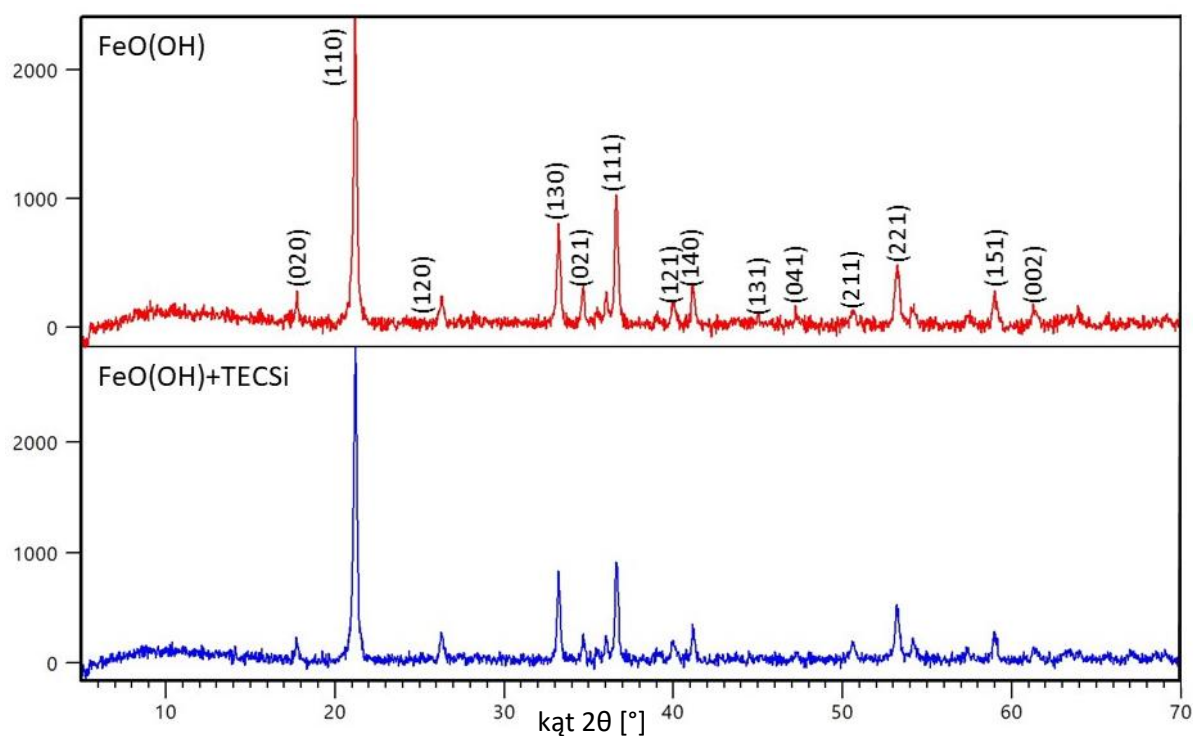
Zgodnie z tym równaniem, średni rozmiar cząstek (D) można oszacować na podstawie długości fali promieniowania rentgenowskiego CuK α (λ), kąta Bragga (θ) i pełnej szerokości piku w połowie maksimum (β) w radianach.

Rozmiary krystalitów oszacowane na podstawie równania zebrano w Tabeli 6.

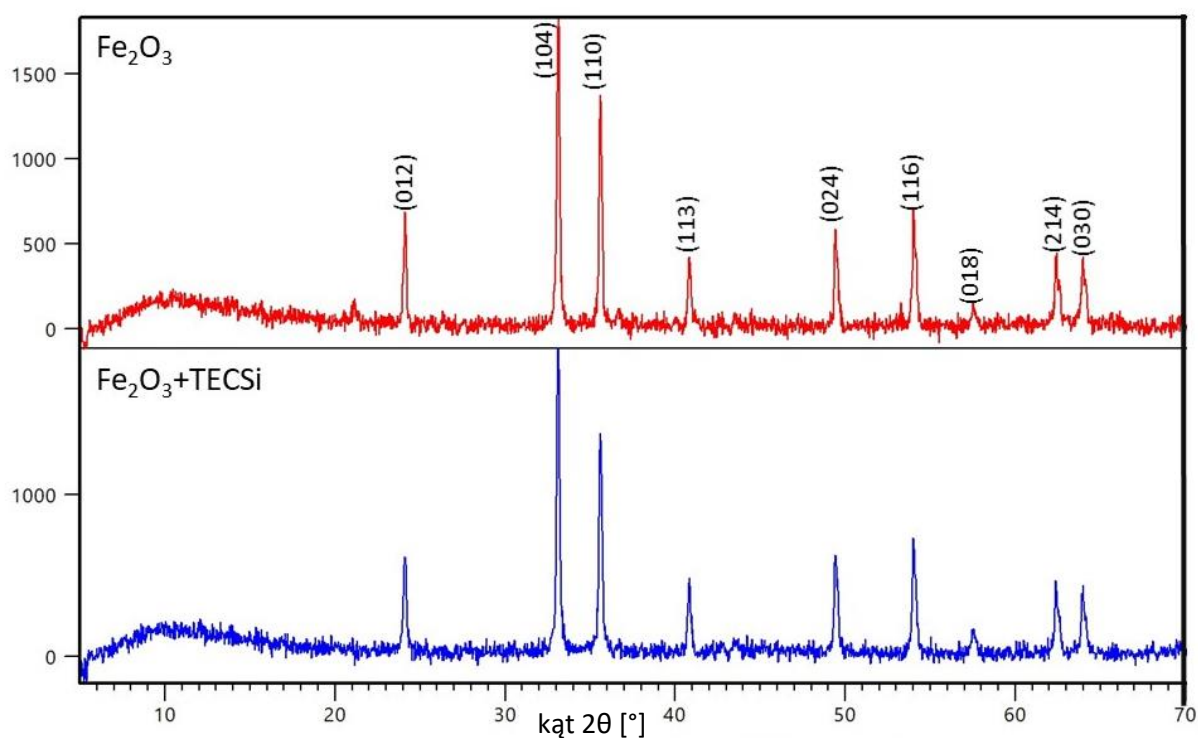
Tabela 6. Wielkości krystalitów dla pigmentów A1-B2.

Pigment	A1	A2	A3	B1	B2
Wielkość krystalitów D [nm]	41,24-77,22	41,67-64,32	34,30-64,79	34,29-77,79	34,29-64,64

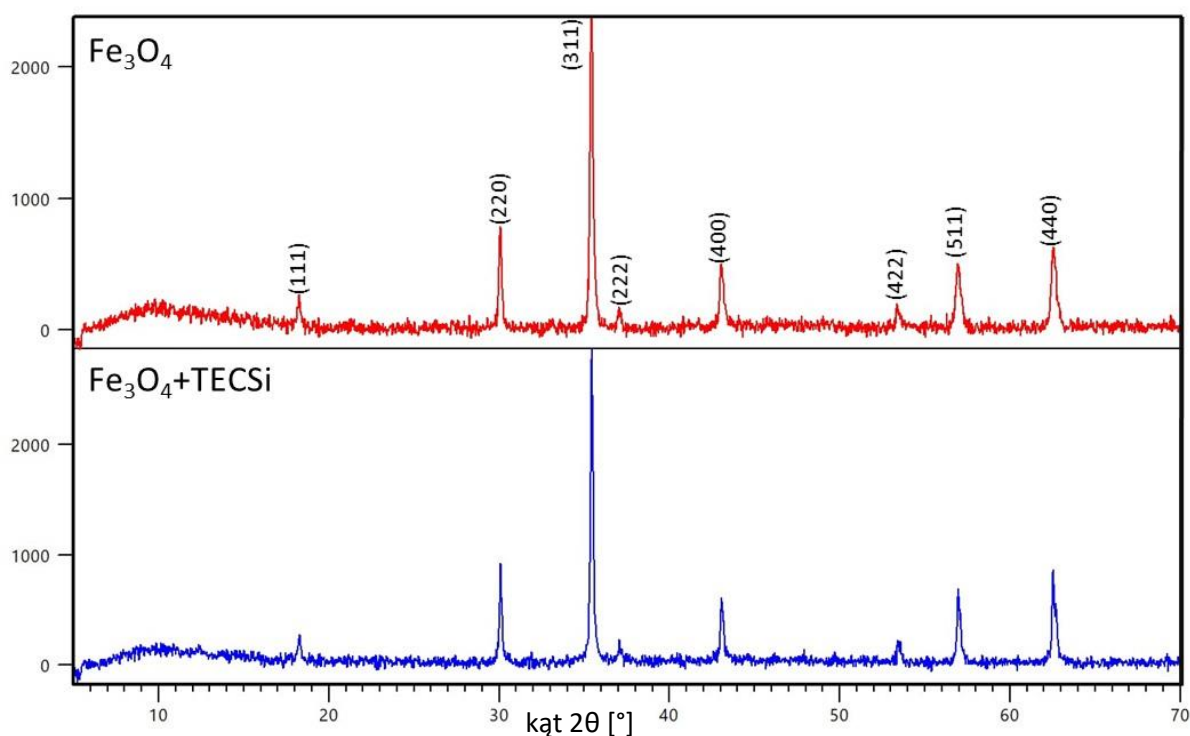
Formy krystaliczne tlenków żelaza również zostały scharakteryzowane przy użyciu dyfraktometrii proszkowej (PXRD). Na Rysunku 19, 20 i 21 przedstawione są dyfraktogramy proszkowe dla form czystych pigmentów jak i otoczkowanych, żółtego, czerwonego i czarnego tlenku żelaza.



Rys. 19. Dyfraktogram proszkowy z zaznaczonymi kątami 2θ oraz skalą natężeń dla żółtego tlenku żelaza, formy czystej (kolor czerwony) i formy otoczkowanej (kolor niebieski).



Rys. 20. Dyfraktogram proszkowy z zaznaczonymi kątami 2θ oraz skalą natężeń dla czerwonego tlenku żelaza, formy czystej (kolor czerwony) i formy otoczkowanej (kolor niebieski).



Rys. 21. Dyfraktogram proszkowy z zaznaczonymi kątami 2θ oraz skalą natężeń dla czarnego tlenku żelaza, formy czystej (kolor czerwony) i formy otoczkowanej (kolor niebieski)

Wszystkie dyfraktogramy w zakresie kątów 2θ do ok. 17° mają charakterystyczne „podbicie” świadczące o udziale fazy amorficznej w tym materiale. Dyfraktogram próbki $\text{FeO}(\text{OH})$ (żółty tlenek żelaza) zawiera charakterystyczne maksima, których położenie zostało potwierdzone z kartą JCPDS nr 17-0536, odpowiadającą goethytowi (Rys. 19.) Kolejne maksima pojawiają się w następujących zakresach 2θ : $17,77^\circ$, $21,22^\circ$, $26,34^\circ$, $33,23^\circ$, $34,70^\circ$, $36,64^\circ$, $40,03^\circ$, $50,65^\circ$, $53,28^\circ$, $58,96^\circ$, $61,37^\circ$ i są zgodne z odpowiednimi płaszczyznami sieciowymi podpisanymi na dyfraktogramie [79].

Widmo czerwonego tlenku żelaza (III) odpowiada wzorcowej strukturze hematytu Fe_2O_3 podanej w literaturze (JCPDS nr 33-0664) [80]. Charakterystyczne piki pojawiają się w następujących zakresach 2θ : $24,12^\circ$, $33,12^\circ$, $35,61^\circ$, $40,88^\circ$, $49,51^\circ$, $54,22^\circ$, $57,63^\circ$, $62,45^\circ$ i $64,11^\circ$, odpowiadających płaszczyznom sieciowym podpisanym na dyfraktogramie (Rys. 20.) [81,82]. Zgadza się to z charakterystyczną strukturą czystego kryształu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o romboedrycznie wyśrodkowanej strukturze heksagonalnej.

Dyfraktogram magnetytu zawiera sześć silnych pików dyfrakcyjnych przy $2\theta = 30,2^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $53,5^\circ$, $57,1^\circ$ i $62,9^\circ$, odpowiadających krystalicznym płaszczyznom sieciowym fazy magnetytu wskazanym na Rysunku 21. [83,84].

Na dyfraktogramach nie zaobserwowano żadnych dodatkowych maksimów dyfrakcyjnych, co świadczy o tym, że pigmenty są czyste a-modyfikacja powierzchniowa pigmentu nie wpływa na strukturę krystaliczną produktu [85].

Rozmiary krystalitów badanych tlenków żelaza obliczono przy użyciu równania Scherrera, a wartości pokazano w Tabeli 7 [77,78].

Tabela 7. Wielkości krystalitów badanych próbek tlenków żelaza.

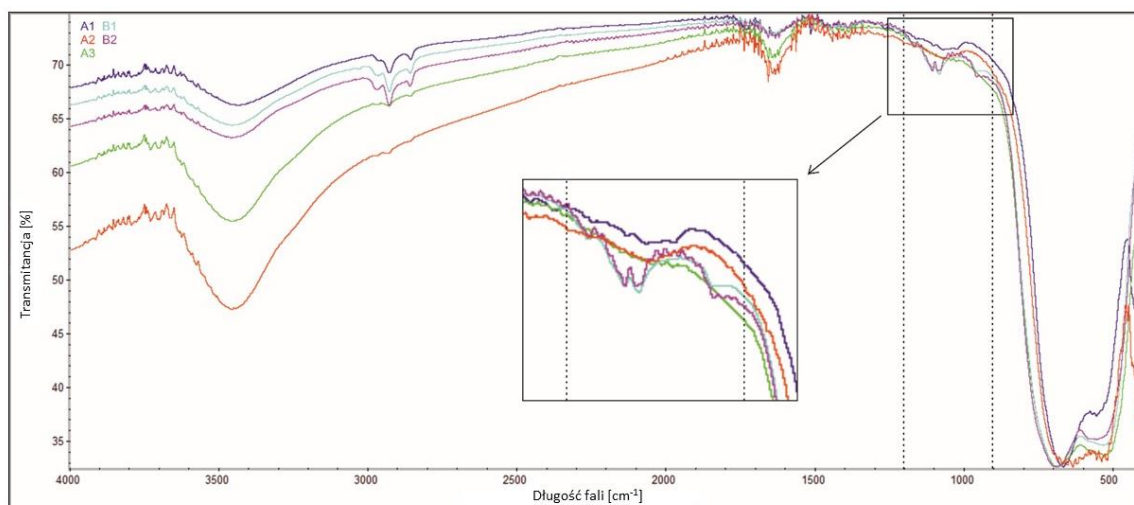
Pigment	FeO(OH)	FeO(OH) +TECSI	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +TECSI	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ +TECSI
Wielkość krystalitów D [nm]	32,55-64,08	18,5 -64,32	15,65-85,84	18,89-85,84	30,66-65,75	28,72-85,90

6.5. Spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR)

Kolejną metodą spektroskopową zastosowaną do analizy struktury pigmentu była spektroskopia w podczerwieni (FTIR). Jej celem była identyfikacja grup funkcyjnych obecnych głównie w próbkach o zmodyfikowanej powierzchni.

Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Widma w podczerwieni badanych próbek rejestrowano przy użyciu techniki pastylkowania z KBr na spektrometrze podczerwieni transmisyjnej Thermoscientific Nicolet iS5 iD1 (maksimum pików 8,3; liczba skanów 16; stosunek substancji do KBr 1:200).

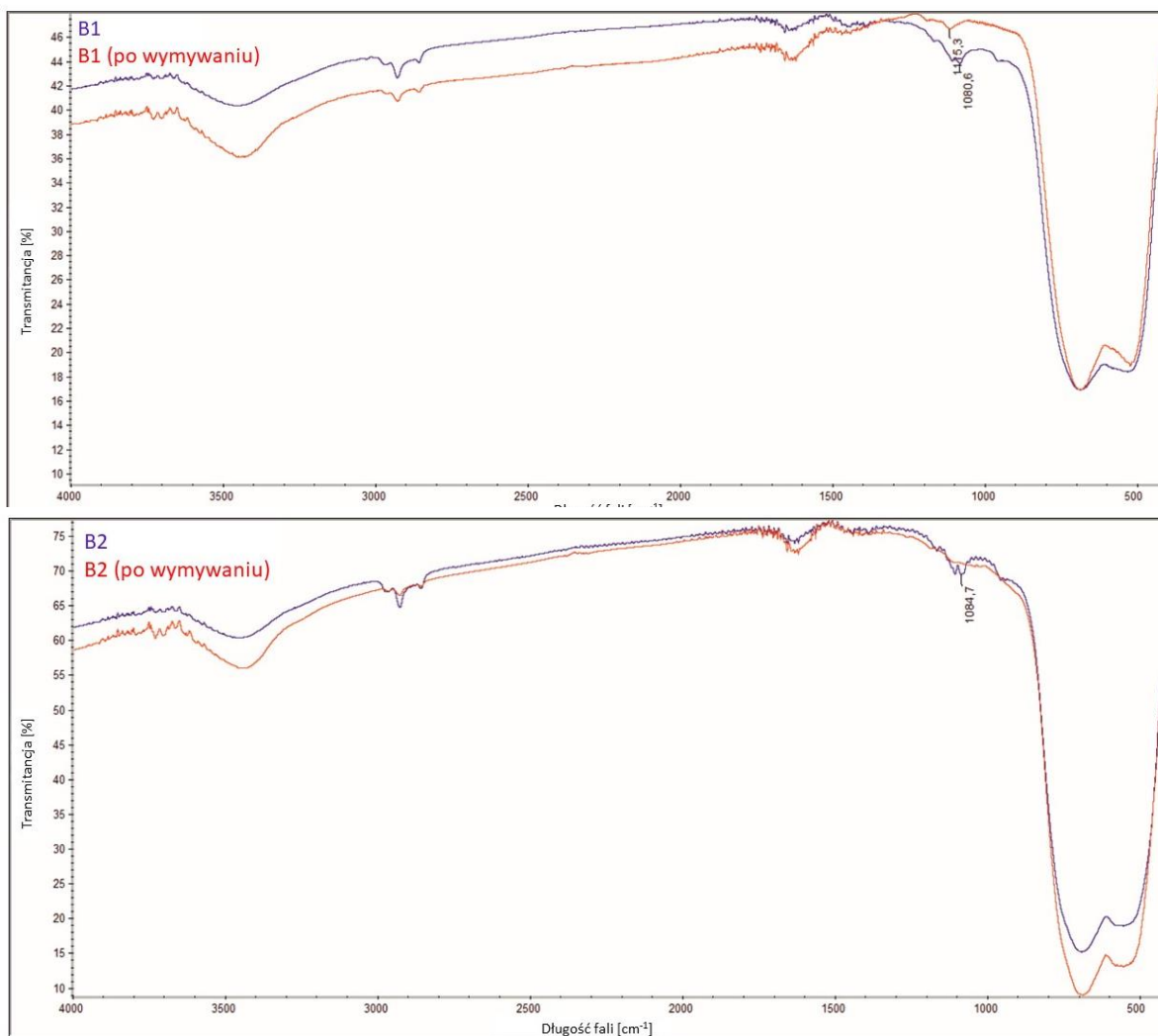


Rys. 22. Widma FTIR badanych próbek pigmentów A1-B2.

Na Rysunku 22 przedstawiono widma absorpcyjne FTIR proszkowych pigmentów TiO_2 . W widmach tych zauważalne są pasma transmitacji przy $3454,51 \text{ cm}^{-1}$ i $1631,78 \text{ cm}^{-1}$ pochodzące odpowiednio od drgań rozciągających i zginających wiązań O-H z wody pochłoniętej z powietrza. W obszarze niskiej intensywności intensywny sygnał przy $690,52 \text{ cm}^{-1}$ jest przypisany do pasma rozciągającego Ti-O, a pasma w pobliżu 550 cm^{-1} odpowiadają drganiom zginającym Ti-O-Ti [76]. Dwa pasma transmitacji przy 690 cm^{-1} i 550 cm^{-1} są obserwowane dla wszystkich możliwych struktur zawierających Ti-O i wydają się być dominujące w fazie anatazu TiO_2 (A3, B1, B2) [35]. Są to charakterystyczne pasma dla TiO_2 . Z kolei pasmo absorpcji przy 1100 cm^{-1} odpowiada wiązaniu Si-O-Si dla próbek zawierających modyfikowany powierzchniowo (TECSi) dwutlenek tytanu [86–88]. Porównując widma próbek A1 i A2 z A3, B1 i B2 w powiększonej części widma w zakresie 1200 cm^{-1} – 900 cm^{-1} , widać, że wszystkie wykazują to samo pasmo absorpcji; jednak obserwuje się nieznacznie osłabioną transmitację anatazu (A3, B1, B2) w porównaniu ze strukturami rutylowymi (A1, A2). Co więcej, charakter widm jest inny. W przypadku rutylu krzywa wydaje się być łagodną (niebieską i czerwoną) linią, podczas gdy dla anatazu wydaje się bardziej poszarpana (zielona, cyjanowa, fioletowa). Można to wyjaśnić różnym współczynnikiem odbicia światła dla anatazu i rutylu w zakresie $11,1 \div 16 \text{ }\mu\text{m}$ ($900 \text{ cm}^{-1} \div 625 \text{ cm}^{-1}$) [35,89]. Technika ta pozwoliła na potwierdzenie obecności grupy silanowej w otoczce pigmentów, ale nie była wystarczająco czuła, aby wykazać różnicę ilościową.

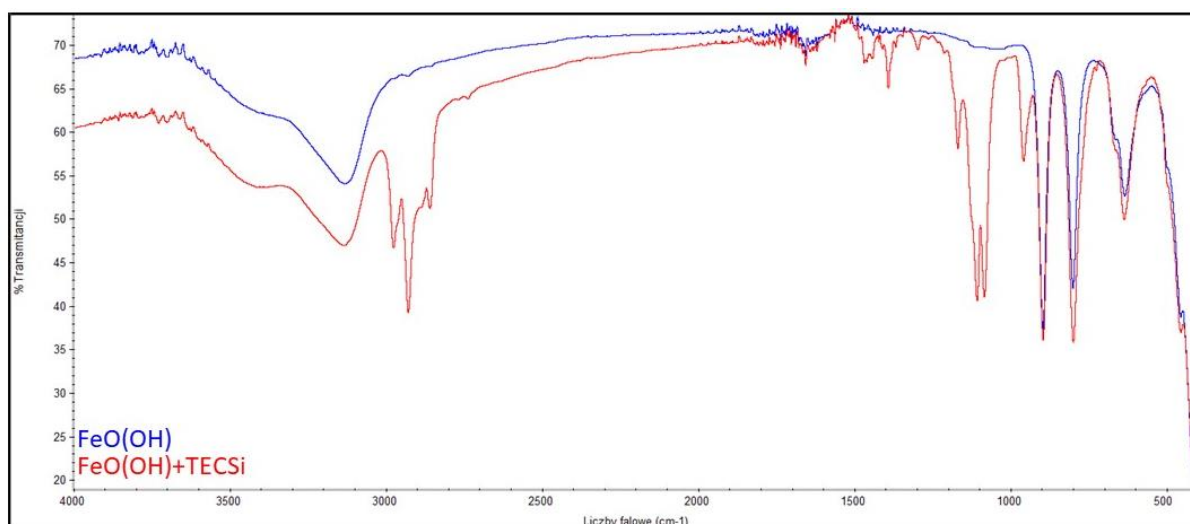
Dla próbek pigmentów otoczkowanych B1 i B2 przeprowadzono dodatkowy eksperyment. Próbki przemywano eterem dietylowym w celu wyizolowania otoczki. Przesącz zateżano na wyparce próżniowej, a następnie analizowano metodą spektroskopii ^1H NMR (wyniki opisano w rozdziale 6.6), natomiast suchą pozostałość poddano ponownej analizie FTIR (Rys. 23.).

Zrejestrowane widma były typowe dla TiO_2 (przy 690 cm^{-1} i 550 cm^{-1}) niemniej jednak na widmach próbki B2 zaobserwowano brak pasma przy 1100 cm^{-1} (charakterystyczne pasmo dla wiązania Si-O-Si). Może to sugerować, że powłoka TECSi była słabo związana z TiO_2 , uległa rozpuszczeniu i pozostała w przesączu lub ilość TECSi była zbyt mała i w konsekwencji została bardzo łatwo wypłukana z pigmentu, przeciwnie niż w przypadku próbki B1. Pokazano to na Rysunku 23.



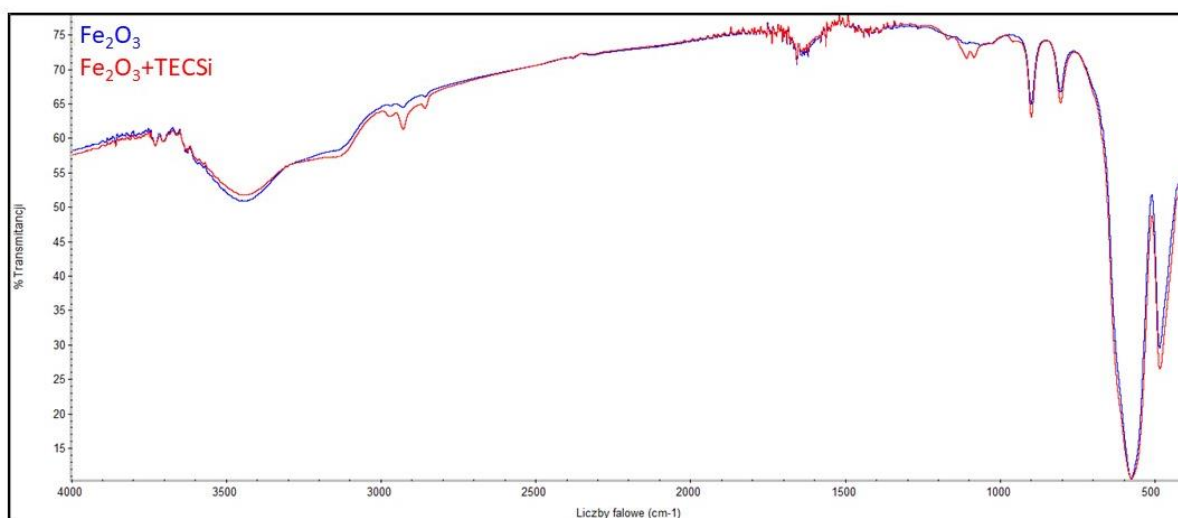
Rys. 23. Widma FTIR próbek B1 i B2 po wymywaniu (kolor czerwony), zestawione dla porównania z pierwotnymi widmami (kolor niebieski).

Następnie za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) zostały zidentyfikowane grupy funkcyjne obecne w próbkach pigmentów czystych tlenków żelaza i ich odpowiedników o zmodyfikowanej powierzchni. Obecność grupy silanowej z otoczki pigmentów potwierdzono w każdej próbce pigmentu o zmodyfikowanej powierzchni przez obecność pasma charakterystycznego dla wiązania Si-O-Si przy liczbie falowej 1100 cm^{-1} .



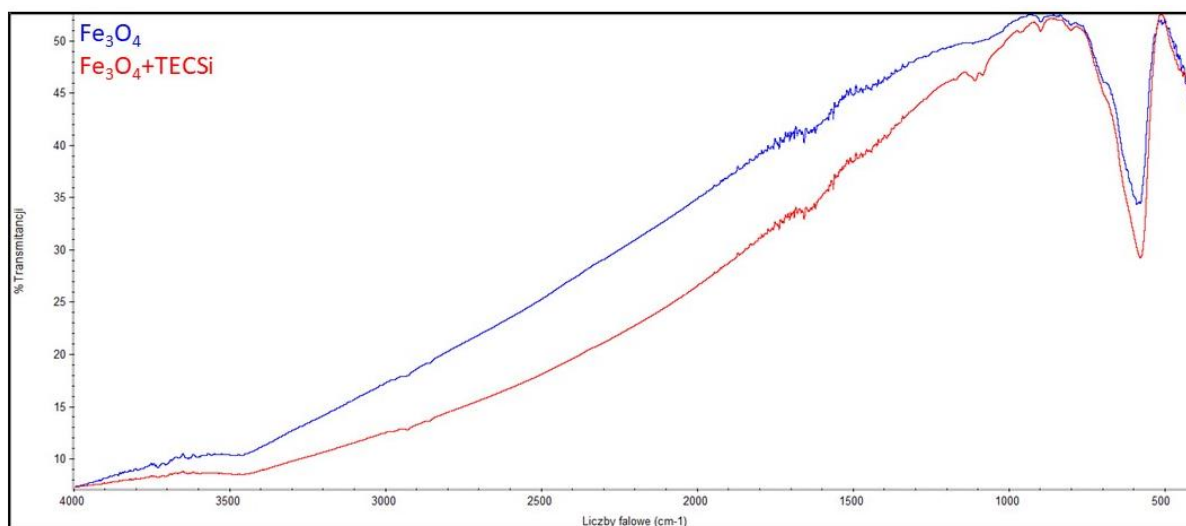
Rys. 24. Widmo FT-IR dla próbek żółtego tlenku żelaza czystego (kolor niebieski) i otoczkowanego TECSi (kolor czerwony).

Charakterystyczne dla żółtego tlenku żelaza pasma absorpcji widoczne na Rysunku 24, występujące przy 895 cm⁻¹ i 800 cm⁻¹ odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania Fe-O-H oraz drganiom wiązania Fe-O i są charakterystyczne dla struktury goethytu [90,91]. Pasma w zakresie 630–640 cm⁻¹ koresponduje z drganiami zginającym wiązania Fe-O-H. Pasma przy 450 cm⁻¹ pochodzi natomiast od wiązania Fe-O w sieci krystalicznej goethytu. Pasma w zakresie 3100–3500 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym wiązania O-H w grupach hydroksylowych (OH). Na widmie widoczne jest również pasmo w zakresie 1600–1650 cm⁻¹ związane drganiami zginającymi cząsteczek wody (H₂O) najprawdopodobniej zaadsorbowanych na powierzchni próbek.



Rys. 25. Widmo FT-IR dla próbek czerwonego tlenku żelaza czystego (kolor niebieski) i otoczkowanego TECSi (kolor czerwony).

Widmo na Rysunku 25 posiada charakterystyczne dla hematytu silne pasmo absorpcji w zakresie $550\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ (wiązania Fe-O), oraz w okolicy 490 cm^{-1} (wiązania Fe-O) [92,93]. Drgania rozciągające i zginające H-O-H wolnej lub zaadsorbowanej wody widoczne są odpowiednio przy 3420 cm^{-1} i 1622 cm^{-1} [94].



Rys. 26. Widmo FT-IR dla próbek czarnego tlenku żelaza czystego (kolor niebieski) i otoczkowanego TECSi (kolor czerwony).

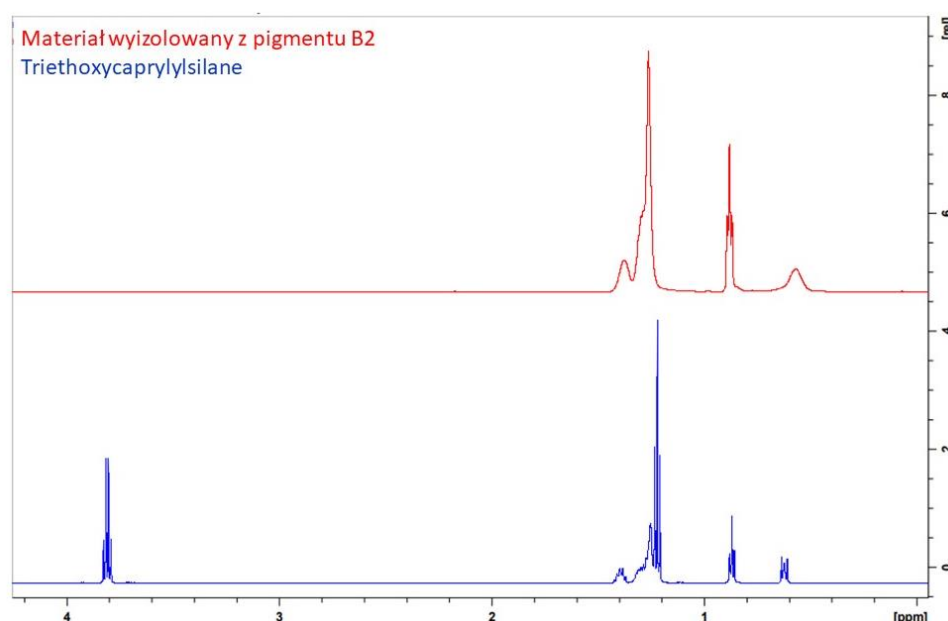
Charakterystyczne pasma absorpcji Fe_3O_4 widoczne na widmie FTIR (Rys. 26.) występują w zakresie $570\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ oraz $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ i odpowiadają drganiom rozciągającym oraz drganiom zginającym wiązania Fe-O w sieci krystalicznej magnetytu [95–97].

6.6. Spektroskopia ^1H NMR

Celem zastosowania metody spektroskopii ^1H NMR było zidentyfikowanie materiału pochodzącego z otoczki pigmentu, wyizolowanego poprzez jego przemycanie.

Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

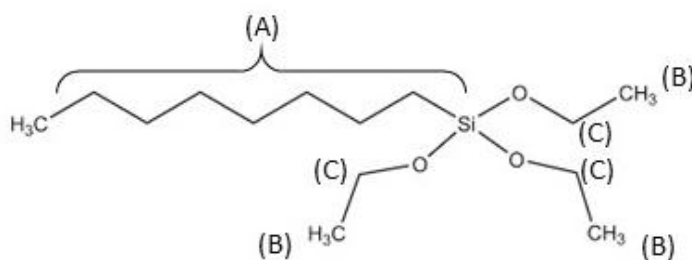
Próbki pigmentów B1 i B2 (otoczkowane) (75 g) mieszano w eterze dietylowym, dichlorometanie i metanolu (100 ml) przez 24 godziny na mieszadle magnetycznym, a następnie przefiltrowano na lejku Büchnera z warstwą celitu/krzemionki (rozmiar 230–400 mesh)/celitu. Otrzymany przesącz, odparowano na wyparce próżniowej, otrzymując materiał pochodzący z otoczki. Tak przygotowany materiał analizowano za pomocą spektroskopii ^1H NMR rejestrując widma w CDCl_3 na spektrometrze Bruker Avance III przy częstotliwości 600 MHz.



Rys. 27. Widmo ^1H NMR wyizolowanego związku organicznego z próbki B2 (czerwony) i TECSi (niebieski)

Widmo wyizolowanej substancji w porównaniu do czystego Triethoxycaprylsilanu przedstawiono na Rysunku 27. Na widmie próbki czystego TECSi można zaobserwować charakterystyczne sygnały dla przesunięć chemicznych 0,61 ppm i 0,87 ppm (sygnały protonów alifatycznych z podstawnika kaprylowego), 1,25 ppm (tryplet pochodzący od protonów grupy metylowej podstawników etylowych) i 3,8 ppm (kwartet pochodzący

od protonów grupy metylenowej podstawników etylowych). Wyizolowany związek organiczny z pewnością zawierał grupę alifatyczną, prawdopodobnie podstawnik kaprylowy, na co wskazuje integracja sygnałów (2:3:12; $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), jednak grupy etoksyłowe nie były widoczne - na widmie ^1H NMR nie obserwowano sygnału przy 3,8 ppm. Stąd możemy wnioskować, że wyizolowany związek z pewnością nie był Triethoxycaprylsilanem.



Rys. 28. Struktura Triethoxycaprylsilanu [98].

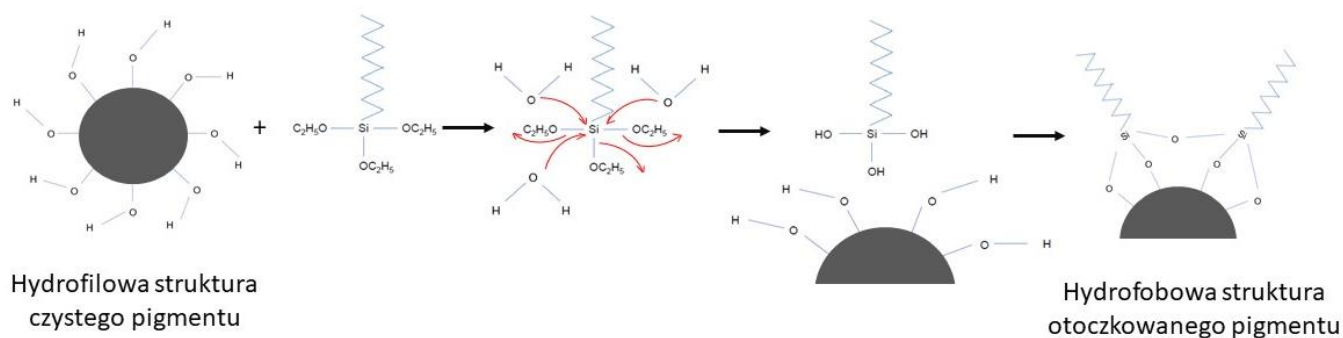
Tabela 8. Przesunięcia widmowe dla grup funkcyjnych Triethoxycaprylsilanu.

Grupa	Przesunięcie (ppm)
A	0,61; 0,87; 1,20-1,42
B	1,25 [99]
C	3,80 [99]

Należy także podkreślić, że z próbki B1 wyizolowano dziesięciokrotnie mniej materiału (7 mg – ok. 0,01%), niż z próbki B2 (60 mg, co stanowi około 0,1% badanej próbki), co wskazuje na słabe związanie otoczki z TiO_2 i zerwanie wiązania Si-O-Ti podczas przemywania rozpuszczalnikami lub na obecność zanieczyszczeń.

Ponadto podczas prowadzenia eksperymentu odnotowano różnice organoleptyczne. Pigmenty tworzyły odmienne układy dyspersyjne podczas mieszania w rozpuszczalnikach. Pigment B1 tworzy kleistą i lepłą zawiesinę, która mocno przylegała do kolby, podczas gdy zawiesina pigmentu B2 była mniej lepka, nie przylegała do kolby i była łatwiejsza do filtrowania.

Dowodem na to były również zarejestrowane dla pozostałych materiałów proszkowych widma FTIR (opisane powyżej w rozdziale 6.5.).



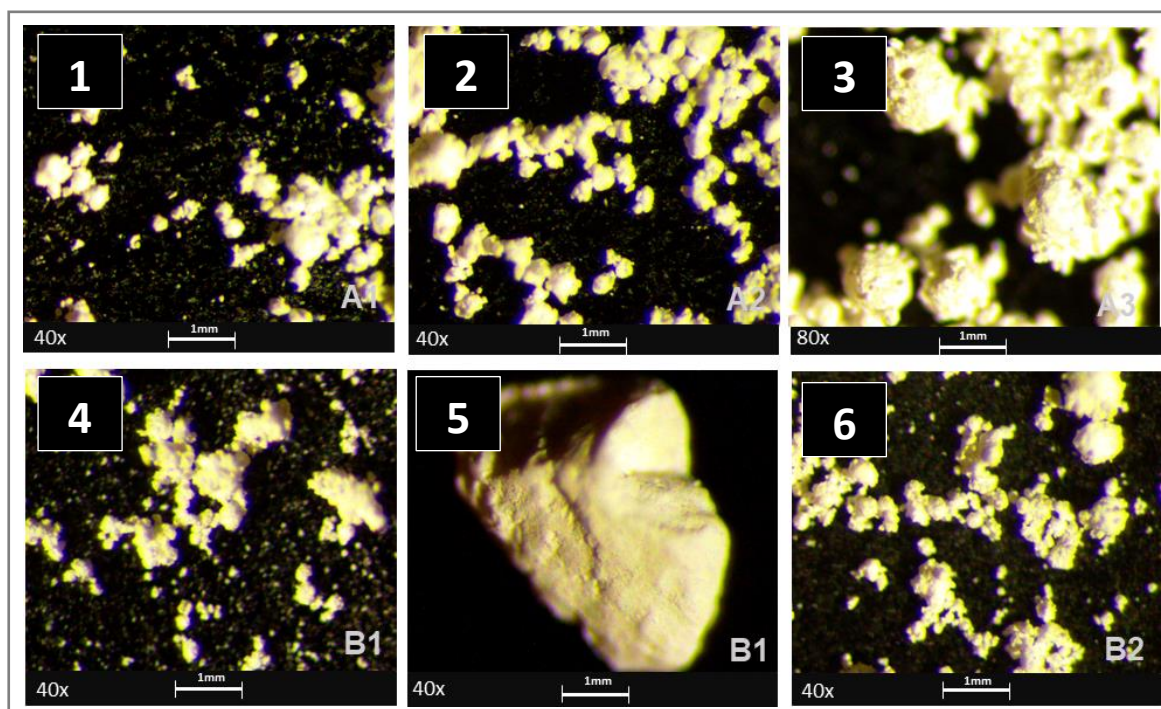
Rys. 29. Prawdopodobny schemat podłączenia Triethoxycaprylsilanu do powierzchni pigmentu.

6.7. Obraz mikroskopowy

Badania mikroskopowe pigmentów zastosowano we wstępnej analizie pigmentów, w celu oceny morfologii cząstek, struktury ich powierzchni oraz identyfikacji zanieczyszczeń.

Warunki pomiarów:

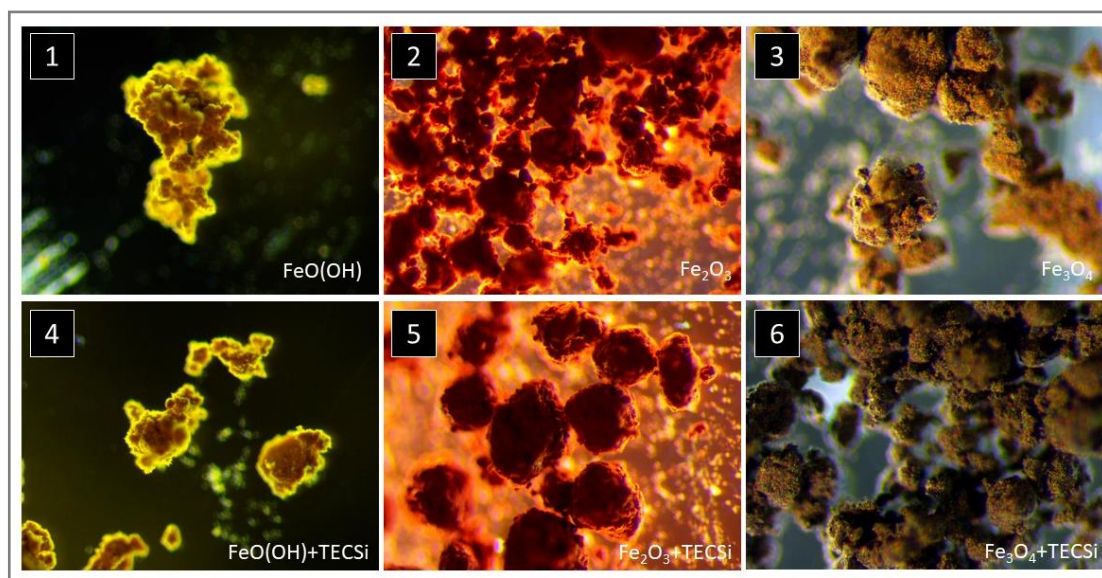
Badania przeprowadzono przy użyciu mikroskopu cyfrowego Zeiss Discovery V8 Stereo. Zdjęcia wykonano przy użyciu programu ImageView.



Rys. 30. Obrazy mikroskopowe próbek czystych pigmentów A1, A2, A3 (pierwszy rząd) i otoczkowanych pigmentów B1, B2 (drugi rząd).

Dla wybranych próbek pigmentów porównano pod mikroskopem ich morfologię, wielkość oraz kształt cząstek. Zdjęcia prezentowane są na Rysunku 30. Widoczna jest różnica w kształcie cząstek próbek z czystego dwutlenku tytanu (A3) i otoczkowanego dwutlenku tytanu (B1 i B2), gdzie cząstki pigmentu A3 tworzą okrągłe i dość równe (gładkie) kuliste aglomeraty (zdjęcie 3), podczas gdy cząstki pigmentów B1 i B2 tworzą aglomeraty przypominające „popcorn”(zdjęcie 4 i 6). W jednej z próbek pigmentu B1 zaobserwowano ostrą, twardą i zwartą bryłę surowca, która była na tyle duża, że można było ją wyczuć dotykiem (zdjęcie 5).

Cząstki pigmentów A1 i A2 charakteryzują się większym zróżnicowaniem pod względem kształtu i wielkości w porównaniu do pigmentu A3 (zdjęcie 1 i 2).



Rys. 31. Zdjęcia obrazów mikroskopowych próbek pigmentów tlenków żelaza (żółty, czerwony, czarny).

Na Rysunku 31 można zauważyć, że cząstki żółtego tlenku żelaza występują w małych, ale bardzo gęsto upakowanych aglomeratach. Zarówno w formie czystej jak i otoczkowanej (zdjęcie 1 i 4). Cząstki wydają się być drobniejsze i cieńsze, przez co mogą przepuszczać światło, o czym świadczy widoczna na zdjęciach poświata dookoła aglomeratów. Czysty czerwony tlenek żelaza charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem rozmiarowym cząstek i stosunkowo dobrym rozproszeniem, w porównaniu do pozostałych pigmentów (zdjęcie 2). Natomiast otoczkowany czerwony tlenek żelaza tworzy jednakowe w formie, kuliste aglomeraty (zdjęcie 5). Cząstki hematytu widoczne na zdjęciach są nieprzezroczyste, o matowej powierzchni.

Czarny tlenek żelaza charakteryzuje się ciemnymi, nieprzezroczystymi ziarnami o zaokrąglonym kształcie. Magnetyt może charakteryzować się półmetalicznym połyskiem, co jest widoczne na zdjęciu 6 jako jasne refleksy świetlne na powierzchni cząstek [100].

Nie zaobserwowano dodatkowych zanieczyszczeń.

6.8. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

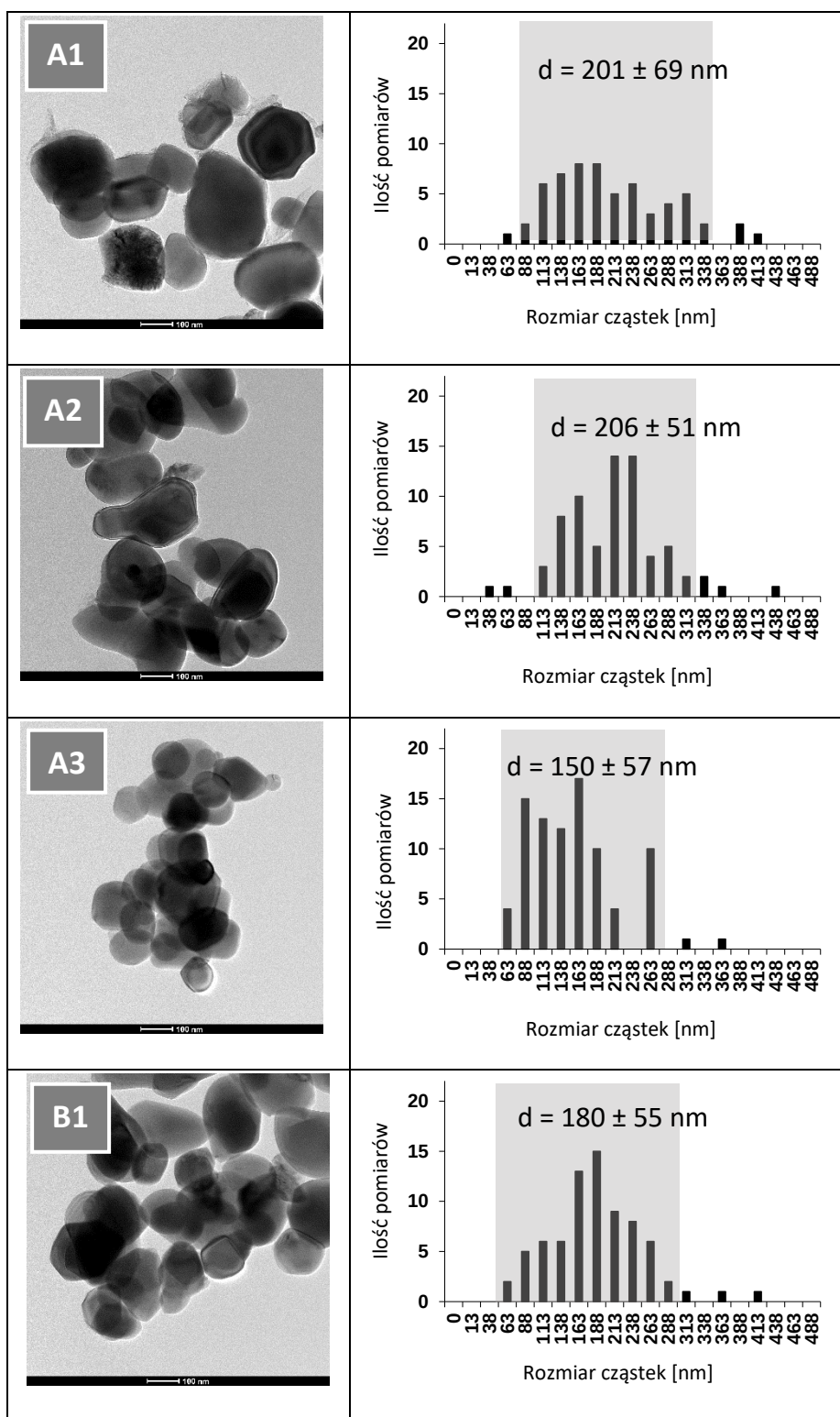
Morfologię, wielkość cząstek i kształt próbek analizowano również za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

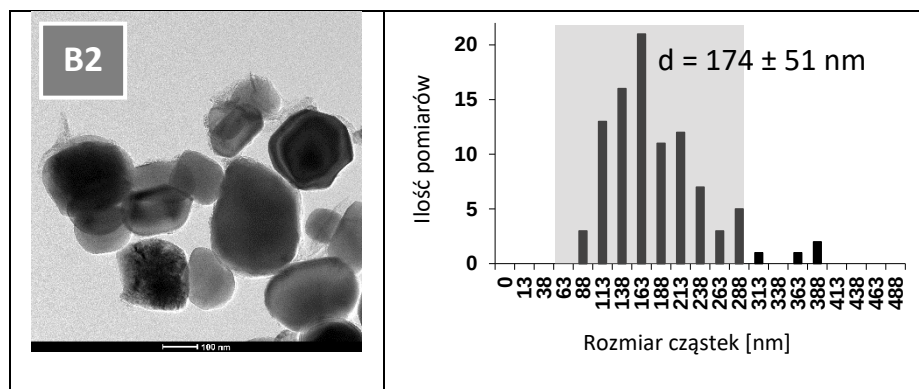
Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Próbki proszkowych pigmentów A1-A3 zawieszono w wodzie, natomiast próbki B1-B2 w etanolu. Wszystkie próbki przygotowano w stężeniu 1 mg/ml. Zawiesiny nałożono na siatki miedziane TEM z warstwą węglową (TEM Cu 300Mesh). Po 10 minutach zebrano nadmiar próbki i pozostawiono do całkowitego wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

Obrazowanie TEM wykonano na mikroskopie TALOS F200x przy napięciu przyspieszającym 200 kV. Badania wykonano w parku naukowo technologicznym Bionanopark Sp. z o.o. Łódź.

Dla wszystkich badanych materiałów zmierzono wielkość cząstek przy pomocy programu ImageJ 1.53e [101,102].



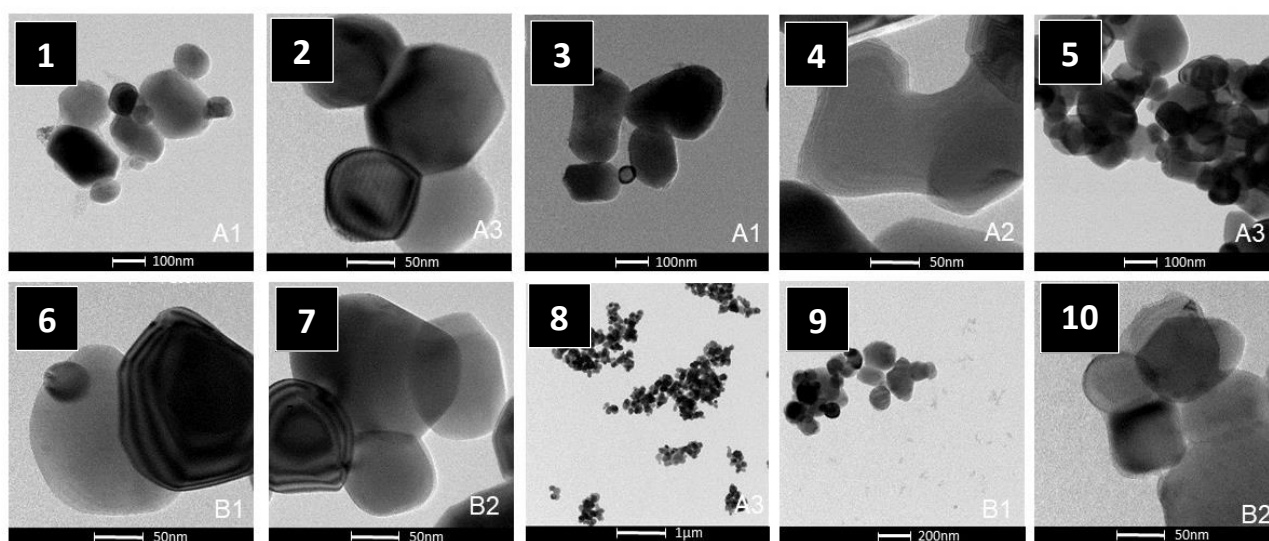


Rys. 32. Zestawienie obrazów TEM z rozkładem rozmiaru cząstek.

Rozmiary cząstek dla wszystkich próbek mieściły się w granicach 150-206 nm.

Zauważono, że cząstki próbek A1 i A2 charakteryzują się wydłużonym i bardziej nieregularnym kształtem, z puszystą porowatą strukturą (Rys. 33., zdjęcie 1), podczas gdy próbki A3, B1 i B2 mają cząstki o bardziej regularnym, gładkim, kulistym kształcie (Rys. 33., zdjęcie 2). Te dwa typy kształtu cząstek odpowiadają dwóm formom polimorficznym próbek (A1, A2 - odmiana rutylu; A3, B1, B2 – odmiana anatazu). Cząstki pigmentów A1, A3, B1 i B2 występują w dużych, gęsto upakowanych skupiskach; zobrazowano to na zdjęciu 5 oraz 8, na przykładzie próbki A3. W próbkach A1 i A2 występuje tendencja do tworzenia aglomeratów (Rys. 33., zdjęcie 3, 4). W każdej próbce zaobserwowano defekty krystaliczne w postaci „tarasów” (Rys. 33., zdjęcie 6, 7) [103,104]. Próbki pigmentów A2 i B2 różnią się od pozostałych próbek cząstkami o widocznej heterogenicznej strukturze krystalicznej (Rys. 34.).

W obrazach dla próbek B1 i B2 widoczne są wysuszone strzępki świadczące o obecności pozostałości materiału organicznego (Rys. 33., zdjęcie 9,10).



Rys. 33. Obrazy TEM badanych próbek. Różne kształty cząstek (1, 2), aglomeraty i agregaty (3, 4, 5, 8) oraz defekty w strukturze krystalicznej (6, 7, 9, 10).



Rys. 34. Widoczna heterogeniczna struktura krystaliczna w pigmentcie B2.

6.9. Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

W celu potwierdzenia rozmiaru cząstek i zachowania pigmentów w zawiesinach wodnych i alkoholowych zastosowano metodę dynamicznego rozpraszania światła.

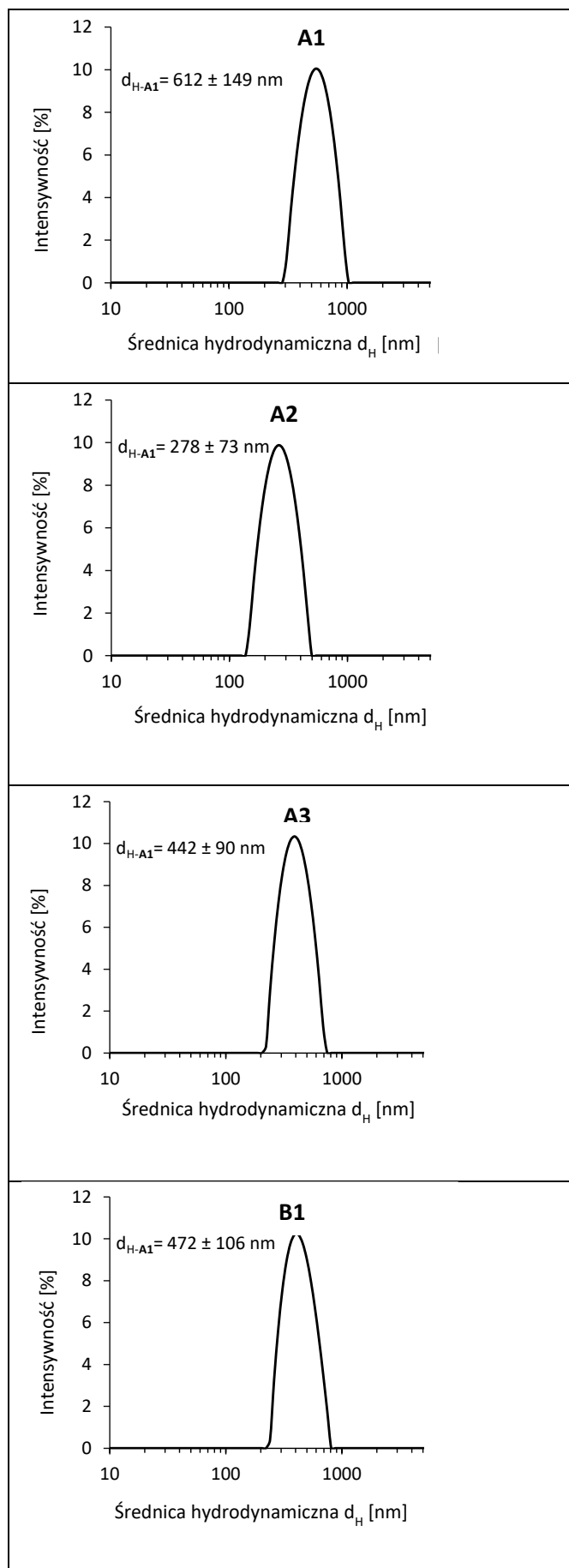
Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

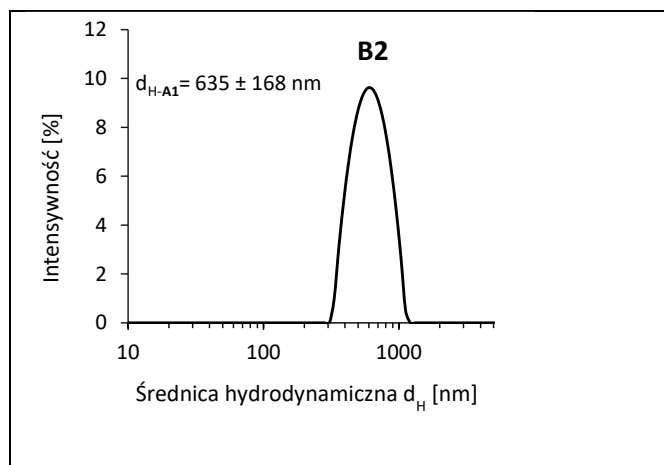
Pomiary dynamicznego rozpraszania światła (DLS) (stabilność koloidalna i średnica hydrodynamiczna cząstek oznaczonych jako A1, A2, A3, B1 i B2) przeprowadzono przy użyciu analizatora cząstek metodą dynamicznego rozpraszania światła (Litesizer 500, Particle Analyser, Anton Paar, Graz, Austria), wyposażonego w laser o długości fali $\lambda=658\text{nm}$ jako źródło światła i kącie rozpraszania $\lambda=175^\circ$. 0,05 g analizowanego proszku rozproszono w 50 ml zdejonizowanej wody (próbki A1, A2 i A3) lub etanolu (próbki B1 i B2) przy użyciu fal ultradźwiękowych przez 30 minut. Probki mierzono bez filtrowania w kuwecie kwarcowej w temperaturze $T=25^\circ\text{C}$.

Pomiary DLS pozwoliły na wyznaczenie średnic hydrodynamicznych i rozkładu wielkości ziaren pigmentów. Pomiary wykazały, że wszystkie próbki tworzą stabilne zawiesiny o jednorodnym rozkładzie rozmiaru. Średnica hydrodynamiczna cząstek (d_H) wyniosła odpowiednio: $d_{H-A1} = 612 \pm 149 \text{ nm}$, $d_{H-A2} = 278 \pm 73 \text{ nm}$, $d_{H-A3} = 442 \pm 90 \text{ nm}$, $d_{H-B1} = 472 \pm 106 \text{ nm}$ i $d_{H-B2} = 635 \pm 168 \text{ nm}$ (Rys. 35).

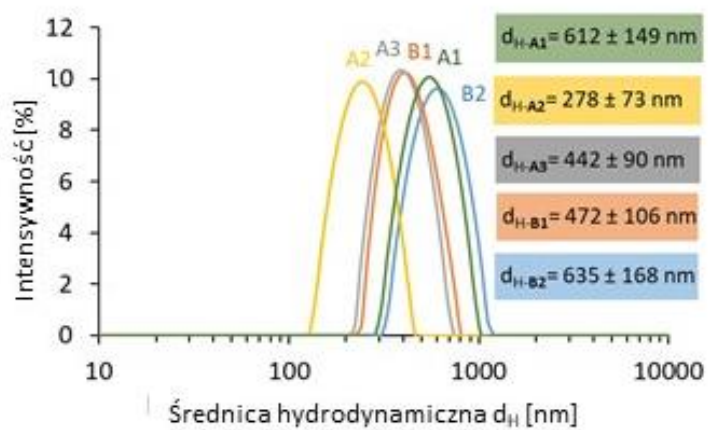
Wyniki te nie są spójne z rozmiarami cząstek widocznymi na obrazach TEM. Różnice te najprawdopodobniej wynikają z faktu, że w pomiarach DLS cząstki tworzące w aglomeraty lub agregaty mogą przesłaniać mniejsze, pojedyncze cząstki pierwotne pigmentu. Stąd większe rozmiary w wynikach pomiarów wykonanych metodą dynamicznego rozpraszania światła.

Obrazy TEM pokazujące aglomeraty i stopień rozproszenia pokazano na Rysunku 32 i 33 w rozdziale 6.8.





Rys. 35. Rozkład rozmiaru cząstek dla pigmentów A1, A2, A3, B1, B2.



Rys. 36. Rozkład średnic hydrodynamicznych cząstek A1, A2, A3, B1, B2.

6.10. Różnicowa sedymentacja odśrodkowa (DCS)

Dodatkowo pomiary wielkości cząstek zostały rozszerzone o zastosowanie różnicowej sedymentacji odśrodkowej (DCS).

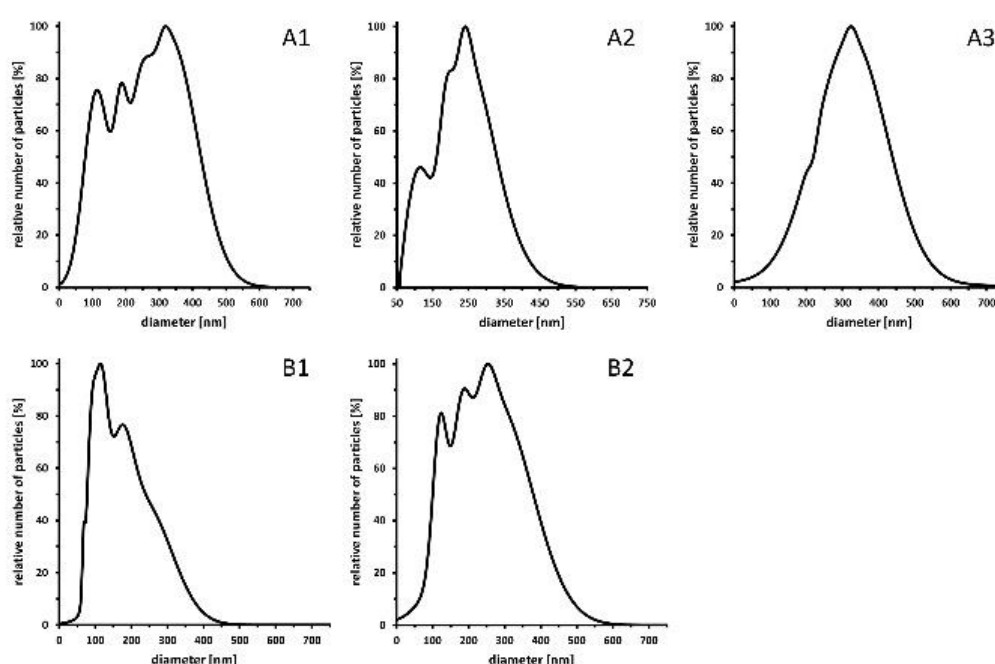
Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Rozkład wielkości cząstek badanych pigmentów (czystych i powierzchniowo modyfikowanych cząstek TiO_2) mierzono techniką DCS przy użyciu wirówki dyskowej CPS MOD DC24000 UHR (CPS Instruments Inc.). Analizowane próbki wstrzykiwano w celu sedymentacji do dysku wirówkowego wypełnionego płynem gradientowym (roztwór wodny sacharozy o gradiencie gęstości – stężenie sacharozy wahało się od 4 do 12% w/w), wirując z prędkością 22000 obr./min. Dokładność zmierzonej wielkości gwarantowano poprzez kalibrację wykonywaną przed każdym pomiarem przy użyciu cząstek krzemionki ($0,145\ \mu\text{m}$, CPS Instruments Inc.) jako wzorca kalibracyjnego. Rozkład wielkości uzyskano z 100 μl każdej świeżo przygotowanej zawiesiny w wodzie (pigmenty A1, A2 i A3) lub mieszaninie etanolu i wody (pigmenty B1 i B2). Przed analizą każdą zawiesinę poddano kawitacji ultradźwiękowej przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego w celu rozproszenia i deaglomeracji cząstek pigmentu.

Pomiary wykonano w Instytucie Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Rozkład wielkości cząstek otrzymany metodą DCS pokrywa się z wynikami otrzymanymi techniką TEM, zapewniając jednocześnie lepsze statystyki dzięki analizie większej liczby cząstek w krótszym czasie niż TEM [105]. Jednakże rozkład wielkości uzyskany za pomocą DCS jest rozkładem „równoważnym Stokesa”, czyli rozkładem wagowym cząstek kulistych, dlatego cząstki o geometrii innej niż kulista są traktowane jako nieco mniejsze niż w rzeczywistości. W przypadku cząstek bardzo zbliżonych do sfer zmierzony rozkład przypomina rozkład rzeczywisty. Dodatkowo, w przypadku pigmentów B1 i B2, na średnią wartość średnicy wyznaczoną na podstawie DCS wpływa również modyfikacja powierzchni, która wprowadza na powierzchnię cząstek warstwę organiczną, zwykle o znacznie mniejszej gęstości niż cząstka. Na podstawie wyników TEM i DCS można stwierdzić, że cząstki TiO_2 we wszystkich badanych pigmentach występują w postaci oddzielnych cząstek o szerokim rozkładzie wielkości, jak

również w postaci skupisk o różnej wielkości. Jak pokazano na Rysunku 37, pomimo zastosowania homogenizatora ultradźwiękowego do dyspersji i deaglomeracji cząstek pigmentów przed pomiarami DCS, we wszystkich badanych próbkach zaobserwowano multimodalne rozkłady wielkości cząstek i ich skupień (w mniejszym stopniu dla A3). Wyniki pomiarów DCS znacznie bardziej przypominają wyniki analizy TEM niż wyniki DLS. Należy jednak wspomnieć, że w analizie TEM trudno jest określić, czy cząstki miały już postać aglomeratów podczas osadzania na siatce miedzianej, czy też zbiły się po osadzeniu na siatce miedzianej i wysuszeniu rozpuszczalnikiem. Dlatego wyniki DCS dostarczają dokładniejszych informacji o postaci (cząstki oddzielone lub skupione) cząstek pigmentów w zawiesinach.



Rys. 37. Rozkład rozmiaru cząstek pigmentów A1, A2, A3, B1 i B2 określony metodą DCS. Rysunek zaczerpnięto z publikacji [45], na osi X przedstawiono średnicę cząstek [nm], a na osi Y procentowy udział cząstek o danej średnicy w próbce.

6.11. Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna (ED-XRF)

Do analizy wielopierwiastkowej bieli tytanowej zastosowano spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED-XRF). W badaniach wykorzystano metodę ED-XRF głównie do oznaczenia zawartości krzemu (Si) z otoczki pigmentu. Zastosowano dwa rodzaje analizy: analizę jakościową i ilościową opartą na metodzie krzywej kalibracyjnej.

Celem eksperymentu było wykorzystanie metody rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej z dyspersją energii (ED-XRF) do określenia składu pierwiastkowego pigmentów różniących się zachowaniem w formulacji kosmetycznej. Technika ta pozwala na jakościową oraz ilościową analizę próbki oraz potwierdzenie obecności krzemu z otoczki silanowej w danej próbce pigmentu. Zaletą tej metody jest krótki czas wykonywania pomiaru oraz to, że próbka nie ulega zniszczeniu [106].

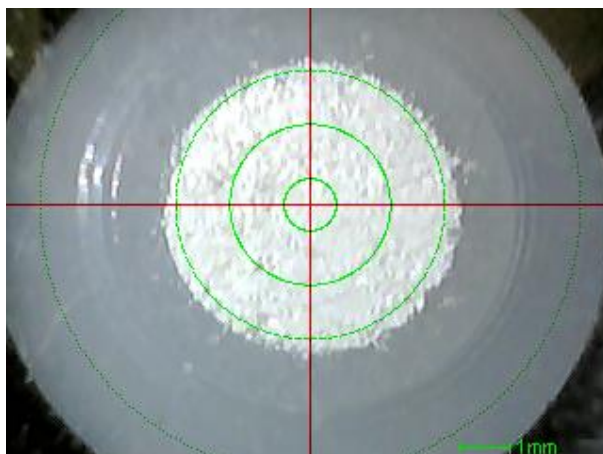
Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

Próbki analizowano przy użyciu spektrometru rentgenowskiego Shimadzu, model EDX 700 (Kioto, Japonia). Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu kolimacji wiązki 5 mm, w atmosferze powietrza. Zastosowano następujące parametry: napięcie lampy 15–50 kV; prąd lampy 100 μ A; czas martwy 30%. Podczas analizy próbki umieszczono w specjalnych kubeczkach pomiarowych ED-XRF z folią polipropylenową (grubość 5 μ m) (Rys.38 i 39). Otrzymane dane zostały wygenerowane w programie PCEDX-Pro (Shimadzu).

Badania zostały wykonane w Collegium Medicum im. Ludwika Rydygiera w Bydgoszczy Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu w ramach stażu naukowego.



Rys. 38. Próbki badane w kubeczkach pomiarowych ED-XRF z folią polipropylenową.



Rys. 39. Przykładowe zdjęcie próbki badanej podczas analizy wykonane przez aparat ED-XRF.

Analiza jakościowa

W celu opracowania metody jakościowej, jako balast wybrano główny składnik próbek – TiO_2 . Wybór wszystkich kanałów pomiarowych umożliwił analizę pierwiastków spośród grupy od Na do U.

Przeprowadzając analizę jakościową zidentyfikowano w badanych próbkach następujące pierwiastki: Zr, Ti, K, I, Si, Cu, Zn, P, Cd, Ce, Sn, Ca (Rys. 40). Otoczka pigmentów obecna w próbkach badanych zawiera Triethoxycaprylsilan ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$), którego 10,16% masy stanowi krzem (Tabela 9).

Tabela. 9. Skład otoczki Triethoxycaprylsilan - $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$.

Pierwiastek	Masa atomowa [g/mol]	Zawartość procentowa [%]
Węgiel	168,15	60,82
Wodór	32,25	11,67
Tlen	48,00	17,36
Krzem	28,09	10,16

Measurement Condition							
Instrument: EDX-7000		Atmosphere: Air		Collimator: 5(mm)		Sample Cup: Polypropylene	
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Al-U	Rh 50	46-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 100	30
Na-Sc	Rh 15	222-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	30
Qualitative Result							
Element: P , Rh, Ti, Ca, I , Fe, Hf, Cu, Zn, Nb, Si, K							
Quantitative Result							
Analyte	Result		[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)	
Si	283199.6	ppm	[368476]	Quan-FP	SiKa	0.0280	
P	239567.5	ppm	[281061]	Quan-FP	P Ka	0.0467	
K	171266.4	ppm	[128827]	Quan-FP	K Ka	0.1355	
Ca	156805.0	ppm	[135561]	Quan-FP	CaKa	0.4450	
Hf	61434.47	ppm	[40506.8]	Quan-FP	HfLa	0.7462	
Nb	48985.95	ppm	[9084.58]	Quan-FP	NbKa	3.7323	
Cu	19827.00	ppm	[12674.0]	Quan-FP	CuKa	0.7349	
Zn	10599.72	ppm	[10622.8]	Quan-FP	ZnKa	0.4543	
Fe	8314.315	ppm	[13187.4]	Quan-FP	FeKa	0.1783	
TiO2	0.000	%	[-----]	Fix	-----	-----	

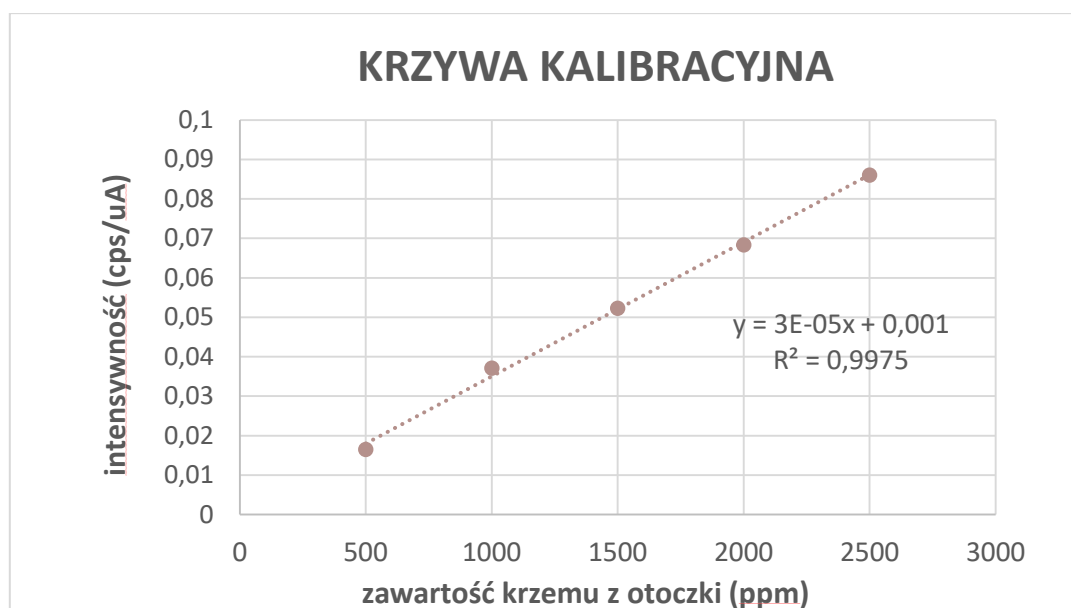
Rys. 40. Przykładowy raport z pomiaru ED-XRF otrzymany w programie PCEDX-Pro.

Analiza ilościowa

Analizę ilościową przeprowadzono z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej krzemu. W tym celu Triethoxycaprylylsilan (składnik otoczki) rozcieńczano etanolem. W ten sposób przygotowano 5 próbek wzorcowych o następujących zawartościach krzemu [ppm]: 500, 1000, 1500, 2000, 2500 (Tabela 10) i dla nich przeprowadzono pomiary.

Tabela. 10. Zawartości krzemu w próbkach przygotowanych do stworzenia krzywej kalibracyjnej.

Zawartość Si z otoczki (ppm)	Intensywność (cps/uA)
500	0,0165
1000	0,0371
1500	0,0523
2000	0,0683
2500	0,086



Rys. 41. Krzywa kalibracyjna przedstawiająca zależność intensywności sygnału od stężenia krzemu z otoczki.

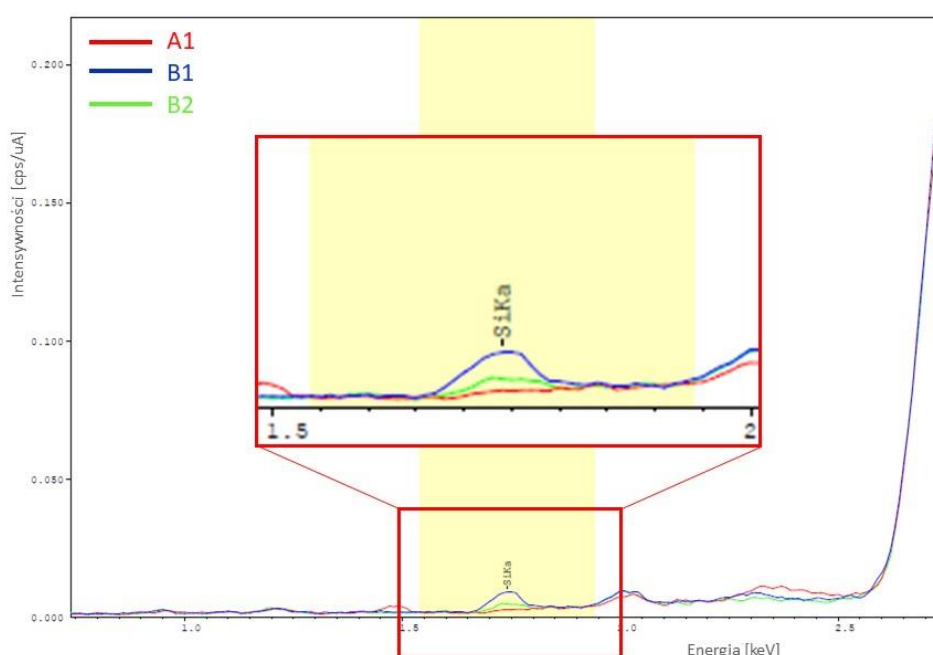
W oparciu o otrzymaną krzywą wzorcową (Rys. 41) dla zmierzonej intensywności możliwe było oznaczenie zawartości krzemu w badanych próbkach, a na tej podstawie ilość otoczki w próbkach pigmentów.

Tabela. 11. Zawartość krzemu oraz otoczki w badanych próbkach, obliczona na podstawie krzywej kalibracyjnej.

Nazwa próbki	Intensywność [cps/uA]	Zawartość krzemu z otoczki [ppm]	Zawartość otoczki [ppm]	Zawartość otoczki [%]
B1 (6)	0,0299	963,33	9481,63	0,95
B1 (7)	0,0393	1276,67	12565,62	1,26
B1 (8)	0,0282	906,67	8923,88	0,89
B1 (9)	0,0450	1466,67	14435,70	1,44
B1 (10)	0,0462	1506,67	14829,40	1,48
B1 (11)	0,0239	763,33	7513,12	0,75
B1 (12)	0,0297	956,67	9416,01	0,94
B1 (13)	0,0590	1933,33	19028,87	1,90
B1 (14)	0,0324	1046,67	10301,84	1,03
B1	0,0314	1013,33	9973,75	1,00
B2	0,0240	766,67	7545,93	0,75

Procentowa zawartość otoczki dla wszystkich analizowanych próbek mieści się w zakresie 0,75 % – 1,90% (Tabela 11). Najniższą wartość otrzymano dla próbki B1(11) i B2, najwyższą dla próbki B1(13). Deklarowana w certyfikatach jakości przez producenta pigmentów zawartość otoczki wynosi minimum 1%. Otrzymane wyniki potwierdzają, że w próbkach B1(11), B2, B1(6), B1(8) zawartość procentowa otoczki wynosi poniżej 1%.

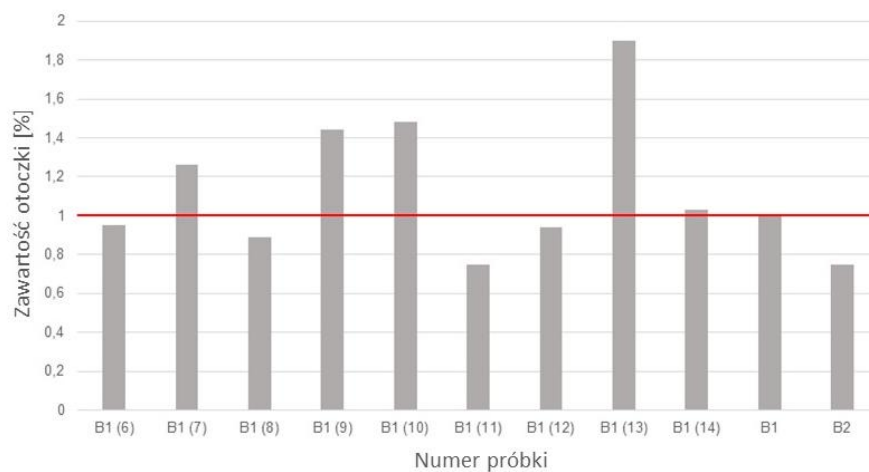
Różnice w zawartości krzemu w próbce B1(13), B2 oraz próbce czystego, nieotoczkowanego TiO_2 (A1) przedstawiono również na widmach ED-XRF i zestawiono razem w celu porównania (Rys. 42).



Rys. 42. Widma ED-XRF wygenerowane w programie PCEDX-Pro dla próbki z dobrą otoczką (fioletowy), próbki ze złą otoczką (zielony) i bez otoczki (czerwony).

Intensywności pików dla krzemu układają się w szeregu B1(13) > B2 > A3.

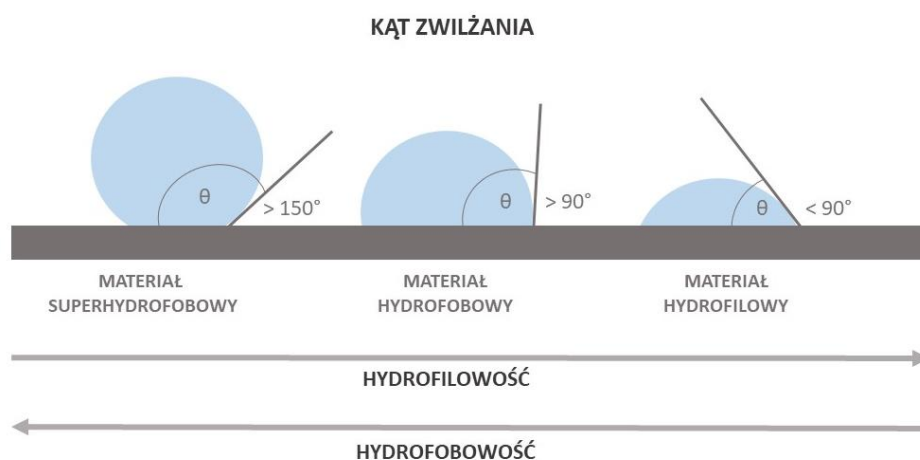
Uzyskane wyniki zestawiono również na wykresie poniżej (Wykres 5), na którym czerwoną linią zaznaczono deklarowaną przez producenta zawartość procentową otoczki w surowcu w ilości 1%. Z jedenastu przebadanych próbek (partii surowca), jedynie sześć partii jest zgodnych ze specyfikacją i pozytywnie przeszło przedprodukcyjną kontrolę jakości. Pozostałe pięć partii nie spełniało deklarowanych zawartości, co mogłoby być podstawą do reklamacji.



Wykres 5. Zawartość otoczki w partiach archiwalnych zakupionego surowca.

6.12. Kąt zwilżania

Kąt zwilżania tworzy powierzchnia płaska ciała stałego i płaszczyzna styczna do powierzchni cieczy graniczącej z ciałem stałym. Im większy kąt zwilżania, tym większy stopień hydrofobowości. Na powierzchni o kącie zwilżania 180° kropla wody tworzy idealną kulę. Powierzchnie hydrofobowe mają kąt zwilżania od 90° do 180° (Rys. 43). W literaturze [107,108] wartość ta jest określana jako „graniczna”, rozróżniając powierzchnie hydrofilowe ($\theta < 90^\circ$) i hydrofobowe ($\theta > 90^\circ$). Substancje superhydrofobowe to takie, których kąt zwilżania jest większy niż 150° [109].



Rys. 43. Zwilżalność powierzchni. Dla malejącego kąta zwilżania kolejno: brak zwilżania, słabe zwilżanie, bardzo dobre zwilżanie.

Napięcie powierzchniowe ciał stałych, tj. pigmentów, jest ściśle związane z ich zwilżalnością. Zwilżanie następuje na styku ciała stałego z cieczą, jeśli siły adhezji między cząsteczkami ciała stałego i cieczy są silniejsze niż siły spójności między atomami lub cząsteczkami cieczy.

Przygotowanie próbek i warunki pomiarów:

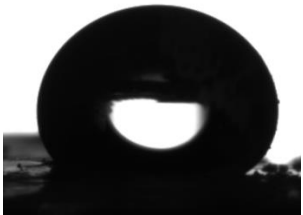
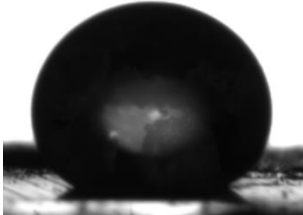
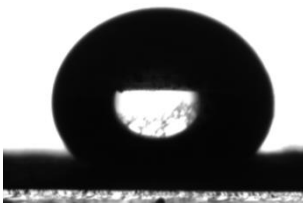
Zwilżalność powierzchni mierzono przy wilgotności względnej $45 \pm 5\%$ i temperaturze $22 \pm 2^\circ\text{C}$ przy użyciu systemu analizy kształtu kropli DSA-25 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Niemcy). Do pomiarów kąta zwilżania użyto wody dejonizowanej (POCH S.A., Gliwice, Polska). Krople o objętości $2\ \mu\text{l}$ osadzano na powierzchniach za pomocą automatycznej strzykawki.

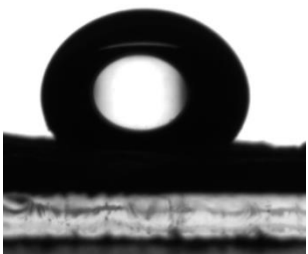
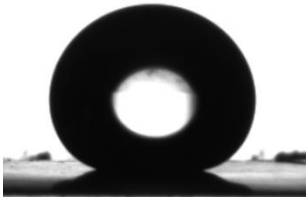
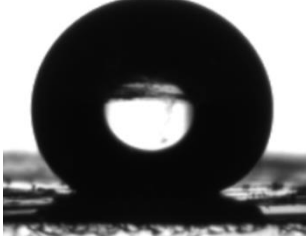
Pomiary kątów zwilżania wykonano dla próbek otoczkowanych pigmentów TiO₂.

Zestaw próbek TiO₂ otoczkowanych Tiethoxycaprylylsilanem (B1, B2) poszerzono o próbki otoczkowane Aluminum Hydroxide, Triethoxycaprylylsilane (C1), Glyceryl/Polyglyceryl-6 Isostearate/Behenate Ester (D1), Dimethicone (E1), Aluminum Hydroxide, Triethoxysilylethyl Polydimethylsiloxylethyl Hexyl Dimethicone (F1), Stearoyl Glutamic Acid, Polyhydroxystearic Acid (G1).

Wartości kątów zwilżania dla badanych próbek mieszczą się w granicach 116° - 149° (Tabela 12). Wszystkie analizowane materiały wykazywały dobre właściwości hydrofobowe. Najlepsze właściwości hydrofobowe spośród wszystkich analizowanych próbek wykazuje pigment E1, dla którego kąt θ_w wynosi 116°. Natomiast najwyższe wartości kąta θ_w odnotowano dla pigmentu F1 z silikonową otoczką - 149°.

Tabela 12. Wartości kątów zwilżania θ_w zestawione wraz z rodzajem modyfikacji powierzchni pigmentów.

Pigment	Rodzaj otoczki	Wartość kąta zwilżania θ_w	Zdjęcie
B1	Silikonowa	133° +/- 2	
B2	Silikonowa	141° +/- 4	
C1	Silikonowa	131° +/- 3	

D1	Poliglicerynowa	$127^{\circ} \pm 2$	
E1	Silikonowa	$116^{\circ} \pm 2$	
F1	Silikonowa	$149^{\circ} \pm 3$	
G1	Aminokwasowa	$134^{\circ} \pm 2$	

7. Optymalizacja technologii produkcyjnej i wskazanie punktów krytycznych

Przygotowaną i wystabilizowaną w warunkach laboratoryjnych recepturę w kolejnym etapie wdraża się na skalę produkcyjną. Służy do tego tzw. proces „scale up” polegający na przeniesieniu technologii ze skali laboratoryjnej do skali produkcyjnej.

Analizę technologii produkcyjnej oparto na trzech głównych aspektach:

- Porównaniu wydajności dostępnych w przedsiębiorstwie aparatów procesowych w zależności od ich parametrów.
- Porównaniu tych samych mas wyprodukowanych na różnych aparatach procesowych.
- Obserwacji procesów technologicznych i wskazaniu punktów krytycznych.

Kluczowym etapem decydującym o stabilności wytwarzanej emulsji jest homogenizacja. Proces ten zapewnia wysokie rozdrobnienie cząstek oraz jednorodność wielkości kropeł fazy rozproszonej. Głównym zadaniem homogenizatorów jest precyzyjne połączenie dwóch faz, co prowadzi do powstania stabilnej emulsji. Skuteczną metodą osiągnięcia tego celu jest połączenie procesów mikronizacji i dyspersji. Istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność homogenizacji jest ciśnienie. Jego zwiększenie intensyfikuje mikronizację, co przekłada się na wzrost powierzchni międzyfazowej. Podczas mieszania dwóch faz zachodzą między nimi reakcje fizykochemiczne, a przyspieszenie tych procesów wpływa na efektywniejsze emulgowanie.

Wszystkie masy z kategorii emulsji zawierających pigmenty (t.j. fluidy, podkłady, kremy BB, kremy CC, bazy) są produkowane w przedsiębiorstwie na trzech typach aparatów procesowych (Tabela 13).

Tabela 13. Porównanie aparatów procesowych przeznaczonych do produkcji mas emulsyjnych.

Aparat procesowy	Zalety	Wady
Aparat z homogenizatorem w postaci turbiny w dnie zbiornika	Łatwość opróżniania oraz mycia aparatu po nastawie	Martwy punkt w którym zbierają się nierozproszone pigmenty
Aparat z homogenizatorem nasadowym	Równomierne rozpraszanie cząsteczek wody podczas podawania jej na czaszę homogenizatora, co sprawdza się głównie do formulacji woda w silikonie	Najdłuższy czas wykonania nastawu produkcyjnego
Aparat z homogenizatorem rotor-stator i bajpasem	Najkrótszy czas homogenizacji w stosunku do całej objętości masy, Masy osiągają najwyższą lepkość	Straty masy pozostającej w bajpasie, trudność w opróżnianiu oraz myciu aparatu

Emulsje standardowo wytwarza się za pomocą mechanicznych mieszalników wyposażonych w wysokoobrotowy homogenizator. Urządzenia te składają się z mieszadła, dyspergatora, homogenizatora oraz płaszcza wodnego, który umożliwia stopniowe chłodzenie lub ogrzewanie produktu. W przypadku procesów technologicznych prowadzonych na zimno ten element nie jest kluczowy. Homogenizator działa jako szybkoobrotowe mieszadło turbinowe, zapewniające równomierną dystrybucję składników. Aby uniknąć zjawiska kawitacji hydraulicznej, konieczne jest wypełnienie mieszalnika przynajmniej w 30% jego całkowitej pojemności. Proces mieszania podczas homogenizacji odbywa się przy użyciu mieszadeł kotwicowych lub wstęgowych (Rysunek 44 i 45), wyposażonych w zgarniacze w formie skrobaków, które zapobiegają przegrzaniu emulsji na wewnętrznych ściankach zbiornika. W okolicach wału mieszadła mogą powstawać tzw. martwe strefy, spowodowane brakiem ruchu mieszadła w tych obszarach, ponieważ homogenizator jest zamontowany w formie turbiny w dnie zbiornika, a napęd przekazywany jest bezpośrednio z wału silnika. W tych homogenizatorach kluczową rolę odgrywa zespół rotor-stator.



Rys. 44. Zdjęcie aparatu procesowego z mieszadłem wstęgowym i homogenizatorem w dnie zbiornika.



Rys. 45. Zdjęcie aparatu procesowego z homogenizatorem nasadowym.

Homogenizatory nasadowe działają również w oparciu o mechanizm rotor-stator. Końcówka urządzenia zasysa ciecz, która następnie jest przepychana przez wąskie szczeliny układu, gdzie poddawana jest intensywnym siłom ścinającym, co prowadzi do znacznego rozdrobnienia cząstek. Ta metoda stanowi najbardziej zbliżone odwzorowanie procesów stosowanych w warunkach laboratoryjnych.

Homogenizatory wysokociśnieniowe są zbudowane z dwóch podstawowych elementów: zaworu homogenizującego oraz pompy tłokowej, która wytwarza wysokie ciśnienie. Emulsja jest przetłaczana pod dużym ciśnieniem, a w trakcie tego procesu zachodzą zjawiska takie jak: zderzenia cząstek, kawitacja hydrauliczna oraz działanie sił ścinających. Dzięki tym efektom uzyskuje się stabilną emulsję o wysokim stopniu rozdrobnienia.

W celu porównania parametrów mas kosmetycznych wyprodukowanych na różnych aparatach procesowych i opracowania odpowiedniej technologii wykonano kontrolowaną produkcję masy kosmetycznej fluidu według tej samej receptury na trzech rodzajach aparatów procesowych. Porównano ich parametry fizykochemiczne, oraz jednorodność kolorystyczną.

Tabela 14. Porównanie parametrów mas kosmetycznych wyprodukowanych na różnych aparatach procesowych.

Aparat procesowy	Zgodność koloru	Defekty masy	Dodatkowe uwagi
Aparat z homogenizatorem w postaci turbiny w dnie zbiornika	Zgodny w granicach błędu. Pojawiały się rozbieżności.	Kolor mniej wysycony. Czasem pojawiające się czerwone skupiska pigmentu.	W martwym punkcie dookoła turbiny osiadają pigmenty proszkowe
Aparat z homogenizatorem nasadowym (grzebieniowym)	Zgodny	Widoczne aglomeraty pigmentów (głównie czerwony)	Aby dobrze przehomogenizować pigmenty proszkowe wraz z pierwszą fazą w aparacie procesowym należy osiągnąć odpowiedni poziom minimum (minimalna ilość fazy z pigmentami, nie minimalna ilość całego nastawu)
Aparat z homogenizatorem rotor-stator i bajpasem	Zgodny	Brak	Najdłuższy czas trwania procesu, by przehomogenizować odpowiednio całą objętość nastawu.

Na podstawie analizy procesów wykonywanych na różnych aparatach procesowych, jako jeden z najczęściej występujących problemów wskazano źle rozporoszony w masie czerwony pigment, który pojawia się w masie w postaci czerwonych smug, uwidaczniających się podczas konfekcji, szczególnie w szklane opakowania. Z tego powodu sposób wprowadzania pigmentów w trakcie procesu technologicznego został wskazany jako decydujący etap. Aby skutecznie rozwiązać ten problem, konieczne jest zidentyfikowanie kluczowych obszarów wymagających optymalizacji oraz wprowadzenie odpowiednich działań naprawczych.

Dobrze zaplanowana optymalizacja procesów opiera się przede wszystkim na znalezieniu niewydajnych obszarów (tzw. wąskich gardeł), a następnie na wprowadzeniu konkretnych działań naprawczych ukierunkowanych na usprawnienie tych obszarów. Jako jedno z wąskich gardeł wskazano również proces kontroli jakości (zgodności koloru)- analizy, akceptacji i zwalniania masy do dalszych etapów produkcji. Bardzo często subiektywna analiza wizualna kontrolera jakości pozostawiała wiele wątpliwości, była uzależniona od predyspozycji osoby sprawdzającej, pory dnia i oświetlenia. Często praktyką było wstrzymywanie mas do ponownej oceny (szczególnie tych wyprodukowanych na popołudniowej zmianie, kiedy kolor był oceniany przy sztucznym świetle laboratorium), lub decyzji technologa. Taka praktyka powoduje znaczne opóźnienia w produkcji, poprzez blokowanie aparatu procesowego i wstrzymywanie realizacji planu produkcyjnego.

W celu usprawnienia tego etapu zdecydowano o wprowadzeniu dodatkowej metody pomiarowej opierającej się na analizie kolorymetrycznej. W kolorymetrii wykorzystuje się liniową zależność absorpcji promieniowania widzialnego od stężenia roztworu. Pomiary są wykonywane w systemie CIELCh lub CIELab. Analizowanymi parametrami są jasność koloru, nasycenie oraz odcień. Jest to metoda prosta i szybka, a zarazem dokładna i z powodzeniem można będzie zastosować ją w kontroli jakości mas produkcyjnych, jako metodę potwierdzającą wizualną ocenę Kontrolera.

7.1. Analiza wprowadzania pigmentów do formulacji

Formulacje, w których zastosowano pigmenty proszkowe wymagają odpowiedniego procesu technologicznego, w tym czasochłonnego przetwarzania pigmentów, tak aby w pełni wydobyć kolor danej formulacji uzyskując jednorodną masę. Najtrudniej roztwarzanym w recepturach pigmentem jest czerwony tlenek żelaza. Wymaga on najdłuższej obróbki mechanicznej, długotrwałego mielenia przed wprowadzeniem do aparatu procesowego, lub intensywnej homogenizacji w tzw. przedmieszce (*ang. premix*). Często występującym problemem jest nieodpowiednio roztworzony pigment, co skutkuje pojawiającymi się podczas rozcierania czerwonymi smugami (Rys. 46). W efekcie kolor produktu nie jest dostatecznie rozwinięty. Zastosowanie dodatkowej homogenizacji masy na końcowym etapie, już po połączeniu się faz, nie jest w stanie wyeliminować tego problemu.



Rys. 46. Zdjęcie fluidu z defektem w postaci czerwonej smugi od pigmentu.

Stąd też pojawiła się myśl o zastosowaniu pigmentów w formie dyspersji, co może dać następujące korzyści:

- skrócony proces technologiczny;
- ułatwienie wprowadzenie pigmentów, a w konsekwencji uzyskanie pełnego rozwinięcia koloru w recepturach;
- łatwość w użyciu gdy zachodzi potrzeba korygowania koloru;
- eliminacja problemów z tzw. smużeniem (nierównomierne rozłożenie koloru);

- zapewnienie lepszej stabilności gotowej masy kosmetycznej w czasie.

Niestety komercyjnie dostępne pigmenty w postaci dyspersyjnej nie spełniały jednak wymagań technologicznych, jakościowych i ekonomicznych w przedsiębiorstwie. Zastosowanie gotowych pigmentów w postaci dyspersyjnej nie zapewniało powtarzalności kolorystycznej między partiami mas kosmetycznych. Zakupione surowce nie były stabilne w czasie składowania, następowała sedymentacja lub flokulacja pigmentu.

Ponadto tego typu surowce są znacznie droższe od pigmentów proszkowych.

Dodatkowo z punktu widzenia formulatora, pigmenty w postaci dyspersyjnej należy dodać do formulacji w niemal dwa razy większej ilości niż pigmenty proszkowe, ze względu na to, że stężenie pigmentu w dyspersji zazwyczaj nie przekracza 50%. W konsekwencji obciąża się recepturę i traci się przestrzeń na pozostałe składniki np. proszki sensoryczne (poprawiające odczucia aplikacyjne).

7.1.1. Przygotowanie i charakterystyka dyspersji pigmentowych

Układ dyspersyjny tworzą cząstki, które są rozproszone w fazie ciągłej innego układu. Dyspersje zazwyczaj zawierają pigment, nośnik, i dyspergator. Nośnikiem nazywamy ciecz, w której cząstki stałe są rozproszone. Jako nośniki dyspersji wybrano cztery najczęściej stosowane w przedsiębiorstwie w formulacjach fluidów emolienty i silikony. Zostały one oznaczone numerami od 1 do 4.

Dyspergator pełni funkcję pomocniczą zwilżając pigment, zapobiegając osadzaniu się, stabilizując pigmenty, zapewniając separację cząstek pigmentu w dyspersji. Dlatego wytypowano również cztery najczęściej stosowane solubilizatory i emulgatory, które pełnią rolę środka dyspergującego (oznaczone literami A-D).

Zastosowano pigmenty, które na wcześniejszym etapie zostały już dobrze scharakteryzowane, pigmenty proszkowe o zmodyfikowanej powierzchni Triethoxycaprylylsilanem (oznaczone cyframi rzymskimi I-IV). Substancja, którą zmodyfikowane są powierzchniowo pigmenty może zneutralizować ładunek na zewnętrznej powierzchni pigmentu co pomaga zredukować powstawanie agregatów i aglomeratów w dyspersji. Otoczki pigmentów redukują tarcie między cząstkami i adsorpcję na pigmentach dzięki czemu można tworzyć bardziej stężone dyspersje. Dzięki zastosowaniu dyspersji siły wewnętrzne są zmniejszone, ograniczając w ten sposób ponowną aglomerację pigmentów.

Zwilżenie pigmentu jest kluczowym etapem przy tworzeniu dyspersji, aby zwiększyć stężenie i koncentrację pigmentu w wybranym nośniku. Modyfikacja powierzchniowa pigmentów zwiększa ich zwilżalność i pomaga osiągnąć równomierne rozproszenie.

Przygotowano dyspersje czterech pigmentów: bieli tytanowej, żółtego tlenku żelaza, czerwonego tlenku żelaza oraz czarnego tlenku żelaza, w różnych konfiguracjach nośnik + dyspergator:

- 50% pigmentu/ 50% nośnika,
- 50% pigmentu/49% nośnika/1% dyspergatora.

Dyspersje wykonano z substancji przedstawionych w Tabeli 15.

Tabela 15. Wykaz substancji użytych podczas wykonania dyspersji pigmentowych.

Nośnik	Dyspergator	Pigment
Dimethicone (1)	Polyglyceryl - 4 Laurate/Sebacate, Polyglyceryl - 6 Caprylate/Capratae (A)	Triethoxycaprylylsilane, CI 77891 (I)
Pentaerythrityl Tetraisostearate (2)	Polysorbate 80 (B)	Triethoxycaprylylsilane, CI 77499 (II)
Caprylyl Methicone (3)	Polyglyceryl - 2 Dipolyhydroxystearate (C)	Triethoxycaprylylsilane, CI 77491 (III)
Isododecane (4)	Polyglyceryl - 3 Diisostearate (D)	Triethoxycaprylylsilane, CI 77492 (IV)

Metoda przygotowania próbek:

W pierwszym eksperymencie dyspersje składały się z nośnika (100 g) oraz pigmentu (100 g). W drugim natomiast, sprawdzano zasadność użycia dyspergatora i odważano 98 g nośnika, 2 g dyspergatora oraz 100 g pigmentu. Powstałe zawiesiny mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego (ChemLand SH-II-4C) przez 10 minut przy prędkości 650 obr/min. Kolejno dyspersje homogenizowano przez 10 minut przy prędkości 4000 obr/min (IKA T25 Ultra Turrax).

Dla każdej próbki wykonano pomiary gęstości przy użyciu piknometru, lepkości na lepkościomierzu Fungilab, wielkości cząstek na grindometrze.

Dla każdej partii laboratoryjnej utworzonej dyspersji wykonano pomiary parametrów fizykochemicznych takich jak gęstość, lepkość, wielkość cząstek oraz poddano je testom stabilności (sedymentacji) (Tabela 16).

Tabela 16. Otrzymane wyniki badań nad dyspersjami pigmentowymi oraz fluidami.

UKŁAD	BIAŁY (I) TiO ₂ + TECSi			ŻÓŁTY (II) FeO(OH)+TECSi			CZERWONY (III) Fe ₂ O ₃ +TECSi			CZARNY (IV) Fe ₃ O ₄ +TECSi		
	NS	PS [μm]	d [g/cm ³]	NS	PS [μm]	d [g/cm ³]	NS	PS [μm]	d [g/cm ³]	NS	PS [μm]	d [g/cm ³]
1	tak	5	1,4	nie	10	1,4	tak	5	1,5	tak	5	1,5
2	nie	10	1,3	nie	15	1,3	nie	≅0	1,2	nie	5	1,4
3	tak	10	1,4	tak	10	1,4	tak	5	1,5	tak	5	1,5
4	tak	5	1,2	tak	10	1,3	tak	5	1,3	tak	5	1,4
1A	tak	5	1,4	tak	15	1,4	tak	5	1,5	tak	5	1,5
2A	nie	5	1,3	nie	5	1,4	nie	≅0	1,5	nie	5	1,5
3A	tak	5	1,4	nie	10	1,4	tak	≅0	1,5	tak	5	1,4
4A	tak	5	1,2	tak	10	1,3	tak	5	1,3	nie	5	1,3
1B	tak	10	1,4	nie	15	1,5	tak	5	1,4	nie	5	1,4
2B	nie	15	1,3	nie	10	1,4	nie	5	1,5	nie	5	1,4
3B	tak	5	1,4	tak	10	1,4	tak	5	1,4	nie	5	1,4
4B	tak	5	1,2	tak	10	1,3	tak	5	1,3	tak	5	1,3
1C	tak	5	1,4	tak	10	1,4	tak	5	1,5	nie	5	1,4
2C	nie	10	1,4	nie	5	1,4	nie	≅0	1,4	nie	5	1,5
3C	tak	5	1,4	tak	10	1,4	tak	≅0	1,4	nie	5	1,5
4C	tak	10	1,2	tak	10	1,3	tak	5	1,3	nie	5	1,3
1D	tak	5	1,4	tak	10	1,4	tak	5	1,5	tak	5	1,5
2D	nie	10	1,2	nie	10	1,3	nie	5	1,4	nie	5	1,5
3D	tak	10	1,4	tak	10	1,4	tak	5	1,4	tak	5	1,4
4D	tak	5	1,2	tak	10	1,3	tak	5	1,3	tak	5	1,3

NS - niestabilność

PS - rozmiar cząstek

Wartości lepkości mieściły się w zakresie 14 tys mPa*s - 26 tys mPa*s, natomiast gęstości między 1,2 a 1,5 g/cm³.

Wielkości cząstek sprawdzano przy użyciu grindometru i szacowały się od bardzo małych ≅0 μm do 15 μm (Rys. 47).



Rys. 47. Pomiary wielkości cząstek dyspersji wykonywane na grindometrze.

Grindometry znajdują zastosowanie w kontroli jakości produkcji, przy magazynowaniu a także badaniu dyspergatów w laboratoriach przemysłu farbiarskiego, papierniczego czy poligrafii [110]. Stąd metoda została zapożyczona do analizy naszych układów dyspersyjnych. Grindometry stosowane są w celu oznaczania stopnia ziarnistości, a także dużych cząstek lub aglomeratów w dyspergowanym materiale [111]. Grindometr to stalowy blok, w którym wyfrezowane są w wysoce precyzyjny sposób dwie rynny w kształcie klinów. Rynny te wykazują maksymalną głębokość na jednym końcu przyrządu, na drugim zaś są spłycone do zera. Ich aktualną głębokość wskazuje skala wygrawerowana na boku przyrządu [21]. Stopień zdyspergowania podaje się w mikrometrach i wartościach w skali Hegmana [112].

Skala Hegmana ma zakres od 0 do 8, a wartości rosną wraz ze zmniejszaniem się wielkości cząstek. Im wyższa wartość jednostki Hegmana oznaczona jako H, tym mniejszy mikronowy rozmiar cząstek w mikronach i tym lepsze będą właściwości dyspersyjne układu [113].

0 wg. Skali Hegmana = 100 μm wielkości ziarna

4 wg. Skali Hegmana = 50 μm wielkości ziarna

8 wg. Skali Hegmana = 0 μm wielkości ziarna

Najniższą otrzymaną wartością w skali Hegmana było 6,5 co odpowiada ok 15 μm i może świadczyć o tym, że dyspersja jest niedostateczna w badanych próbkach (2BI, 2II, 1AII, 1BII).

Najlepsze wyniki natomiast (8 wg. Skali Hegmana) otrzymano dla próbek 2III, 2AIII, 3AIII, 2CIII, 3CIII, co zgonie z przelicznikiem oznaczałoby, że cząstki mają wielkość 0 μm. Dlatego też w tabeli zapisano wartość $\cong 0$ μm mając na uwadze to, że nie jest możliwe by cząstka miała wymiar równy 0. Najprawdopodobniej cząstki, które osiągają 8 w skali Hegmana zostały tak dobrze rozbite w trakcie procesu przygotowywania dyspersji, że osiągnęły rozmiar kilkudziesięciu nanometrów. Świadczy to o tym, że w tych układach dyspersyjnych cząstki pigmentu były bardzo dobrze rozproszone.



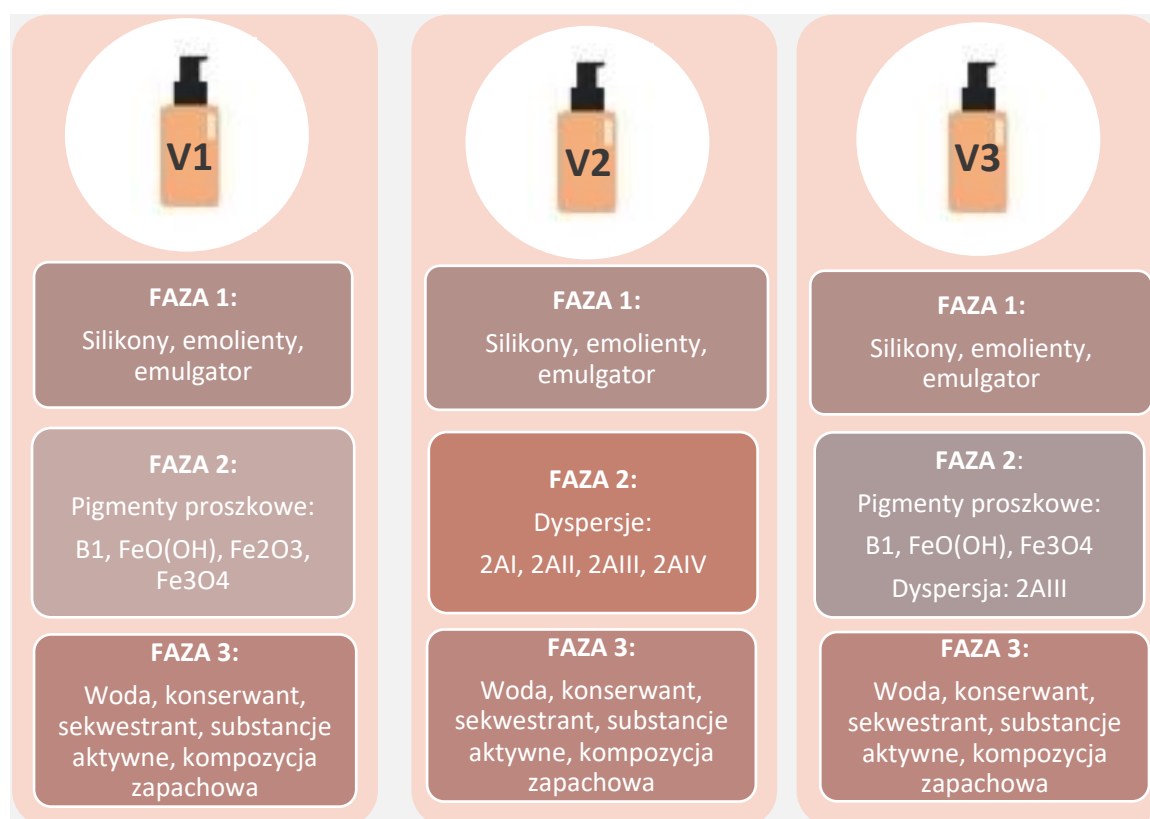
Rys. 48. Zdjęcia układów dyspersyjnych po okresie rocznego składowania.

7.1.2. Ocena stabilności dyspersji pigmentowych i zastosowanie w formulacji

O stabilności dyspersji pigmentów decydują następujące czynniki:

- Powstająca sedymentacja i flokulacja.
- Wchodzenie w reakcję z innymi substancjami chemicznymi w formulacji.
- Niezmiennność w warunkach jakim będą poddane podczas procesu technologicznego tworzenia produktu, wliczając temperaturę, czas, stężenie, czy pH.
- Trwałość w warunkach na jakie zostaną narażone w trakcie procesu sprzedaży czy użytkowania, np. ekspozycja na światło, wilgoć, czy zmiany temperatur.

Dlatego kolejnym etapem było porównanie stabilności dyspersji w docelowym użyciu w formulacjach fluidów według receptury producenta. Każdą recepturę odtwarzano w trzech wersjach (Rys. 49).



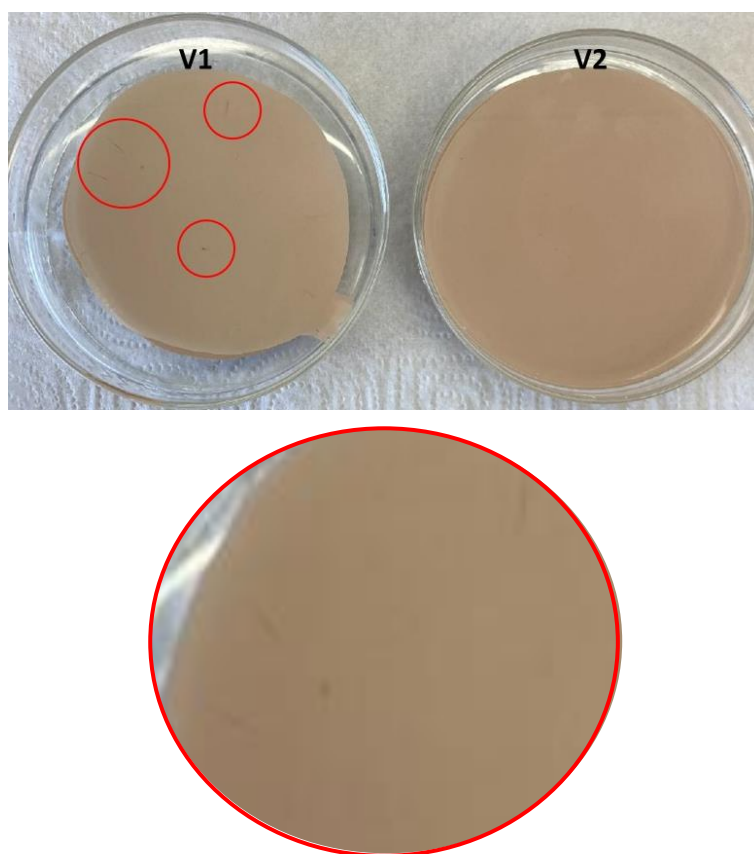
Rys. 49. Schematyczny rysunek obrazujący skład formułacji fluidów w trzech wersjach (V1, V2, V3) z podziałem na fazy.

Ilość użytych pigmentów została przeliczona tak, aby we wszystkich próbach była taka sama zawartość procentowa.

Każda z trzech wersji danej receptury została poddana badaniom fizykochemicznym w celu określenia różnic między nimi (analiza stabilności za pomocą wirówki oraz testów starzeniowych- cieplarka +45°C, pomiary gęstości, lepkości).

Masy fluidów zawierających tylko pigmenty proszkowe (V1) charakteryzowały się nierozproszonymi cząstkami czerwonego pigmentu, aglomeratami powstałymi w trakcie procesu, które widoczne były po wymalowaniu masy na szalce Petriego, tworząc nieestetyczne czerwone smugi po roztarciu (Rys. 48.). Świadczy to o tym, że czerwony pigment był niedostatecznie zmikronizowany i roztworzony w formulacji.

Natomiast masy fluidów wykonanych na dyspersjach pigmentowych (V2) cechowały się jednolitym kolorem, zdecydowanie mocniej rozwiniętym (*ang. color development*) w kierunku barwy czerwonej (Rys. 50). Z tego wynika, że pigmenty były dobrze roztworzone w formulacji.



Rys. 50. Wymalowanie dwóch mas fluidów V1- formułacja z pigmentami proszkowymi, V2- formułacja z pigmentami w formie dyspersji.

Wersja 3 (V3) formułacji powstała na podstawie wniosków z dwóch wcześniejszych prób. Obserwacje wykazały, że jedynie czerwony pigment wykazywał tendencję do aglomeracji. W związku z tym, uwzględniając aspekty ekonomiczne i czasochłonność procesu, przyjęto

rozwiązanie kompromisowe (wersja 3), w którym czerwony pigment stosowany jest w formie dyspersji, podczas gdy pozostałe pigmenty wprowadzane są w postaci proszkowej.

Próba fluidu V3 cechowała się jednolitym, dobrze rozwiniętym kolorem.

Oznacza to, że metoda wprowadzania pigmentu do formulacji w obecności nośnika oraz dyspergatora jest bardziej wydajna. Jest to widoczne w postaci lepszego rozwinięcia intensywności koloru, braku tendencji do zbierania się pigmentu w aglomeraty, co świadczy o tym, że pigment jest równomiernie rozproszony w całej formulacji.

Przeprowadzone zostały również ankiety odczuć aplikacyjnych obu mas i nie wykazały one różnic między nimi (95% ankietowanych nie odczuło różnicy w aplikacji między próbą podkładu z pigmentami proszkowymi, oraz próbą z pigmentami w formie dyspersji).

Najbardziej stabilnym układem okazał się układ 2A (Nośnik: Pentaerythryl Tetraisostearate + Dyspergator: Polyglyceryl - 4 Laurate/Sebacate, Polyglyceryl - 6 Caprylate/Caprates). Zarówno pod względem parametrów fizykochemicznych, jak i trwałości oraz rozwinięcia koloru w formulacji podkładu. Cząstki pigmentu bardzo dobrze rozpraszają się w tym nośniku o czym świadczą wartości wielkości ziaren zmierzone na grindometrze. Wszystkie masy kosmetyczne wykonane przy użyciu czerwonej dyspersji 2AIII przeszły testy starzeniowe i są stabilne w czasie.

Do etapu wdrożenia w skali półtechnicznej (5kg) wybrano próbę 2AIII. Masa wdrożeniowa została poddana ponownym testom starzeniowym potwierdzającym stabilność badanego produktu w czasie. Dla masy wdrożeniowej zauważono różnicę w parametrze gęstości i lepkości. Z tego wynika, że proces technologiczny, w przypadku zwiększania skali nieznacznie wpływa na mierzalne parametry fizykochemiczne, ale nie powoduje to pogorszenia jakości otrzymanego produktu.

Produkcja w skali półtechnicznej (5 kg) pozwoliła na sprawdzenie, czy proces jest powtarzalny w większej skali, oraz identyfikację problemów technologicznych na podstawie których dostosowano parametry procesu (czas mieszania, prędkość homogenizacji). Dyspersja z produkcji półtechnicznej była używana do dalszych prób laboratoryjnych, w tym również podczas opracowywania nowych formulacji. Wśród nich nowa receptura podkładu zawierająca dyspersję 2AIII została zaakceptowana do wdrożenia i jest już na etapie badań aplikacyjnych w laboratorium zewnętrznym.



Część wdrożeńiowa

8. Wyzwania w pomiarze kolorów

W przypadku produkcji kosmetyków do makijażu niezmiennie istotna jest powtarzalność kolorystyczna kolejnych partii produkcyjnych. Wymaga to precyzyjnego recepturowania produktów oraz kontroli nie tylko w trakcie procesu technologicznego, ale również na etapie przyjmowania dostaw surowców. Wszystkie te działania mają na celu zapewnienie konsumentom dokładnego dopasowania kolorystycznego produktu a w konsekwencji satysfakcji z użytkowania danego kosmetyku.

Sprawdzanie zgodności kolorystycznej w trakcie procesu produkcyjnego przeprowadzane jest przez Kontrolerów Jakości. Z uwagi na subiektywność postrzegania barw, ocena zgodności koloru może być nieprecyzyjna ze względu na czynnik ludzki. Z tego względu w kontroli jakości gotowych kosmetyków kolorowych, wykorzystywane są specjalne przyrządy do pomiaru kolorów, które zapewniają mierzalne wyniki, nieograniczone ludzką percepcją. W tym celu stosuje się metody kolorymetryczne.

Ogromny potencjał kolorymetrii dotychczas wykorzystywano z powodzeniem w kontroli jakości w przemyśle spożywczym, tekstylnym czy motoryzacyjnym. Stąd pojawiła się idea przeniesienia tej metody do przemysłu kosmetycznego, w którym kolor odgrywa kluczową rolę.

Biorąc pod uwagę złożoność asortymentu kosmetyków do makijażu, wynikającą z ich rodzaju, tekstury, postaci czy wykończenia należy opracować metodę pomiarową uwzględniającą wszystkie te cechy produktów.

Kolorymetry i spektrofotometry rejestrują kolor, wygląd, jasność i efekty (perłowy, metaliczny czy brokatowy) próbki. Obecnie na rynku istnieją wysokiej klasy kolorymetry oraz spektrofotometry, które są precyzyjne i wygodne w użyciu na liniach produkcyjnych [114].

Kolorymetry i przenośne spektrofotometry różnią się zasadą działania, dokładnością i zastosowaniami. Ważne jest by wybrać odpowiedni przyrząd, uwzględniając odmienną specyfikę działania.

Kolorymetr:

- Mierzy kolor na podstawie trzech składowych koloru (czerwonej, zielonej i niebieskiej – model RGB), wykorzystując filtry optyczne.
- Działa w oparciu o prostą analizę światła odbitego lub przepuszczanego przez próbkę.
- Jest mniej precyzyjny, ponieważ mierzy kolor w ograniczonym zakresie widma światła (około 400–700 nm).

Spektrofotometr przenośny:

- Analizuje pełne widmo światła (od ultrafioletu do podczerwieni), rozkładając je na poszczególne długości fal.
- Działa na zasadzie pomiaru intensywności światła przy różnych długościach fal, co pozwala na dokładniejszą analizę koloru.
- Może mierzyć zarówno w zakresie światła widzialnego, jak i ultrafioletu (UV) oraz podczerwieni (IR), w zależności od modelu.
- Jest bardziej zaawansowany technologicznie i precyzyjny.

8.1. Budowanie metody pomiarowej - Metoda kolorymetryczna

Istnieje wiele metod analitycznych wykorzystywanych do pomiaru koloru kosmetyków. Od najprostszej analizy wizualnej do zaawansowanej analizy spektrofotometrycznej. Dotychczas w przedsiębiorstwie stosowana była wizualna, subiektywna ocena koloru jako parametr dopuszczający masy kosmetyczne do dalszej produkcji. W celu przeprowadzania dokładniejszej analizy porównawczej kolorów, zdecydowano o wdrożeniu nowej metody kontroli zgodności barwy - pomiaru kolorymetrycznego.

Metoda pomiarowa stosowana w kontroli jakości musi spełniać szereg wymagań, aby zapewnić efektywność, wiarygodność i powtarzalność pomiarów. Wyznaczono kluczowe cechy, którymi powinna się charakteryzować:

- **Dokładność:** Metoda musi zapewniać wyniki jak najbliższe wartości rzeczywistej, aby uniknąć błędów pomiarowych, które mogłyby wpłynąć na jakość produktu.
- **Powtarzalność:** Wyniki pomiarów powinny być spójne przy wielokrotnym pomiarze tego samego parametru w tych samych warunkach.
- **Odtwarzalność:** Metoda powinna dawać podobne wyniki, nawet gdy pomiary są wykonywane przez różnych operatorów lub na różnych urządzeniach.
- **Szybkość:** Na linii produkcyjnej czas jest kluczowy, dlatego metoda pomiarowa musi być szybka, aby nie spowalniać procesu produkcyjnego.
- **Automatyzacja:** Jeśli metoda jest zautomatyzowana, możemy zminimalizować wpływ czynnika ludzkiego i zwiększać wydajność
- **Nieniszczący charakter:** W niektórych przypadkach pożądane jest, aby metoda pomiarowa nie uszkadzała produktu, co pozwala na dalsze jego wykorzystanie.
- **Czułość:** Metoda powinna być wystarczająco czuła, aby wykrywać nawet niewielkie odchylenia od normy.
- **Stabilność:** Wyniki pomiarów powinny być stabilne w czasie, niezależnie od warunków zewnętrznych (np. temperatury, wilgotności).
- **Elastyczność:** Metoda powinna być dostosowana do różnych typów produktów lub parametrów, które mogą się zmieniać w czasie.
- **Ekonomiczność:** Koszt wdrożenia i utrzymania metody powinien być uzasadniony w stosunku do korzyści, jakie przynosi.

Kierując się powyższymi aspektami rozpoczęto wykonywanie pomiarów, aby opracować jak najbardziej dopasowaną do warunków w przedsiębiorstwie metodę pomiarową.

Pomiary zgodności kolorów wykonywano z wykorzystaniem dwóch urządzeń. Specyfikacja techniczna aparatów pomiarowych została zebrana w Tabeli 17.

Tabela 17. Parametry techniczne urządzeń pomiarowych.

Rodzaj aparatu	Kolorymetr CP 100	Spektrofotometr SV 300
Geometria pomiarowa	d/8 (oświetlenie rozproszone, 8° kąt obserwacji), SCI (składowa lustrzana włączona) SCE (składowa lustrzana wyłączona)	d/8 (oświetlenie rozproszone, 8° kąt obserwacji), SCI (składowa lustrzana włączona) SCE (składowa lustrzana wyłączona)
Obserwator	2°/10°	2°/10°
Zakres spektralny	400-700 nm	400-700 nm
Światło UV	nie	tak
Powtarzalność	$\Delta E^*_{ab} \leq 0,03$ (Warunki pomiaru: biała płytka zmierzona 30 razy w odstępach 5 s)	$\Delta E^*_{ab} \leq 0,02$ (Warunki pomiaru: biała płytka zmierzona 30 razy w odstępach 5 s)

Aby jak najefektywniej korzystać z aparatów do pomiaru koloru, uzyskując wiarygodne i powtarzalne wyniki należy ustandaryzować procedury pomiarowe, dostosowując je odpowiednio do rodzaju badanego produktu.

Każdy pomiar należy wykonywać na próbkach o jednakowej grubości, rozmiarze i ilości materiału. Ponadto powierzchnię próbki należy sprawdzić pod kątem plam z tłuszczu, brudu lub innych pozostałości (np. odciski palców), które mogą wpłynąć na dokładność pomiaru. Kiedy forma produktu uniemożliwia bezpośredni pomiar po przyłożeniu aparatu do próbki (np. w przypadku próbek mokrych), należy zminimalizować błąd pomiaru poprzez zapewnienie za każdym razem identycznego wyposażenia (np. identyczne szklane kuwety, szkiełka mikroskopowe). W przypadku próbek, które wyprodukowano w wysokiej temperaturze, trzeba poczekać, aż ostygną do temperatury pokojowej, aby zminimalizować dryf kolorów, a kolejne pomiary zawsze wykonywać w tej samej temperaturze pomiarowej.

Dobór naczynia pomiarowego

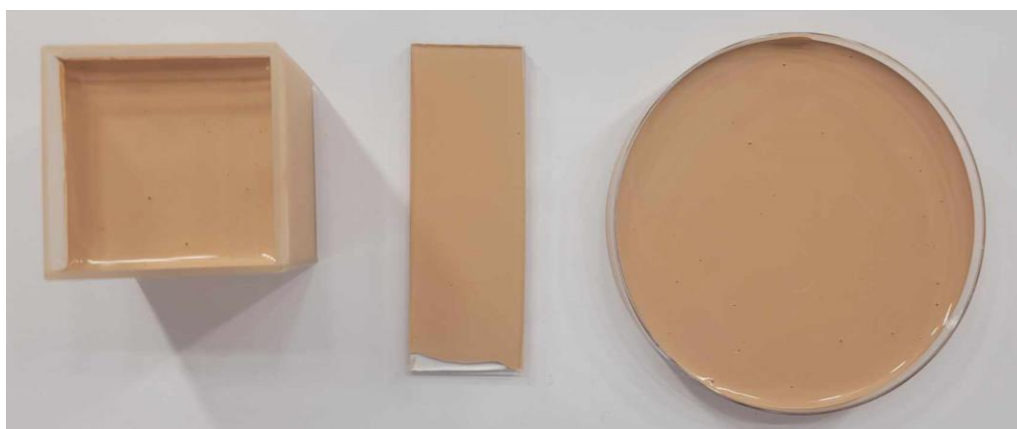
Producent urządzeń przewiduje wykonywanie pomiarów dla substancji płynnych i niezastygających w szklanych kuwetach umieszczonych w dedykowanym statywie (Rys. 51). Metoda ta jest zasadna, natomiast jej zastosowanie w kontroli jakości mas kosmetycznych okazało się nieskuteczne. Problematiczne było czyszczenie kuwet po wykonaniu pomiarów. Resztki masy pozostawały na łączeniu ścianek i nie było możliwe ich domycie przy użyciu standardowych środków stosowanych do mycia szkła w laboratorium. Dodatkowo koszt szklanej kuwety jest zbyt wysoki, by wymieniać je w sytuacji mocnego zabrudzenia. Dlatego szukano innych rozwiązań mogących zastąpić pomiar w szklanej kuwecie.



Rys. 51. Pomiar masy fluidu wykonany przy użyciu szklanej kuwety i statywu do spektrofotometru SV300.

Podczas wykonywania kolejnych pomiarów, próbki przygotowywano na szkiełkach mikroskopowych, które należą do podstawowego sprzętu laboratoryjnego. Na szkiełku umieszczano odważoną ilość masy do analizy, a następnie nakrywano je drugim szkiełkiem i dociskano, aby otrzymać jednorodną, nieprzezroczystą powłokę (Rys. 52.) Kolor tak przygotowanych próbek mierzono za pomocą kolorymetru CP 100 oraz spektrofotometru SV300. Szkiełka mikroskopowe są tanim rozwiązaniem, które można stosować jednorazowo, co eliminuje konieczność czyszczenia i ponownego użycia, jak w przypadku szklanych kuwet. Wpływa to również na szybkość i wygodę metody, co jest znaczące przy wielokrotnych pomiarach kontroli jakości. Dodatkową zaletą jest minimalne zużycie próbki (około 1 g) w porównaniu z kuwetami szklanymi, które wymagają znacznie większej ilości materiału

(około 50 ml). To szczególnie korzystne w sytuacjach, gdy dostępność próbki jest ograniczona, bądź cena masy jest bardzo wysoka i należy zminimalizować straty produkcyjne.



Rys. 52. Trzy akcesoria używane do pomiaru kolorymetrycznego: od lewej szklana kuweta, szkiełko mikroskopowe, plastikowa szalka Petriego.

W związku z wątpliwościami dotyczącymi wpływu siły nacisku podczas przykładania szkiełek mikroskopowych na otrzymaną grubość powłoki fluidu, a tym samym na wyniki pomiarowe, zaproponowano trzeci rodzaj naczynia- plastikową szalkę Petriego (Rys. 53.). Tego typu naczynia są standardowo używane w laboratorium mikrobiologicznym w przedsiębiorstwie, zatem spełniają one warunki niskiego kosztu i szybkości metody (mogą być używane jednorazowo). W porównaniu do metody z użyciem szkiełka mikroskopowego potrzebna jest nieco większa ilość próbki do otrzymania kryjącej warstwy masy (ok. 30 ml).



Rys. 53. Pomiar kolorymetryczny wykonany przy użyciu szalki Petriego.

W celu porównania tych technik wykonywano pomiary tej samej masy odpowiednio w trzech naczyniach pomiarowych. Otrzymane wyniki zebrano w Tabeli 18. Wielkości pomiarowe dla kuwety oraz szkiełka mikroskopowego

Tabela 18. Wyniki pomiarów kolorymetrycznych wykonanych dla tej samej masy fluidu w trzech naczyniach.

Rodzaj naczynia	Szklana kuweta	Szkiełko mikroskopowe	Plastikowa szalka Petriego
L*	66,77	66,89	70,53
a*	8,85	8,40	9,79
b*	14,85	14,43	15,34

Wyniki pomiarów uzyskane przy użyciu szkiełek mikroskopowych są zbliżone do tych otrzymanych dla szklanej kuwety, która jest metodą zalecaną przez producenta. Wyniki uzyskane dla szalki Petriego odbiegały od wyników z kuwety i szkiełek mikroskopowych, co sugeruje, że ta metoda jest mniej precyzyjna, lub obarczona większym błędem w porównaniu z pozostałymi dwoma. Powierzchnia szalki może dokładać dodatkową warstwę barwną, co powoduje różnicę w otrzymanych wynikach. Zgodność wyników z metodą referencyjną dla szkiełek mikroskopowych potwierdza, że mogą być wiarygodną alternatywą dla tradycyjnych kuwet. Jednocześnie nie neguje to celowości stosowania szalki Petriego do pomiarów kolorymetrycznych. Kluczowe jest jednak, aby wyniki uzyskane za pomocą szalki zawsze porównywać z innymi pomiarami wykonanymi na tym samym typie naczynia. Dzięki temu zachowana zostanie spójność i porównywalność danych.

Wykonanie pomiarów

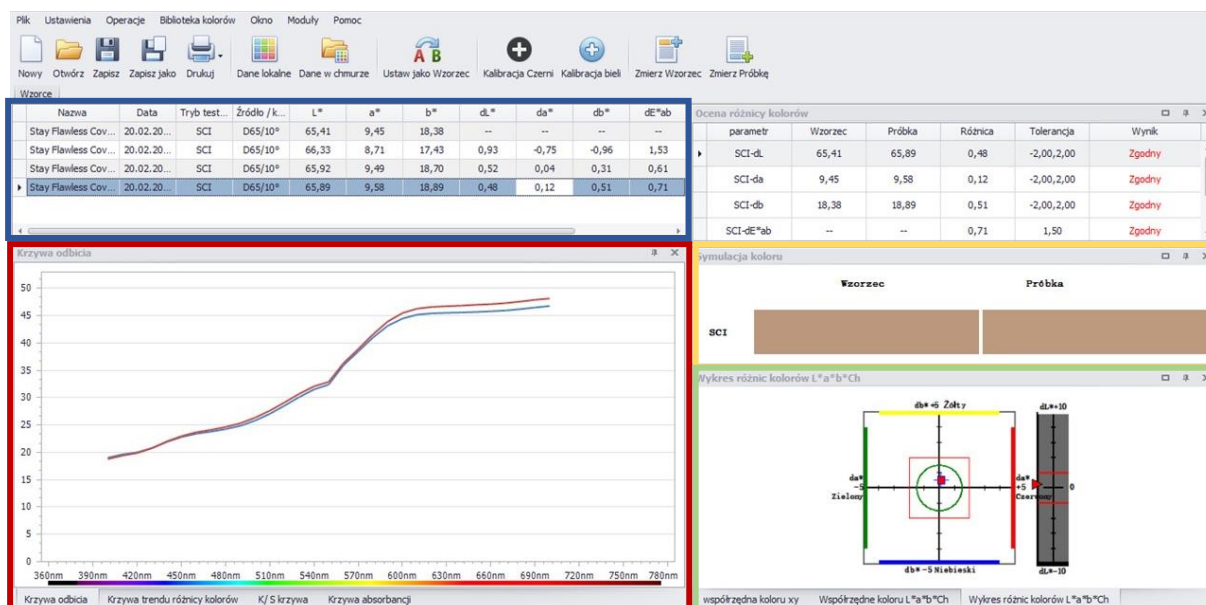


Rys. 54. Próbkki fluidów przygotowane na szkiełkach mikroskopowych.

Przy użyciu szkiełek mikroskopowych rejestrowano wzorce kolorystyczne mas fluidów kosmetycznych produkowanych w przedsiębiorstwie (Rys. 54). Pomiary przeprowadzono na próbkach świeżo wyprodukowanych mas (w ciągu 48 godzin od wytworzenia), aby uniknąć porównywania koloru kolejnych partii produktu z wzorcem, który mógłby ulec zmianom wraz z upływem czasu. Zarejestrowane wzorce kolorystyczne były następnie stosowane do porównywania barwy otrzymanej przy kolejnych produkcjach. Maksymalną dopuszczalną wartość parametru ΔE określającego różnicę między dwoma kolorami ustalono na 1,5. Dla każdej analizowanej próbki wykonywano 3 pomiary, przesuwając urządzenie przy każdym pomiarze w inne miejsce (Rys. 55). Przed każdym pomiarem źródło światła ustawiano na standardowy illuminant D65, a normatywny kąt obserwacji na 10° . Wyniki rejestrowano przy użyciu programu QC2 (wersja V4.0.14 (20240413))(Rys. 56).



Rys. 55. Zobrazowanie miejsc przyłożenia przesłony pomiarowej na szkiełku mikroskopowym.



Rys. 56. Widok z oprogramowania pokazujący zbieżność kolorystyczną między zarejestrowanym wcześniej wzorcem, a świeżą próbką produkcyjną.

Na Rysunku 56 w niebieskiej ramce widoczne są wartości pomiarowe zarejestrowane dla wzorca oraz dla bieżących pomiarów. W czerwonej ramce znajduje się krzywa odbicia zarejestrowana dla wzorca oraz dla analizowanej próbki. W jej przebiegu można zaobserwować różnicę. W żółtej ramce pokazana jest symulacja koloru wzorca i analizowanej próbki. Na zielono zobrazowane umiejscowienie próbki na współrzędnych $L^*a^*b^*$.

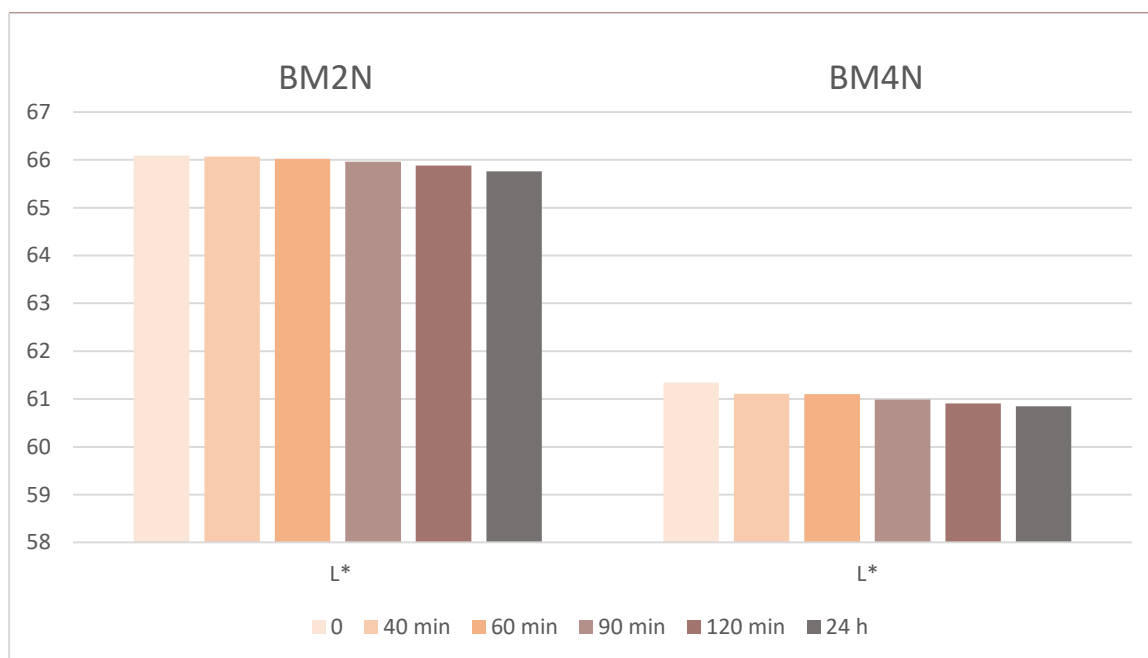
8.1.1. Analiza zmiany barwy fluidów kosmetycznych

Wykonano różnorodne pomiary kolorów dla fluidów, w celu analizy parametrów opisujących zmianę barwy w czasie. Kluczową zmienną jest wartość L^* opowiadająca jasności, ponieważ jej spadek towarzyszy procesowi ciemnienia podkładów.

W pierwszej kolejności do pomiarów wybrano najpopularniejszą i najczęściej produkowaną formułę fluidu silikonowego (dwa kolory BM2N i BM4N). Pomiary wykonano w odstępach czasowych 0, 40 min., 60 min., 90 min., 120 min., 24h. Wartości L^* , a^* , b^* zostały zebrane w Tabeli 19. Wartości L^* przedstawiono również na Wykresie 6 i kolejno ΔL i ΔE w funkcji czasu na Wykresach 7 i 8.

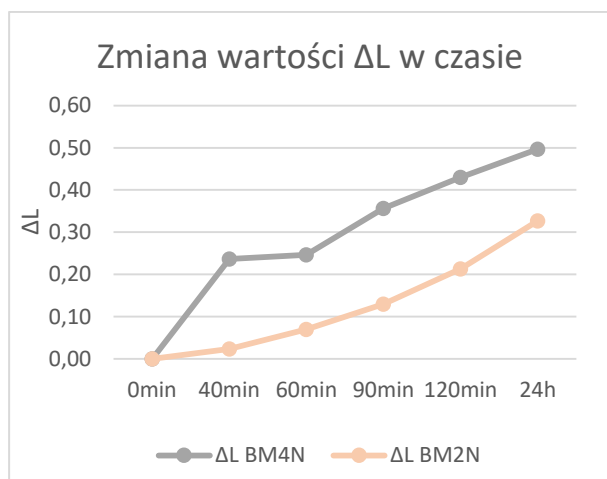
Tabela 19. Wartości $L^*a^*b^*$ zmieniające się w czasie dla fluidu silikonowego BM2N i BM4N.

	BM2N			BM4N		
T	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	66,09	6,71	18,28	61,34	8,95	17,95
40 min	66,07	6,61	18,14	61,11	8,90	17,96
60 min	66,02	6,56	17,97	61,10	8,83	17,84
90 min	65,96	6,45	17,97	60,99	8,93	17,95
120 min	65,88	6,43	18,02	60,91	8,96	17,96
24 h	65,76	6,44	18,36	60,85	8,82	17,74

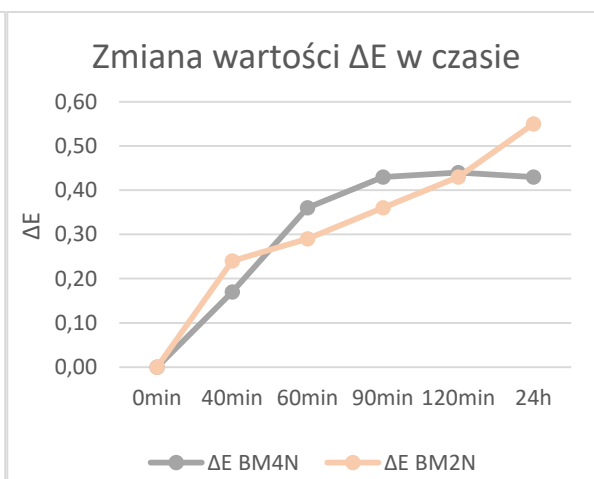


Wykres 6. Zmiana jasności masy fluidu w czasie przy narażeniu próbki na powietrze T0- pomiar od razu po nałożeniu próbki, T1- pomiar po 1h, T24- pomiar po 24h

Na wykresie widoczny jest spadek wartości L^* , co świadczy o nieznacznym ciemnieniu masy fluidu.



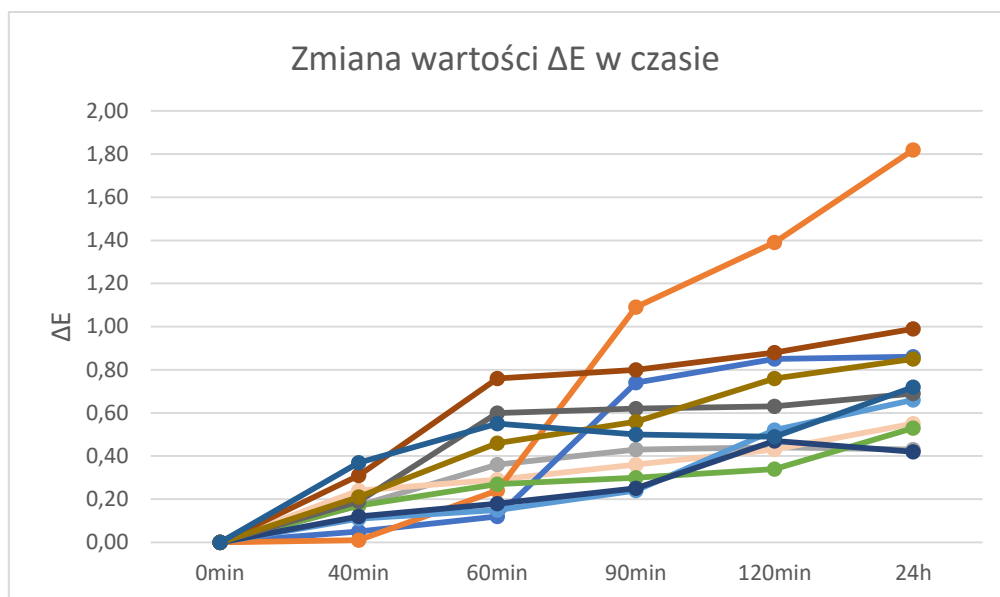
Wykres 7. Zmiana wartości ΔL w czasie.



Wykres 8. Zmiana wartości ΔE w czasie.

Na wykresie widoczne jest, że zmiana jasności obydwu kolorów fluidów postępuje w czasie i dla fluidu BM4N jest większa niż w przypadku BM2N. Natomiast różnica w całkowitej wartości zmiany barwy ΔE dla fluidu BM4N jest nieznacznie mniejsza niż dla fluidu BM2N po 24h. Wartości ΔE są jednakowe po upływie 2h.

Wartości ΔE , określające zmianę koloru w czasie, są podobne dla obu barw, co wskazuje na właściwie opracowaną recepturę, kompatybilną dla całej gamy kolorystycznej.



Wykres 9. Wykres zmian koloru w czasie dla 11 rodzajów fluidów.

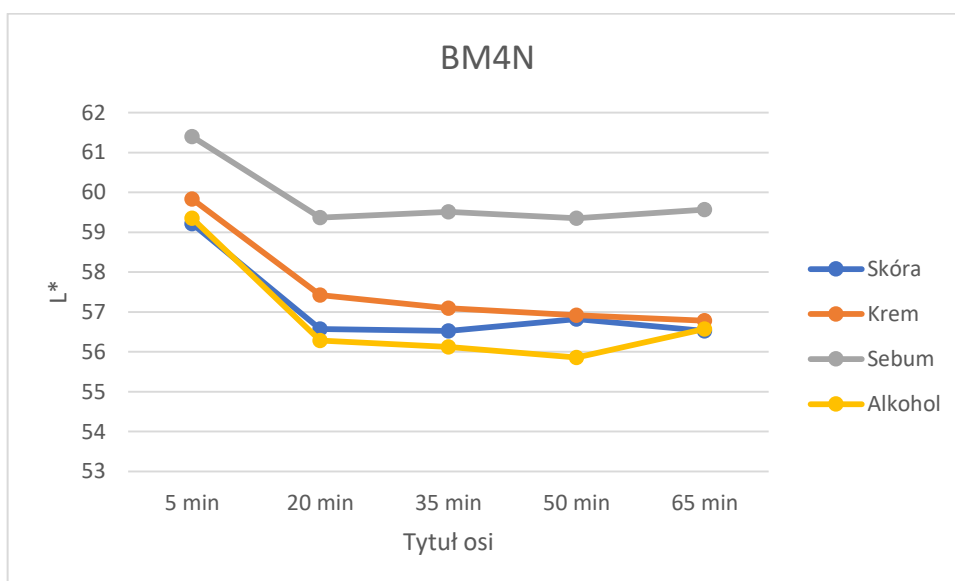
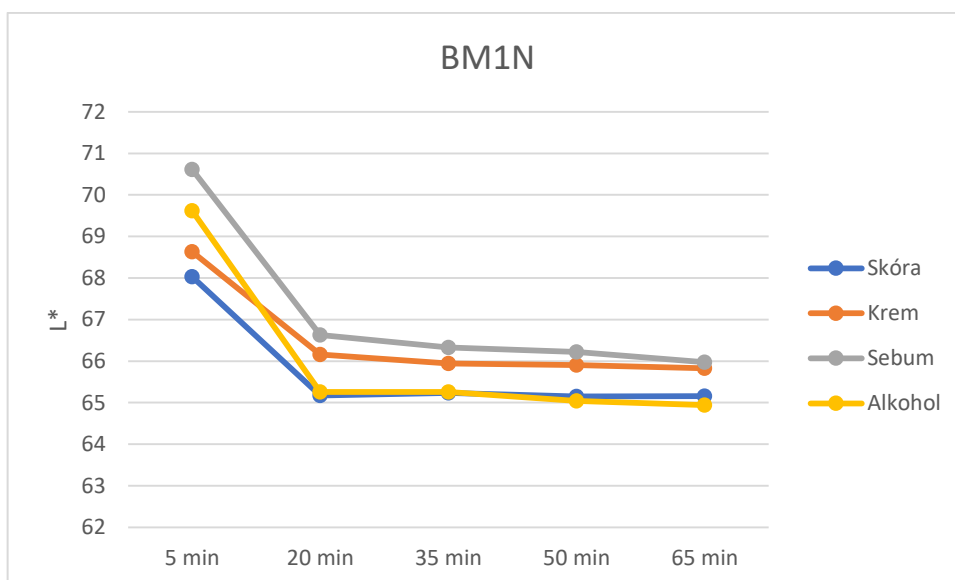
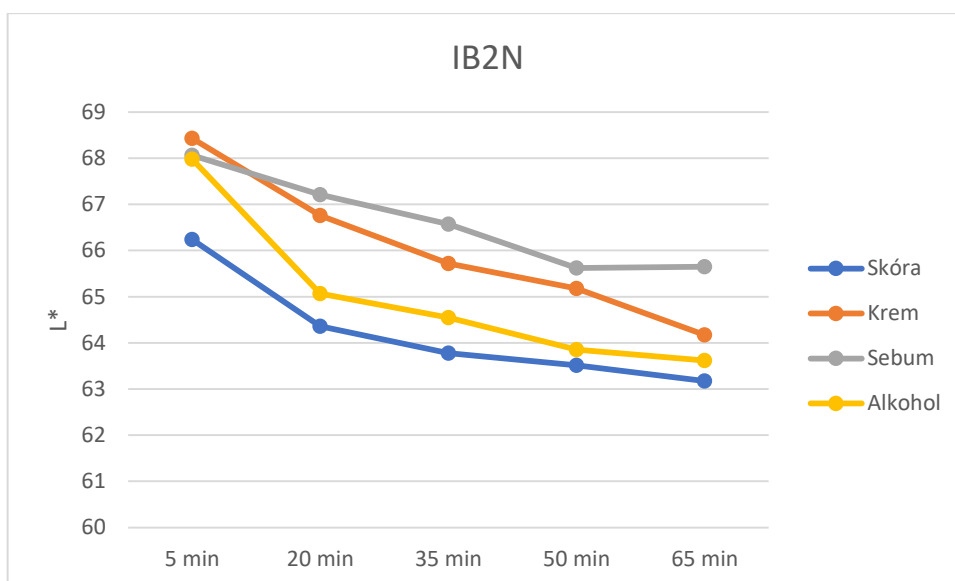
Przeprowadzono również pomiary kolorymetryczne zmiany parametrów barwy w czasie dla 11 rodzajów fluidów w interwałach czasowych 0, 40 min., 60 min., 90 min., 120 min., 24h. Wyniki zmiany parametrów zebrano w formie krzywej zmiany barwy od czasu i pokazano na Wykresie 9. Spośród wszystkich rodzajów fluidów, tylko jeden charakteryzował się znaczną zmianą barwy ($\Delta E = 1,8$ - powyżej dopuszczalnej, granicznej $\Delta E = 1,5$). Dziesięć pozostałych tworzy grupę, dla której zmiana barwy po 24h mieści się w granicach 0,4 – 1,0. Taka zmiana jest prawie nie do odróżnienia przez ludzkie oko. Dodatkowo można zauważyć, że produkty o podobnym odbarwieniu po 24h, wykazywały różnicę w szybkości odbarwiania.

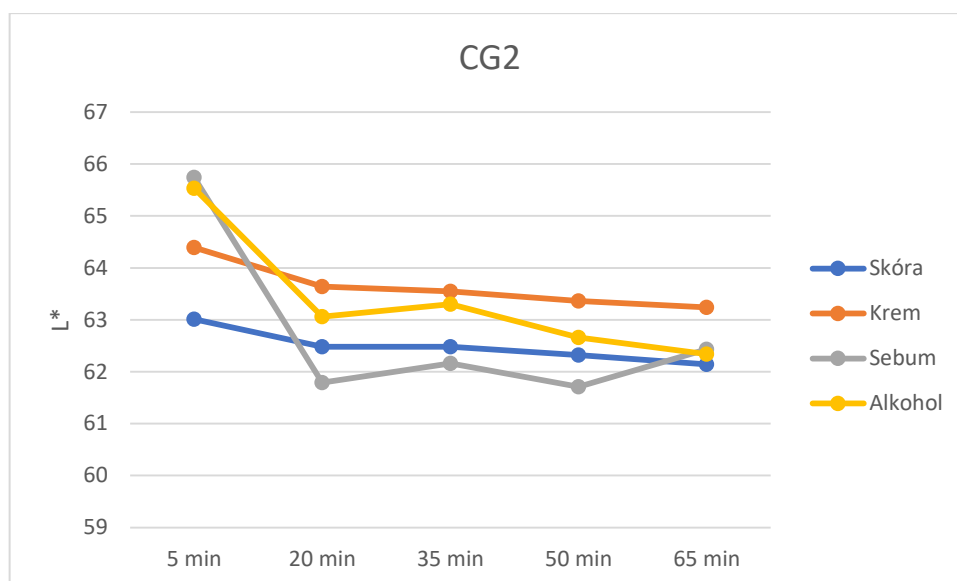
W kolejnym etapie badano zjawisko ciemnienia podkładów w narażeniu na czynniki zewnętrzne. Zjawisko ciemnienia podkładów nazywane przez konsumentów potocznie „utlenianiem” czy „oksydacją” dotyczy zmiany barwy podkładów. Jednak reakcja utleniania fluidów nie została naukowo potwierdzona [115]. Jak opisano powyżej podstawowymi składnikami podkładów są woda, tłuszcze, silikony, emulgatory, pigmenty oraz dodatkowe wypełniacze czy tzw. film formery, które nie są podatne na utlenianie. Badania, które można znaleźć w literaturze skupiają się raczej na pomiarze zmiany koloru podkładów przy czynnikach zewnętrznych wpływających na stopień zaciemnienia [116,117]. Zgodnie z wieloma badaniami [115,118] i opiniami do najczęstszych przyczyn ciemnienia podkładów zaliczany jest kontakt z sebum.

W związku z lotnością podkładów silikonowych, wydzielanie sebum można uznać za proces uzupełniania rozpuszczalnika w podkładzie. Ponadto może to być spowodowane absorpcją oleju z sebum przez pigmenty i inne proszkowe wypełniacze znajdujące się w składzie fluidów. W celu zbadania głównych czynników powodujących ciemnienie podkładów przeprowadzono pomiary kolorymetryczne ze sztucznym sebum.

Kompozycja i metoda przygotowania sztucznego sebum zostały odtworzone według zgodnie z opisem umieszczonym w badaniach P.W. Wertza [119]. W skrócie: 12,4% skwalanu, 25% oleju jojoba, 44,7% trioleiny, 17% kwasu oleinowego i 0,9% Witamine E mieszano w temperaturze pokojowej przez 10 min.

Różne fluidy (IB2N, BM1N, BM4N, CG2) nakładano na skórę w 4 miejscach, w tym, na naturalną powierzchnię skóry, na nałożony uprzednio krem nawilżający, na warstwę sztucznego sebum, oraz na odtłuszczone alkoholem skórę. Następnie wykonywano pomiary spektrofotometrem SV300 w interwałach czasowych 5 min, 20 min, 35 min, 50 min, 65 min. Wyniki zebrano w formie wykresów, dla każdego rodzaju fluidu osobno i przedstawiono jako zależność jasności L^* w funkcji czasu (Wykres 10).





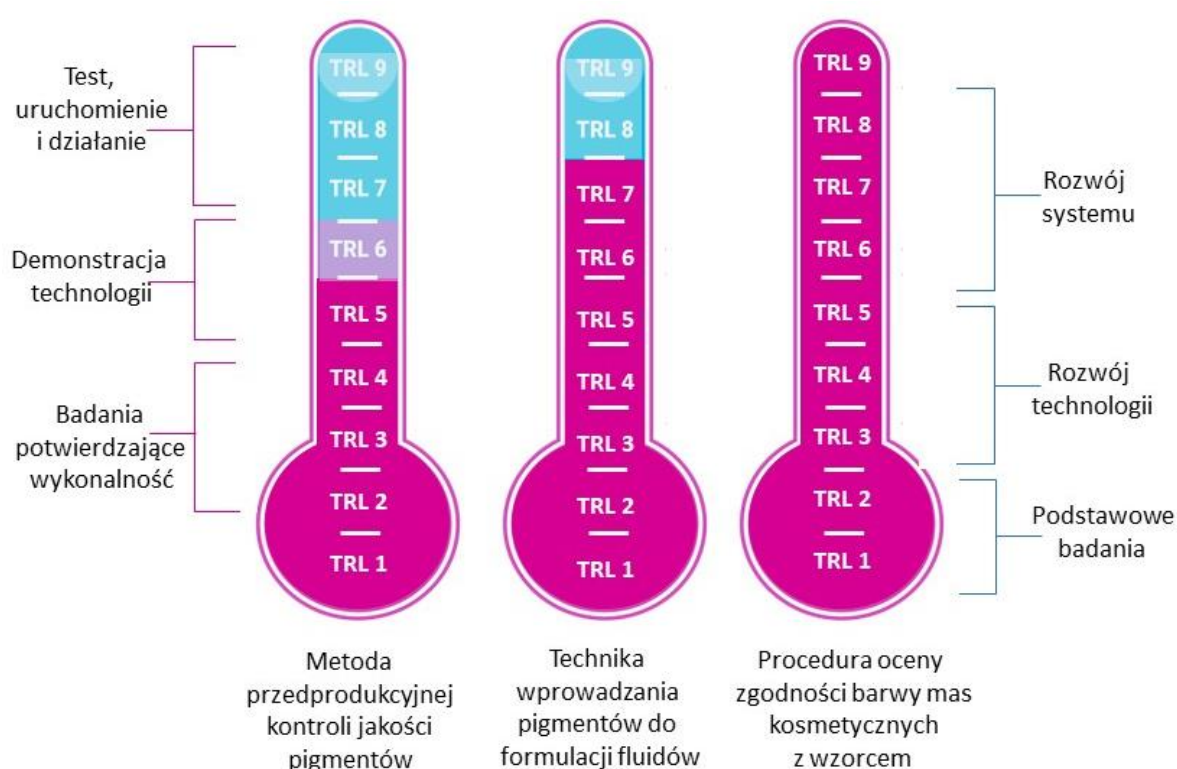
Wykres 10. Zależność jasności L^* w funkcji czasu w kontakcie z różnymi czynnikami zewnętrznymi.

Wyniki badania pokazują, że dla badanych fluidów wartość L^* maleje w czasie, co wskazuje na ciemnienie podkładów. Najbardziej dynamiczny spadek jasności następuje w pierwszych 20 minutach. Jest to najprawdopodobniej związane z odparowywaniem lotnych związków z formułacji. Największą różnicę w spadku jasności można zaobserwować dla podkładu BM1N w kontakcie z sebum. Wynika z tego, że dla tego rodzaju fluidu sebum jest największym czynnikiem przyczyniającym się do jego ciemnienia.

W trakcie wykonywania pomiarów próbki z sebum najszybciej się ścierały, co świadczy o negatywnym wpływie sebum na trwałość podkładu.

9. Poziomy gotowości technologicznej

Poziomy Gotowości Technologicznej (*ang. Technology Readiness Levels, TRL*) określają stopień dojrzałości danej technologii, od etapu badań podstawowych po pełne wdrożenie przemysłowe (Rys. 57). W odniesieniu do założeń programu „Doktoratu wdrożeniowego” można je przełożyć na stopień zaawansowania procesu rozwoju i wdrażania metod, które koncentrowały się w trzech obszarach: opracowanie metody przedprodukcyjnej kontroli jakości pigmentów, wypracowanie techniki wprowadzania pigmentów do formulacji fluidów, stworzenie procedury oceny zgodności barwy mas kosmetycznych z wzorcem.



Rys. 57. Osiągnięte poziomy gotowości technologicznej dla poszczególnych wdrożeń.

Poniżej opisano poszczególne poziomy dla metody przedprodukcyjnej kontroli jakości pigmentów oraz osiągnięte etapy.

TRL 1 – Podstawowa koncepcja naukowa

- Analiza możliwości wykorzystania spektrofotometrii do określania intensywności i czystości pigmentów.

- Identyfikacja potrzeby: Rozpoznanie problemów związanych z kontrolą jakości pigmentów, takich jak zmienność barwy, czystość chemiczna, czy zgodność z wymaganiami regulacyjnymi.
- Wstępne badania: Teoretyczne analizy nad zastosowaniem metod, np. spektrofotometrii, chromatografii cieczowej (HPLC) lub dyfrakcji rentgenowskiej (PXRD) do oceny pigmentów.

TRL 2 – Sformułowanie koncepcji technologicznej

- Zastosowanie spektroskopii do analizy nieorganicznych pigmentów (dwutlenku tytanu) pod kątem zweryfikowania zawartości otoczki w pigmencie o modyfikowanej powierzchni.
- Wybór najbardziej obiecujących metod analitycznych na podstawie wstępnych badań oraz dostępnej literatury.
- Opracowanie modelu, który pozwala na przewidywanie jakości pigmentów na podstawie parametrów takich jak czystość, wielkość cząstek czy intensywność koloru.

TRL 3 – Eksperymentalne potwierdzenie koncepcji

- Testowanie metody spektrofotometrii ED XRF w celu oceny zawartości otoczki w pigmencie.
- Przeprowadzenie testów laboratoryjnych na małej liczbie próbek pigmentów.
- Wstępna optymalizacja metody pod kątem specyficznych cech pigmentów (np. rozpuszczalność, stabilność w różnych środowiskach).
- Opracowanie pierwszej wersji procedury.

TRL 4 – Weryfikacja w warunkach laboratoryjnych

- Testy na pigmentach używanych w przedsiębiorstwie, aby potwierdzić skład chemiczny i zawartość otoczki.
- Rozwinięcie metody i testowanie jej w laboratorium na różnych typach pigmentów (dwutlenku tytanu, tlenkach żelaza).
- Analiza powtarzalności i precyzji metody na większej ilości próbek.

TRL 5 – Walidacja w symulowanych warunkach przemysłowych

- Testy spektrofotometrii w celu monitorowania różnic w partiach pigmentów stosowanych w produkcji kosmetyków.

- Przeprowadzenie badań w symulowanych warunkach przemysłowych, zbliżonych do rzeczywistych procesów kontroli jakości.

Wdrażanie metody analitycznej w kontroli jakości pigmentów kosmetycznych wymaga stopniowego rozwoju i weryfikacji technologii, co pozwala na zapewnienie jej efektywności, precyzji oraz zgodności z wymaganiami przemysłowymi i regulacyjnymi. Przeszkodą w osiągnięciu kolejnych etapów wdrożenia był koszt zakupu sprzętu analitycznego, dlatego dostosowanie metody do rzeczywistych warunków pracy nie było możliwe. Warto jednak podkreślić, że opracowana metoda analizy pigmentów dokładnie przetestowana, a uzyskane wyniki są wiarygodne.

W obszarze opracowania i zoptymalizowania metody wprowadzania pigmentów do formulacji w formie dyspersji pokonano 7 poziomów gotowości technologicznej, które można scharakteryzować następująco:

TRL 1 – Podstawowa koncepcja naukowa

- Badanie podstawowych właściwości pigmentów i ich zachowania w różnych nośnikach.
- Analiza dostępnych handlowo dyspersji pigmentowych.

TRL 2-Sformułowanie koncepcji technologicznej

- Opracowanie koncepcji tworzenia stabilnych dyspersji pigmentów, wstępne wskazanie surowców, oraz zamysłu technologii wytwarzania.
- Określenie celów i parametrów docelowej formulacji.

TRL 3 – Eksperymentalne potwierdzenie koncepcji

- Pierwsze próby laboratoryjne, potwierdzające możliwość tworzenia stabilnych dyspersji.
- Wybór docelowych surowców do dalszych badań (nośników, dyspergatorów i pigmentów).

TRL 4 – Weryfikacja w warunkach laboratoryjnych

- Testowanie kilku wariantów układów dyspersyjnych w warunkach laboratoryjnych.
- Ocena stabilności, jednorodności i właściwości fizykochemicznych otrzymanych dyspersji.
- Wybór optymalnej receptury spośród kilku wariantów.

TRL 5 – Weryfikacja w środowisku zbliżonym do rzeczywistego

- Testowanie wybranego układu w warunkach zbliżonych do docelowych (skala półtechniczna – nastaw 5kg).
- Ocena wpływu procesu produkcyjnego na stabilność i jakość dyspersji.

TRL 6 – Demonstracja w środowisku zbliżonym do rzeczywistego

- Testowanie dyspersji w warunkach pilotażowych, np. w prototypowej formulacji produktu końcowego.
- Potwierdzenie, że dyspersja spełnia wymagania jakościowe i funkcjonalne.

TRL 7 – Demonstracja w rzeczywistym środowisku

- Dostosowanie parametrów procesu technologicznego na podstawie analizy nastawu wykonanego w skali półtechnicznej.

Dyspersja pigmentów została opracowana jako indywidualna, stabilna receptura spośród kilku wariantów. Proces ten przeszedł przez kolejne poziomy gotowości technologicznej, od badań podstawowych (TRL 1-3), przez optymalizację i testy laboratoryjne (TRL 4-6), aż do wdrożenia na pełną skalę (TRL 7-9). Każdy etap był kluczowy dla zapewnienia stabilności, powtarzalności i skuteczności metody.

Dla kolorymetrycznej metody kontroli jakości wyrobów gotowych osiągnięto wszystkie poziomy gotowości technologicznej, co oznacza, że metoda jest w pełni wdrożona, stosowana rutynowo i potwierdzona w praktyce.

TRL 1 – Podstawowa koncepcja naukowa

- Analiza możliwości wykorzystania kolorymetrii do określania zgodności barwy masy kosmetycznej.
- Identyfikacja potrzeby: Rozpoznanie problemów związanych z kontrolą jakości fluidów, takich jak subiektywność odbioru kolorów, zmienność barwy wzorców w czasie.
- Wstępne badania: Teoretyczne analizy nad zastosowaniem metody, np. sprawdzenie jak ta metoda działa w innych dziedzinach np. „automotive”. Badania naukowe nad mechanizmami percepcji barw skóry i kosmetyków. Analiza interakcji pigmentów w fluidach z różnymi rodzajami oświetlenia. Przegląd technologii kolorymetrycznych (spektrofotometria, kolorymetry barwne, kamery multispektralne) pod kątem ich przydatności do kontroli jakości fluidów.

TRL 2 – Sformułowanie koncepcji technologicznej

- Rozważane były możliwości zastosowania kolorymetrii w ocenie jakości wyrobów kosmetycznych. Tworzenie pierwszej hipotezy dotyczącej metod pomiaru, sprzętu i analizy danych.
- Analiza wymagań dla pomiarów kolorymetrycznych fluidów do makijażu – określenie kluczowych parametrów, takich jak precyzja odwzorowania barwy, wpływ tekstury i konsystencji, czasu wykonania pomiaru, stabilności pigmentów.
- Wybór potencjalnych urządzeń pomiarowych (np. spektrofotometry sferyczne, urządzenia do pomiaru w warunkach odbicia rozproszonego, kolorymetry przenośne lub stacjonarne).

TRL 3 – Eksperymentalne potwierdzenie koncepcji

- Testowanie metody kolorymetrycznej do oceny zgodności barwy mas fluidów kosmetycznych.
- Przeprowadzenie testów laboratoryjnych na małej liczbie próbek fluidów,
- Wstępna optymalizacja metody pod kątem specyficznych cech mas (np. wysychanie, trwałość w czasie, stabilność w różnych środowiskach). Porównanie różnych metod pomiarowych i ocena ich dokładności.
- Opracowanie pierwszej wersji procedury.

TRL 4 – Weryfikacja w warunkach laboratoryjnych

- Opracowanie procedury pomiaru kolorymetrycznego dla różnych rodzajów fluidów. Standaryzacja warunków testowych (np. stałe źródło światła, sposób aplikacji próbki na podłoże, oraz jej ilość).
- Rozwinięcie metody i testowanie jej w laboratorium na różnych typach fluidów.
- Analiza powtarzalności i precyzji metody

TRL 5 – Walidacja technologii w warunkach zbliżonych do rzeczywistych

- System kolorymetryczny jest testowany w warunkach produkcyjnych, ale wciąż jako rozwiązanie eksperymentalne. Sprawdzana jest jego odporność na wpływ czynników zakłócających, takich jak oświetlenie otoczenia czy zmiany w składzie kosmetyków.
- Testowanie systemu pomiarowego na próbkach pobranych bezpośrednio z linii produkcyjnej. Ocena wpływu zmiennych procesowych na wynik pomiaru. Porównanie

wyników pomiaru masy produktu przed i po wyschnięciu, aby ocenić zmiany koloru po aplikacji.

TRL 6 – Testowanie w środowisku przemysłowym

- Wypożyczone urządzenie do pomiaru kolorymetrycznego (kolorymetr CP100) jest stosowane w procesie kontroli jakości na liniach produkcyjnych. Przeprowadzane są testy wydajności oraz ocena powtarzalności i odtwarzalności wyników.
- Weryfikacja, czy metoda wykrywa odchylenia od normatywnych wzorców kolorystycznych.

TRL 7 – Demonstracja w warunkach rzeczywistych

- Parametr zgodności barwy oceniany metodą kolorymetryczną został dodany do grup testowych mas fluidów w systemie. Oznacza to, że bez zgodności tego parametru masa nie może zostać dopuszczona przez dział Kontroli Jakości do następnego etapu produkcji – konfekcji.
- Technologia jest w pełni zintegrowana z procesem produkcyjnym i stosowana do regularnej kontroli jakości.
- Przeszkolono pracowników z wykonywania pomiarów i interpretacji wyników.

TRL 8 – Pełna integracja z procesem produkcyjnym

- Zakupiono urządzenia do wykonywania pomiarów kolorymetrycznych (spektrofotometr SV 300) do obu zakładów produkcyjnych.
- System kolorymetryczny spełnia wszystkie wymagania regulacyjne i normy branżowe.
- Technologia działa na linii produkcyjnej jako narzędzie kontroli jakości. Zarejestrowane urządzenie mierzy barwę każdej partii fluidu i porównuje ją z wzorcem. Jeśli wartości są poza zakresem tolerancji ($\Delta E > 2$), masa zostaje zablokowana do dalszej produkcji.
- Testowanie automatycznej korekty składu pigmentowego w czasie rzeczywistym (np. poprzez dodanie pigmentu korygującego).

TRL 9 – Pełne wdrożenie i eksploatacja w przedsiębiorstwie

- System jest używany w codziennej działalności firmy kosmetycznej, a jego skuteczność jest regularnie monitorowana i optymalizowana. Może być rozszerzany na kolejne linie produkcyjne lub nowe kategorie produktów. Każde nowe partie fluidów przechodzą kontrolę kolorymetryczną. Pomiar ten obejmuje również nowo wdrażane podkłady, gdzie parametry partii wdrożeniowej zostają zapisane jako parametry wzorcowe.

Wyniki są automatycznie zapisywane w bazie danych kontroli jakości. Technologia umożliwia szybkie wykrywanie i eliminowanie błędów w produkcji, co zmniejsza liczbę odrzuconych partii.

- System może zostać rozszerzony o analizę nowych typów kosmetyków (np. pomadki).

Proces wdrażania kolorymetrycznej metody kontroli jakości gotowych wyrobów kosmetycznych obejmuje 9 poziomów gotowości technologicznej (TRL), od badań podstawowych (TRL 1) do pełnego wdrożenia w produkcji (TRL 9). Każdy etap jest kluczowy dla zapewnienia, że metoda jest dokładna, powtarzalna i skuteczna w rzeczywistych warunkach produkcyjnych. Dzięki temu podejściu metoda kolorymetryczna stała się niezawodnym narzędziem do oceny koloru produktów kosmetycznych, zapewniając spójność i wysoką jakość wyrobów końcowych. Regularne monitorowanie i ewentualne dostosowania metody pozwalają na utrzymanie jej skuteczności w dłuższej perspektywie.

Biorąc pod uwagę powyższe wdrożenia warto zauważyć następujące korzyści dla przedsiębiorstwa:

- Zapewnienie spójności kolorystycznej poprzez wyeliminowanie surowców o niskiej jakości.
- Zapewnienie spójności kolorystycznej poprzez wyeliminowanie typowych błędów wizualnych spowodowanych nieodpowiednim oświetleniem lub subiektywnym postrzeganiem kolorów.
- Redukcję opóźnień produkcyjnych, które często wynikały z niedopasowanych kolorów mas, ich poprawek, bądź wątpliwości kontrolerów jakości.
- Optymalizację i skrócenie procesu technologicznego poprzez wprowadzanie czerwonego pigmentu w formie wcześniej przygotowanej dyspersji.
- Osiągnięcie harmonii kolorów od projektu, przez produkcję, aż po półkę sklepową.

10. Podsumowanie i wnioski

Prezentowana praca stanowi wynik badań naukowych i wdrożeniowych w obszarze pigmentów kosmetycznych i procesów technologicznych im towarzyszącym.

W pracy zostały scharakteryzowane następujące rodzaje pigmentów: biel tytanowa, żółty tlenek żelaza, czerwony tlenek żelaza i czarny tlenek żelaza. Badania objęły zarówno czyste formy pigmentów jak i te o zmodyfikowanej powierzchni (tzw. otoczkowane).

Pierwszą część prezentowanych wyników stanowi podsumowanie badań spektroskopowych, mikroskopowych, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, badania metodą DLS, rentgenowskiej proszkowej analizy dyfrakcyjnej, rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej oraz różnicowej sedymentacji odśrodkowej. W aspekcie naukowym najważniejsze wnioski i obserwacje to:

Za pomocą metody DLS oraz TEM zbadano morfologię, kształt oraz rozmiar cząsteczek analizowanych pigmentów. Dostarczyły one cennych informacji o używanych w przedsiębiorstwie pigmentach, które nie są standardowo przekazywane przez dostawców czy producentów surowców.

Metodą spektroskopii UV-Vis analizowano pigmenty pod kątem zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie, silikonach lub alkoholu, powszechnie stosowanych w preparatach kosmetycznych. Nie wykryto zanieczyszczeń w postaci jonów metali, bądź związków organicznych.

Badania dyfraktometryczne wykazały różnice w strukturach krystalicznych badanych próbek dwutlenku tytanu, dzięki czemu dokonano podziału badanych pigmentów ze względu na tę cechę, na dwie grupy. Postać krystaliczną rutylu (A1, A2) oraz anatazu (A3, B1, B2) potwierdzono również za pomocą spektroskopii UV-Vis z ciała stałego.

Na podstawie widm FTIR zidentyfikowano obecność otoczki (TECSi) w pigmentach o zmodyfikowanej powierzchni. Widma FTIR produktów pozostałych po wypłukiwaniu pozwalają na identyfikację lepiej bądź gorzej otoczkowanego pigmentu, co pokrywa się z tezą postawioną przy identyfikacji problemu badawczego.

Dodatkowo metody analityczne zostały rozszerzone o różnicową sedimentację odśrodkową. Wykazano, że wyniki otrzymane metodą DCS pokrywają się z wynikami otrzymanymi techniką TEM, zapewniając jednocześnie lepsze statystyki dzięki analizie większej liczby cząstek w krótszym czasie niż TEM.

Dzięki zastosowaniu rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej ED-XRF wyznaczono ilościową zawartość krzemu w próbkach, a co za tym idzie zawartość otoczki TECSi pigmentów. W słabo otoczkowanej próbce (B2), migrującej z fazy silikonowej zawartość trietoksykaprylylsilanu wynosi 0,77%, czyli jest poniżej granicznej wartości deklarowana przez producenta (min 1%) w certyfikacie jakości. Pozwoliło to ostatecznie potwierdzić słuszność tezy o osłabionej otoczce w jednej z partii bieli tytanowej, co było powodem wyprodukowania wadliwych partii fluidów. Ponadto wskazano, że ponad 40 % analizowanych partii surowca charakteryzowało się mniejszą zawartością otoczki niż deklarowana przez producenta. Tym samym wyniki analizy ED-XRF mogą być podstawą do reklamacji takiej partii surowca.

Na podstawie badań przeprowadzonych w laboratorium technologicznym firmy można podać ogólne wnioski.

Czerwony tlenek żelaza należy wprowadzać do formulacji mas fluidów w postaci wcześniej przygotowanych w przedsiębiorstwie dyspersji. Jest to bardziej wydajna metoda, obniżająca koszty receptury, w porównaniu do użycia handlowo dostępnych dyspersji pigmentowych i optymalizująca proces technologiczny, poprzez skrócenie czasu homogenizacji pigmentów.

Otrzymano stabilny układ dyspersyjny oparty na nośniku i dyspergatorze 2AIII (INCI: Pentaerythrityl Tetraisostearate, CI 77491, Polyglyceryl - 4 Laurate/Sebacate, Polyglyceryl - 6 Caprylate/Caprate, Triethoxycaprylylsilane).

W przypadku pozostałych pigmentów nie ma konieczności wprowadzania ich w formie dyspersji, ponieważ nie zaobserwowano, aż tak znaczących różnic w roztwarzaniu pigmentów i rozwinięciu koloru w formulacji między formą proszkową a dyspersyjną.

W obszarze wdrożeniowym osiągnięto założone cele usprawnienia procesu kontroli jakości.

Proces wdrożenia kolorymetrycznej metody kontroli jakości gotowych wyrobów kosmetycznych obejmował 9 poziomów gotowości technologicznej (TRL), od badań podstawowych (TRL 1) do pełnego wdrożenia w produkcji (TRL 9). Rozpoczęto od koncepcji zaimplementowania techniki pomiarów kolorymetrycznych z branży motoryzacyjnej, a zakończono na zwalidowaniu udokumentowaniu i wprowadzeniu tej metody do regularnego użytku w kontroli jakości.

Metoda kolorymetryczna wprowadzona jako metoda pomiarowa w kontroli jakości zapewnia numeryczne, dokładne i powtarzalne wyniki. Jest szybka i niezawodna, a jednocześnie dostosowana do specyfiki procesu produkcyjnego i wymagań jakościowych przedsiębiorstwa. Jej wprowadzenie minimalizuje koszty i ryzyko błędów. Dzięki wprowadzeniu metody kolorymetrycznej, projektowanie jakości i jej kontrola zostały zintegrowane w jednym procesie.

Po opracowaniu stabilnego układu dyspersyjnego, wdrożono dotychczas ten układ w skali półtechnicznej.

Opracowanie metody przedprodukcyjnej kontroli jakości zakończono na poziomie gotowości technologicznej TRL 5.

Bibliografia

- [1] A. Laudańska-Maj, Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na strukturę wewnętrzną i stabilność pomadek sztyftowych, Politechnika Warszawska, 2021.
- [2] PMR Market Experts, Raport „Handel detaliczny artykułami kosmetycznymi w Polsce 2019. Analiza rynku i prognozy rozwoju na lata 2019-2024.
- [3] Departament Strategii i Analiz Międzynarodowych, Branża kosmetyczna. Wzrost znaczenia polskich producentów na świecie.”, (n.d.).
- [4] Kosmetyczni.pl, „Raport o stanie branży kosmetycznej w Polsce 2017. 15 lat rozwoju”, Warszawa, 2017.
- [5] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223>, (n.d.).
- [6] A. M. Ali, A. A. Saad, M. Raafat, M. Lotfy, Application of emulsion in cosmetics, (2020).
- [7] M.I. Rieger, Introduction to Cosmetic Emulsions and Emulsification, Micelle Press, IFSCC, Weymouth, Dorset, England, 1997.
- [8] N. Cortes, I.A. Alves, D.M. Aragón, Innovative Emulsifiers in Cosmetic Products: A Patent Review (2013–2023), ACS Omega. 9 (2024) 48884–48898. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07305>.
- [9] T. S. Awad, H. A. Moharram, O. E. Shaltout, D. Asker, M.M. Youssef, Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: A review, Food Res. Int. 48 (2012) 410–427. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.05.004>.
- [10] W. Malinka, Zarys chemii kosmetycznej , Volumed, 1999.
- [11] D. F. Williams, W. H. Schmitt, Chemistry And Technology Of The Cosmetics And Toiletries Industry, in: 2009. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:92941058>.
- [12] Z. D. Draelos, Kosmeceutyki (Seria Dermatologia kosmetyczna), Edra Urban & Partner, Wrocław, 2007.
- [13] M. Molski, Chemistry of Beauty (Chemia Piękna) vol I, 2021.
- [14] E. Sikora, M. Olszańska, J. Ogonowski, Chemia i technologia kosmetyków, in: 2012. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:181049177>.

- [15] <https://www.maxfactor.com/pl-pl/our-brand/our-heritage> (accessed December 16, 2024).
- [16] F. Dreher, E. Jungman, K. Sakamoto, H.I. Maibach, Handbook of Cosmetic Science and Technology, CRC Press, Boca Raton, 2022. <https://doi.org/10.1201/9781003032694>.
- [17] S. Kubyda-Belz, Fluidy kosmetyczne- technologia w służbie urody, Świat Przem. Kosmet. (2023).
- [18] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych; <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX%3A32009R1223> (accessed December 16, 2024).
- [19] S. Zuckerman, J. Senackerib, Colorants for Foods, Drugs and Cosmetics, John Wiley & Sons, 1979.
- [20] E. B. Faulkner, Coloring the Cosmetic World Using Pigments in Decorative Cosmetic Formulations, 2nd Edition, Wiley & Sons Ltd, 2021.
- [21] G. Buxbaum, G. Pfaff, Industrial Inorganic Pigments, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527603735>.
- [22] G. Pfaff, Special effect pigments, Phys. Sci. Rev. 7 (2021). <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0196>.
- [23] G. Pfaff, The world of inorganic pigments, ChemTexts. 8 (2022) 15. <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00166-1>.
- [24] J. Winkler, Dispersing Pigments and Fillers, Vincentz Network, Hannover, Germany, 2014. <https://doi.org/doi:10.1515/9783748602248>.
- [25] J. M. Oyarzúm, Pigment Processing Physico-Chemical Principles, 2nd Revised Edition, Vincentz Network, Hannover, Germany, 2016. <https://doi.org/doi:10.1515/9783748600336>.
- [26] E. Bartholomey, An Overview of Surface Treatments for Pigments and Powders, Cosmet. Technol.
- [27] A. Laudanska-Maj, P. Ruśkowski, A. Gadomska-Gajadhur, Nowe możliwości w

- recepturowaniu kosmetyków do makijażu przez zastosowanie pigmentów o zmodyfikowanej powierzchni, *Polish J. Cosmetol.* 21 (2018) 135–138.
- [28] J. Winkler, *Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage*, 2nd Revised Edition, Vincentz Network, Hanover, Germany, 2013.
- [29] E. Faulkner, *Pigment surface treatments: a bench chemist's guide.*, *Cosmet. Toilet.* 109. (1994) 69–72.
- [30] E. Faulkner, *Surface Treated Pigments*, in: 2021: pp. 137–150. <https://doi.org/10.1002/9781119558163.ch8>.
- [31] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans VOLUME 93 Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc, 2010.
- [32] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, 1998. <https://doi.org/10.1002/9783527618156>.
- [33] G. Pfaff, *Titanium dioxide pigments*, *Phys. Sci. Rev.* 6 (2021) 679–696. <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0199>.
- [34] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [35] J. Winkler, *Titanium Dioxide, Production, Properties and Effectives Usage*, Vincentz Network, Hanover, Germany, 2013.
- [36] T. D. Kelly, G. Matos, *Historical statistics for mineral and material commodities in the United States*, *US Geol Surv Data Ser.* 140 (2012) 1–4.
- [37] M. Zhang, T. Chen, W. Yunjian, *Insights into TiO₂ polymorphs: Highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties*, *RSC Adv.* 7 (2017) 52755–52761. <https://doi.org/10.1039/C7RA11515F>.
- [38] T. Smijs, S. Pavel, *Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: Focus on their safety and effectiveness*, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 4 (2011) 95–112. <https://doi.org/10.2147/NSA.S19419>.
- [39] P. J. Borm, D. Robbins, S. Haubold, T. Kuhlbusch, H. Fissan, K. Donaldson, R. Schins, V. Stone, W. Kreyling, J. Lademann, J. Krutmann, D. Warheit, E. Oberdorster, *The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC*, *Part. Fibre Toxicol.* 3 (2006) 11.

- <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-11>.
- [40] A. V. Ramanakumar, M.É. Parent, B. Latreille, J. Siemiatycki, Risk of lung cancer following exposure to carbon black, titanium dioxide and talc: Results from two case-control studies in Montreal, *Int. J. Cancer*. 122 (2008). <https://doi.org/10.1002/ijc.23021>.
- [41] O. V. Smirnova, A.G. Grebenyuk, V. V. Lobanov, T.A. Khalyavka, N.D. Shcherban, M. V. Shapovalova, V. V. Permyakov, Ir spectral manifestation of tin impurity sites in titanium dioxide, *Him. Fiz. Ta Tehnol. Poverhni*. 12 (2021) 184–189. <https://doi.org/10.15407/HFTP12.03.184>.
- [42] K. P. Lee, H.J. Trochimowicz, C.F. Reinhardt, Pulmonary response of rats exposed to titanium dioxide (TiO₂) by inhalation for two years, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 79 (1985) 179–192. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0041-008X\(85\)90339-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0041-008X(85)90339-4).
- [43] Department Of Health And Human Services, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, CDC: Centers for Disease Control and Prevention. Current Intelligence Bulletin 63: Occupational exposure to Titanium Dioxide. 2011., (2011).
- [44] J. H. Braun, Titanium dioxide : A review, *J. Coatings Technol.* 69 (1997) 59–72.
- [45] D. Świątczak, S. Belica-Pacha, A. Zawisza, A. Kisielewska, A. Światły-Błaszkiwicz, B. Kupcewicz, B. Bartosewicz, B.J. Jankiewicz, M. Małeczka, Comparative study of titanium dioxide to improve the quality of finished cosmetic products, *Int. J. Cosmet. Sci.* (2023). <https://doi.org/10.1111/ics.12836>.
- [46] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses*, Wiley, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
- [47] M. Z. Lemos, S. Jaerger, N. Balaba, D. F. L. Horsth, J. C. Villalba, F. L. Stefenon, P. P. González-Borrero, F. J. Anaissi, Synthesis and characterization of iron oxides and their application as inorganic pigments in white paint, *Color. Technol.* 140 (2024) 769–781. <https://doi.org/10.1111/cote.12735>.
- [48] M. Quddus, M. Rahman, J. Khanam, B. Biswas, N. Sharmin, S. Ahmed, A. Neger, Synthesis and Characterization of Pigment Grade Red Iron Oxide from Mill Scale, *Int.*

- Res. J. Pure Appl. Chem. 16 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2018/42935>.
- [49] G. Pfaff, Iron oxide pigments, in: Pfaff G (Ed.), *Encycl. Color. Dye. Pigment.*, Walter de Gruyter, Berlin, 2022: pp. 1177–1194.
- [50] N. Mufti, T. Atma, A. Fuad, E. Sutadji, Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand, in: 2014: pp. 165–169. <https://doi.org/10.1063/1.4897129>.
- [51] V. V G, Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition Method of Iron (III) Chelates, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2019) 65–73.
- [52] G. Pfaff, 41 Iron oxide pigments, in: G. Pfaff (Ed.), *Vol. 2 Color Meas. - Met. Eff. Pigment.*, De Gruyter, Berlin, Boston, 2022: pp. 783–798. <https://doi.org/doi:10.1515/9783110587104-041>.
- [53] S. Kudyba-Belz, Fluidy kosmetyczne- technologia w służbie urody, *Świat Przem. Kosmet.* 3/2023. (2023).
- [54] R. Y. Lochhead, Basic Physical Sciences for the Formulation of Cosmetic Products, in: *Cosmet. Sci. Technol. Theor. Princ. Appl.*, 2017: pp. 39–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00003-3>.
- [55] M. G. De Navarre, *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*, Van Nostrand, Uniwersytet Michigan, n.d.
- [56] K. Uzdrowska, *Recepturowanie kosmetyków i proces ich wdrożenia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2023.
- [57] K. Dettlaff, J. Musiał, I. Muszalska-Kolos, M. Ogrodowczyk, M. Popielarz-Brzezińska, A. Sobczak, B. Stanisz, *Metody Badania Jakości Surowców I Produktów Kosmetycznych*, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań, 2024.
- [58] J. Horoszkiewicz-Kurnyta, Kontrola jakości w branży kosmetycznej, *Świat Przem. Kosmet.* 2/2022. (2022).
- [59] R. M. Evans, *An Introduction to Color*, 99th ed., John Wiley & Sons Inc; New York, 1948.
- [60] A. Gilchrist, J. Nobbs, *Colorimetry, Theory**, in: J.C. Lindon (Ed.), *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* (Second Ed., Second Edition, Academic Press, Oxford, 1999: pp. 380–385.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00124-X>.
- [61] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport, Chapter 16 - Applications of Rare Earth Luminescent Materials, in: J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport (Eds.), *Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, 2015: pp. 281–318. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62735-3.00015-2>.
- [62] M. D. Fairchild, *Color Appearance Models*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2005.
- [63] A. D. Broadbent, Colorimetry, Methods, in: J.C. Lindon (Ed.), *Encycl. Spectrosc. Spectrom.* (Second Ed., Second Edition, Academic Press, Oxford, 2010: pp. 372–379. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00014-2>.
- [64] D. Piasecka-Kwiatkowska, *Współczesne trendy w kształtowaniu jakości żywności*, 1st ed., Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Poznań, 2016.
- [65] K. Dutta, R. Nath, Application of Colorimetry in Food Industries, in: *Adv. Color.* [Working Title], IntechOpen, 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.112099>.
- [66] P. J. Bouma, *Physical Aspects of Colour*, 2nd Edition, Macmillan, London, 1971.
- [67] J. Schanda, ed., *Colorimetry: Understanding the CIE System*, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [68] N. R. A. Ohta, *Colorimetry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [69] S. Abasi, M. Amani Tehran, M.D. Fairchild, Distance metrics for very large color differences, *Color Res. Appl.* 45 (2020) 208–223. <https://doi.org/10.1002/col.22451>.
- [70] D. L. MacAdam, *Color Measurement: Theme and Variations*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1981. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-13508-2>.
- [71] B. Bidzińska, Spektrofotometry do zadań specjalnych, część I czyli Czy mój produkt lśni jak diament?, *Świat Przem. Kosmet.* (2021).
- [72] B. Bidzińska, Spektrofotometry do zadań specjalnych, część II czyli Jak czarna może być czerni?, *Świat Przem. Kosmet.* (2022) 92–94.

- [73] N. Godbert, T. Mastropietro, T. Poerio, Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art, in: 2018.
- [74] Malvern Panalytical, HighScore.
- [75] N. A. Jamalluddin, A. Z. Abdullah, Reactive dye degradation by combined Fe(III)/TiO₂ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 669–678. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.09.004>.
- [76] M. Ba-Abbad, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, M. S. Takriff, Synthesis and Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles for Photochemical Oxidation of Concentrated Chlorophenols under Direct Solar Radiation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 4871–4888.
- [77] J. Bansal, S.K. Swami, R. Tabassum, S.N. Sharma, A.K. Hafiz, Encapsulation of Cu-doped TiO₂ nanocomposites with the understanding of weak photocatalytic properties for sunscreen applications, *J. Dispers. Sci. Technol.* 43 (2022) 364–374. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1841653>.
- [78] B. Choudhury, M. Dey, A. Choudhury, Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 25. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-25>.
- [79] M. K. Ghosh, G. E. J. Poinern, T. B. Issa, P. Singh, Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 95–102. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0137-y>.
- [80] D. E. Fouad, C. Zhang, H. El-Didamony, L. Yingnan, T. D. Mekuria, A. H. Shah, Improved size, morphology and crystallinity of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized via the precipitation route using ferric sulfate precursor, *Results Phys.* 12 (2019) 1253–1261. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.005>.
- [81] F. Wang, X. F. Qin, Y. F. Meng, Z. L. Guo, L. X. Yang, Y. F. Ming, Hydrothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 802–806. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.12.029>.
- [82] J. Hua, J. Gengsheng, Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse α -Fe₂O₃ nanoparticles, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2725–2727.

- <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.054>.
- [83] International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA, USA., JCPDS Card 03-065-3107.
- [84] Z. W. Ouyang, E. C. Chen, T. M. Wu, Thermal Stability and Magnetic Properties of Polyvinylidene Fluoride/Magnetite Nanocomposites, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 4553–4564. <https://doi.org/10.3390/ma8074553>.
- [85] M. Zainuri, Hematite from Natural Iron Stones as Microwave Absorbing Material on X-Band Frequency Ranges, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 196 (2017) 012008. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/196/1/012008>.
- [86] P. A. Aguilar, M. Vlasova, M. Reséndiz-González, M. Kakazey, I. Morales, Formation of SiO_x nano-films at laser ablation of Si and composite SiC-ceramic, *Rev. Mex. Fis. Suppl.* (2007).
- [87] A. Zakirov, R. Navamathavan, Y. Jang, A. Jung, K.-M. Lee, C. Choi, Comparative Study on the Structural and Electrical Properties of Low-bftextitk SiOC(-H) Films Deposited by Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, *J. Korean Phys. Soc. - J KOREAN PHYS SOC.* 50 (2007). <https://doi.org/10.3938/jkps.50.1809>.
- [88] H. Fu, X. Ding, C. Ren, W. Li, H. Wu, H. Yang, Preparation of magnetic porous NiFe₂O₄/SiO₂ composite xerogels for potential application in adsorption of Ce(<iv>) ions from aqueous solution, *RSC Adv.* 7 (2017) 16513–16523. <https://doi.org/10.1039/C6RA27219C>.
- [89] P. C. Ricci, C.M. Carbonaro, L. Stagi, M. Salis, A. Casu, S. Enzo, F. Delogu, Anatase-to-Rutile Phase Transition in TiO₂ Nanoparticles Irradiated by Visible Light, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 7850–7857. <https://doi.org/10.1021/jp312325h>.
- [90] S. Bashir, R.W. McCabe, C. Boxall, M.S. Leaver, D. Mobbs, Synthesis of α- and β-FeOOH iron oxide nanoparticles in non-ionic surfactant medium, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 701–706. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9467-z>.
- [91] L. Mei, L. Liao, Z. Wang, C. Xu, Interactions between Phosphoric/Tannic Acid and Different Forms of FeOOH, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2015/250836>.

- [92] M. Dutt, K. Suhasini, A. Ratan, J. Shah, R.K. Kotnala, V. Singh, Mesoporous silica mediated synthesis of α -Fe₂O₃ porous structures and their application as humidity sensors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 20506–20516. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0186-7>.
- [93] M. Farahmandjou, farzaneh soflaee, Low Temperature Synthesis of α -Fe₂O₃ Nano-rods Using Simple Chemical Route, *J. Nanostructures.* 2 (2015) 413. <https://doi.org/10.7508/jns.2014.04.002>.
- [94] G. Chizari Fard, M. Mirjalili, F. Najafi, Preparation of nano-cellulose/A-Fe₂O₃ hybrid nanofiber for the cationic dyes removal: Optimization characterization, kinetic, isotherm and error analysis, *Bulg. Chem. Commun.* 50 (2018) 251–261.
- [95] O. Góral, Identyfikacja czynników wpływających na niekontrolowaną krystalizację chemicznych filtrów/stabilizatorów UV w formulacjach kosmetycznych oraz opracowanie inhibitorów dla wybranych układów, Politechnika Warszawska, 2023.
- [96] L. Nalbandian, E. Patrikiadou, V. Zaspalis, A. Patrikidou, E. Hatzidaki, C. Papandreou, Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation, *Curr. Nanosci.* 12 (2015) 1. <https://doi.org/10.2174/1573413712666151210230002>.
- [97] F. Ahangaran, A. Hassanzadeh, S. Nouri, Surface modification of Fe₃O₄@SiO₂ microsphere by silane coupling agent, *Int. Nano Lett.* 3 (2013). <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-23>.
- [98] Triethoxycaprylylsilane 2D Structure, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethoxyoctylsilane#section=Structures>. (2025).
- [99] Triethoxysilane 1H NMR Spectrum, https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_998-30-1_1HNMR.htm. (2025).
- [100] L. García, A. Criado, A. Criado, J. Chamón, F. Penco, J. Alonso, R. Arevalo, J.A. Martínez, C. Dietz, Evidence for artificial magnetite coating on Iberian armoury, *Rev. Metal.* 47 (2011) 101. <https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.0933>.
- [101] Wayne Rasband, ImageJ 1.53e., (2020).

- [102] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [103] T. Isshiki, Crystal defect evaluation of silicon carbide (SiC) using an electron microscope, *Sci. Instrum. NEWS*, Vol.6, Tech. Mag. Electron Microsc. Anal. Instruments. (2015).
- [104] C. Rzesescu, M. Rzesescu, *Structure of the Crystalline Solids, Imperfections and Defects in Crystals*, 1st ed., Shutter Waves, 2018.
- [105] W. Anderson, D. Kozak, V. Coleman, A. Jamting, M. Trau, A comparative study of submicron particle sizing platforms: Accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions, *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.030>.
- [106] A. Swiatly-Blaszkiwicz, D. Pietkiewicz, J. Matysiak, B. Czech-Szczapa, K. Cichocka, B. Kupcewicz, J. Majtan, Molecules Rapid and Accurate Approach for Honeybee Pollen Analysis Using ED-XRF and FTIR Spectroscopy, *Molecules*. 26 (2021). <https://doi.org/10.3390/molecules26196024>.
- [107] G. Lamour, A. Hamraoui, A. Buvailo, Y. Xing, S. Keuleyan, V. Prakash, A. Eftekhari-Bafrooei, E. Borguet, Contact Angle Measurements Using a Simplified Experimental Setup, *J. Chem. Educ.* 87 (2010) 1403–1407. <https://doi.org/10.1021/ed100468u>.
- [108] L. T. Yuan Y., *Surface Science Techniques; Contact Angle and Wetting Properties*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1>.
- [109] P. Zylka, Superhydrophobicity and its loss in silicone elastomeric materials with biomimetic surface, *Prz. Elektrotechniczny*. 88 (2012) 128–131.
- [110] R. B. McKay, ed., *Technological Applications of Dispersions*, CRC Press, 2020. <https://doi.org/10.1201/9781003067252>.
- [111] E. Kissa, *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement*, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315141381>.
- [112] J. Sickfeld, Hrgs. von Joseph., V. Koleske, *Paint and Coating Testing Manual*, Mater. Corros. (1996) 743. <https://doi.org/10.1002/maco.19960470916>.

- [113] M. Sinhababu, A. Roy, N. Kumar, M. Dutta, S. Sundaram, S. Karazhanov, G. Udayabhanu, Surface Treatment of Industrial-Grade Magnetite Particles for Enhanced Thermal Stability and Mitigating Paint Contaminants, *Nanomaterials*. 11 (2021) 2299. <https://doi.org/10.3390/nano11092299>.
- [114] D. Świątczak, M. Małecka, Kolorymetria - jak “dokładnie” zdefiniować kolory kosmetyków?, *Polish J. Cosmetol.* 2024. 1 (2024) 15–19.
- [115] H. Hong-Bin, W. Yin-Li, Z. Jia-Qi, W. Na, Z. Lan-Lan, Study on the factors affecting the darkening of liquid foundations, in: *Soc. Cosmet. Chem. Annu. Meet., Society of Cosmetic Chemists*, Los Angeles, 2022.
- [116] Y. Yan, J. Lee, J. Hong, H. Suk, Measuring and describing the discoloration of liquid foundation, *Color Res. Appl.* 46 (2021) 362–375. <https://doi.org/10.1002/col.22584>.
- [117] G. Chen, Y. Tan, S. Wang, J. Yu, C. Yang, Research on the intrinsic mechanism of the darkening of liquid foundation, *Ski. Res. Technol.* 29 (2023). <https://doi.org/10.1111/srt.13236>.
- [118] Q. Zhang, G. Chen, Y. Hou, S. Wang, Q. Xia, J. Yu, Investigating the impact of sebum secretion on liquid makeup foundation darkening and its solution, *Int. J. Cosmet. Sci.* 46 (2024) 142–152. <https://doi.org/10.1111/ics.12939>.
- [119] P. W. Wertz, Human synthetic sebum formulation and stability under conditions of use and storage, *Int. J. Cosmet. Sci.* 31 (2009) 21–25. <https://doi.org/10.1111/j.1468-2494.2008.00468.x>.

Dorobek naukowy autora

Publikacje

1. Dominika Świątczak, Sylwia Belica-Pacha, Anna Zawisza, Magdalena Małecka, Aneta Kisielewska, Agata Światły-Błaszkiwicz, Bogumiła Kupcewicz, Bartosz Bartosewicz, Bartłomiej Jankiewicz, „Comparative study of titanium dioxide to improve the quality of finished cosmetic products”, International Journal of Cosmetic Science 2023, 45, 315-328.
2. Dominika Świątczak, Magdalena Małecka, „Jaka jest przyszłość dwutlenku tytanu? Zły PR czy realne zagrożenie?” Polish Journal of Cosmetology 2022, 25(4), 217-221.
3. Dominika Świątczak, Magdalena Małecka, „Kolorymetria – jak „dokładnie” zdefiniować kolory kosmetyków?”, Polish Journal of Cosmetology 2024, 27(1), 15-19.
4. Dominika Świątczak, „Praca z pigmentami kosmetycznymi - jak uniknąć problemów przy produkcji fluidów kosmetycznych.”, Świat Przemysłu Kosmetycznego 4/2023.

Wystąpienia konferencyjne

Komunikaty ustne

1. Dominika Świątczak, Agata Światły-Błaszkiwicz, Bogumiła Kupcewicz, Magdalena Małecka „Rentgenowska spektroskopia fluorescencyjna jako metoda analizy pigmentów kosmetycznych”, XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej 19-23.06.2022
2. Dominika Świątczak „Analiza pigmentów kosmetycznych w celu poprawienia jakości wyrobów gotowych”, XVIII Jesienne Sympozjum Przemysłu Farmaceutycznego i Kosmetycznego 17-19.10.2022
3. Dominika Świątczak „Dominika Świątczak „Efektywna praca z pigmentami kosmetycznymi- wyzwania, problemy i ich rozwiązania.”, XVI Seminarium "Chemia w służbie kosmetyki 19-20.03.2024

Wykład na zaproszenie

Dominika Świątczak „Dobór i analiza pigmentów kosmetycznych tak, aby uniknąć problemów przy produkcji kosmetyków do makijażu”, 13. Kongres Świata Przemysłu Kosmetycznego 14-16.11.2023

Oraz 9 komunikatów posterowych.