

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA FARMACIJO

ANAMARIJA KU HAR

DIPLOMSKA NALOGA

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM
KOZMETOLOGIJA

Ljubljana, 2015

UNIVERZA V LJUBLJANI

FAKULTETA ZA FARMACIJO

ANAMARIJA KUCHAR

PROUČEVANJE ANORGANSKIH DELCEV V IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED
SONCEM

STUDY OF INORGANIC PARTICLES IN SUNSCREENS

UNIVERZITETNI ŠTUDIJSKI PROGRAM KOZMETOLOGIJA

Diplomsko nalogo sem izvajala na Fakulteti za farmacijo, na Katedri za farmacevtsko tehnologijo, pod mentorstvom prof. dr. Odonu Planinška, mag. farmacije. Vzorce za rentgensko praškovno difrakcijo smo pripravili na Naravoslovnotehniški fakulteti, na Katedri za metalurško procesno tehniko z uporabo elektro ogrevane komorne peči. Analizo na rentgenskem praškovnem difraktometru smo izvedli na Kemijskem inštitutu.

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem prof. dr. Odonu Planinšku, mag. farmacije za strokovno pomoč, usmerjanje pri eksperimentalnem delu in dosegljivost pri nastajanju diplomske naloge.

Zahvaljujem se tudi prof. dr. Jožefu Medvedu za izvedbo priprave vzorcev z elektro ogrevano komorno pečjo na Naravoslovnotehniški fakulteti.

IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko nalogo samostojno izdelala pod mentorstvom prof. dr. Odonu Planinška, mag. farmacije.

Anamarija Kuhar

Vsebina

POVZETEK.....	IV
ABSTRACT	VI
SEZNAM OKRAJŠAV	VIII
1. UVOD.....	1
1.1 SPEKTER SONČNE SVETLOBE	1
1.2 RAZDELITEV UV FILTROV	3
1.3 TITANOV DIOKSID	6
1.3.1 NANODELCI TITANOVEGA DIOKSIDA	6
1.3.2 VARNOST NANODELCEV TiO_2	9
1.3.3 MEHANIZEM DELOVANJA TITANOVEGA DIOKSIDA	9
1.4 VREDNOTENJE UČINKOVITOSTI IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM	10
2. NAMEN DELA	12
3. MATERIALI IN METODE	12
3.1 MATERIALI.....	12
3.2 APARATURE.....	13
3.3 METODE.....	13
3.3.1 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA (TGA)	13
3.3.2 IZOLACIJA TiO_2 S FILTRACIJO	13
3.3.3 VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA.....	14
3.3.4 ELEMENTNA ANALIZA.....	14
3.3.5. RENTGENSKA PRAŠKOVNA DIFRAKCIJA.....	14
3.3.6 REOLOŠKE LASTNOTI	15
3.3.7 ORGANOLEPTIČNO VREDNOTENJE IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM.....	15
4. REZULTATI IN RAZPRAVA.....	16
4.1 PREGLED UV FILTROV V IZBRANIH IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM..	16
4.2 VSEBNOST ANORGANSIH SNOVI V IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM ..	18
4.3 SEM ANALIZA	20
4.4 ELEMENTNA ANALIZA	26
4.5 DOLOČANJE KRISTALNE STRUKTURE	27

4.6 REOLOŠKE LASTNOSTI.....	29
4.7 VIZUALNA OCENA TRANSPARENTNOSTI.....	35
5. SKLEP.....	37
6. VIRI.....	39
7. PRILOGE	42

Kazalo slik

Slika 1: <i>Eritemski akcijski spekter UV sevanja</i>	3
Slika 2: <i>Spekter absorpcije izdelka za zaščito pred soncem za UV B in širokospektralno zaščito..</i>	8
Slika 3: <i>Prikaz najmanjše velikosti delcev v izdelkih za zaščito pred soncem</i>	8
Slika 4: <i>Odnos med zaščitnim faktorjem in odstotkom UV B zaščite</i>	11
Slika 5: <i>TGA analiza kreme ZF 30 v kisikovi atmosferi s konstantno hitrostjo segrevanja</i>	18
Slika 6: <i>Primerjava deleža anorganske snovi v izdelkih za zaščito pred soncem</i>	19
Slika 7: <i>SEM slika vzorca TiO₂ mleka za zaščito pred soncem ZF 6</i>	20
Slika 8: <i>SEM slika TiO₂ mleka ZF 20</i>	21
Slika 9: <i>SEM slika TiO₂ mleka ZF 30.....</i>	21
Slika 10: <i>SEM slika TiO₂ mleka ZF 50+</i>	22
Slika 11: <i>SEM slika TiO₂ kreme ZF 20</i>	23
Slika 12: <i>SEM slika TiO₂ kreme ZF 30.</i>	24
Slika 13: <i>SEM slika TiO₂ kreme ZF 50</i>	25
Slika 14: <i>Elementna analiza mleka za zaščito pred soncem ZF 6</i>	27
Slika 15: <i>Difraktogram titanovega dioksida mleka za zaščito pred soncem ZF 50+</i>	28
Slika 16: <i>Difraktogram titanovega dioksida v kremi ZF 20.....</i>	28
Slika 17: <i>Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem</i>	30
Slika 18: <i>Viskoznostne krivulje izdelkov po izpostavitvi 50 °C za štiri ure.....</i>	32
Slika 19: <i>Odvisnost viskoznosti (η) izdelkov za zaščito pred soncem od temperature</i>	34
Slika 20: <i>Transparentnost krem za zaščito pred soncem</i>	35
Slika 21: <i>Transparentnost mlekov za zaščito pred soncem</i>	36

Kazalo preglednic

Preglednica I: <i>Lastnosti UV žarkov (povzeto po 5)</i>	2
Preglednica II: <i>Seznam dovoljenih UV filtrov v Evropski skupnosti, njihova največja dovoljena koncentracija v kozmetičnih izdelkih ter spekter katerega pokrivajo</i>	4
Preglednica III: <i>Delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem</i>	19
Preglednica IV: <i>Elementna sestava posameznih izdelkov za zaščito pred soncem določena z EXDS analiz</i>	26
Preglednica V: <i>Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti pri temperaturi 25° C</i>	30
Preglednica VI: <i>Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti po izpostavitvi izdelkov na 50 °C za 4 ure</i>	31
Preglednica VII: <i>Vrednosti viskoznosti ob začetni in končni temperaturi pri konstantni strižni napetosti ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$)</i>	33

POVZETEK

Izdelki za zaščito pred soncem so pomemben zaščitni dejavnik pred škodljivimi vplivi UV sevanja, predvsem pred nastankom eritema. Dokazano tudi zmanjšajo vpliv fotostaranja kože, imunosupresijo in fotokarcinogenezo. Izdelki za zaščito pred soncem vsebujejo aktivne učinkovine, UV filtre. Delimo jih na organske in anorganske. Anorganski UV filtri imajo to slabo lastnost, da kožo belo obarvajo po nanosu zaradi visokega lomnega količnika, kar pa je estetsko manj sprejemljivo za uporabnika. Učinek beljenja je pogojen tudi z velikostjo anorganskih delcev. Zato so s pomočjo nanotehnologije rešili ta problem s postopkom mikronizacije anorganskih delcev. Najpogostejša predstavnika anorganskih UV filtrov sta titanov dioksid, in cinkov oksid. Delce teh kovinskih oksidov so pripravili v nanometerskih velikosti, pod 100 nm in tako dobili novo lastnost - transparentnost po nanosu na kožo. Takšni delci namreč ne sipajo vidne svetlobe in posledično dajo transparenten film na koži ter imajo posebne lastnosti z vidika zaščite pred ultravijoličnimi žarki.

V diplomski nalogi smo raziskovali velikost, obliko in stopnjo agregacije nanodelcev titanovega dioksida sedmim izdelkom za zaščito pred soncem z različnimi zaščitnimi faktorji. S termogravimetrijo smo določili vsebnost anorganske snovi in ugotovili, da izdelka z najvišjim zaščitnim faktorjem vsebujeta največ anorganske snovi, medtem ko jo izdelek z najnižjo zaščito vseboval najmanj. Delce titanovega dioksida smo izolirali s termogravimetrijo in s filtracijo skozi membranski filter z velikostjo por 200 nm ter njihove slike posneli z elektronskim mikroskopom. Ugotovili smo, da so v izdelkih prisotni agregati nanodelcev titanovega dioksida, v vzorcih, ki smo jih pripravili s termogravimetrijo pa tudi aglomerati. Vzorcem smo naredili elementno analizo, ki je pokazala, da vsi vzorci vsebujejo največ titana in silicija, ki sta prisotna v izdelkih v obliki titanovega dioksida in silicijevega dioksida. V dveh vzorcih pa so bili v sledovih prisotne še težke kovine, ki so najverjetneje prisotne kot nečistote pri obdelavi rude iz katere pridobivajo titanov dioksid. S pomočjo rentgenske difrakcije nam je uspelo določiti kristalno strukturo titanovega dioksida. Oba pregledana vzorca sta vsebovala mešanico rutilne in anatasne oblike, v enem je prevladovala rutilna, v drugem pa anatasna oblika. Z rotacijskim viskozimetrom smo preučili viskoznost izdelkom in ugotovili, da izkazujejo psevdoplastično obnašanje. Preverili smo odvisnost viskoznosti od temperature in ugotovili, da z naraščujočo temperaturo viskoznost izdelkom pada. Pri mlekih za zaščito pred soncem je bil padec viskoznosti konstanten in minimalen v primerjavi s kremami, katerim viskoznost je padala

hitreje. Nazadnje smo vizualno ocenili transparentnost izdelkov po nanosu na kožo in ugotovili, da vsi izdelki izkazujejo to lastnost, saj vsebujejo primarne delce v velikosti pod 100 nm oziroma aggregate, ki niso večji od 200 nm.

Ključne besede: izdelki za zaščito pred soncem, anorganski UV filtri, titanov dioksid, nanodelci

ABSTRACT

Sunscreens importantly contribute to prevent harmful effects of UV radiation. They are the most efficient in protecting from solar erythema in addition to reducing photoaging, immunosuppression and photocarcinogenesis. Active ingredients in sunscreen formulations are UV filters which are divided into two main groups: organic and inorganic UV filters. Inorganic UV filters have a whitening effect in sunscreen formulations owing to the high refractive index and particle size, decreasing their esthetic appeal. Nanotechnology was successfully used to overcome this problem. The most frequently used inorganic UV filters are titanium dioxide and zinc oxide. These oxides have been prepared in nanometric particles, in sizes below 100 nm which show the least reflection of visible radiation, thus producing less effect of white coloration when applied to the skin, and also have special properties from the viewpoint of photoprotective efficacy.

In this study we investigated the size, form and aggregation of titanium dioxide nanoparticles in seven sunscreens with different sun protection factor. We determined the content of anorganic UV filter with thermogravimetry. Sunscreens with the highest protection contained the highest percentage of inorganic substance and sunscreen with the lowest protection contained the lowest percentage. This leads to correlation between the content of titanium dioxide and sun protection factor. Pictures of titanium dioxide were taken with electronic microscope. Titanium dioxide was isolated with thermogravimetric analysis (TGA) and filtration with pore sizes 200 nm. In all pictures we observed aggregates and a few primary particles. Particles of titanium dioxide isolated with TGA were much more agglomerated than those using filtration due to the exposure to high temperatures. Elemental analysis was performed by energy dispersive spectroscopy and has showed that all sunscreens contained highest content of titan and silicon which are presented in formulations as titanium dioxide and silicon dioxide. Heavy metals were present in two sunscreens, possibly as impurities in the processing of ore from which titanium dioxide is obtained. We also investigated the crystal structure of titanium dioxide with X-ray Diffraction. Measurements were performed primarily on powders extracted from two sunscreens. The results show that mixture of rutile and anatase is presented in both samples. In one sample rutile phase was dominant, and in the other anatase phase. Sunscreens' viscosity was tested with rotational viscometer. The results have shown that they had pseudoplastic behaviour. Sunscreens formulation with pseudoplastic flow produce a coherent film covering the skin surface and this

activity is important for higher sun protection. When determining temperature-dependent viscosity behaviour we found that with increasing temperature, the viscosity of the products decreases. Finally, we visually assessed transparency of sunscreens and found out that they all exhibit such characteristic. This is due to the fact that the primary particles of titanium dioxide are smaller than 100 nm and its aggregates not larger than 200 nm.

Key words: sunscreens, inorganic UV filters, titanium dioxide, nanoparticles

SEZNAM OKRAJŠAV

- CI 77891 - oznaka za pigmentni titanov dioksid
- EDS - energijska disperzijska spektroskopija rentgenskih žarkov (angl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
- EDTA – etilendiamintetraocetna kislina
- FDA - Food and Drug Administration
- MED - Minimalna eritemska doza (angl. Minimal Erythematol Dose)
- MPD - Minimalni odmerek, ki povzroči obstojno pigmentacijo (angl. Minimal Pigmentation Dose)
- PDD - obstojna pigmentacija (angl. Persistent Pigment Darkening)
- SEM - vrstični elektronski mikroskop (angl. Scanning Electronic Microscope)
- SCCS - Znanstveni komite za varstvo potrošnika (angl. Scientific Committee for Consumer Safety)
- SPF - sončni zaščitni faktor (angl. Sun Protection Factor)
- TGA - termogravimetrična analiza
- UV - ultravijolično
- UV A PF - zaščitni faktor pred UVA sevanjem (angl. UV A Protection Factor)
- TiO₂ - titanov dioksid
- XRPD – rentgenska praškovna difrakcija (angl. X-Ray Powder Diffraction)
- ZnO - cinkov oksid
- ZF – zaščitni faktor

1. UVOD

Ultravijolično (UV) sevanje je pomemben okoljski dejavnik, ki bistveno spremeni homeostazo kože ter glede na različne valovne dolžine povzroča na koži različne učinke. Vsakodnevna izpostavljenost sončnim žarkom je namreč vzrok fotostaranja, fotokarcinogeneze in fotosenzitivnosti. To pa so tudi razlogi za povečano izdelavo in uporabo varovalnih izdelkov pred škodljivimi vplivi sončnega sevanja, ki vsebujejo UV filtre. UV filtrov pa ne vsebujejo le izdelki za zaščito pred soncem, ampak čedalje pogosteje tudi drugi kozmetični izdelki, na primer vlažilne kreme, kozmetični izdelki proti staranju, izdelki za lase in tako naprej. Izdelki za zaščito pred soncem omogočijo daljši čas bivanja na soncu ter zmanjšajo škodljive učinke sevanja. Vendar je potrebno poudariti, da ima UV sevanje tudi koristne učinke, saj vpliva na sintezo vitamina D v koži, ugodno vpliva na počutje, v medicini pa ga uporabljajo za zdravljenje nekaterih kožnih bolezni (1).

Temelj učinkovite zaščite pred škodljivimi učinki sevanja je v prvi vrsti izogibanje neposrednemu izpostavljenju soncu ter zaščita z oblačili in pokrivali. Kemični varovalni izdelki pa naj bi bili le dopolnilo zaščite pred soncem in ne nadomestilo (1).

1.1 SPEKTER SONČNE SVETLOBE

Sonce oddaja elektromagnetno valovanje s širokim območjem valovnih dolžin. Delimo ga na infrardečo svetlobo (50% sončnega sevanja; 780-5000 nm), vidno svetlobo (40 % sončnega sevanja; 400-780 nm) ter ultravijolično sevanje (10% sončnega sevanja; 100-400 nm). Slednje na naši koži povzroča največ fotobioloških učinkov. Del UV žarkov namreč prehaja kožo, kjer jih absorbirajo kromofori, kot so pigment melanin, deoksiribonukleinska kislina (DNA), ribonukleinska kislina (RNA), proteini, lipidi, voda, aromatske aminokisliline (tirozin in triptofan) in trans-urokanska kislina (2,3,4).

UV sevanje lahko razdelimo v tri skupine:

Ultravijolični žarki C (UV C): imajo najnižje valovne dolžine (od 100 do 290 nm). V celoti se absorbirajo v ozonski plasti atmosfere in zato ne dosežejo Zemljinega površja. Fotoni UV C sevanja imajo največjo energijo, zato lahko cepijo katerokoli kovalentno vez.

Ultravijolični žarki B (UV B): so žarki z valovno dolžino od 290 do 320 nm, ki se večinoma absorbirajo v ozonski plasti, le del (6 odstokov sevanja) pa doseže zemeljsko površje. UV B

sevanje je neposredni povzročitelj poškodb v koži, saj ima dovolj energije, da cepi kovalentne vezi. Akutni učinki UV B sevanja so nastanek eritema (sončnih opeklin), zakasnjena porjavitev, zadebelitev epidermisa, kar predstavlja pomembno obrambo kože pred vdorom žarkov v globino ter sinteza vitamina D v koži. Kronično pa povzroča fotokarcinogenezo, imunosupresijo in fotostaranje (2).

Ultravijolični žarki A (UV A): so žarki z dolgo valovno dolžino (320 do 400 nm). Ker nimajo dovolj visoke energije, ne morejo cepiti kovalentne vezi, poškodbe pa povzročajo posredno, preko nastajanja reaktivnih kisikovih spojin (ROS). Akutni učinek UV A sevanja je takojšna pigmentacija, kronično pa povzroča imunosupresijo in v manjši meri tudi fotokarcinogenezo. Je glavni vzrok fotostaranja kože. UV A področje lahko dodatno razdelimo še na dve območji: UV A I (340 do 400 nm) in UV A II (320 do 340 nm).

Daljša kot je valovna dolžina sevanja, žarki globlje prodrejo v kožo. Zato imata UV A in UV B sevanje različno prodornost. Večina UV B fotonov se absorbira v epidermisu, natančneje v roženi plasti, medtem ko UV A žarki prodrejo v globlje plasti dermisa (2,5).

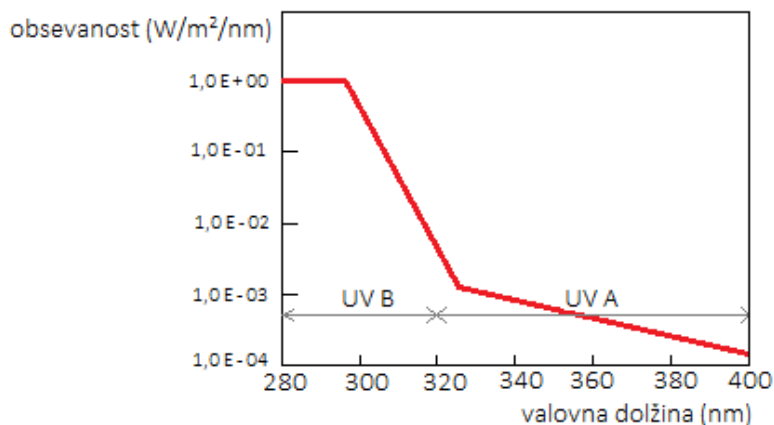
Preglednica I: Lastnosti UV žarkov (povzeto po 5)

	UV A	UV B	UV C
Valovna dolžina	320 – 400 nm	290 – 320 nm	100 – 290
Prodiranje na zemeljsko površje (%)	94	6	0; v celoti se absorbirajo v ozonski plasti v stratosferi
Penetracija v kožo	Penetracija do dermisa	Do povrhnjice	-
Mehanizem poškodb v koži	Nastanek reaktivnih kisikovih spojin	Direktna poškodba DNA	-

Eritemalni spekter

Mednarodna komisija za razsvetljavo (angl. International Lighting Commission - CIE) je definirala eritemalni spekter na podlagi različnih poskusov na človekovi koži. Akcijski spekter je parameter, ki opisuje relativno učinkovitost energije različnih valovnih dolžin pri nastanku

določenega biološkega učinka oziroma nastanka eritema (slika 1). Eritemalni spekter ponazarja, da eritem (rdečino) povzročajo nižje valovne dolžine, predvsem UV B žarki z valovno dolžino od 295 do 315 nm(6).



Slika 1: Eritemski akcijski spekter UV sevanja (povzeto po 6)

1.2 RAZDELITEV UV FILTROV

UV filtri nudijo zaščito pred škodljivimi učinki UV sevanja z absorpcijo in/ali odbojem UV žarkov še preden ti dosežejo kožo. Poleg zagotavljanja minimalne UV B zaščite, morajo sodobni varovalni pripravki za zaščito pred soncem zagotoviti še UV A zaščito. UV filtre razdelimo na organske (kemijske) in anorganske (fizikalne). Razlikujejo se po mehanizmu delovanja (7).

Organski UV filtri delujejo tako, da absorbirajo UV žarke. To povzroči prehod molekule v vzbujeno stanje, višji energetske nivo, nato pa po vrnitvi v osnovno stanje, molekula odda energijo največkrat v obliki IR sevanja (toplote) ali svetlobe. Takšne spojine so aromatske spojine s karbonilno skupino, amino skupino ali metoksi skupino na ortu ali para mestu glede na aromatski obroč. Položaj maksimuma absorpcije pa določata vrsta in položaj substituenta. Glede na del UV spektra, v katerem absorpirajo, ločimo UV A, UV B filtre ter širokospektralne filtre(8).

Po kemizmu razdelimo organske UV filtre na: derivate p-aminobenzojske kisline (PABA), salicilate, cinamate, benzofenone, derivate kafre in derivate dibenzoilmetana.

Druga skupina UV filtrov so **anorganski**, imenovani tudi fizikalni. Delujejo tako, da odbijajo, sipajo, hkrati pa lahko tudi absorbirajo UV svetlobo odvisno od njihove velikosti. Najpomembnejša predstavnika sta titanov dioksid (TiO_2) in cinkov oksid (ZnO). Pogosto se

uporabljata v kozmetiki za otroke, ker izkazujeta nizek alergijski potencial. Obstajajo še nekateri drugi anorganski materiali, ki pa samo odbijajo UV žarke in so zato manj učinkoviti. Takšna predstavnika sta barijev sulfat in smukec (magnezijev silikat) (9).

Obstajalo je nekaj nejasnosti glede mehanizma delovanja fizikalnih UV filtrov. Prvotno se je zdelo, da fizikalni UV filtri le odbijajo UV žarke in delujejo kot blokatorji. To pa ne velja za sodobne mikronizirane oblike kovinskih oksidov. Drugo napačno prepričanje je, da so to inertni materiali, ki niso podvrženi nobeni kemijski spremembi.

Področje izdelkov za zaščito pred soncem ureja Kozmetična direktiva Evropske skupnosti (angl. Cosmetics Directive). Preglednica II navaja seznam dovoljenih UV filtrov, ki so zapisani v prilogi VI Direktive 76/768/EGS. V Evropski skupnosti je dovoljenih 27 UV filtrov, od tega je 26 organskih in le eden anorganski (titanov dioksid). Cinkovega oksida trenutno ni na seznamu dovoljenih UV filtrov. Zaradi pozitivne ocene Znanstvenega komiteja za varnost potrošnikov (angl. Scientific Committee on Consumer Safety - SCCS) o varnosti cinkovega oksida pa je pričakovano, da bo kmalu vključen v eni od naslednjih prilog. Naveden pa je na listi dovoljenih pigmentov (4, 10).

Preglednica II: *Seznam dovoljenih UV filtrov v Evropski skupnosti, njihova največja dovoljena koncentracija v kozmetičnih izdelkih ter spekter katerega pokrivajo (povzeto po 11, 12, 13).*

Dovoljeni UV filtri v Evropski skupnosti: kemijsko ime (ime iz glosarja skupnih imen sestavin)	Najvišja dovoljena koncentracija v izdelkih (%)	Spekter absorpcije
1. 4-aminobenzojska kislina (PABA)	5	UV B
2. Trimetil anilinijev metil sulfat	6	UV A
3. Trimetilcikloheksil ester (homosalat)	10	UV B
4. Oksibenzon (benzofenon-3)	10	UV B, UVA II
5. Fenilbenzimidazol sulfonska kislina in njene soli (ensulizol)	8 (kot kislina)	UV B
6. Tereftaliden dikafra sulfonska kislina in njene soli (ekamsul)	10 (kot kislina)	UVB, UVA
7. Butilmetoksi dibenzoilmetan (avobenzon)	5	UVB, UVA

8. Benziliden kavra sulfonska kislina in njene soli	6 (kot kislina)	UV B
9. Oktokrilen	10 (kot kislina)	UV B
10. Poliakrilamidometil benziliden kavra	6	UV B
11. Etilheksil metoksicinamat	10	UV B
12. Etoksiliran etil-4-aminobenzoat (PEG-35 PABA)	10	UV B
13. Izopentil-4-metoksicinamat/ Izoamil p-metoksicinamat/amiloksat	10	UV B
14. Etilheksil triazon	5	UV B
15. Drometrizol trisiloksan (Mexoryl XL)	15	UVB, UVA
16. Dietilheksil butamidotriazon	10	UV B, UVA
17. 4-metilbenziliden kavra	4	UV B, UVA II
18. 3-benziliden kavra	2	UVB
19. 2-etilheksil salicilat/oktiscalat	5	UVB
20. 2-etilheksil 4-dimetilaminobenzoat/padimat O (etilheksil dimetil PABA)	5 (kot kislina)	UV B, UVA II
21. 2-hidroksi-4-metoksibenzofenon-5-sulfonska kislina in njegove soli (benzofenon-4, benzofenon-5)	8	UV B
22. Metilen bis-benzoriazolil tetrametil butilfenol/bizoktrizol	10	UV B, UV A
23. Bisdisulizol dinatrij	10	UV B
24. Bis-etilheksiloksifenol metoksifenil triazin/bemotrizinol	10	UV B, UV A
25. Dimetikodietil benzalmalonat (polisilikon-15)	10	UVB
26. Titanov dioksid	25	UV B, UV A II
27. Dietilamino hidroksibenzoil heksilbenzoat	10	UV A I

1.3 TITANOV DIOKSID

Titanov dioksid se nahaja v treh kristalnih oblikah: anatasni, rutilni in brukitni. Anatas in rutil kristalizirata v tetragonalnem kristalnem sistemu, brukit v ortorombskem. Slednji je od vseh najmanj stabilen in ga je težko pripraviti, zato se ta kristalna oblika redko uporablja. V vseh strukturah TiO_2 so osnovne gradbene enote sestavljene iz enega atoma titana, ki je obkrožen s šestimi atomi kisika v bolj ali manj oktaedrični obliki. Kristalne strukture pa se med seboj razlikujejo v zvitosti posameznih oktaedrov.

Titanov dioksid najpogosteje pridobivajo iz železove rude kot je ilmenit (FeTiO_3), pridobivajo ga tudi iz drugih mineralov kot so apatit, perovskit (CaTiO_3), titanit ($\text{Ca}_2\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) in nekateri fosfatni peski. Vsebnost titanovega dioksida v ilmenitu je od 30 do 60 %, poleg titanovega dioksida pa lahko najdemo še železove okside (FeO , Fe_2O_3) ter druge kovinske okside (MnO , MgO , CaO , ZrO , SiO_2 , Cr_2O_5) (14).

Titanov dioksid se uporablja v najrazličnejših industrijskih in potrošniških izdelkih, v barvah, premazih, lepilih, plastiki, tiskarskih barvah, farmacevtskih izdelkih, kozmetiki ... V kozmetičnih izdelkih se uporablja titanov dioksid mikronske velikosti kot bel pigment (na ovojnini je lahko označen kot CI 77891). Za razpršitev vidne svetlobe in posledično neprosojnost so potrebni delci, katerih primarna velikost je približno polovica manjša od razpršene vidne svetlobe, torej polovica od 400 do 700 nm. Bel izgled je tudi posledica visokega lomnega količnika količnika (2.493 za anatasno in 2.616 za rutilno obliko) (15,16).

Sipanje vidne svetlobe je poleg velikosti delcev odvisno tudi od razlike med lomnima količnikoma delcev in okoliškega medija. Največje je sipanje svetobe na delcih, katerih velikost je enaka eni polovici valovne dolžine vpadne svetlobe.

1.3.1 NANODELCI TITANOVEGA DIOKSIDA

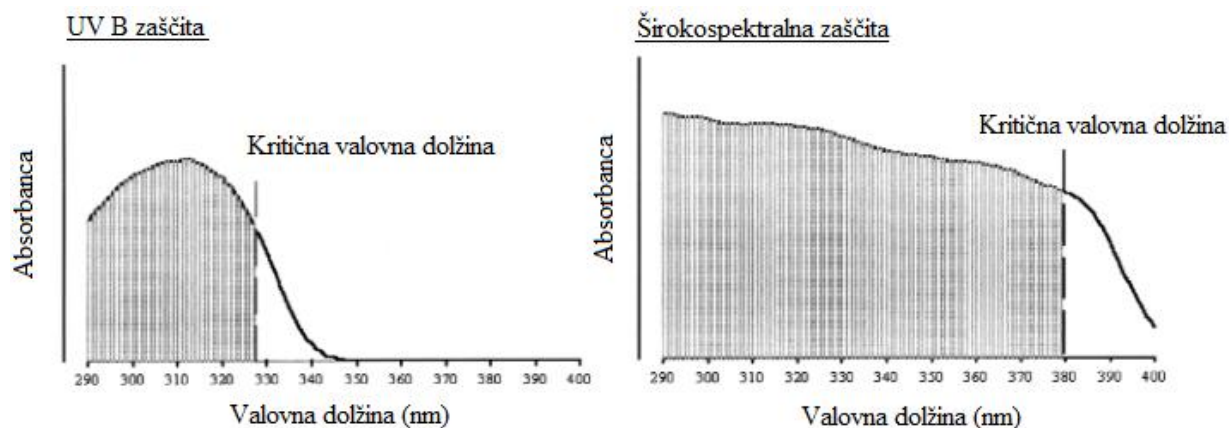
Mednarodna organizacija za standardizacijo opredeljuje pojem nanomaterial kot naravno, mešano ali umetno snov, ki vsebuje delce v nevezanem stanju ali v obliki agregatov ali aglomeratov in pri kateri je ena ali več zunanjih dimenzij – za 50 % ali več delcev pri razporeditvi snovi po velikosti glede na število – v razponu velikosti od 1 do 100 nm (17).

Lastnosti materiala se na ravni nanometra spremenijo. Z zmanjševanjem delca se poveča njegova specifična površina glede na maso. Spremenjene kemijske in fizikalne lastnosti so posledica

spremembe v deležu razmerja med atomi na površini in tistimi v notranjosti. Motena je koordinacija atomov s sosednjimi atomi, kar povzroči spremembe v energijski strukturi elektronov. Ker so nanodelci tako majhni, imajo večjo specifično površino in so posledično kemijsko bolj reaktivni. Povečana kemijska aktivnost majhnih delcev prispeva k njihovemu medsebojnemu združevanju v večje skupke.

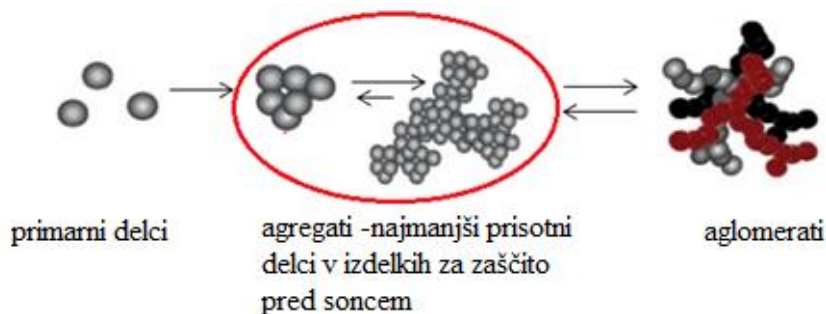
Posebne lastnosti nanodelcev izkoriščajo tudi proizvajalci izdelkov za zaščito pred soncem. Patenti za nano TiO_2 in ZnO segajo že v začetek 80. let prejšnjega stoletja. Nanodelci TiO_2 so bili v široki komercialni uporabi v začetku devetdesetih let, sledili so jim nanodelci ZnO par let pozneje. Pred tem so uporabljali mikronske velikosti teh kovinskih oksidov, kateri so na koži po nanosu pustili bel videz. Z manjšanjem velikosti delca (TiO_2 ali ZnO) se poveča zaščita pred UV B žarki na račun UV A zaščite, saj se poveča absorpcija UV žarkov. Drugi pomemben parameter je transparentnost pripravkov. Nanodelci titanovega dioksida so v kozmetičnih izdelkih estetsko bolj sprejemljivi, saj ne sipajo vidne svetlobe in na koži po nanosu ne pustijo belega videza. Še vedno pa imajo sposobnost odbijanja in absorpcije UV žarkov. Primerna velikost primarnih delcev za TiO_2 kot UV filter naj bi bila v območju od 15 do 50 nm (15, 16, 18, 19).

Velikost delcev nanometerskih velikosti povzroči tudi spremembo v absorpcijskem spektru. Manjši delci manj sipajo in bolj absorbirajo svetlobo krajše valovne dolžine (UV B), kar pomeni, da manjši kot so delci, večji bo zaščitni faktor ZF (angl. Sun Protection Factor - SPF). Z manjšanjem velikosti se spremeni tudi kritična valovna dolžina. Kritična valovna dolžina predstavlja valovno dolžino, pri kateri površina pod krivuljo absorpcijskega spektra doseže 90% celotne površine pod krivuljo v območju od 290 do 400 nm (1, 20). Večji kot so delci, večja je kritična valovna dolžina kar pomeni da se absorpcija premakne v desno, proti višjim valovnim dolžinam (slika 2). Kritična valovna dolžina pravzaprav predstavlja učinkovitost izdelka za zaščito pred soncem. Izdelki s širokospektralno zaščito (zaščita pred UV B in UV A sevanjem) imajo kritično valovno dolžino pri vsaj 370 nm, kar pa je tudi zahteva za današnje pripravke za zaščito pred soncem.



Slika 2: *Spekter absorpcije izdelka za zaščito pred soncem za UV B in širokospektralno zaščito: Pobarvani deli pod absorpcijsko krivuljo predstavljajo 90 % območja med 290 in 400 nm.*

Zaradi močnih privlačnih sil nanodelci radi agregirajo. Agregati imajo večjo velikost (navadno okoli 30 do 150 nm) kot primarni delci (10-20 nm) in predstavljajo najmanjše delce, ki se dejansko pojavijo v izdelku za zaščito pred soncem. Takšne lahko opazimo tudi pod elektronskim mikroskopom. Problem nastane, če se agregati povežejo med seboj s šibkimi Van der Waalsovimi vezmi in tvorijo aglomerate, katerih velikost je okoli 1 mikrometra. Takšni delci izgubijo lastnosti dobrega UV filtra ter izgubijo transparentnost, saj je le-ta pogojena z velikostjo delca. Za učinek transparentnosti pri uporabi titanovega dioksida je potrebna velikost delcev do 100 nm (18). Zato je največji izziv za izdelavo stabilne nano disperzije preprečiti nagnjenost nanodelcev k združevanju oziroma nastanku aglomeratov. Eden od načinov stabilizacije je dodatek kompatibilnih površinsko aktivnih snovi (20).



Slika 3: *Prikaz najmanjše velikosti delcev v izdelkih za zaščito pred soncem (povzeto po 18)*

Oba anorganska UV filtra nudita širokospektralno zaščito, pri čemer je TiO₂ bolj učinkovit v UVB in UVA II spektru (290 – 340 nm), ZnO pa pokrije tudi UVA I spekter sevanja (380 nm) (21).

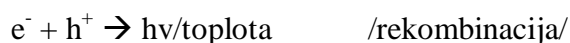
1.3.2 VARNOST NANODELCEV TiO₂

Na podlagi obstoječih varnostnih podatkov lahko zaključimo, da uporaba titanovega dioksida kot nanomateriala v kozmetičnih izdelkih za sončenje s koncentracijo do največ 25% ne predstavlja nikakršnega tveganja za človekovo zdravje pri uporabi teh izdelkov na zdravi ali opečeni koži. *In vitro*, *in vivo* ter *ex vivo* študije so sicer pokazale penetracijo nano titanovega dioksida v zunanje plasti povrhnjice, vendar ne v živi del epidermisa. Študije so izvedli tako na zdravi, intaktni kot tudi na koži poškodovani z UV žarki (10,18).

1.3.3 MEHANIZEM DELOVANJA TITANOVEGA DIOKSIDA

V večini izdelkov za zaščito pred soncem je v uporabi rutilna oblika TiO₂ zaradi manjše fotokatalitske aktivnosti in večje termodinamske stabilnosti od anatasne oblike (22,23).

UV svetloba se na delcih (nano) titanovega dioksida siplje in absorbira. Če je energija vpadnega UV sevanja enaka ali višja energiji prepovedanega pasu (tj. razlika energije valenčnega in prevodnega pasu), se svetloba absorbira. To povzroči prehod elektronov, e⁻, iz valenčnega v prevodni pas - vzbujanje elektronov v višji energijski nivo, kjer se prosto gibljejo. Zaradi ločbe naboja in prehoda elektronov nastane v valenčnem pasu elektronska vrzel, h⁺. Vzbujeni e⁻ in pozitivno nabite vrzeli se lahko rekombinirajo in pri tem oddajo fotone IR sevanja. Več kot 90 odstotkov fotogeneriranih elektronov se vrne v osnovno stanje v nekaj nanosekundah, kar povzroči sevanje daljših valovnih dolžin v IR območju. Tisti, ki pa se ne vrnejo nazaj v osnovno energetske stanje, pa lahko reagirajo s prisotno vodo, kisikom ali organskimi spojinami ter tako tvorijo reaktivne radikale (22, 24, 25).



Fotokatalitska aktivnost je v kozmetičnih izdelkih nezaželena, zato jo rešujejo s površinsko obdelavo delcev titanovega dioksida s kovinskimi oksidi (Al_2O_3), silicijevim dioksidom (SiO_2), aluminijevim hidroksidom, metikonom ali polimetilakrilno kislino (8, 26).

1.4 VREDNOTENJE UČINKOVITOSTI IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

Učinkovitost izdelkov za zaščito pred soncem je izražena s sončnim zaščitnim faktorjem ZF. ZF nam pove stopnjo zaščite kože pred UV B sevanjem, kar pomeni zaščito le pred eritemom, ne pa tudi pred fotostaranjem, imunosupresijo, fotokarcinogenezo (2).

ZF je definiran kot razmerje med minimalnim odmerkom UV žarkov za nastanek eritema na koži (MED – Minimum Erythema Dose, minimalni eritemski odmerek), ki jo ščiti izdelek pred soncem, in minimalnim odmerkom UV žarkov za nastanek eritema na nezaščiteni koži (enačba 1).

$$ZF = \frac{\text{MED po aplikaciji 2 mg/cm}^2}{\text{MED nezaščiteni koži}}$$

Enačba 1: Izračun zaščitnega faktorja

Minimalni eritemski odmerek je definiran kot energija UV sevanja, ki je potrebna za prvo opazno rdečino na koži z jasno izraženimi mejami. Pri izdelku za zaščito pred soncem z ZF 15, smo lahko ob njegovi uporabi izpostavljeni sončnim žarkom 15-krat dlje, da se pojavi prvi opazni eritem, kot če ne bi bili zavarovani.

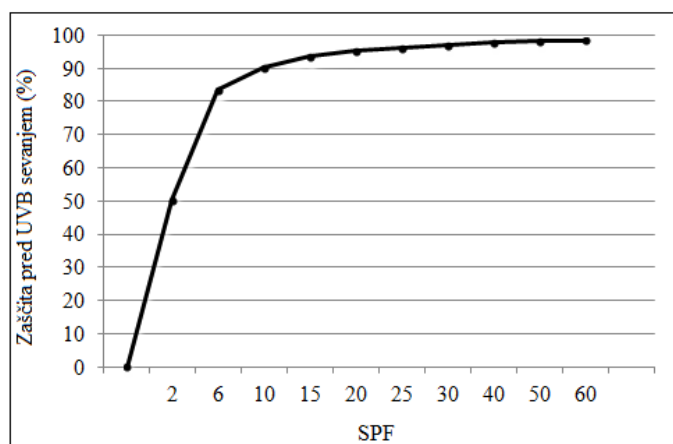
V skladu z naročili FDA (angl. Food and Drug Administration) in Mednarodno organizacijo za standardizacijo pri testiranju sončnega zaščitnega faktorja uporabijo 2 mg izdelka za zaščito pred soncem na kvadratni centimeter kože. Kolikšno zaščito pred UV B žarki dobimo je torej odvisno od nanosa zaščitnega izdelka ter od enakomernega razmaza pripravka. V praksi uporabniki nanesejo bistveno manj zaščitnega izdelka (le 20 do 50 % potrebne količine za dosežek označenega ZF na ovojini) (2, 27).

Učinkovitost izdelkov določajo tudi z UV A zaščitnim faktorjem (UV A PF, UV A Protection Factor). Definiran je kot razmerje med minimalnim odmerkom, ki povzroči obstojno pigmentacijo (MPD, Minimal Pigmentation Dose) na zaščiteni in nezaščiteni koži (Enačba 2). UV A PF ocenijo z izmerjenjem preskusa obstojne pigmentacije (Persistent Pigment Darkening

in vivo test) ter *in vitro* metodami, in sicer uporabijo metodo penetracije skozi kvarčno steklo in preskus kritične valovne dolžine, ki mora preseči 370 nm. Po evropskih standardih mora UV A zaščita dosegati vsaj tretjino deklariranega ZF.

$$\text{Enačba 2: } UVA PF = \frac{\text{MPD po aplikaciji } 2 \text{ mg/cm}^2}{\text{MPD nezaščiteni koži}}$$

Izdelki so označeni z nizko (ZF 6 in 10), srednjo (ZF 15, 20 in 25), visoko (ZF 30 in 50) ali zelo visoko zaščito (ZF 50+), kar zagotavlja enostavnejšo in bolj smiselno navedbo učinkovitosti izdelka, saj je povečanje ZF od ene vrednosti do druge dokaj zanemarljivo. Zlasti pri visokih vrednostih ZF. Izdelek z zaščitnim faktorjem 15 absorbira 93 % UVB sevanja, izdelek z zaščitnim faktorjem 30 pa 97 % sevanja. Pri izdelku z zaščitnim faktorjem nad 50 pa se zaščita pred UV sevanjem bistveno ne poveča (slika 2) (28,29). Zato lahko postavimo vprašanje do kod je sploh še smiselno povečevati zaščitni faktor.



Slika 4: Odnos med zaščitnim faktorjem in odstotkom UV B zaščite (povzeto po 30)

2. NAMEN DELA

Namen diplomske naloge je proučiti nanodelce titanovega dioksida v izdelkih za zaščito pred soncem z različnimi zaščitnimi faktorji.

Najprej bomo določili vsebnost anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem s termogravimetrično analizo (TGA). Z elektronskim vrstičnim mikroskopom bomo posneli delce titanovega dioksida, ki jih bomo izolirali iz izdelkov z dvema postopkoma, s termogravimetrijjo in filtracijo skozi membranski filter z velikostjo por 0,200 μm . Ocenili bomo njihovo velikost, porazdelitev velikosti, stopnjo agregacije in aglomeracije ter obliko primarnih delcev TiO_2 . Opravili bomo še elementno analizo suhe snovi izdelkov za zaščito pred soncem, ki jo bomo dobili s termogravimetrijjo. Z rentgensko praškovo difrakcijo pa bomo ugotovili kristalno strukturo titanovega dioksida in določili ali gre za rutilno ali anatasno obliko. Raziskali bomo tudi vpliv temperature na viskoznost izdelkov za zaščito pred soncem in vizualno ocenili transparentnost izdelkov po nanosu na kožo.

3. MATERIALI IN METODE

3.1 MATERIALI

Pri izvajanju eksperimentalnega dela smo uporabljali:

- mleko za zaščito pred soncem Sundance zaščitni faktor 6
- mleko za zaščito pred soncem Sundance zaščitni faktor 20
- mleko za zaščito pred soncem Sundance zaščitni faktor 30
- mleko za zaščito pred soncem Sundance Kids zaščitni faktor 50+
- krema za zaščito pred soncem Sundance zaščitni faktor 20
- krema za zaščito pred soncem Sundance zaščitni faktor 30
- krema za zaščito pred soncem Sundance zaščitni faktor 50
- prečiščena voda, pripravljena na UL – Fakulteti za farmacijo
- brizga (2mL), BD DiscarditTM II, Becton Dickinson S.A., Španija
- ogrodje za filter
- membranski filter iz politetrafluoretilena (PTFE), velikost por: 0,200 μm , Sartorius Stedim Biotech, Nemčija

- kovinski nosilec za termogravimetrične vzorce
- lepilni trak za pripravo SEM vzorcev
- lončki iz aluminijevega oksida za TGA

3.2 APARATURE

- Termogravimetrični analizator: TGA/DSC 1, Mettler Toledo, Švica
- Vrstični elektronski mikroskop; Ultra Plus, Carl Zeiss, Nemčija
- Sušilnik SP 190, Kambič, Slovenija
- Modularni reometer Anton Paar, Physica MCR 301
- Elektro ogrevana komorna peč Bosio, Slovenija
- Rentgenski praškovni difraktometer Siemens D5000, Siemens, Nemčija

3.3 METODE

3.3.1 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijo smo izvedli s termogravimetričnim analizatorjem Mettler Toledo TGA/DSC 1, opremljenim s programsko opremo STARE Software v9.30. S TGA smo ugotavljali delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem. Merili smo spremembo mase vzorca v odvisnosti od temperature. Vzorce smo natehtali v 70 μ L lončke iz aluminijevega oksida (Al₂O₃) in segrevali s hitrostjo 20°C/min od 30 do 1000°C. Meritve smo izvajali v kisikovi atmosferi s pretokom kisika 50,0 mL/min.

3.3.2 IZOLACIJA TiO₂ S FILTRACIJO

Titanov dioksid smo izolirali iz izdelkov za zaščito pred soncem še s filtracijo skozi membranske filtre iz politetrafluoretilena (Sartorius Stedim) z velikostjo por 0,200 μ m.

Najprej smo približno 2 g vzorca raztopili v 5 mL prečiščene vode in dobro premešali, da se je krema oziroma mleko dobro dispergiralo v vodi. Nato smo z 2 mL brizgo prefiltrirali dispergirane sestavine kreme ali mleka v vodi skozi filter z velikostjo por 0,200 μ m. Na filtru se je nabralo nekaj vzorca s titanovim dioksidom. Po osužitvi smo le-tega potem nanесли na obojestranski lepilni trak na kovinski nosilec za nadaljno analizo z elektronskim mikroskopom.

3.3.3 VRSTIČNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Vrstično elektronsko mikroskopijo (angl. Scanning Electronic Microscopy -SEM) uporabljamo za opazovanje morfologije in strukture površin. Pri SEM se kot vir valovanja uporablja fokusiran snop elektronov, ki se iz vira elektronov pospešijo proti vzorcu. Ko elektroni trčijo v trdno snov, pride do nastanka številnih signalov, ki so posledica elastičnega in neelastičnega sipanja primarnih elektronov na atomih preiskovanega vzorca. Elektronski curek hitro potuje po površini vzorca ("skenira površino"), pri čemer detektiramo primarno povratno sipane elektrone ali sekundarne elektrone iz vzorca. Nastale signale detektiramo s pomočjo detektorjev sekundarnih elektronov ter jih oblikujemo v sliko (31,32).

Priprava vzorcev

Vzorci smo pridobili s filtracijo skozi membranske filtre z velikostjo por 0,200 μm ter s termogravimetrično analizo. Vzorce smo z obojestranskim prevodnim lepilnim trakom prilepili na kovinske nosilce za SEM analizo. Slike smo posneli pri napetosti 1,5 kV z uporabo detektorja za sekundarne elektrone pri 50 000-kratni, 100 000-kratni ali 200 000-kratni povečavi.

3.3.4 ELEMENTNA ANALIZA

Določanje kemijske sestave preiskovanih vzorcev smo opravili s SEM dopolnjenim z energijsko disperzijsko spektroskopijo rentgenskih žarkov (angl. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy - EDS). EDS omogoča kvalitativno in kvantitativno elementno analizo ali kemijsko karakterizacijo sestave vzorcev. Deluje na principu beleženja karakterističnih rentgenskih žarkov, ki nastanejo ob interakciji curka elektronov z vzorcem.

Vzorci iz termogravimetrične analize smo nanesti na obojestranski lepilni trak na kovinske nosilce in jih z aparaturo za razprševanje prekrili s tanko plastjo zlata. Naprševanje vzorca s prevodnim materialom namreč poveča toplotno in električno prevodnost vzorca.

3.3.5. RENTGENSKA PRAŠKOVNA DIFRAKCIJA

Rentgenska praškovna difrakcija (angl. X-Ray Powder Diffraction – XRPD) je metoda za preiskave trdnih kristalnih vzorcev. Na podlagi rentgenskih posnetkov (difraktogramov) lahko določimo kristalnost, amorfno ali polimorfno materiala, čistost materiala, strukturne lastnosti in različne strukturne napake v materialu ter odstopanja od idealne kristalne strukture (33).

Princip metode temelji na tem, da rentgenski žarki zadenejo atome kristala, ki sipajo žarke. Z XRPD smo določili kristalno strukturo titanovega dioksida v kozmetičnem izdelku.

Priprava vzorca

Na Katedri za metalurško procesno tehniko na Naravoslovnotehniški fakulteti smo z elektro ogrevano komorno pečjo pri 650 °C sežgali približno 9 g kreme za zaščito pred soncem z ZF 20 ter 9 g mleka z ZF 50+. Meritev smo izvedli v zračni atmosferi. Po sežigu smo dobili 545 mg suhe snovi iz mleka z ZF 50+ ter 164 mg suhe snovi iz kreme z ZF 20.

3.3.6 REOLOŠKE LASTNOTI

Reološke lastnosti smo ovrednotili s pomočjo reometra Anton Paar, Physica MCR 301 z merilnim sistemom stožec – plošča (nastavek CP50-2: premer 50 mm, kot 2°). Med merjenjem je bila lega merilnega sistema oziroma razdalja med stožcem in ploščo 0,209 mm. Za vsak vzorec smo izvedli rotacijski test v vsaj treh ponovitvah. Meritve smo izvedli tako, da smo na ploščico nanесли okoli 3 g izdelka za zaščito pred soncem, spustili stožec do ploščice in odstranili odvečni vzorec, tako da le-ta ni segal čez rob stožca. Računalniški program Rheo-logic nam je omogočil sproten prikaz meritev v obliki grafov in preglednic.

Izdelke za zaščito pred soncem smo temperaturno in fizikalno obremenili. Najprej smo določili viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti pri konstantni temperaturi 25 °C in konstantnem strigu. Strižno hitrost smo nadzorovano spreminjali od 0,1 s⁻¹ do 1000 s⁻¹. Nato smo pomerili spremembo viskoznosti v odvisnosti od temperature pri konstantni strižni hitrosti 10 s⁻¹. Med merjenjem se je vzorec segreval od 20 °C do 50 °C. Temperaturo smo spreminjali 2 °C na minuto. Nazadnje smo vzorce izdelkov za zaščito pred soncem dali v sušilnik SP 190 (Kambič), kjer smo jih segreli na 50 °C za 4 ure in jim nato pri sobni temperaturi (25 °C) pomerili viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti pri enakih pogojih kot smo izvedli prve meritve.

3.3.7 ORGANOLEPTIČNO VREDNOTENJE IZDELKOV ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

Izdelkom za zaščito pred soncem smo vizualno ocenili transparentnost filma na koži, ki ga ustvarijo. Na kožo smo nanесли po 0,5 g vsakega izdelka ter ga enakomerno razmazali na podlakti.

4. REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 PREGLED UV FILTROV V IZBRANIH IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

Vsa mleka za zaščito pred soncem vsebujejo titanov dioksid v obliki nanodelcev in butilmetoksi dibenzoilmetan (avobenzon), ki je dober UV A in UV B filter. Mleko z ZF 30 vsebuje še etilheksil salicilat (UV B filter).

V kremah za zaščito pred soncem se poleg titanovega dioksida (v obliki nanodelcev), butilmetoksi dibenzoilmetana, etilheksil salicilata in etilheksil triazona (UV B filter) pojavita še fenilbenzimidazol sulfonska kislina (v kremah z ZF 20 in 30; UV B filter) ter dietilamino hidroksibenzoil heksilbenzoat (v kremi 30 in 50; UV A I filter).

V povprečju vsebujejo izdelki 4,1 UV filtre. Najmanj UV filtrov vsebujeta mleka za zaščito pred soncem z ZF 6 in 20 (nizka in srednja zaščita) ter mleko z ZF 50+ (izdelek je namenjen za občutljivo kožo otrok in dojenčkov ter kožo nagnjeno k nevrodermatitisu). 5 UV filtrov vsebujeta kremi z ZF 20 in 50, krema z ZF 30 pa vsebuje 6 UV filtrov.

Pregled sestavin v izdelkih za zaščito pred soncem (v krepkem tisku so navedeni UV filtri):

Mleko za zaščito pred soncem z ZF 6: voda, glicerol, denaturiran alkohol, alkil benzoat C12-15, **oktokrilen**, dikaprilil eter, **butilmetoksi dibenzoilmetan**, **titanov dioksid (nano)**, tokoferil acetat, VP/heksadekan kopolimer, pantenol, parfum, kaprilil glikol, silicijev dioksid, akrilat/C10-30 alkil akrilatni krosopolimer, maltodekstrin, ksantanski gumi, karbomer, dinatrijeva EDTA, etilheksilglicerol, glicin sojino olje, natrijev hidroksid, dimetikon, tokoferol, kaprilik/kaprik triglicerid, sončnično olje, ekstrakt kamilice (Camella Sinensis Leaf Extract), limonen, askorbil palmitat, ekstrakt korenja (Daucus Carota Sativa Root Extract), askorbinska kislina, citronska kislina, CI 40800 (betakaroten)

Mleko za zaščito pred soncem z ZF 20: voda, **oktokrilen**, denaturiran alkohol, glicerol, C12-15 alkil benzoat, dikaprilil eter, **butilmetoksi dibenzoilmetan**, **titanov dioksid (nano)**, VP/heksadekan kopolimer, tokoferil acetat, pantenol, kaprilil glikol, parfum, silicijev dioksid, akrilat/C10-30 alkil akrilatni krosopolimer, karnozin, ksantanski gumi, karbomer, dinatrijeva EDTA, etilheksilglicerol, maltodekstrin, dimetikom, limonen, alfa-izometil ionene, citronska kislina, ekstrakt kamilice (Camella Sinensis Leaf Extract), benzilni alkohol, tokoferol

Mleko za zaščito pred soncem z ZF 30: voda, **oktokrilen**, denaturiran alkohol, glicerol, C12-15 alkil benzoat, **butilmetoksi dibenzoilmetan**, **etilheksil salicilat**, **titanov dioksid (nano)**, dikaprilil eter, tokoferil acetat, VP/heksadekan kopolimer, silicijev dioksid, pantenol, kaprilil glikol, parfum, akrilat/C10-30 alkil akrilatni krosopolimer, karnozin, ksantanski gumi, karbomer, dimetikon, dinatrijeva EDTA, etilheksilglicerol, maltodekstrin, natrijev hidroksid, limonen, alfa-izometil ionen, citronska kislina, ekstrakt kamilice (Camella Sinensis Leaf Extract), benzilni alkohol, tokoferol

Mleko za zaščito pred soncem z ZF 50+: voda, **oktokrilen**, alkohol, C12-15 alkil benzoat, glicerol, **titanov dioksid (nano)**, **butil metoksidebenzoilmetan**, propilheptil kaprilat, VP/heksadekan kopolimer, bis-etilheksiloksifenol metoksifenil triazin, triakontanil PVP, stearil dimetikon, pantenol, bis-etilheksil hidroksidimetoksi benzilmalonat, karitejevo maslo, tokoferil acetat, etilheksilglicerol, trimetoksikaprililsilan, akrilati/C10-30 alkil akrilatni krosopolimeri, karbomer, natrijev hidroksid, ksantanski gumi, dinatrijeva EDTA, tokoferol

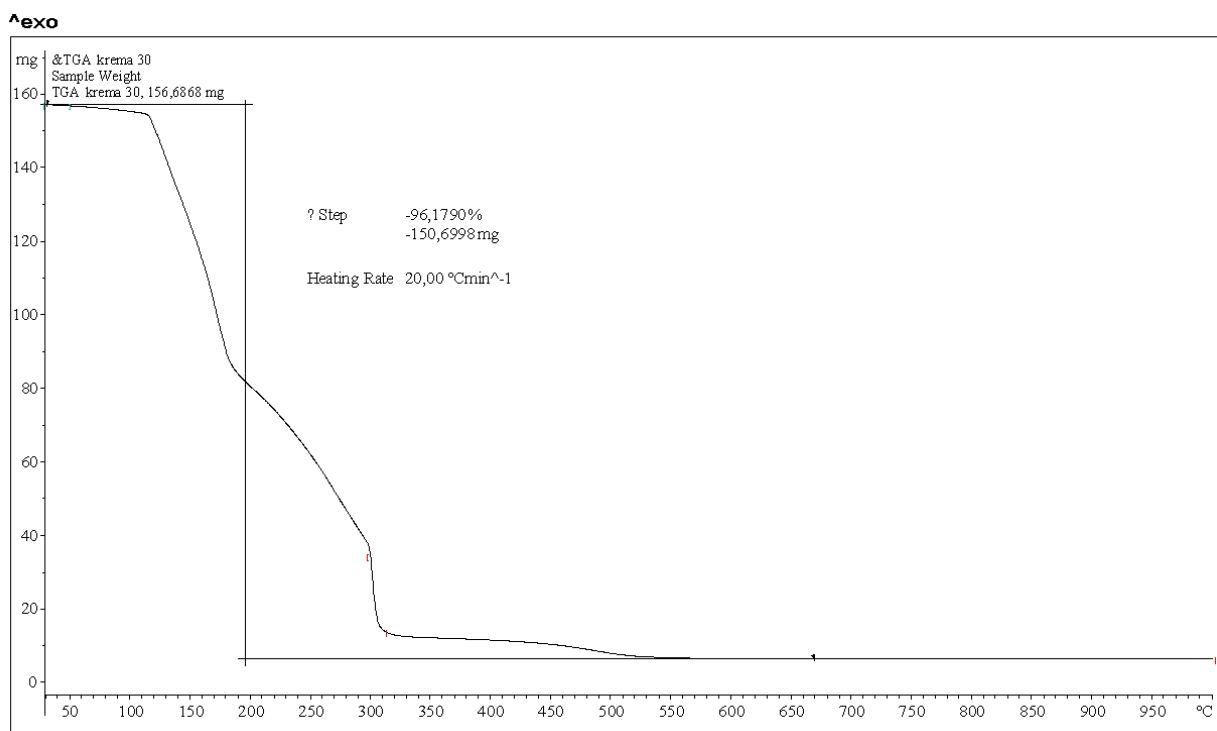
Krema za zaščito pred soncem z ZF 20: voda, C12-15 alkil benzoat, glicerol, **butilmetoksi dibenzoilmetan**, **etilheksil salicilat**, etilheksil stearat, denaturiran alkohol, **titanov dioksid (nano)**, **etilheksil triazon**, **fenilbenzimidazol sulfonska kislina**, glicerol stearat citrat, hidrogenirani kakavovi gliceridi, diškrobov fosfat, avokadovo olje, škrob tapioke, VP/eikosen kopolimer, fenoksietanol, ekstrakt kamilice, ksantanski gumi, pantenol, glicerol stearat, tokoferil acetat, parfum, silicijev dioksid, dinatrijeva EDTA, natrijev cetearil sulfat, natrijev hidroksid, limonen, alfa-izometil ionen, benzilni alkohol

Krema za zaščito pred soncem z ZF 30: voda, C12-15 alkil benzoat, glicerol, **butilmetoksi dibenzoilmetan**, **etilheksil salicilat**, etilheksil stearat, denaturiran alkohol, **titanov dioksid (nano)**, **etilheksil triazon**, **dietilamino hidroksibenzoil heksilbenzoat**, **fenilbenzimidazol sulfonska kislina**, glicerol stearat citrat, hidrogenirani kakavovi gliceridi, diškrobov fosfat, avokadovo olje, škrob tapioke, VP/eikosen kopolimer, ekstrakt kamilice, fenoksietanol, ksantanski gumi, pantenol, glicerol stearat, tokoferil acetat, parfum, silicijev dioksid, natrijev hidroksid, dinatrijeva EDTA, natrijev cetearil sulfat, limonen, dimetikon, alfa-izometil ionen, benzilni alkohol

Krema za zaščito pred soncem z ZF 50: voda, C12-15 alkil benzoat, etilheksil stearat, glicerol, **butilmetoksi dibenzoilmetan**, **dietilamino hidroksibenzoil heksilbenzoat**, **etilheksil salicilat**, denaturiran alkohol, **titanov dioksid (nano)**, **etilheksil triazon**, cetearilni alkohol, glicerol stearat citrat, avokadovo olje, VP/eikosen kopolimer, ekstrakt kamilice (Camella Sinensis Leaf Extract), fenoksietanol, ksantanski gumi, silicijev dioksid, glicerol stearat, tokoferil acetat, parfum, mikrokristalna celuloza, dinatrijeva EDTA, natrijev cetearil sulfat, dimetikon, natrijev hidroksid, kalcijev alginat, alfa-izometil ionen, benzilni alkohol

4.2 VSEBNOST ANORGANSIH SNOVI V IZDELKIH ZA ZAŠČITO PRED SONCEM

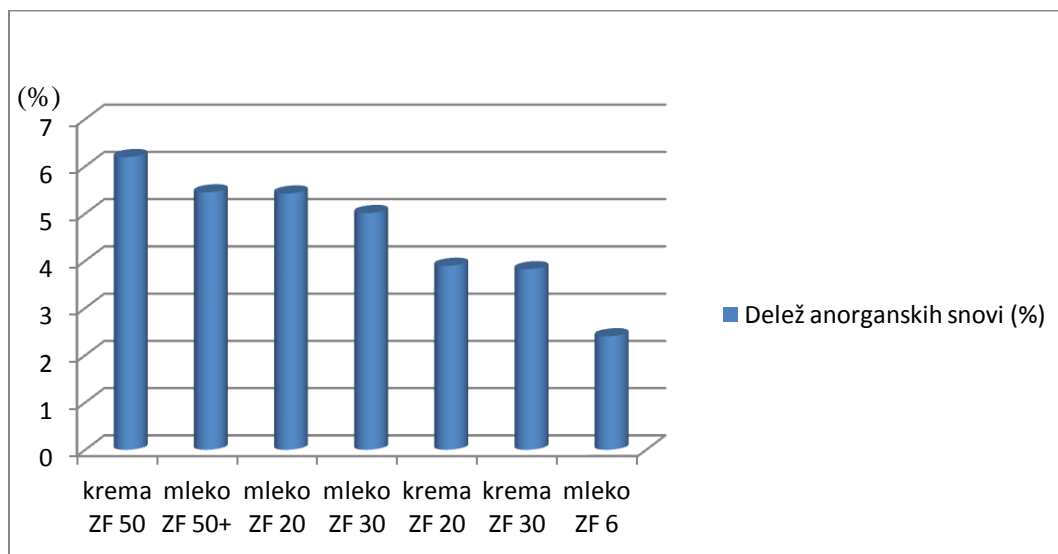
Vsebnost anorganskih snovi smo določili s padcom mase kreme oz. mleka za zaščito pred soncem po segrevanju. Krivulja padca mase je bila pri vseh vzorcih zelo podobna. Masa je na začetku od 30 °C do 120 °C počasi konstantno padala, od približno 120 °C do 310 °C pa je bil padec mase hiter, nato pa je spet počasi padala do 570 °C. Na sliki 5 je predstavljena termogravimetrična analiza kreme ZF 30. Rezultati deležev anorganskih snovi v vzorcih so podani v preglednici III.



Slika 5: TGA analiza kreme ZF 30 v kisikovi atmosferi s konstantno hitrostjo segrevanja (20 °C/min od 30 do 1000 °C)

Preglednica III: *Delež anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem*

Izdelek	Padec mase (%)	Delež suhe snovi (%)
Mleko ZF 6	- 97,60	2,40
Mleko ZF 20	- 94,58	5,42
Mleko ZF 30	- 94,99	5,01
Mleko ZF 50+	- 94,55	5,45
Krema ZF 20	- 96,11	3,89
Krema ZF 30	- 96,18	3,82
Krema ZF 50	- 93,80	6,20



Slika 6: *Primerjava deleža anorganske snovi v izdelkih za zaščito pred soncem*

Po termogravimetrični analizi smo v vzorcu dobili suho anorgansko snov, titanov dioksid, ki je prisoten v vseh izdelkih in silicijev dioksid, ki je prisoten v manjši količini. V mleku ZF 50+ silicijevega dioksida ni bilo navedenega na seznamu sestavin, kar pomeni da je bila suha snov v tem vzorcu izključno titanov dioksid.

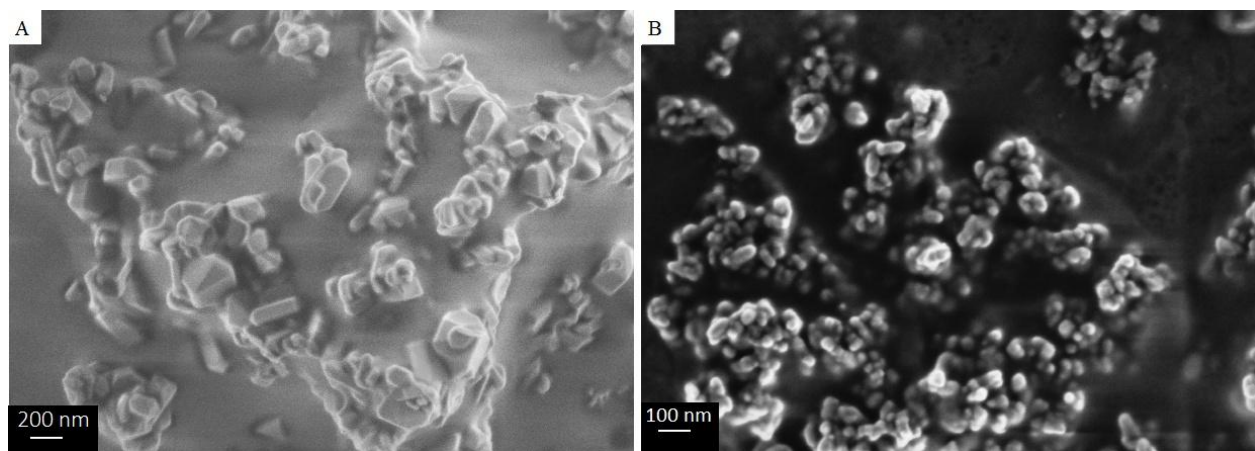
Največji delež anorganske snovi imata krema z visoko zaščito (ZF 50), in sicer 6,2 %, ter mleko ZF 50+ s 5,5 %. Sledita jima mleka z ZF 20 in 30 (srednja in visoka zaščita) s 5,4 % in 5,0 %. Kremi 20 in 30 imata podobna deleža anorganske snovi (3,9 % in 3,8 %). Mleko z najnižjo

zaščito, ZF 6, je vsebovalo najmanjši delež anorganskih snovi (2,4 %). Iz rezultatov lahko zaključimo, da v primeru analiziranih vzorcev, obstaja povezava med deležem anorganske snovi (titanovega dioksida) in zaščitnim faktorjem.

4.3 SEM ANALIZA

S SEM analizo smo ugotavljali velikost, porazdelitev velikosti, obliko primarnih delcev in stopnjo agregacije nanodelcev titanovega dioksida v vzorcih. S SEM smo posneli TiO_2 , ki smo ga izolirali na dva načina: s termogravimetrično metodo (TGA) in s filtracijo skozi PTFE filter z velikostjo por 0,200 μm .

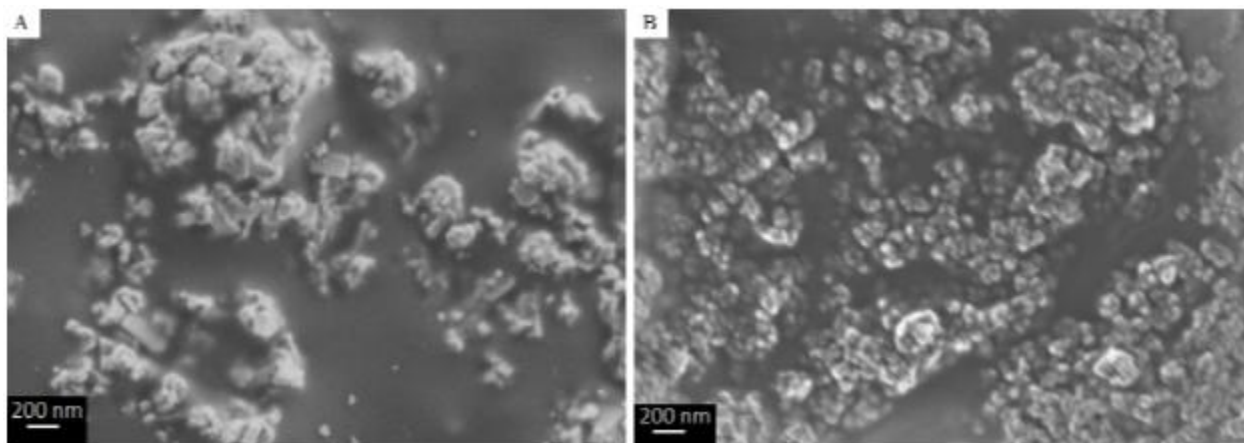
Na sliki 7 je prikazan vzorec TiO_2 mleka ZF 6 pridobljen s TGA (A) in s filtracijo (B). V vzorcu titanovega dioksida iz TGA opazimo nekoliko večje delce kot pri delcih izoliranih s filtracijo. Vidni so delci paličastih oblik z dolžino približno 200 nm in širino pod 100 nm in poliedričnih struktur, ki so oglate s poudarjenimi robovi. Delci so agregirani. V vzorcu titanovega dioksida izoliranega s filtracijo so prisotni agregati sferičnih primarnih delcev, opaznih je tudi nekaj paličastih nanodelcev. Velikost primarnih delcev se giblje od približno 50 do 80 nm. Agregacija ali aglomeracija delcev pri vzorcih TGA sta najverjetneje posledici izpostvitve visoki temperaturi.



Slika 7: SEM slika vzorca TiO_2 mleka za zaščito pred soncem ZF 6: TiO_2 izoliran s TGA pri 50.000-kratni povečavi (A) in TiO_2 izoliran s filtracijo pri 100.000-kratni povečavi (B).

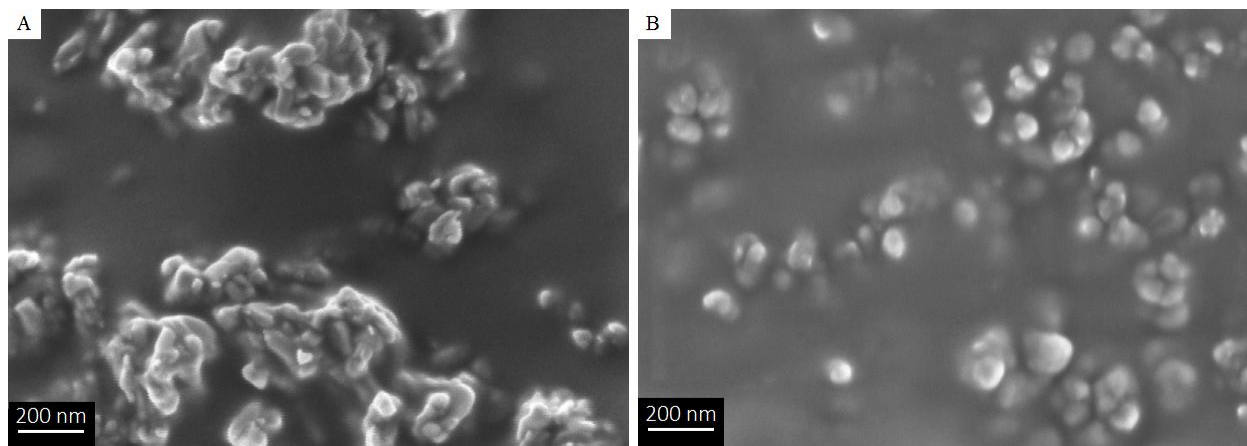
V vzorcu termogravimetrične analize mleka za zaščito pred soncem z ZF 20 (slika 8A) so prisotni agregirani delci in primarni delci nepravilnih poliedričnih oblik. Velikost primarnih delcev je pod 100 nm, medtem ko so agregati veliki tudi do 200 nm in več. Pri vzorcu, ki smo ga

izolirali s filtracijo je opazna ozka porazdelitev velikosti primarnih delcev, saj so bili prisotni delci v velikostnem območju od približno 40 do 60 nm. Ti delci so sferične oblike.



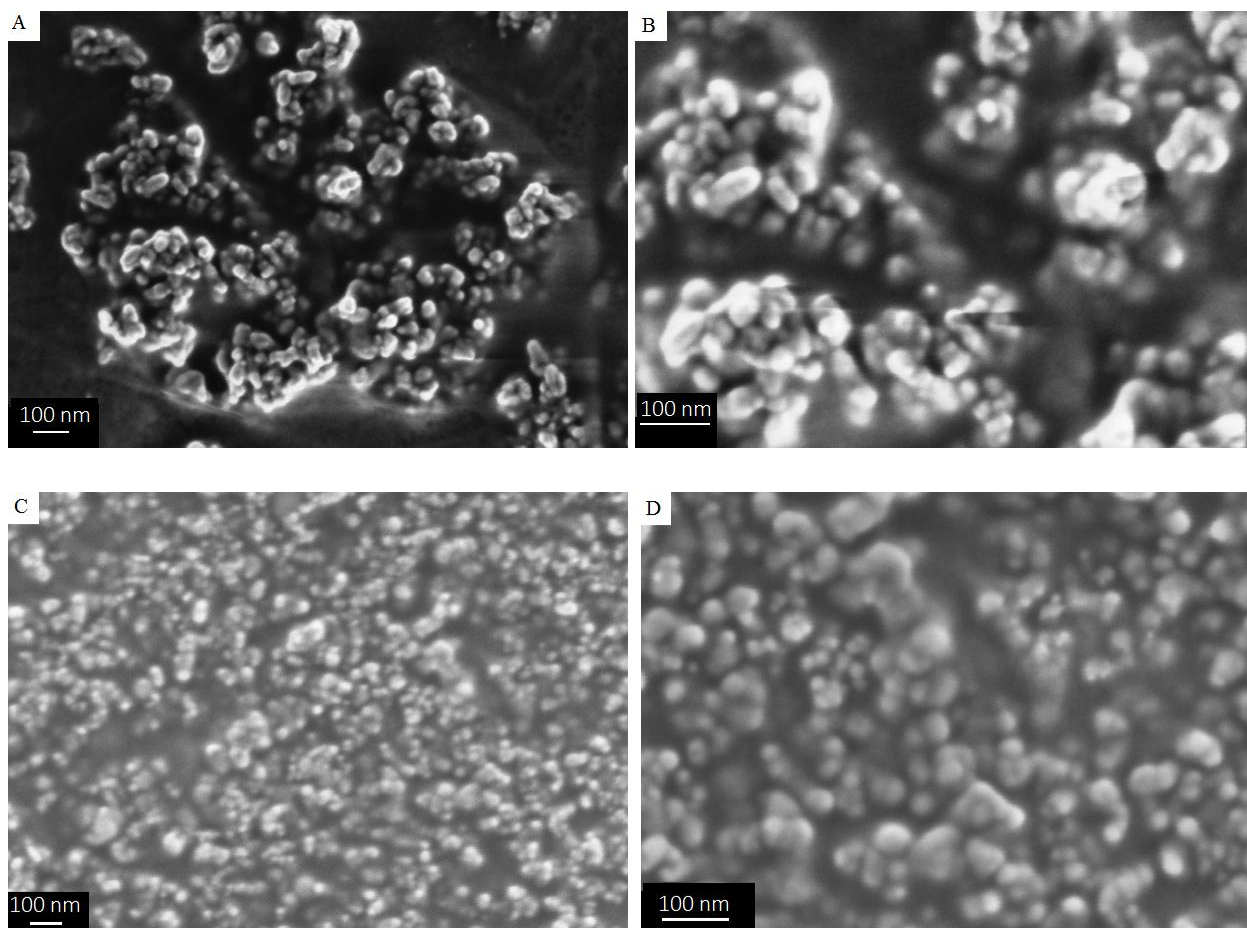
Slika 8: SEM slika TiO_2 mleka ZF 20: TiO_2 izoliran s TGA (A) in TiO_2 izoliran s filtracijo (B). Obe sliki sta posneti pod 50.000-kratno povečavo.

V vzorcu termogravimetrične analize mleka z ZF 30 (slika 9A) so prisotni agregati z velikostjo od 100 do 150 nm, ter aglomerati, skupki šibko povezanih agregatov v velikosti nad 200 nm. Velikost primarnih delcev je okoli 70 nm. Na sliki 9B je primarna velikost delcev podobna vzorcu TGA (od 50 do 100 nm), delci so sferične oblike in se držijo skupaj, vendar ni opaznih aglomeratov, zato lahko sklepamo, da je prisotnost aglomeratov v vzorcu posledica termogravimetrične analize oziroma izpostavitve visoki temperaturi (do 1000°C).



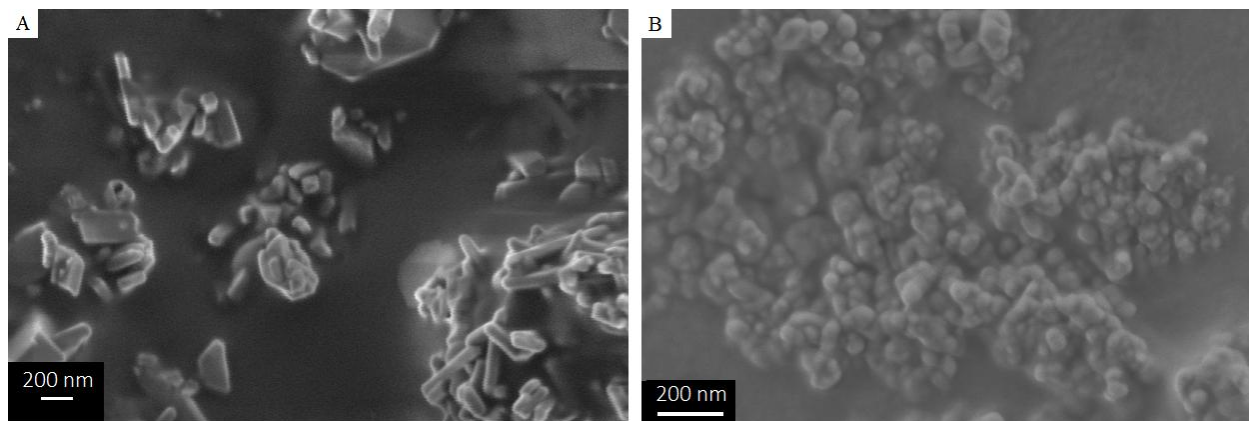
Slika 9: SEM slika TiO_2 mleka ZF 30: TiO_2 izoliran s TGA (A) in TiO_2 izoliran s filtracijo (B). Obe sliki sta posneti pri 100.000-kratni povečavi.

Tudi v mleku za zaščito pred soncem z ZF 50+ (slika 10A, B) je pri vzorcu opazno, da se delci titanovega dioksida bolj držijo skupaj, opazni so aglomerati. Velikost primarnih delcev TiO_2 je enaka pri vzorcu pridobljenem s TGA in vzorcu izoliranemu s filtracijo. Velikost primarnih delcev se giblje v območju od 25 do 50 nm. Vsi delci so sferične oblike.



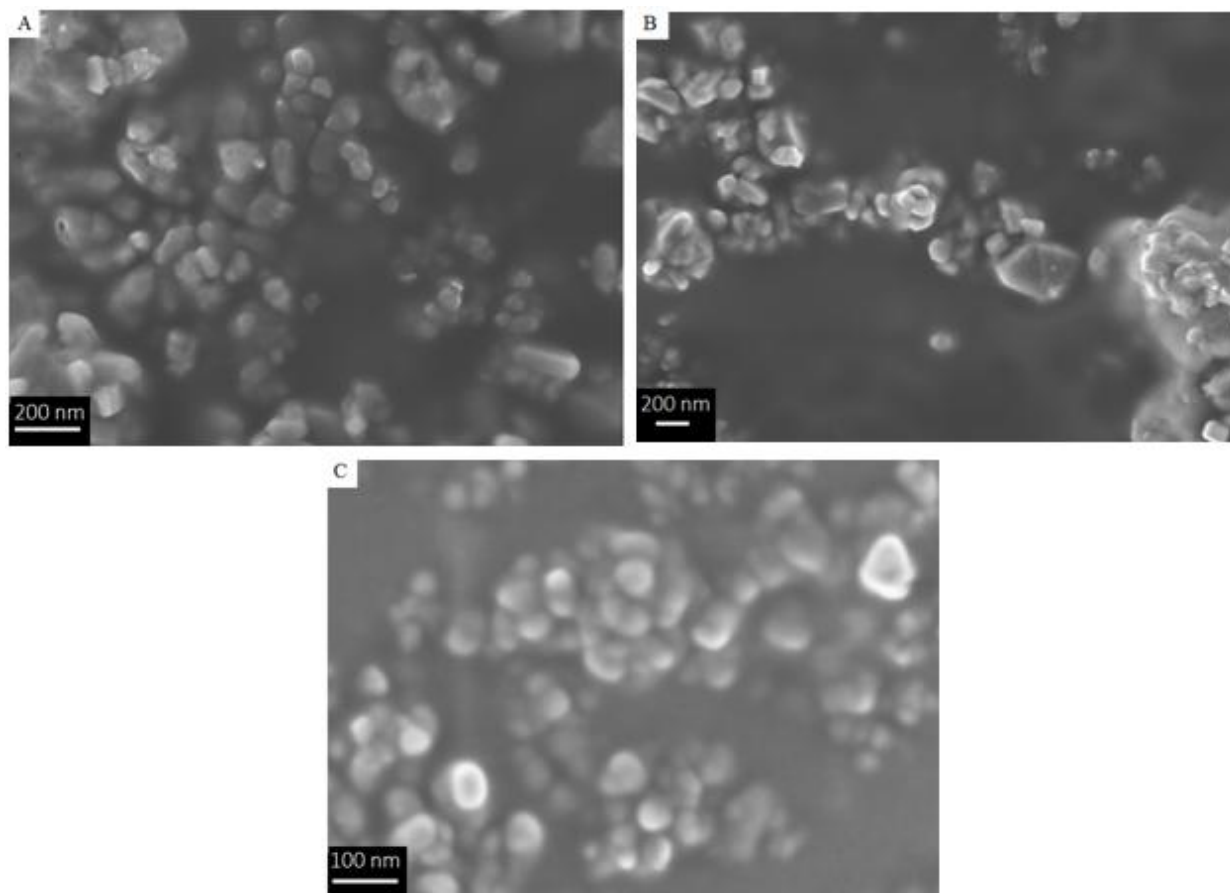
Slika 10: SEM slika TiO_2 mleka ZF 50+: TiO_2 izoliran s TGA pod 100.000-kratno povečavo (A) in 200.000-kratno povečavo (B) ter TiO_2 izoliran s filtracijo pod 100.000- in 200.000-kratno povečavo (C, D).

Delci titanovega dioksida iz kreme z ZF 20 pridobljeni s TGA (slika 11A) so paličaste oblike z dolžino 200 nm in širino okoli 50 nm. Prisotnih je nekaj delcev poliedrične oblike z velikostjo pod 100 nm. V vzorcu TiO_2 , ki smo ga izolirali s filtracijo pa so opazni primarni delci sferične oblike z velikostjo pod 100 nm, od 45 do 60 nm. Razlog zakaj ni paličastih oblik v vzorcu TiO_2 izoliranega s filtracijo, je ta, da so palčke najverjetneje prešle membranski filter z velikostjo por 200 nm.



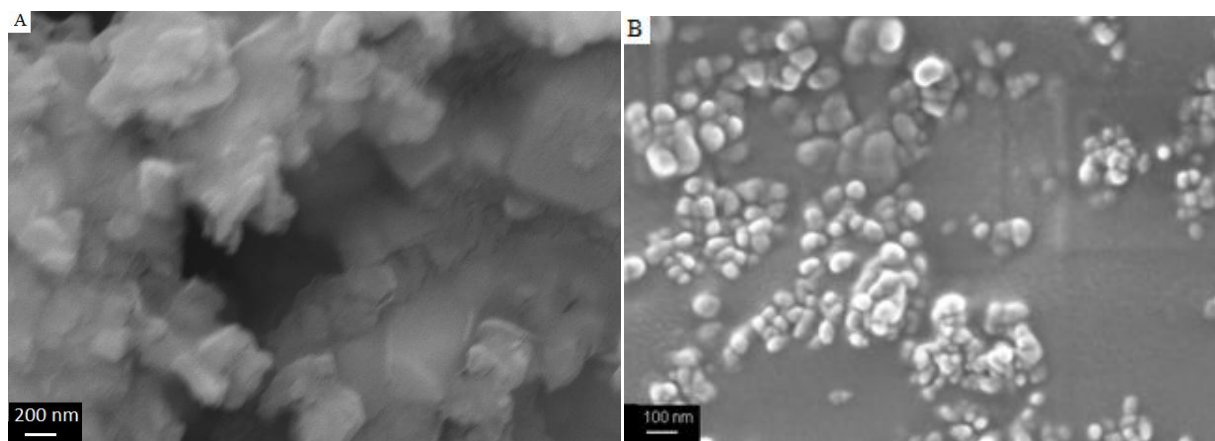
Slika 11: SEM slika TiO_2 kreme ZF 20: TiO_2 izoliran s TGA pri 50.000-kratni povečavi (A) in TiO_2 izoliran s filtracijo pri 100.000-kratni povečavi (B).

Na sliki 12 A, B so prikazani delci TiO_2 kreme z ZF 30 pridobljeni s TGA. Opazimo večinoma sferične delce s širšo porazdelitvijo velikosti od 30 do 100 nm. Prisotnih je še nekaj delcev paličastih oblik prav tako pod velikostnim razredom 100 nm. Prevladujejo delci velikosti od 20 do 40 nm, nekaj je tudi delcev velikih od 80 do 100 nm. Delci titanovega dioksida izoliranega s filtracijo (Slika 12 C) so enako veliki kot delci iz termogravimetrije ter enakih oblik. Vsi delci so agregirani.



Slika 12: SEM slika TiO_2 kreme ZF 30: TiO_2 izoliran s TGA pri 100.000-kratni povečavi (A) in 50.000-kratni povečavi (B), TiO_2 izoliran s filtracijo pri 200 000-kratni povečavi (C).

Na sliki 13B so prikazani delci TiO_2 kreme ZF 50, ki so bili izolirani s filtracijo. Opazimo lahko tako agregate kot tudi posamezne primarne delce TiO_2 sferične oblike s širšo porazdelitvijo velikosti. Večina delcev je v velikostnem območju od 30 do 60 nm, nekaj jih je tudi velikih od 80 do 100 nm. Glede na prisotnost posameznih primarnih delcev titanovega dioksida lahko sklepamo na njihovo prisotnost tudi v kremi za zaščito pred soncem. Delci TiO_2 iz termične analize (slika 13A) so poliedrične oblike velikosti okoli 200 nm. Se popolnoma razlikujejo od tistih delcev izoliranih s filtracijo. Verjetnost je tudi, da so to delci silicijevega dioksida in ne titanovega dioksida.



Slika 13: SEM slika TiO_2 kreme ZF 50: TiO_2 izoliran s TGA (A) in TiO_2 izoliran s filtracijo (B) pri 100.000-kratni povečavi.

4.4 ELEMENTNA ANALIZA

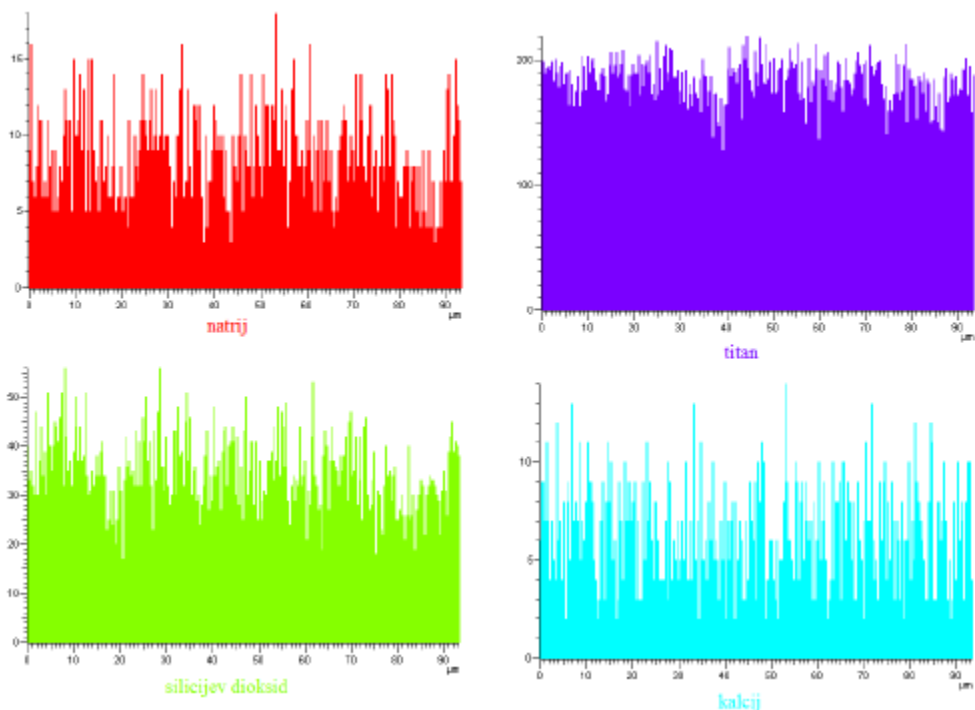
Elementno analizo smo opravili z EDS detektorjem na elektronskem mikroskopu in pri tem uporabili elektronski vrstični mikroskop. Elementna sestava izdelkov za zaščito pred soncem je predstavljena v preglednici IV. Prisotnost posameznega elementa smo določili kvalitativno in semikvantitativno.

Preglednica IV: *Elementna sestava posameznih izdelkov za zaščito pred soncem določena z EXDS analizo.*

Izdelek za zaščito pred soncem	Elementi
mleko ZF 6	Ti, Si, Na, Ca
mleko ZF 20	Ti, Si, Na, S, K, Mn, Cr, Fe
mleko ZF 30	Ti, Si, Na
mleko ZF 50+	Ti, Si, Na
krema ZF 20	Ti, Si, Na, S, Mn, Cr, Fe
krema ZF 30	Ti, Si, Na, S
krema ZF 50	Ti, Si

Iz semikvantitativne elementne analize je razvidno, da je v vseh izdelkih prisotnega največ titana (Ti), kar je pričakovano zaradi vsebnosti titanovega dioksida kot UV filtra. Sledi mu silicij (Si). V vseh formulacijah izdelkov je prisoten v obliki silicijevega dioksida, razen v mleku ZF 50+. Zato lahko sklepamo, da so nanodelci titanovega dioksida površinsko obdelani s silicijevim dioksidom ali silicijevim hidroksidom z namenom preprečevanja agregacije in aglomeracije ter zmanjševanja fotokatalitske aktivnosti. V vseh izdelkih je prisoten tudi natrij (Na), razen v kremi ZF 50. V vseh formulacijah se pojavlja v obliki dinatrijeve EDTA (kelator kovinskih ionov) in natrijevega hidroksida (vloga pufra), v treh izdelkih pa tudi kot natrijev cetearil sulfat (vloga površinsko aktivne snovi). V treh izdelkih je v sledovih možno zaznati še žveplo (S), ki je lahko prisotno kot stranski produkt obdelave titanovega dioksida. Titanov dioksid lahko pridobivajo po tako imenovanem sulfatnem postopku, kjer se ruda razklopi s koncentrirano žveplo (VI) kislino, nastalo suspenzijo morajo očistiti, iz nje oboriti hidratni titanov dioksid, ga očistiti in s kalcinacijo pretvoriti v titanov dioksid (34). V mleku z ZF 6 je prisoten tudi kalcij (Ca), ki je lahko prisoten kot nečistota v rudi v obliki kalcijevega oksida. V sledovih so prisotne še nekatere

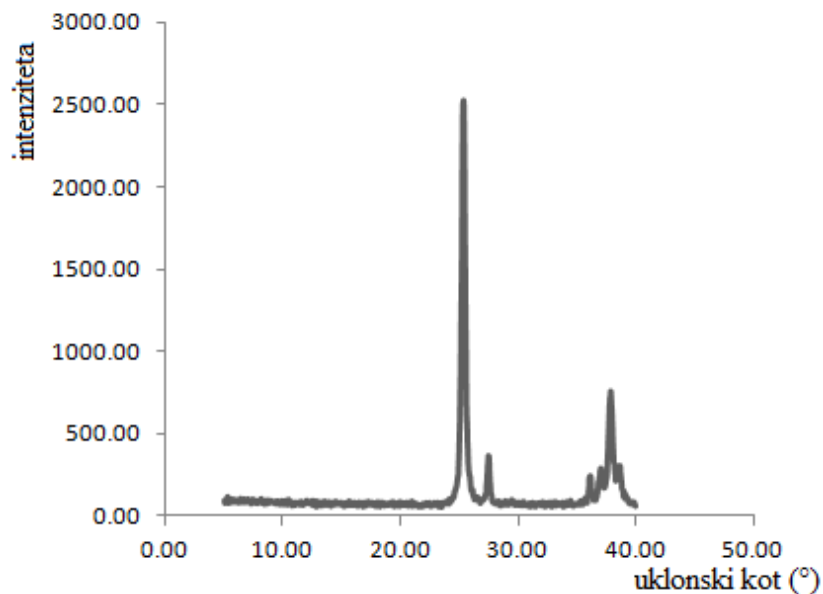
težke kovine, mangan (Mn), krom (Cr) in železo (Fe). Tudi te so prisotne v rudi (predvsem v ilmenitu, FeTiO_3) iz katere pridobivajo titanov dioksid. Prisotni so v obliki kovinskih oksidov (MnO , CrO , FeO , Fe_2O_3) (14). Na sliki 14 je predstavljena elementna analiza mleka ZF 6. Ostale analize elementov izdelkov za zaščito pred soncem so v prilogi 1.



Slika 14: Elementna analiza mleka za zaščito pred soncem ZF 6

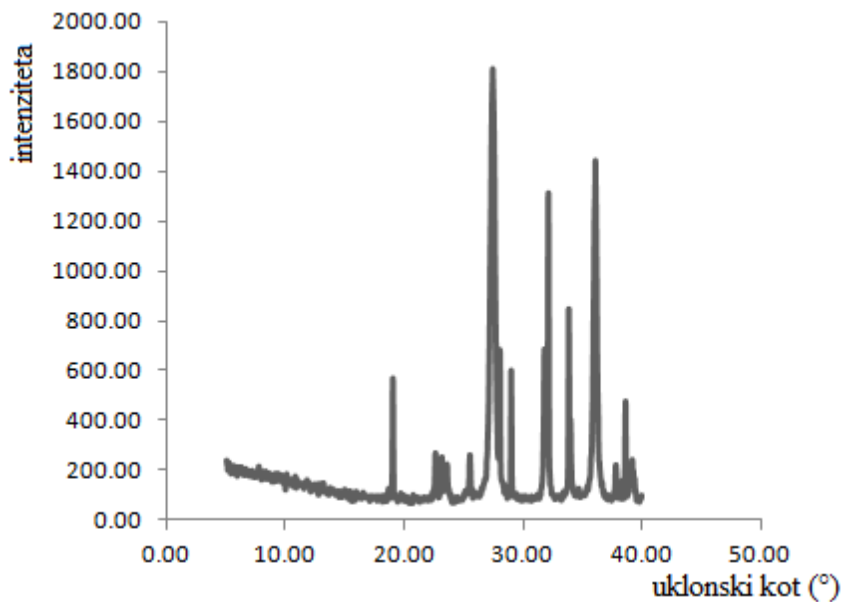
4.5 DOLOČANJE KRISTALNE STRUKTURE

Rentgenska praškovna difraktograma sta predstavljena na slikah 15 in 16. Rentgenski difraktogram za mleko z ZF 50+ (slika 15) kaže, da je anatasna oblika z uklonskima vrhovoma pri $25,4^\circ$ in $38,7^\circ$ najbolj zastopana kristalna oblika v tem vzorcu (35). Manjši vrh je pri $27,4^\circ$, kar kaže na prisotnost rutilne oblike. To, da je anatasna oblika najbolj zastopana v vzorcu, je lahko posledica izpostavitve visoki temperaturi pri pripravi vzorca. Vzorec smo namreč pripravili tako, da smo ga segreli na 650°C , prehod rutilne v anatasno obliko pa se zgodi med 600 in 1100°C . Poleg temperature obstajajo še drugi dejavniki, ki vplivajo na prehod rutila v anatas. Ti so atmosfera, tlak, kot tudi velikost delcev in nasipna gostota (22).



Slika 15: Difraktogram titanovega dioksida mleka za zaščito pred soncem ZF 50+

Vrhovi v vzorcu kreme ZF 20 so značilni za rutilno obliko titanovega dioksida (slika 16). Najmočnejši uklonski vrh je opazen pri 27,4° nato še en pri 36,1°, kar je značilno za rutilno obliko (36). V kremi za zaščito pred soncem ZF 20 je prisoten tudi silicijev dioksid, zato je tudi opaznih več vrhov na difraktogramu.



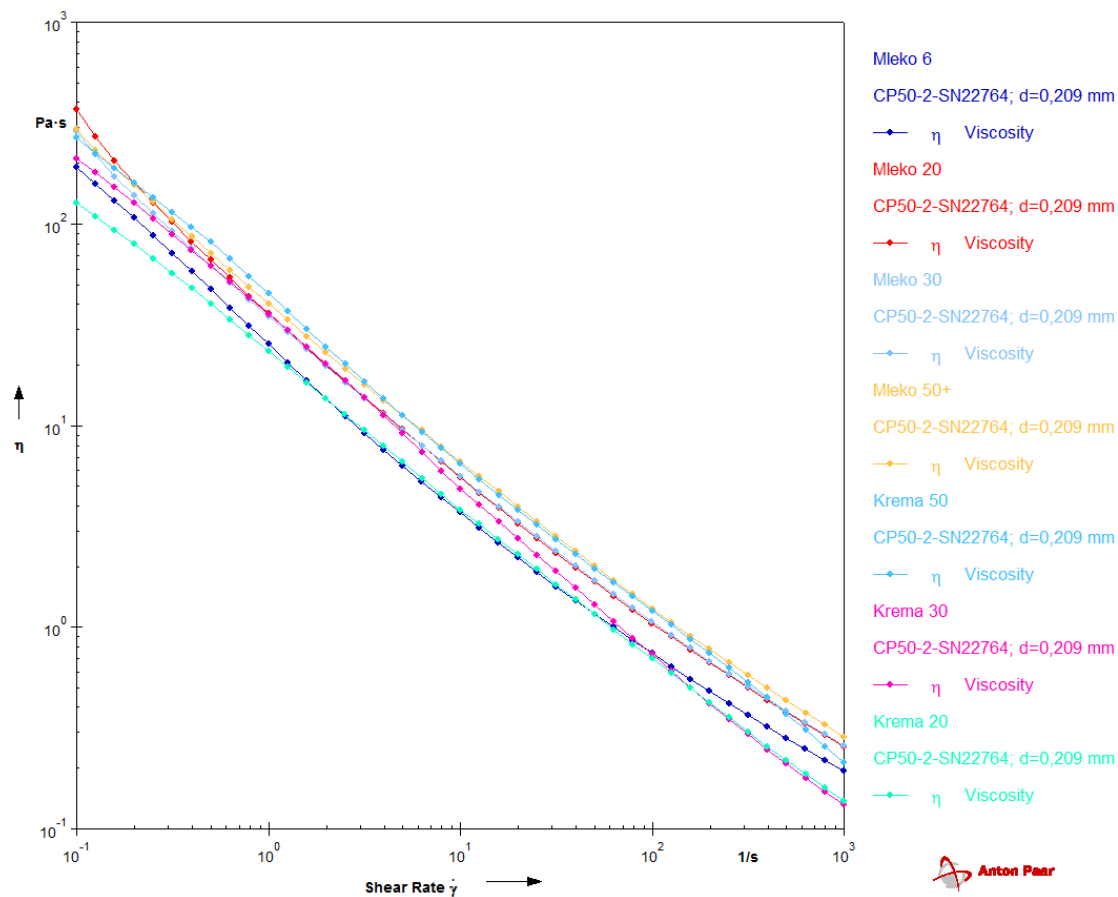
Slika 16: Difraktogram titanovega dioksida v kremi ZF 20

4.6 REOLOŠKE LASTNOSTI

Z rotacijskim viskozimetrom smo preučili viskoznost izdelkom in ugotovili, da izkazujejo psevdoplastično obnašanje, kar je značilno za ne-newtonske sisteme. Takšne formulacije pustijo koherenten film na koži po nanosu z enakomerno razporejenimi UV filtri, kar je pomembno za doseganje zaščitnega faktorja, ki je naveden na ovojnini (37). Za specifično reološko obnašanje ima pomemben vpliv podlaga formulacije.

Proučevali smo obnašanje izdelkov za zaščito pred soncem z vidika odvisnosti njihove viskoznosti od strižne hitrosti. Na podlagi viskoznostnih krivulj smo ugotovili, da vsi izdelki za zaščito pred soncem izkazujejo ne-newtonsko strižno odvisno zmanjšanje viskoznosti, ki je značilno za psevdoplastične sisteme. Razlog za takšno obnašanje je ureditev strukturnih elementov v smeri toka kot posledica striga. Delovanje zunanje sile povzroči preureditev polimernih molekul vzdolž osi, kar zmanjša notranje trenje med molekulami.

Na sliki 17 so predstavljene viskoznostne krivulje izdelkov, za katere je značilno, da viskoznost pada z naraščujočo strižno obremenitvijov, preglednici **V** pa so navedene vrednosti viskoznosti.



Slika 17: Viskoznostne krivulje izdelkov za zaščito pred soncem

Preglednica V: Sprememba viskoznosti (η) v odvisnosti od strižne hitrosti ($\dot{\gamma}$) pri temperaturi $25^\circ C$.

	Začetna strižna hitrost ($0,1 s^{-1}$)	Končna strižna hitrost ($1000 s^{-1}$)
Mleko ZF 6	191,7 Pa s	0,19 Pa s
Mleko ZF 20	370,5 Pa s	0,26 Pa s
Mleko ZF 30	275,8 Pa s	0,25 Pa s
Mleko ZF 50+	293,2 Pa s	0,29 Pa s
Krema ZF 20	126,9 Pa s	0,17 Pa s
Krema ZF 30	210,6 Pa s	0,31 Pa s
Krema ZF 50	266,2 Pa s	0,24 Pa s

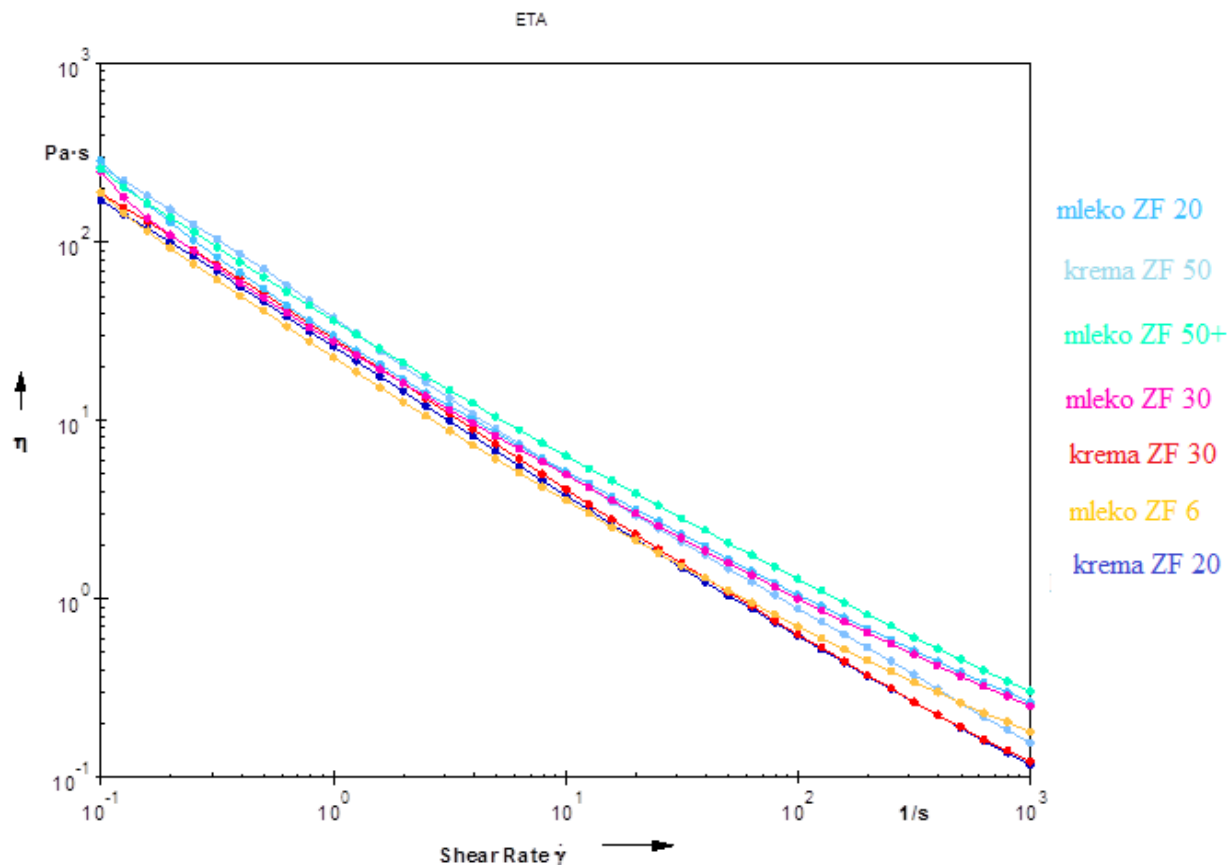
Opazimo, da so viskoznosti istega velikostnega razreda, vendar se med seboj razlikujejo. Razlike med začetnimi vrednostmi nakazujejo, da se lahko izdelki istega proizvajalca med seboj nekoliko razlikujejo. Najvišje vrednosti imajo mleka za zaščito pred soncem, in sicer najvišjo ima mleko ZF 20, nato mleko ZF 30, 50 in 6. Kreme so imele nekoliko nižjo viskoznost, najmanjšo je imela krema ZF 20.

Sredstva za uravnavanje viskoznosti so v mlekih za zaščito pred soncem naslednja: VP/heksadekan kopolimer, C10-30 alkil akrilatni krosopolimer, ksantan gumi in karbomer. V mleku ZF 50+ je prisoten še triakontanil PVP. V kremah pa so prisotni škrob tapioke, VP/Eikosen kopolimer in ksantanski gumi. V kremi z ZF 50 sta prisotna še kalcijev alginat ter mikrokrystalna celuloza. Viskoznost je poleg dodanega sredstva za uravnava viskoznosti odvisna tudi od njegove količine.

Izdelke smo nato izpostavili 50 °C za 4 ure in jim pri temperaturi 25 °C ponovno izmerili viskoznost v odvisnosti od strižne hitrosti. Vrednosti viskoznosti so podane v preglednici VI, viskoznostne krivulje na sliki 18.

Preglednica VI: Sprememba viskoznosti v odvisnosti od strižne hitrosti po izpostavitvi izdelkov na 50 °C za 4 ure

	Viskoznost pri $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$	Viskoznost pri $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$
Mleko ZF 6	188,8 Pa s	0,18 Pa s
Mleko ZF 20	283,3 Pa s	0,26 Pa s
Mleko ZF 30	252,6 Pa s	0,25 Pa s
Mleko ZF 50+	257,8 Pa s	0,30 Pa s
Krema ZF 20	170,9 Pa s	0,11 Pa s
Krema ZF 30	186,4 Pa s	0,12 Pa s
Krema ZF 50	261,7 Pa s	0,16 Pa s



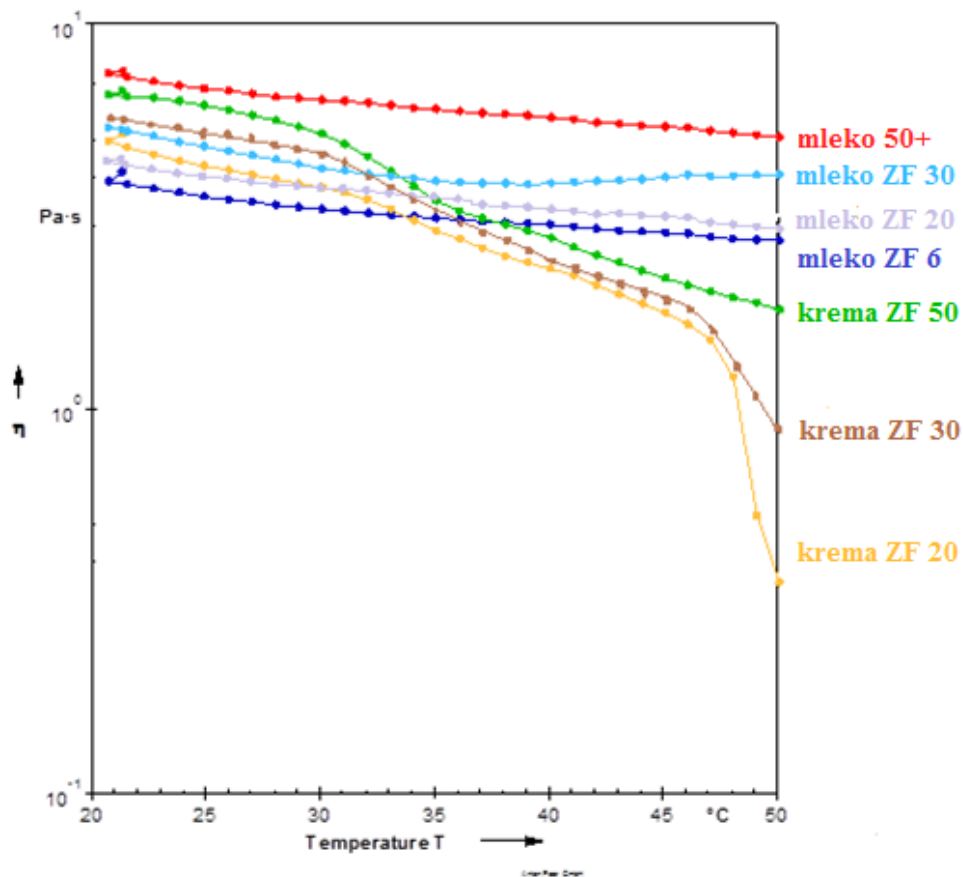
Slika 18: Viskoznostne krivulje izdelkov po izpostavitvi 50 °C za štiri ure

Iz preglednice V in VI je razvidno, da se je viskoznost pri začetni strižni hitrosti $0,1 \text{ s}^{-1}$ vsem izdelkom znižala po izpostavitvi 50 °C, razen kremi ZF 20, ki se je zvišala kar za 44,0 %. Verjetno je pri segrevanju prišlo do večjega izparevanja topil kot pri ostalih izdelkih. Glavni topili, voda in alkohol sta se kondenzirala na steni zaprte bučke in smo zato pri jemanju vzorca iz bučke, vzeli vzorec z nižjo vsebnostjo vode oz. alkohola. V povprečju se je viskoznost šestim izdelkom zmanjšala za 7,9 %. Padeč viskoznosti izdelkov v odvisnosti od strižne hitrosti je zelo podoben izdelkom pred izpostavitvijo visoki temperaturi.

Preučili smo še spremembo viskoznosti v odvisnosti od temperature. Pri konstantni strižni hitrosti smo nadzorovano spreminjali temperature od 20 °C do 50 °C in ugotovili, da vsem izdelkom viskoznost pada z naraščujočo temperature. Viskoznostne krivulje so prikazane na sliki 19 in vrednosti v preglednici VII.

Preglednica VII: *Vrednosti viskoznosti ob začetni in končni temperaturi pri konstantni strižni napetosti ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$).*

	Začetna temperatura (20 °C)	25 °C	Končna temperatura (50 °C)
Mleko ZF 6	3,90 Pa s	3,00 Pa s	2,73 Pa s
Mleko ZF 20	4,76 Pa s	4,25 Pa s	3,48 Pa s
Mleko ZF 30	5,36 Pa s	4,79 Pa s	4,03 Pa s
Mleko ZF 50+	7,42 Pa s	6,80 Pa s	2,73 Pa s
Krema ZF 20	4,96 Pa s	4,27 Pa s	0,35 Pa s
Krema ZF 30	5,84 Pa s	5,27 Pa s	0,77 Pa s
Krema ZF 50	6,57 Pa s	6,16 Pa s	1,79 Pa s



Slika 19: Odvisnost viskoznosti (η) izdelkov za zaščito pred soncem od temperature

Pri mlekah za zaščito pred soncem je bil padec viskoznosti konstanten in minimalen v primerjavi s kremami, katerim viskoznost je padala hitreje. Iz rezultatov smo zaključili, da so mleka za zaščito pred soncem bolj primerna za uporabnika, saj se jim viskoznost le malo spremeni pri visokih temperaturah. S tem testom smo ponazorili, kako se lahko spremeni viskoznost pripravku pri povišani temperaturi v realnem okolju. Glede na to, da so ti izdelki pogosto izpostavljeni visokim temperaturam na soncu, je bolj sprejemljivo za uporabnika da se viskoznost čim manj zmanjša in s tem obdrži konsistenca izdelka za lažji nanos na kožo.

4.7 VIZUALNA OCENA TRANSPARENTNOSTI

Organoleptične lastnosti sestavljajo parametri, ki jih uporabljamo za sprejemljivost kozmetičnega izdelka. Le-te določamo na podlagi vizualne ocene kot so izgled, barva, vonj, mazljivost, konsistenca in film, ki ga tvorijo na koži.

Za izdelke za zaščito pred soncem je ena pomembnejših organoleptičnih lastnosti transparentnost pripravka po nanosu na kožo. Transparentni izdelki za zaščito pred soncem so namreč estetsko bolj sprejemljivi za uporabnika, kot če puščajo belo barvo po nanosu na kožo. Transparentnost izdelkov za zaščito pred soncem, ki vsebujejo nanodelce titanovega dioksida, je odvisna od lomnega količnika ter velikosti delcev TiO_2 . Vsi izdelki so se izkazali za transparentne, saj vsebujejo primarne delce titanovega dioksida manjše od 100 nm, njihove agregate pa ne večje od 200 nm.



Slika 20: *Transparentnost krem za zaščito pred soncem*

Slika 20 prikazuje transparentnost krem za zaščito pred soncem. Delci titanovega dioksida so v teh izdelkih manjši od 100 nm. V kremi ZF 20 so veliki od 45 do 60 nm, v kremi ZF 30 je večina delcev velikosti od 20 do 40 nm, nekaj delcev pa okoli 100 nm. V kremi ZF 50 je opaznih največ delcev velikih od 30 do 60 nm, nekaj jih je tudi okoli 80 nm.



Slika 21: *Transparentnost mlekov za zaščito pred soncem*

Tudi mleka za zaščito pred soncem so se izkazala za transparentna (slika 21), saj vsa mleka vsebujejo primarne delce titanovega dioksida velika pod 100 nm, oziroma njihove aggregate ne večje od 200 nm. Velikost delcev TiO_2 v mleku ZF 50+ je od 25 do 50 nm, v mleku ZF 30 od 50 do 100 nm, v mleku ZF od 40 do 60 nm ter v mleku ZF 6 od 50 do 80 nm.

5. SKLEP

V diplomski nalogi smo s proučevanjem anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem ugotovili naslednje:

Izdelki za zaščito pred soncu istega proizvajalca so poleg nanodelcev titanovega dioksida vsebovali še vsaj od 2 do 5 organskih UV filtrov, katerih kombinacija je potrebna za doseganje končnega zaščitnega faktorja.

Vsebnost anorganskih snovi v izdelkih za zaščito pred soncem se je gibala med 2,4 in 6,2 %. Največjo vsebnost anorganske snovi sta imeli krema ZF 50 (visoka zaščita) in mleko ZF 50+ (zelo visoka zaščita). Najmanjšo vsebnost anorganske snovi pa je imelo mleko ZF 6 z najnižjo zaščito. Iz teh rezultatov lahko sklepamo, da količina titanovega dioksida dokaj pripomore h končnemu zaščitnemu faktorju.

Na slikah vrstične elektronske mikroskopije v vzorcih TiO_2 , ki smo ga izolirali s TGA, je opazna agregacija kot tudi aglomeracija delcev. Na SEM slikah TiO_2 izoliranega s filtracijo ni bilo prisotnih aglomeratov, zato lahko sklepamo, da je bila aglomeracija le posledica izpostavitve visokim temperaturam pri termogravimetrični analizi. Delci TiO_2 izolirani s filtracijo so bili sferične oblike, v vseh izdelkih smo opazili njihove agregate in to, da so delci močno zlepljeni med seboj. V kremi ZF 50 smo lahko opazili tudi posamezne primarne delce in zato lahko sklepamo, da so v izdelkih za zaščito pred soncem poleg agregatov najverjetneje prisotni tudi posamezni manjši primarni delci. Delci TiO_2 izoliranega s TGA so bili sferične in poliedrične oblike, prisotni so bili tudi delci v obliki paličic v velikosti 200 nm x 50 nm. Paličastih oblik nismo zaznali pri TiO_2 izoliranem s filtracijo. Možno je, da se niso ujeli na membranski filter z velikostjo por 200 nm, zato bi bilo smiselno ponoviti filtracijo skozi membranski filter z velikostjo por 100 nm. Pri mlekah za zaščito pred soncem je največje delce TiO_2 vsebovalo mleko z najnižjo zaščito (ZF 6), delci so bili veliki med 50 in 80 nm. Manjšo velikost delcev, od 40 do 60 nm, je imelo mleko ZF 20 (srednja zaščita), mleko ZF 30 je imelo nekoliko širšo porazdelitev velikosti. Velikost TiO_2 se je gibala med 50 in 100 nm. Mleko ZF 50+ je imelo najmanjše delce z velikostjo 25 nm, a so bili opazni tudi delci z velikostjo 50 do 60 nm. Podobne velikosti delcev smo opazili tudi pri kremah. Torej lahko zaključimo, da delci TiO_2 manjše velikosti prispevajo k višjemu zaščitnemu faktorju.

Elementna analiza je pokazala, da vsi izdelki vsebujejo največ titana, ki je v vseh izdelkih prisoten v obliki titanovega dioksida. V vseh vzorcih je prisoten tudi silicij, ki je v izdelkih prisoten kot silicijev dioksid, v mleku ZF 50+ ga ni navedenega na seznamu sestavin zato, lahko sklepamo, da so nanodelci TiO_2 površinsko obdelani s silicijevim dioksidom ali silicijevim hidroksidom. V kremi in mleku ZF 20 so prisotne v sledovih težke kovine mangan, železo, krom, ki so najverjetneje prisotne kot nečistote pri obdelavi rude iz katere pridobivajo TiO_2 .

Z rentgensko praškovo difrakcijo smo ugotovili, da v kremi ZF 20 prevladuje rutilna oblika titanovega dioksida, medtem ko je bila v mleku ZF 50+ prisotna predvsem anatasna oblika. Pri tem moramo upoštevati možnost transformacije rutilne oblike v anatasno pri visokih temperaturah. V kozmetičnih izdelkih je sicer bolj sprejemljiva rutilna oblika, saj je manj fotokatalitsko aktivna.

Z reološkim vrednotenjem izdelkov za zaščito pred soncem smo ugotovili, da formulacije izkazujejo psevdoplastično obnašanje. Le take pa tvorijo koherenten film na koži z enakomerno razporejenimi UV filtri, kar je pomembno za doseganje visokega zaščitnega faktorja. Viskoznosti izdelkov pri začetni strižni hitrosti so bile v enakem velikostnem razredu in so se približno enako znižale z naraščujočo strižno hitrostjo. Temperatura je imela velik vpliv na viskoznost izdelkov. Prvi test določanja viskoznosti v odvisnosti od temperature je pokazal, da se je viskoznost mleka počasi in konstantno nižala, medtem ko se je viskoznost krem do 30 °C nižala, nad to temperaturo je bil padec viskoznosti nekoliko večji, po 45 °C pa se je bistveno znižala kremi ZF 30 in kremi ZF 50.

Pri vizualni oceni transparentnosti smo ugotovili, da so vsi izdelki za zaščito pred soncem transparentni, saj vsebujejo delce titanovega dioksida v velikostnem območju do 100 nm in njihove agregate do 200 nm.

6. VIRI

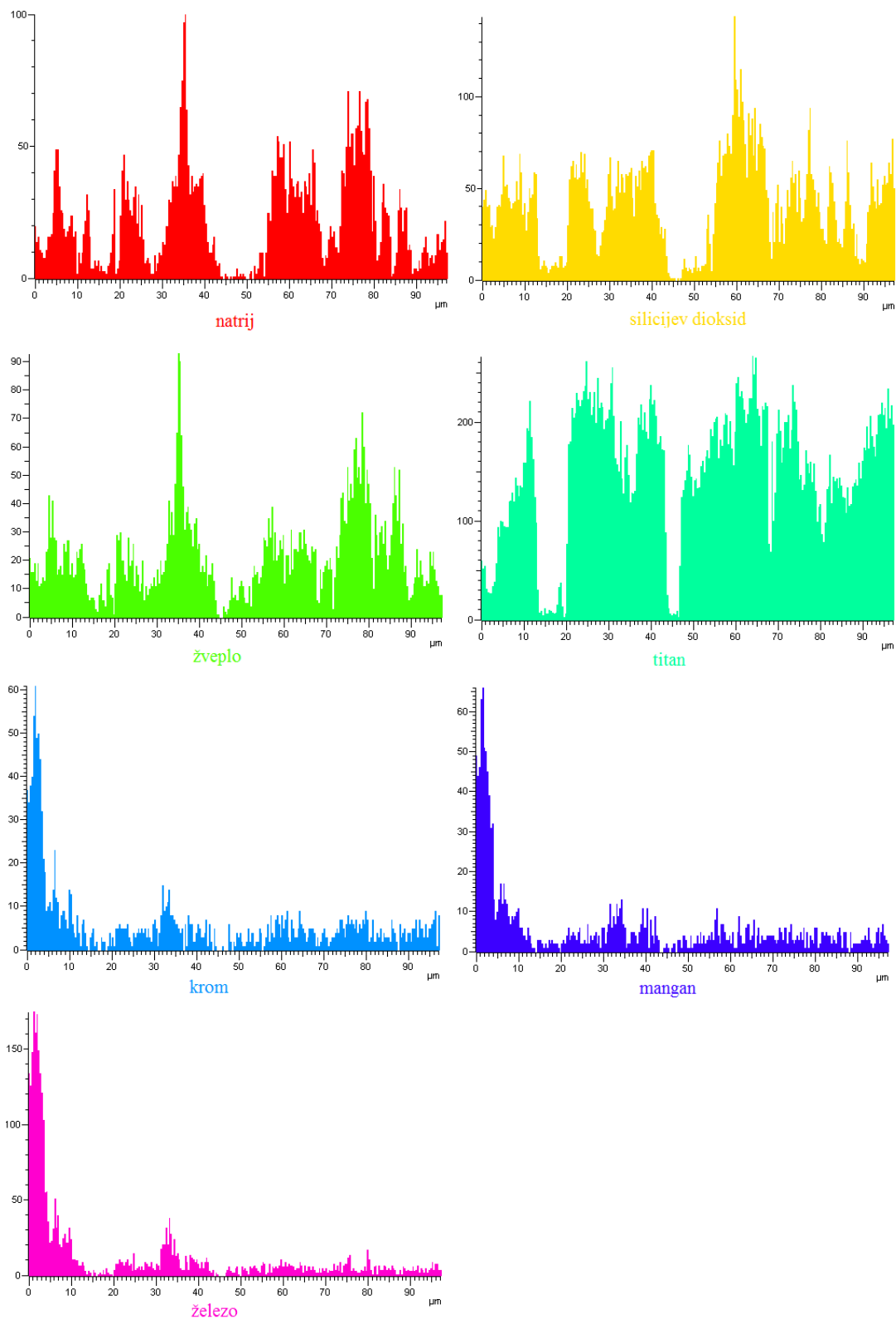
1. Lautenschlager S, Wulf HC, Pittelkow M: Photoprotection. *Lancet* 2007; 370: 528–37
2. Gonzalez S et al: The latest on skin photoprotection. *Clin Dermatol* 2008; 26: 614-626
3. <http://www.temis.nl/uvradiation/info/uvindex.html>, dostopano: 20.maj, 2015
4. Stiefel C and Schwack W. Photoprotection in changing times – UV filter efficacy and safety, sensitization processes and regulatory aspects. *Int J Cosmet Sci*, 2015, 37, 2–30
5. Koshy JC, Sharabi SE, Jerkins D, Cox J: Sunscreens: Evolving Aspects of Sun Protection. *J Pediat Health Care* 2010; 24: 343-346
6. Urbas R: Vplivi ultravijoličnega sevanja. *Razsvetljava* 2005, 14. Mednarodno posvetovanje Zbornik, 2005:1-14
7. Andre O.Barel, Marc Paye, Howard I Maibach: *Handbook of cosmetic science and technology*, 3.izdaja, New York, 2009: 311-330
8. Wolf R, Wolf D et al: Sunscreens. *Clin Dermatol* 2001; 19: 452-459
9. Osterwalder U, Sohn M, Herzog B: Global state of sunscreens. *Photodermatol Photoimmunol Photomed* 2014; 30: 62-80
10. Scientific Committee on Consumer Safety. Opinion on zinc oxide (nano form) 2013 SCCS/1489/12
11. Seznam dovoljenih UV filtrov v kozmetičnih izdelkih, Priloga VI, Uredba (ES) št. 1223/2009 Evropskega parlamenta in sveta o kozmetičnih izdelkih, 2009, Uradni list Evropske unije 2009; 342: 201-202
12. Jakopin Ž, Sollner Dolenc M: *Kozmetologija II, Koža in sonce: kozmetično aktivne sestavine, izdelki za zaščito in aktivno nego kože, strokovno izobraževanje*, Fakulteta za farmacijo, Ljubljana 2012: 34-47
13. <http://www.skincancer.org/prevention/uva-and-uvb/understanding-uva-and-uvb.html>, dostopano 20.maj 2015
14. <https://sl.wikipedia.org/wiki/Rutil.html>, dostopano 15.junij 2015
15. http://www.cinkarna.si/si/files/default/tio2/tdma_about_tio2_29032012_prevod_konni.pdf
16. Wiechers S et al. Titanium dioxide Particle Size Performance vs. Sun Protection Performance. *Cosmetics and Toiletries* 2013; 128: 332-338

17. Uredba ES št. 1223/2009 evropskega parlamenta in sveta o kozmetičnih izdelkih (prenovitev)
Uradni list Evropske unije L/342/73 – dostopno na: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:sl:PDF>
18. Schilling et al: Human safety review of nano titanium dioxide and zinc oxide. *Photochem.Photobiol.Sci* 2010; 9: 495-509
19. http://ec.europa.eu/consumers/cosmetics/cosing/index.cfm?fuseaction=search.details_v2&id=38617&back=1), dostopano 25.junij 2015
20. Godnjavec J, Znoj B, Venturini P, Žnidaršič A. The application of rutile nano – crystalline titanium dioxide as UV absorber. *Informacije MIDEM* 2010; 40: 6-9
21. Beasley G, Meyer T: Characterization of the UVA protection provided by avobenzon, zinc oxide and titanium dioxide in broad-spectrum sunscreens products. *Am J Clin Dermatol* 2010; 6: 413-421
22. Carp O, Huisman CL, Reller A: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Ch* 2004; 32: 33-177
23. Matz H, Orion E, Lipozenčić J: Sunscreens – The Ultimate Cosmetic. *Acta Dermatovenerol Croat* 2003; 3: 158-162
24. Jacobs JF, Poel I, Osseweijer P: Sunscreens with Titanium Dioxide Nano-Particles: A Societal Experiment. *Nanoethics* 2010; 4: 103-113
25. Li WX: Photocatalysis of Oxide Semiconductors. *J Aust Cer Soc* 2013; 49:41-46
26. Smijs TG, Pavel S: Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnol Sci Appl* 2010; 4: 85-112
27. Schalka S et al: The Influence of the amount of sunscreen applied and its SPF. *Photodermatol Photoimmunol Photomed* 2009; 25:175-180
28. Priporočilo komisije o učinkovitosti izdelkov za zaščito pred soncem in s tem povezanimi trditvami proizvajalca, Uradni list Evropske unije, 2006/647/ES; 265: 39-43
29. Osterwalder et al: Importance of UVA Sun Protection: A comparative study analysis of different quality control methods. *SOFW Journal* 2009; 135: 2-13
30. <http://www2.epa.gov/sunwise/sunscreen-burning-facts.html> dostopano: 15. junij 2015
31. Scanning Electronic Microscope A to Z, Basic Knowledge for Using The SEM: <http://www.jeolusa.com/RESOURCES/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/Default.aspx?EntryId=598> dostopano: 14. junij 2015

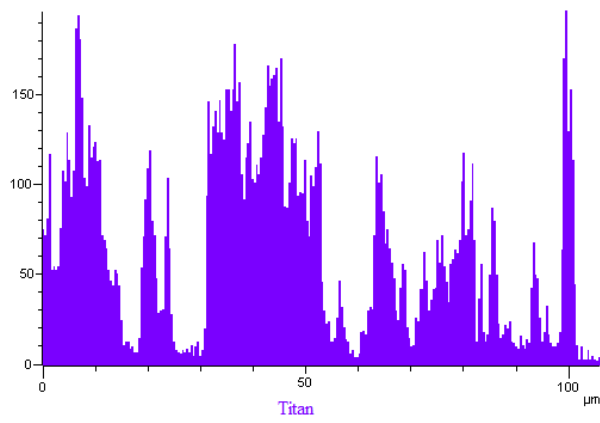
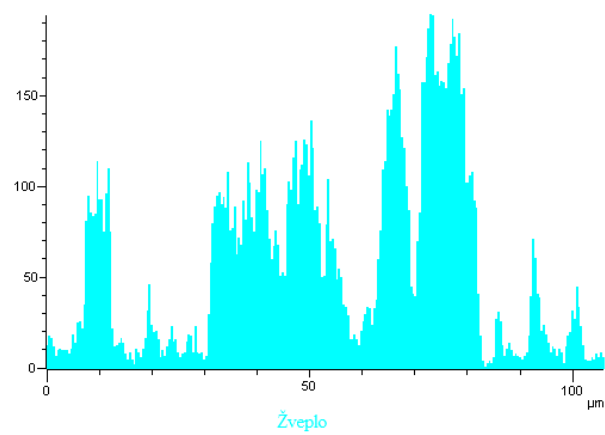
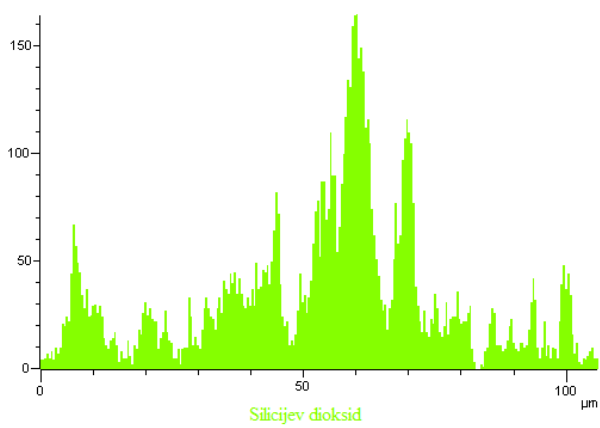
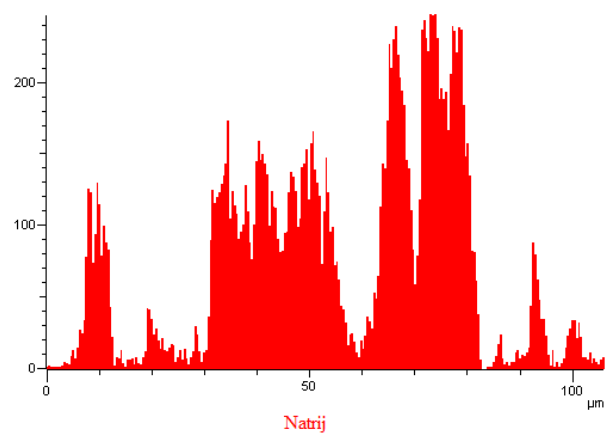
32. http://abra.fkkt.uni-lj.si/pihlar/NPAK2011/NPAK2011_EZunkovic.pdf, dostopano: 13.junij 2015
33. https://en.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction dostopano: 13. junij 2015
34. http://www.cinkarna.si/si/files/default/publikacije_si/modre-strani/modra_stran_92.pdf, dostopano: 13. junij 2015
35. Lavrenčič Štangar U, Šuligoj A et al: Fotokatalitske tanke plasti in njihova uporaba, Univerza v Novi Gorici. Vakuumist 2011; 4: 4-9
36. XRD phase analysis of TiO₂ sunscreens, National Measurement Institute: <http://libcloud.s3.amazonaws.com/93/5a/1/2746/NMI-report-XRD-anatase.pdf>, dostopano 10. avgust 2015
37. Gaspar LR, Campos P: Rheological behaviour and the SPF of sunscreens. Int J Pharm 2003; 250: 35-44

7. PRILOGE

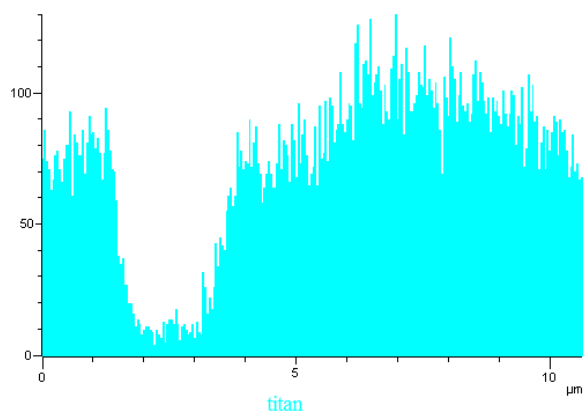
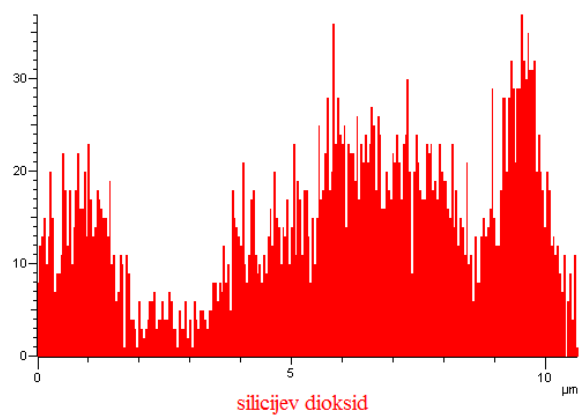
Elementna analiza kreme za zaščito pred soncem ZF 20:



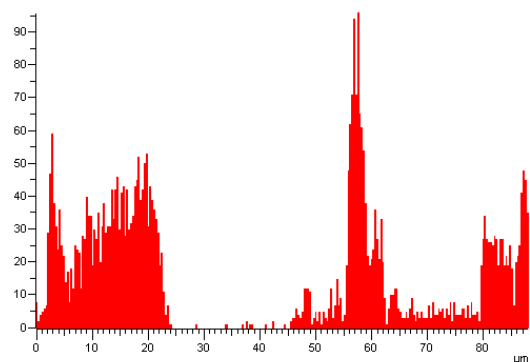
Elementna analiza kreme ZF 30:



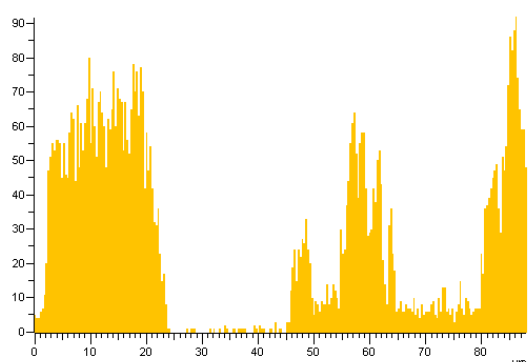
Elementna analiza kreme ZF 50:



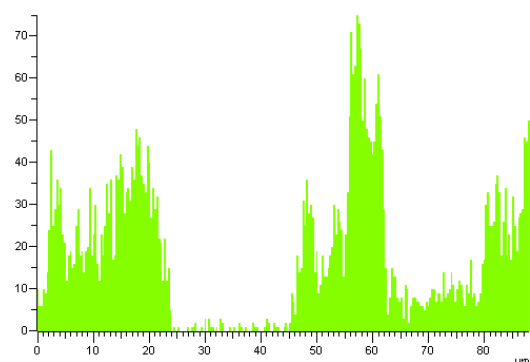
Elementna analiza mleka ZF 20:



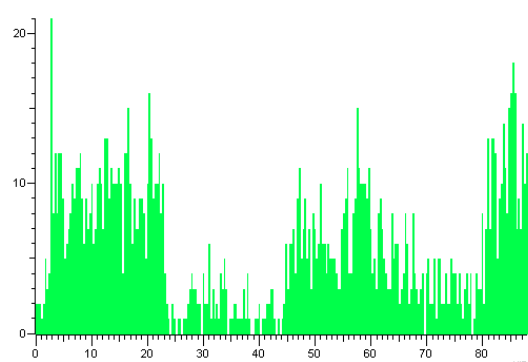
natrij



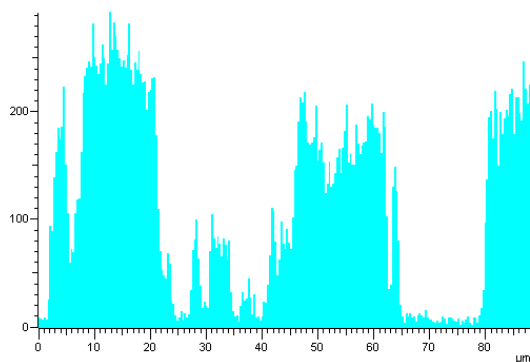
silicijev dioksid



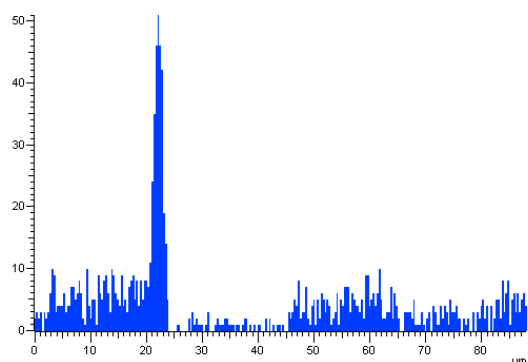
žveplo



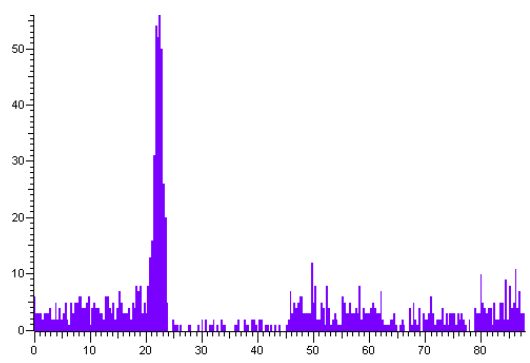
kalij



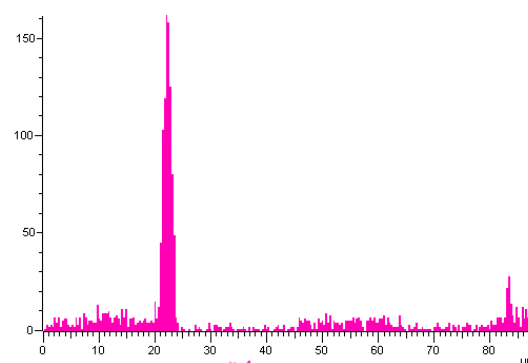
titan



krom

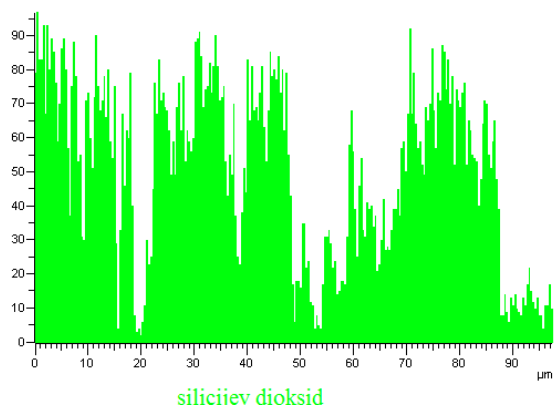
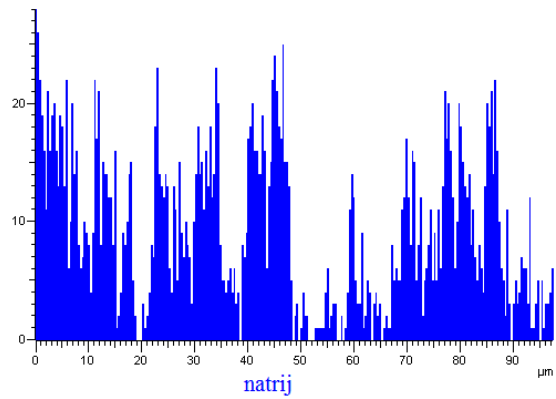
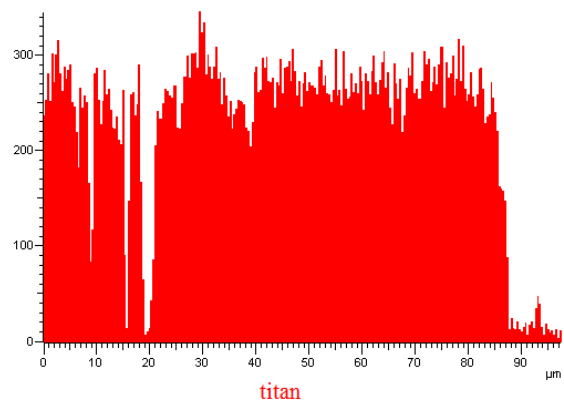


mangan



železo

Elementna analiza mleka ZF 30:



Elementna analiza mleka ZF 50:

