

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF SOME COLLAGEN CREAMS

COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR CREME CU COLAGEN

Mădălina Georgiana ALBU^{1*}, Minodora LECA², Viorica TRANDAFIR¹

¹ INCOTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93, Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: albu_mada@yahoo.com

² University of Bucharest, Faculty of Chemistry, 4-12, Bd. Regina Elisabeta, 030018, Bucharest, Romania, email: minodora.leca@yahoo.com

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF SOME COLLAGEN CREAMS

ABSTRACT. Skin creams are used especially in restoring physical properties of the skin, particularly the state of hydration. Rheology is one of the methods used to characterize creams, both for determination of cream structure and quality control of the product. The aim of this work was to rheologically characterize three collagen creams: the basic one, named the reference, and two in which various extracts of fish (bream eggs and viscera) have been loaded. The most homogeneous and viscous cream was the reference cream and those with fish extracts in their composition result in viscosity decrease. All creams showed pseudoplastic rheological behavior dependent on time, namely thixotropic behaviour, less accentuated for reference cream.

KEY WORDS: cosmetic cream, collagen, rheology, fish extracts.

COMPORTAREA REOLOGICĂ A UNOR CREME CU COLAGEN

REZUMAT. Cremele pentru piele sunt utilizate mai ales pentru refacerea proprietăților fizice ale pielii, în special starea de hidratare. Reologia este una din metodele utilizate pentru caracterizarea cremelor, atât pentru determinarea structurii cremei, cât și pentru controlul calității produsului. Scopul acestei lucrări a fost caracterizarea reologică a trei creme pe bază de colagen: cea de bază, numită martor, și două în care s-au introdus diferite extracte din pește (icre de plătică și viscere). Cea mai omogenă și viscoasă cremă este crema martor, iar cele cu extracte din pește în compoziția lor au drept consecință micșorarea viscozității. Toate cremele au avut comportare reologică pseudoplastica dependentă de timp, și anume, tixotropă, mai puțin accentuată pentru crema martor.

CUVINTE CHEIE: cremă cosmetică, colagen, reologie, extracte din pește.

LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES CRÈMES AU COLLAGÈNE

RÉSUMÉ. Les crèmes pour la peau sont notamment utilisées dans la restauration des propriétés physiques de la peau, en particulier de l'état d'hydratation. La rhéologie est l'une des méthodes utilisées pour caractériser les crèmes, à la fois pour déterminer la structure de la crème et le contrôle de qualité du produit. Le but de cet article a été de caractériser trois crèmes au collagène du point de vue rhéologique: une crème de base, appelée le témoin, et deux crèmes avec de divers extraits de poisson (œufs et viscères dorade). La crème plus homogène et visqueuse est la crème témoin, tandis que les crèmes avec extraits de poisson ont eu le résultat de diminution de viscosité. Toutes les crèmes ont eu un comportement rhéologique pseudoplastique en fonction du temps, c'est-à-dire thixotrope, moins accentué pour la crème témoin.

MOTS CLÉS: crème cosmétique, collagène, rhéologie, extraits de poisson.

INTRODUCTION

There is an increasingly higher requirement worldwide for body care products which involve interactions between the product and skin surface. Skin creams are used to improve skin health and to create smoothness, softness and flexibility [1]. Creams are particularly emulsions of oil in water or water in oil, semisolids which are used mainly in restoring physical properties of the skin, especially the hydration state [2].

Emulsions are thermodynamically unstable and complex systems [3] and for this reason the structure of

INTRODUCERE

Pe plan mondial există o cerință din ce în ce mai mare pentru produsele de îngrijire corporală care implică interacțiile dintre produs și suprafața pielii. Cremele pentru piele sunt utilizate pentru a îmbunătăți sănătatea pielii și pentru a-i crea suplețe, moliciune și flexibilitate [1]. Acestea sunt în special emulsiile de ulei în apă sau apă în ulei, semisolide care sunt utilizate mai ales pentru refacerea proprietăților fizice ale pielii, în special starea de hidratare [2].

Emulsiile sunt sisteme complexe și instabile termodinamic [3] și, de aceea, structura cremenelor a fost

* Correspondence to: Mădălina Georgiana ALBU, INCOTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93, Ion Minulescu, 031215, Bucharest, Romania, email: albu_mada@yahoo.com

creams has been the subject of numerous studies to optimize their physical properties [2].

Rheology is one of the methods used to characterize creams, both for cream structure determination and quality control of the product. Changes of the rheological properties for creams are a significant warning of impending deterioration of the product [4, 5].

Cosmetic creams combine the behavior of solids and properties of liquids in the same material [6]. Dominant properties and rheological parameter values depend on the stress and stress application time [7]. Analysis of viscoelastic materials is necessary to check the integrity of the structure and rheological measurements provide information on intermolecular forces between particles and tested products [8, 9].

To improve formulations of topical, cutaneous applications, many researchers use substances rich in protein, which are considered ingredients able to bind water and to hydrate the skin [10]. Collagen hydrolysate is a natural protein derived from collagen found in animal tissue, especially skin and bone [11-13].

The aim of this paper was rheological characterization of some creams with collagen hydrolysate and fish extracts.

MATERIALS AND METHODS

Three collagen creams: the basic one, named the reference and two in which various extracts of fish (bream eggs and viscera) have been loaded were characterized in terms of rheological behavior.

Rheological measurements were performed at room temperature (24°C) using a rotational viscometer Rheotest RV which can develop shear rates between 1.5 and 1312.0 s^{-1} , with two measuring ranges - I and II, and two speeds - a and b. Depending on the measurement range and rate, apparent viscosity, η^* between 1 and 10^6 mPa.s can be measured using cylinder S1.

The rheoviscosimeter measures a proportional value, by constant of cylinder with shear stress applied to the measurement system. To obtain the shear stress in mPa, the constant of cylinder is 114 for range I and 567 for range II.

subjectul a numeroase studii pentru optimizarea proprietăților lor fizice [2].

Reologia este una din metodele utilizate pentru caracterizarea cremelor, atât pentru determinarea structurii cremei, cât și pentru controlul calității produsului. Modificările proprietăților reologice ale cremelor reprezintă un avertisment important al deteriorării iminente a produsului [4, 5].

Cremele cosmetice combină comportarea solidelor și proprietățile lichidelor în același material [6]. Proprietățile dominante și valorile parametrilor reologici depind de tensiunea și durata de aplicare a tensiunii [7]. Analiza materialelor viscoelastice este necesară pentru verificarea integrității structurii, iar măsurările reologice furnizează informații asupra forțelor intermoleculare și dintre particule din produsele testate [8, 9].

Pentru a îmbunătăți formulările cu aplicații topice, cutanate, mulți cercetători folosesc substanțe bogate în proteine, acestea fiind considerate ingrediente capabile să lege apa și să hidrateze pielea [10]. Hidrolizatul de colagen este o proteină naturală derivată din colagenul găsit în țesutul animal, în special în piele și oase [11-13].

Scopul acestei lucrări a fost caracterizarea reologică a unor creme cu hidrolizat de colagen și diferite extracte din pește.

MATERIALE ȘI METODE

S-au caracterizat din punctul de vedere al comportării reologice trei creme pe bază de colagen: cea de bază, numită martor, și două în care s-au introdus diferite extracte din pește (icre de plătică și viscere).

Determinările reologice s-au efectuat la temperatura camerei (24°C) utilizând un viscozimetr de rotație (reovâscozimetr) Rheotest RV care poate dezvolta viteze de forfecare cuprinse între 1,5 și 1312.0 s^{-1} , cu două domenii de măsurare – I și II și două trepte de viteză – a și b. În funcție de domeniul de măsurare și de treapta de viteză, se pot măsura – folosind cilindrul S1 – viscozități aparente, η^* , cuprinse între 1 și 10^6 mPa.s .

Reovâscozimetrul măsoară o valoare proporțională, prin constanța cilindrului, cu tensiunea de forfecare aplicată sistemului de măsurat. Pentru a obține tensiunile de forfecare în mPa, constanța cilindrului este 114 pentru domeniul I și 567 pentru domeniul II.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The reference cream is very smooth and has high enough viscosity so that measurements could be made only on the second range. Also we used a level "a" of speed in order to receive maximum shear rate of 1312 s^{-1} .

The α values obtained from the first increase in shear rates are shown in Table 1, together with shear stress, apparent viscosities, $\log \dot{\gamma}$ and $\log \eta$ necessary to obtain dynamic viscosities at zero shear rate.

Table 1: The results of rheological measurements for reference cream at increased shear rates
Tabelul 1: Rezultatele determinărilor reologice pentru crema martor la mărirea vitezelor de forfecare

$\dot{\gamma}, \text{s}^{-1}$	$\log \dot{\gamma}$	α	τ, mPa	$\eta^*, \text{mPa.s}$	$\log \eta^*$
3,0	0,47712	20,0	11340	3780	3,5775
5,4	0,73239	23,0	13040	2415	3,3829
9,0	1,95424	27,0	15310	1701	3,2307
16,2	1,20952	33,0	18711	1155	3,0626
27,0	1,43136	40,0	22680	840	2,9243
48,6	1,68664	49,0	27556	567	2,7536
81,0	1,90849	59,0	33453	413	2,6159
145,8	2,16376	74,0	41958	288	2,4594
243,0	2,38561	91,0	51597	212	2,3263

The rheogram (shear stress - shear rate dependence) for reference cream, represented in Figure 1 was drawn with data from Table 1. The rheogram shows that apparent viscosities - calculated at each point as the ratio of shear stress and shear rate - decrease with increasing shear rate, which means that this cream has a pseudoplastic behavior.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Crema martor este foarte omogenă și are viscozitate destul de mare, astfel încât determinările au putut fi efectuate numai pe domeniul II. Totodată s-a utilizat treapta de viteză a, pentru a putea beneficia de viteza maximă de forfecare, de 1312 s^{-1} .

Valorile α obținute la prima mărire a vitezelor de forfecare sunt prezentate în Tabelul 1, împreună cu tensiunile de forfecare, viscozitățile aparente, $\log \dot{\gamma}$ și $\log \eta$ necesare obținerii viscozităților dinamice la viteză de forfecare zero.

Cu datele pentru tensiunea de forfecare s-a trasat reograma (dependența tensiune de forfecare-viteză de forfecare) pentru crema martor, reprezentată în Figura 1. Reograma arată că viscozitățile aparente – calculate în fiecare punct ca raportul dintre tensiunea de forfecare și viteză de forfecare – scad cu mărirea vitezei de forfecare, adică această cremă are o comportare pseudoplastica.

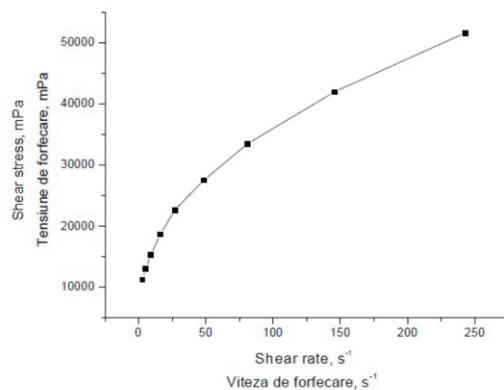


Figure 1. The rheogram of reference cream at increasing the shearing rate

Figura 1. Reograma cremei martor la mărirea vitezelor de forfecare

Dependence of the apparent viscosities on shear rates is shown in Figure 2.

Figure 2 shows a sudden decrease of apparent viscosity with increasing of shear rate in the range $3\text{--}16\text{ }s^{-1}$, a slower one between 16 and 50 s^{-1} and a very low one after 50 s^{-1} .

To compare not only the rheological behavior of different creams, but also their dynamic viscosities, viscosity at zero shear rates was determined, η_0 , by logarithm of both values from Figure 2 and extrapolation at zero shear rate (actually the shear rate 1 for which log is 0). It is considered that at the shear rate of $1\text{ }s^{-1}$ all fluids have a Newtonian behaviour, so viscosity at the shear rate value is the dynamic viscosity of the studied system.

Linearization of apparent viscosity-shear rate curves is plotted in Figure 3.

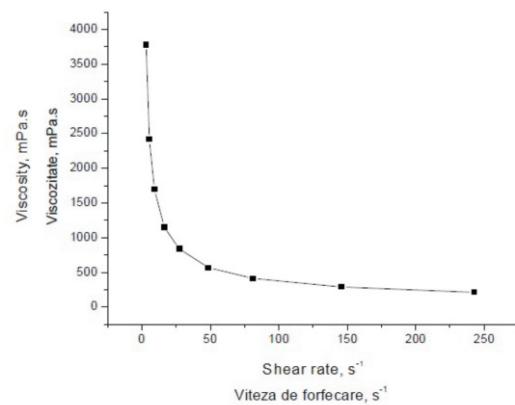


Figure 2. The dependence apparent viscosities – shear rates

Figura 2. Dependența viscozităților aparente de vitezele de forfecare

Dependența viscozităților aparente de vitezele de forfecare este reprezentată în Figura 2.

Din figură se observă o scădere bruscă a viscozității aparente cu mărirea vitezei de forfecare în intervalul $3\text{--}16\text{ }s^{-1}$, mai lentă între 16 și 50 s^{-1} și foarte redusă după 50 s^{-1} .

Pentru a putea compara nu numai comportarea reologică a diferitelor creme, ci și viscozitățile dinamice ale acestora, s-a determinat viscozitatea la viteza de forfecare zero, η_0 , prin logaritmarea ambelor valori din Figura 2 și extrapolare la viteza de forfecare zero (de fapt la viteza de forfecare 1, pentru care log este 0). Se consideră că la viteza de forfecare de $1\text{ }s^{-1}$ toate fluidele se comportă newtonian, deci viscozitatea la această valoare a vitezei de forfecare reprezintă viscozitatea dinamică a sistemului studiat.

Liniarizarea curbelor viscozitate aparentă-viteză de forfecare este reprezentată grafic în Figura 3.

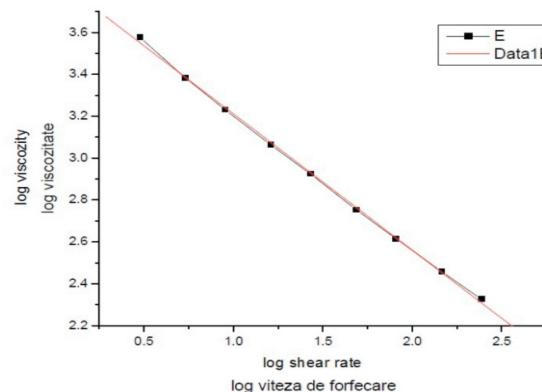


Figure 3. Linearization of Figure 2

Figura 3. Liniarizarea Figurii 2

The figure shows a very good linearity of the data and the equation obtained by linear regression is expressed as:

$$\log \eta^* = 3,86213 - 0,65667 \log \dot{\gamma} \quad (1)$$

with a very good value of correlation coefficient ($r = 0.9995$) and a standard deviation $SD = 0.0143$.

From the value of ordinate at the origin for η_0 the value of 7280 mPa.s is obtained.

Decreasing shear rates led to different values for α , and therefore for shear stress, shown in Table 2.

Figura arată o liniaritate foarte bună a datelor, iar ecuația dreptei, obținută prin metoda regresiei liniare, are expresia:

cu o valoare a coeficientului de corelare foarte bună ($r = 0,9995$) și o deviație standard: $SD = 0,0143$.

Din valoarea ordonatei la origine se obține pentru η_0 valoarea de 7280 mPa.s.

Micșorarea vitezelor de forfecare a condus la valori diferite pentru α , și deci pentru tensiunea de forfecare, prezentate în Tabelul 2.

Table 2: Rheological data obtained at decreasing shear rates
Tabelul 2: Datele reologice obținute la micșorarea vitezelor de forfecare

$\dot{\gamma}, s^{-1}$	α	τ, Pa	$\eta^*, Pa.s$	$\log \eta^*$
3,0	13,5	7654,5	2551,5	3,40680
5,4	16,0	9072,0	1680,0	3,22531
9,0	19,5	11056,5	1228,5	2,08938
16,2	25,0	14175,0	875,0	2,94201
27,0	32,0	18144,0	672,0	2,82737
48,6	42,5	24097,5	495,8	2,69534
81,0	53,0	30051,0	371,0	2,56937
145,8	70,0	39690,0	272,2	2,43492
243,0	89,0	50463,0	207,7	2,31737

From column 4 is it observed that the apparent viscosity values are lower than those achieved in increasing shear rate, which indicates that this cream reduces its apparent viscosity as it is sheared, which means that it has a time-dependent rheological behavior, namely thixotropy.

From the data obtained for apparent viscosities a new rheogram was assigned, represented in Figure 4.

Din coloana 4 se observă că valorile viscozităților aparente sunt mai mici decât cele obținute la mărirea vitezelor de forfecare, ceea ce indică faptul că această cremă își micșorează viscozitatea aparentă pe măsură ce este forfecată, adică are o comportare reologică dependentă de timp, și anume tixotropă.

Cu datele obținute pentru viscozitățile aparente s-a trasat o nouă reogramă, reprezentată în Figura 4.

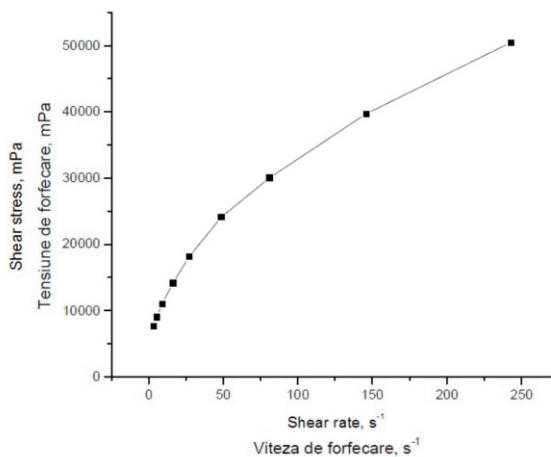


Figure 4. The rheogram of reference cream at decreasing of shear rate
Figura 4. Reograma creamei martor la micșorarea vitezelor de forfecare

The figure shows that the system keeps the type of rheological behavior, which means it remains pseudoplastic.

The same thing can be said about the variation of apparent viscosities with shear rates, shown in Figure 5: not only is the decrease maintained, but its features are also similar on the interval of shear rates specified.

Linearization of data from Figure 5 is shown in Figure 6. From this figure it is observed that under these conditions the linearity is followed quite well, but the correlation coefficient is somewhat lower and standard deviation is higher.

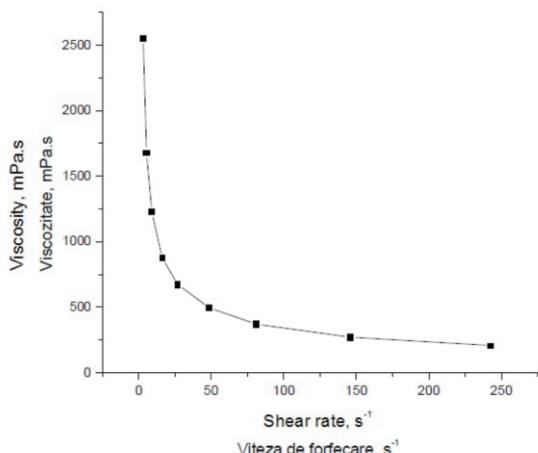


Figure 5. The dependence apparent viscosities – shear rates
Figura 5. Dependența viscozităților aparente de vitezele de forfecare

Figura arată că sistemul își păstrează tipul de comportare reologică, adică aceasta rămâne pseudoplastica.

Același lucru se poate spune și despre variația viscozităților aparente cu vitezele de forfecare, reprezentată în Figura 5: nu numai că se păstrează scăderea, ci și caracteristicile acesteia pe intervalele de viteze de forfecare menționate sunt similare.

Liniarizarea datelor din Figura 5 este reprezentată în Figura 6. Din aceasta figură se observă că și în aceste condiții liniaritatea este urmată destul de bine, dar coeficientul de corelare este ceva mai mic, iar deviația standard mai mare.

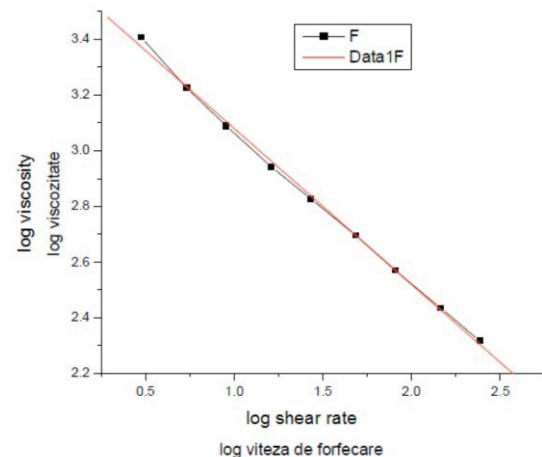


Figure 6. Linearization of Figure 5
Figura 6. Liniarizarea Figurii 5

The equation obtained for the line is:

$$\log \eta^* = 3,64005 - 0,5601 \log \dot{\gamma} \quad (2)$$

correlation coefficient having the value 0.99897 and standard deviation: 0.01778.

Calculation of viscosity at zero shear rate gives a value of 4365.7 mPa.s, 1.67 times lower than that obtained at increasing shear rate, which highlights thixotropy of the system.

The cream in which the bream eggs were added has less viscosity than the reference cream, and measurements were carried out on the measurement range I for which cylinder constant has the value 114, using a level of "a" rate.

The obtained values fpr value, shear stress and apparent viscosities calculated are shown in Table 3, together with the logarithms of the latter, required for linearization of apparent viscosity – shear rate dependence.

The rheogram obtained from the values in Table 3 - represented in Figure 7 - does not show a continuous decrease in slope with increasing shear rates than for the first four points. For points 3-7 (between shear rates 9 and 81 s^{-1}) the slope is practically the same and in point 7, at the shear stress of 81 s^{-1} , there is a sudden decrease of it. This may be due to non-homogeneity of sample.

Ecuația obținută pentru dreaptă este:

coeficientul de corelare având valoarea 0,99897, iar deviația standard: 0,01778.

Calculul viscozității la viteza de forfecare zero dă valoarea de 4365,7 mPa.s, de 1,67 ori mai mică decât cea obținută la mărirea vitezelor de forfecare, ceea ce pune în evidență tixotropia sistemului.

Crema în care s-au adăugat icre de plătică are viscozitatea mai mică decât crema martor și determinările s-au efectuat pe domeniul de măsurare I, pentru care constanta cilindrului are valoarea 114, folosindu-se tot treapta de viteza a.

Valorile obținute pentru valoarea , tensiunile de forfecare și viscozitățile aparente calculate sunt prezentate în Tabelul 3, împreună cu logaritmii acestora din urmă, necesari pentru liniarizarea dependenței viscozitate aparentă-viteză de forfecare.

Reograma obținută cu valorile din Tabelul 3 – reprezentată în Figura 7 – nu arată o scădere continuă a pantei cu mărirea vitezelor de forfecare decât pentru primele patru puncte. Pentru punctele 3-7 (între vitezele de forfecare 9 și 81 s^{-1}) panta este practic aceeași, iar în punctul 7, la tensiunea de forfecare de 81 s^{-1} , are loc o scădere bruscă a acesteia. Acest lucru se poate datora neomogenității probei.

Table 3: Rheological data for cream with bream eggs
Tabelul 3: Datele reologice pentru crema cu icre de plătică

$\dot{\gamma}, \text{s}^{-1}$	α	τ, Pa	$\eta^*, \text{Pa.s}$	$\log \eta^*$
3,0	29,2	3328,8	2827,2	3,04517
5,4	33,0	3762	3169,2	2,84303
9,0	36,0	4104	3705	2,65896
16,2	40,0	4560	4389	2,44945
27,0	46,0	5244	4788	2,2883
48,6	60,0	6840	5928	2,14842
81,0	78,8	8983,2	7581	2,04495
145,8	90,0	10146	9690	1,84254

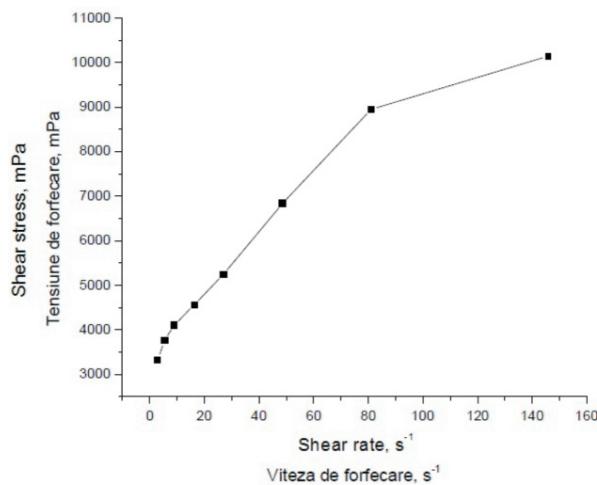


Figure 7. The rheogram of cream with bream eggs at the first increase of shear rate
 Figura 7. Reograma cremei cu icre de plătică la prima mărire a vitezelor de forfecare

To check the raised hypothesis, shear rates were decreased, but not even this rheogram has a continuous variable slope. Accordingly, increase of shear rates was repeated, but this rheogram suffers from the same deficiency, so linearization cannot be made. Instead, the one obtained at the second decrease of shear rates - represented in Figure 8, shows a continuous decrease of the slope, so the system was homogenized, and it can be linearized.

In the obtained values is included perhaps the phenomenon of thixotropy observed for basic cream (the reference one).

Pentru a verifica ipoteza avansată, s-au micșorat vitezele de forfecare, dar nici această reogramă nu prezintă variație continuă de pantă. În consecință, s-a repetat mărirea vitezelor de forfecare, dar și această reogramă suferă de aceeași deficiență, deci nu se poate face liniarizarea. În schimb, cea obținută la a doua micșorare a vitezelor de forfecare – reprezentată în Figura 8, prezintă scădere continuă de pantă, deci sistemul s-a omogenizat, și aceasta poate fi liniarizată.

În valorile obținute este inclus, probabil, și fenomenul de tixotropie observat pentru crema de bază (martor).

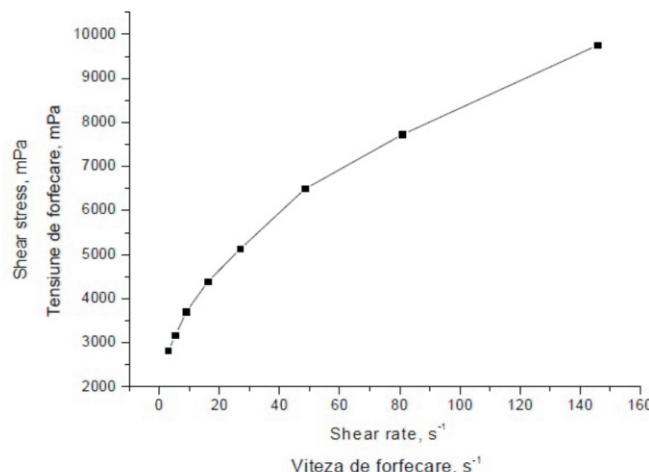


Figure 8. The rheogram of cream with bream eggs at the second decrease of shear stress
 Figura 8. Reograma cremei cu icre de plătică la a doua micșorare a vitezelor de forfecare

Instead, in the apparent viscosity - shear rate curve, shown in Figure 9, sudden changes of viscosity cannot be revealed at the scale at which the representation was made.

Linearization of rheological data obtained from the first increase of shear rates is shown in Figure 10.

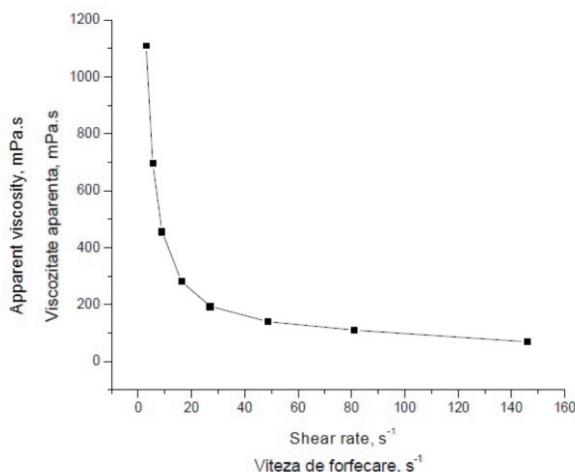


Figure 9. Variation of apparent viscosity

with shear rate at the first increase

Figura 9. Variația viscozităților aparente
cu vitezele de forfecare la prima mărire

From Figure 10 it is observed that, indeed, points are not linear, so viscosity at zero shear rate cannot be calculated.

Instead, the obtained values at the second decrease of shear rates give a more acceptable linearity, as it can be seen in Figure 11.

Equation of the line obtained by linear regression is:

$$\log \eta^* = 3,2723 - 0,6872 \log \dot{\gamma} \quad (3)$$

correlation coefficient having the value of 0.9979 and standard deviation -0.0282.

From the intercept results a viscosity at zero shear rate of 1872 mPa.s, lower than the reference cream.

În schimb, în curba viscozitate aparentă-viteză de forfecare, reprezentată în Figura 9, modificările bruse de viscozitate nu se pot pune în evidență la scara la care s-a făcut reprezentarea.

Liniarizarea datelor reologice obținute la prima mărire a vitezelor de forfecare este reprezentată în Figura 10.

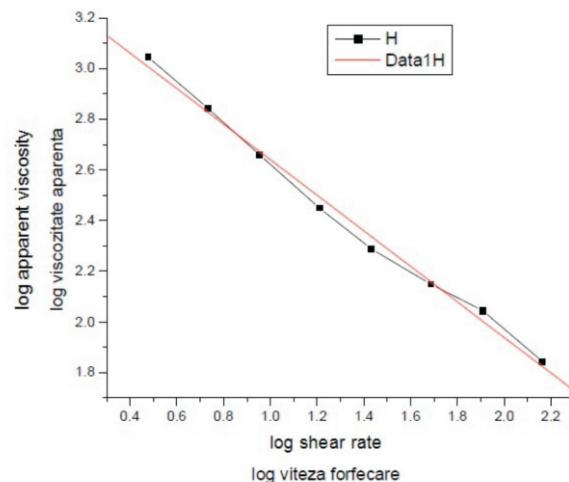


Figure 10. Linearization of obtained data
at the first increase of shear rate

Figura 10. Liniarizarea datelor obținute
la prima mărire a vitezelor de forfecare

Din Figura 10 se observă că, într-adevăr, punctele nu sunt liniare, deci nu se poate calcula viscozitatea la viteza de forfecare zero.

În schimb, valorile obținute la cea de a doua micșorare a vitezelor de forfecare, dau o liniaritate mult mai acceptabilă, aşa cum se poate vedea din Figura 11.

Ecuatia dreptei obținute prin regresie liniară este:

coeficientul de corelare având valoarea 0,9979, iar deviația standard -0,0282.

Din ordonata la origine rezultă o viscozitate la viteza de forfecare zero de 1872 mPa.s, mult mai mică decât a cremei de bază.

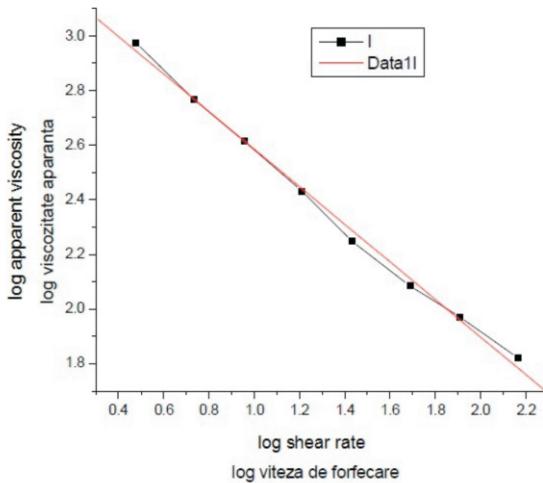


Figure 11. Linearization of obtained data at the second decrease of shear rate

Figura 11. Liniarizarea datelor obținute la a doua micșorare a vitezelor de forfecare

The cream with viscera is more fluid than the reference sample.

Rheological measurements show a large and continuous decrease of values registered by needle of rheo-viscosimeter (α) at decrease and increase of shear rate respectively, so that they no longer are given in table form.

The cream with viscera is probably strongly non-homogeneous or highly thixotropic.

The cream was subjected to shear at three increases and decreases of shear rates, measurements during which the value of α at shear rate of 437.4 s^{-1} for example, decreased from 100 to 58, so over 1.7 times.

The sample was kept to stand for 4 h and subjected to shear again to see if it is thixotropic. The results were higher than those obtained before left to rest (at shear rate of 437.4 s^{-1} α value obtained was 68 - 1.17 times more than the last), which means that the sample has partially recovered the destroyed structure under the force of shear. However, changes of registered values at shear rates and the next series of increase-decrease are much smaller (at specified shear rate α reaches from 68 at first increase to 62 for the second).

In Figure 12 the rheograms are represented for first increase, respectively decrease of shear rates for the sample left to stand for 2 h.

Și crema cu viscere este mai fluidă decât proba martor.

Determinările reologice arată o scădere mare și continuă a valorilor înregistrate de acul reoviscozimetrului (α) la micșorările, respectiv măririle vitezelor de forfecare, motiv pentru care acestea nu mai sunt date sub formă de tabel.

Crema cu viscere este, probabil, puternic neomogenă sau puternic tixotropă.

Crema s-a supus forfecării la trei măriri și la trei micșorări ale vitezelor de forfecare, determinări în decursul cărora valoarea α la viteza de forfecare de 437.4 s^{-1} de exemplu, a scăzut de la 100 la 58, deci de peste 1,7 ori.

Proba a fost lăsată în repaus timp de 4 h și supusă din nou forfecării, pentru a se constata dacă este tixotropă. Valorile obținute au fost mai mari decât cele obținute înainte de a fi lăsată în repaus (la viteza de forfecare de 437.4 s^{-1} valoarea α obținută a fost 68 – de 1,17 ori mai mare ca ultima), ceea ce înseamnă că proba și-a refăcut parțial structura distrusă sub acțiunea forței de forfecare. Totodată, variațiile valorilor înregistrate la micșorarea vitezelor de forfecare și la următoarea serie mărire-micșorare sunt cu mult mai mici (la viteza de forfecare menționată se ajunge pentru α de la 68 la prima mărire, la 62 pentru cea de a doua micșorare).

În Figura 12 sunt reprezentate reogramele pentru prima mărire, respectiv micșorare a vitezelor de forfecare pentru proba lăsată 2 h în repaus.

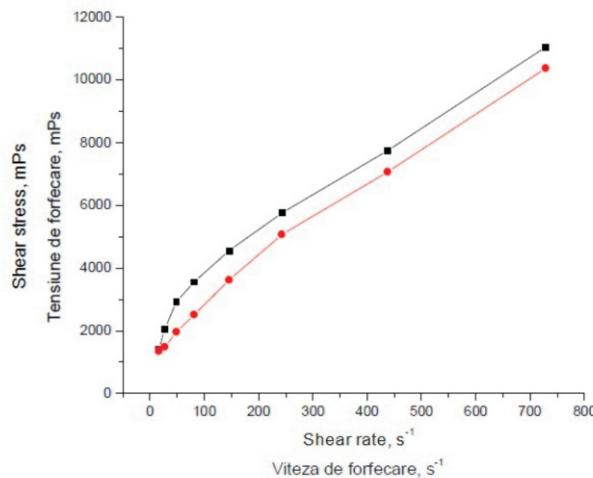


Figure 12. The rheogram of cream with viscera at:

- increase of shear rate; ● - their decrease after 2 h rest

Figura 12. Reogramele cremei cu viscere la:

- mărirea vitezelor de forfecare; ● - micșorarea acestora după 2 h repaus

The figure shows that the two rheograms form a hysteresis curve which does not close at higher shear rates, but is practically closed at very low shear rates. This means that the cream destroys its structure at high shear rates, and totally rebuilds it at low shear rates, but only after being subjected to shear prior. It can be concluded that the first shear cycle brought the cream to a balanced structure.

Variation of viscosities with shear rate is presented, for the two series of measurements, in Figure 13.

Viscosities have the same trend of decreasing with increasing shear rate, but it is more pronounced for decrease of shear rates due to thixotropy of cream.

The linearization attempt shown in Figure 14 shows that only 5 of the 8 points are linear (points 3-7), the first two decrease below the curve, and the last one above it.

Figura arată că cele două reograme formează o curbă de histeresi care nu se închide la viteze de forfecare mari, dar este practic închisă la viteze de forfecare mici. Aceasta înseamnă că această cremă își distrugă structura la viteze de forfecare mari, dar și-o refac aproape total la viteze de forfecare mici, dar numai după ce a fost supusă unei forfecări prealabile. Se poate trage concluzia că primul ciclu de forfecări au adus crema la o structură de echilibru.

Variatia viscozitatilor cu viteza de forfecare este prezentata, pentru cele două serii de determinări, în Figura 13.

Viscozitatele prezintă aceeași tendință de scădere cu mărirea vitezei de forfecare, dar mai accentuată în cazul micșorării vitezelor de forfecare, datorată tixotropiei cremei.

Încercarea de liniarizare, prezentată în Figura 14, arată că din cele 8 puncte doar 5 sunt liniare (punctele 3-7), primele două căzând sub curbă, iar ultimul deasupra.

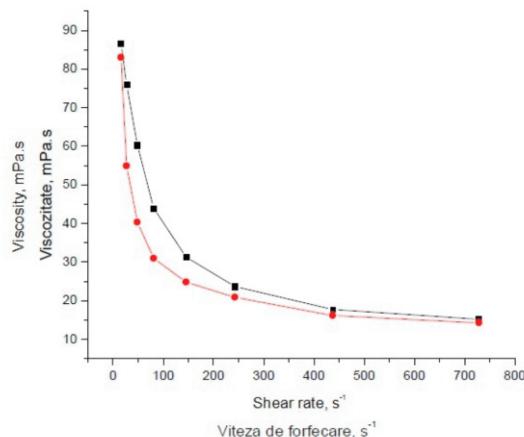


Figure 13. Variation of viscosity with shear rate:

- increase of shear rate;
- - their decrease after 2 h rest

Figura 13. Variația viscozității cu vitezele de forfecare:
 - mărirea vitezelor de forfecare;
 ● - micșorarea acestora după 2 h repaus

In Figure 15 is represented the line for points 3-7, which shows good linearity. Equation of line is:

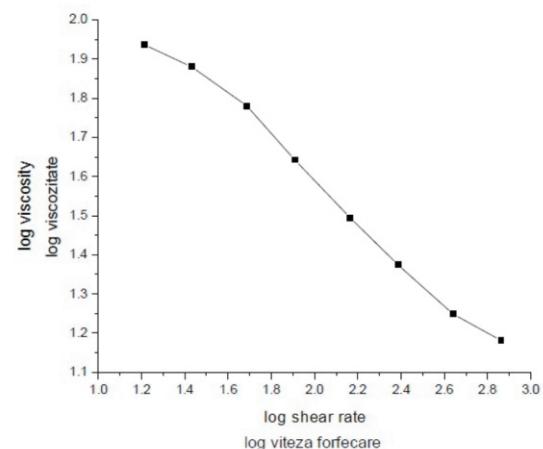


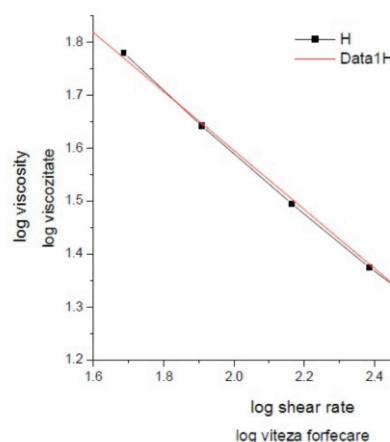
Figure 14. Linearization of curve from Figure 13 obtained at increasing of shear rates

Figura 14. Liniarizarea curbei din Figura 13 obținută la mărirea vitezelor de forfecare

correlation coefficient having the value 0.99905 and standard deviation - 0.01061, which leads to a value of viscosity at zero shear rate of 514.4 mPa.s.

În Figura 15 este reprezentată dreapta pentru punctele 3-7, care prezintă o bună liniaritate. Ecuația dreptei este:

$$\log \eta^* = 2,71134 - 0,55776 \log \dot{\gamma} \quad (4)$$

Figure 15. Linearization of points 3-7 from Figure 13
Figura 15. Liniarizarea punctelor 3-7 din Figura 13

coeficientul de corelare având valoarea 0,99905, iar deviația standard – 0,01061 ceea ce conduce la o valoare a viscozității la viteză de forfecare zero de 514,4 mPa.s.

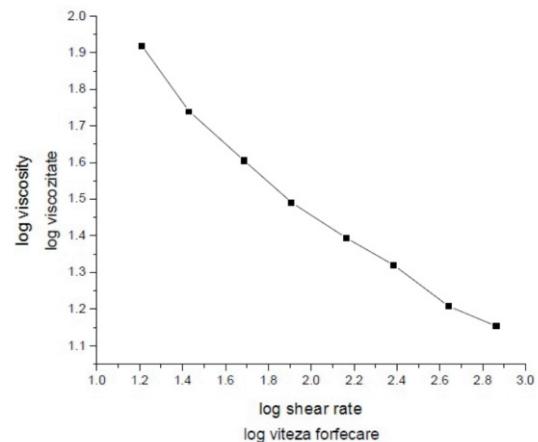


Figure 16. Linearization of curve from Figure 13 obtained at decrease of shear rate

Figura 16. Liniarizarea curbei din Figura 13 obținută la micșorarea vitezelor de forfecare

Linearization attempt of curve from Figure 13 obtained at decreasing shear rates leads to the representation in Figure 16, which is not linear either.

Excluding the first point, which is much too high, we obtain the graph in Figure 17, for which the equation was calculated by linear regression.

This is:

$$\log \eta^* = 2,30891 - 0,41262 \log \dot{\gamma} \quad (5)$$

the correlation coefficient having value of 0.99674 and standard deviation of 0.0001.

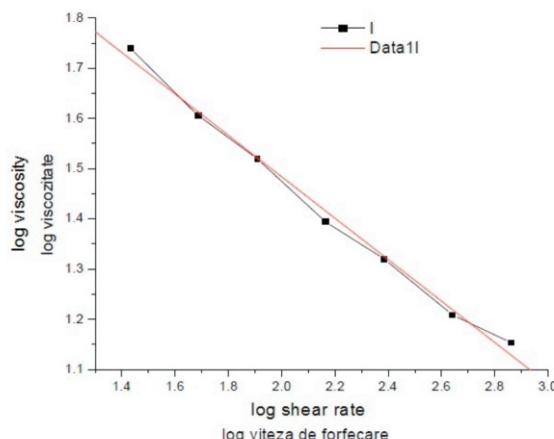


Figure 17. Equation of line from Figure 16
Figura 17. Ecuația dreptei din Figura 16

From the ordinate at the origin results a value of the viscosity at zero shear rate of 203.7 Pa.s, 2.5 times smaller than the previous one, which proves that the cream continues to be thixotropic even after it was left to rest. In addition, it may not have become completely homogeneous even after long shearing.

CONCLUSIONS

The most homogeneous and viscous cream is the reference cream.

The loading of any ingredients like fish extracts in its composition results in viscosity decrease. All the creams have pseudoplastic time dependent rheological behavior, i.e. thixotropic, less accentuated for reference cream.

Încercarea de liniarizare a curbei din Figura 13 obținută la micșorarea vitezelor de forfecare conduce la reprezentarea din Figura 16 care, de asemenea, nu este liniară.

Excluzând primul punct, care este cu mult prea sus, se obține graficul din Figura 17, pentru care s-a calculat ecuația dreptei prin metoda regresiei liniare.

Aceasta este:

coeficientul de corelare având valoarea 0,099674 și deviația standard – 0,0001.



Din valoarea ordonatei la origine rezultă o valoare a viscozității la viteză de forfecare zero de 203,7 mPa.s, de 2,5 ori mai mică decât cea anterioară, ceea ce dovedește că această cremă continuă să fie tixotropă și după ce a fost lăsată în repaus. În plus, se poate să nu fi devenit complet omogenă nici după forfecare îndelungată.

CONCLUZII

Cea mai omogenă și viscoasă cremă este crema martor.

Introducerea oricărei dintre componente din pește în compozitia sa are drept consecință micșorarea viscozității. Toate cremele au comportare reologică pseudoplastica dependentă de timp, și anume tixotropă, mai puțin accentuată pentru crema martor.

Creams which contain components of fish extracts appear not to be sufficiently homogeneous, but homogenization is continued during shearing.

Acknowledgements

The work was supported financially in the project PN 09 10 04 02: "The design, implementation and certification of quality management system in accordance with the requirements of ISO 9001:2008 and EN ISO 13485:2004 for medical devices".

Cremele ce conțin componente din pește par a nu fi suficient de omogene, ci omogenizarea acestora se continuă în timpul forfecării.

Mulțumiri

Lucrarea a fost susținută finanțat din proiectul PN 09 10 04 02: „Proiectarea, implementarea și certificarea sistemului de management al calității în conformitate cu cerințele ISO 9001:2008 și SR EN ISO 13485:2004 pentru dispozitive medicale”.

REFERENCES

1. Bhushan, B., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2012**, 367, 1-33.
2. Peramal, V.L., Tamburic, S., Craig, D.Q.M., *Int. J. Pharm.*, **1997**, 155, 91-98.
3. Long, Z., Zhao, M., Zhao, Q., Yang, B., Liu, L., *Food Chem.*, **2012**, 131, 748-753.
4. Rieger, M.M., *Cosmet. Toilet.*, **1991**, 106, 59-69.
5. Korhonen, M., Hellen, L., Hirvonen, J., Yliruusi, J., *Int. J. Pharm.*, **2001**, 221, 187-196.
6. Barry, B.W., Rheology of dermatological vehicles in Barry, B.W. (Ed.). Dermatological Formulations, Percutaneous Absorption, vol. 18. Marcel Dekker, New York, **1983**.
7. Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K., Linear viscoelasticity in Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K. (Eds.), An Introduction to Rheology, vol. 3. Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, **1989**.
8. Martin, A., Rheology in Martin, A. (Ed.), Physical Pharmacy, Fourth ed. Lea and Febiger, Philadelphia, **1993**.
9. Korhonen, M., Niskanen, H., Kiesvaara, J., Yliruusi, J., *Int. J. Pharm.*, **2000**, 197, 143–151.
10. Secchi, G., *Clin Dermatol.*, **2008**, 26, 4, 321-325.
11. Trandafir, V., Popescu, G., Albu, M.G., Iovu, H., Georgescu, M., Bioproducts based on collagen, Ars Docendi, Bucharest, **2007**.
12. Albu, M.G., Ioannidis, I., Ghica, M.V., Deselnicu, V., Chelaru, C., Coara, Gh., Proteic ingredients for cosmetic products, *Proceedings of ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems*, **2012**, 21-26.
13. Albu, M.G., Ghica, M.V., Tang, K., Liu, J., Coara, Gh., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2012**, 12, 3, 193-200.