

LEGISLAZIONE DEI PRODOTTI COSMETICI

La vendita, la produzione e la distribuzione dei prodotti cosmetici fino a luglio 2013 è stata regolamentata dalla legge 713 dell'11 ottobre 1986. Questa legge è stata il recepimento della direttiva europea sui prodotti cosmetici numero 768 uscì del 27 luglio 1976. Dall'86 al 2013 questa direttiva ha subito numerose modifiche, tra cui, quella più importante, chiamata "la sesta direttiva" che risale al 1997 perché con questa direttiva si sono introdotti forti cambiamenti sulla parte regolatori che riguardano il divieto della sperimentazione animale. Questa prevedeva l'utilizzo di metodi alternativi in vitro che dessero gli stessi risultati garanzie dei metodi in vivo, e per questo motivo è sempre stata rimandata nei vari anni l'applicazione di questa legge. Tuttavia è possibile avere una deroga in casi particolari perché i metodi alternativi non dando comunque dei risultati garantiti, specie per i nuovi ingredienti. Poi è stata introdotta la formula relativa agli ingredienti sull'etichetta, prima del 1997 non compariva assolutamente niente di quella che era la composizione del prodotto. Poi è stata inserita la richiesta di preparare un dossier su ogni prodotto da tenere a portata di mano per il ministero per poter cominciare a fare una sorta di cosmetovigilanza.

Questa legge 713 nel luglio 2013 è stata sostituita dal regolamento comunitario numero 1223/due 1009 è stata approvata a marzo del 2013, poi dall'approvazione sono passati 42 mesi, necessari per dar modo anche le aziende di uniformarsi a quelle che erano le nuove richieste, e quindi è entrato ufficialmente in vigore dall'11 luglio del 2013. Questo Regolamento è composto da 40 articoli e 10 allegati e i suoi obiettivi sono:

- semplificare, integrare e aggiornare le norme vigenti
- unificare le legislazioni nazionali in un unico testo normativo. Per eliminare possibili interpretazioni, come la figura del tecnico, che in Italia deve possedere un determinato titolo di studio, mentre in altre nazioni non è richiesto. Prima ogni paese interpretava alcuni articoli della direttiva suo modo e nei vari paesi della comunità europea c'erano quindi differenze nel trattare gli stessi argomenti e ciò metteva in difficoltà i produttori che volevano esportare in altri paesi
- chiarire i requisiti minimi per la valutazione di sicurezza dei prodotti in commercio sul mercato europeo: questo perché, anche se i prodotti cosmetici non hanno mai creato grossi problemi a livello della salute, in quanto al massimo possono dare delle allergie o irritazioni, sono comunque dei prodotti che vengono utilizzati quotidianamente e che possono essere applicati su grandi superfici del corpo.
- definire regole per la denuncia degli effetti indesiderati alle autorità, per il ritiro dal mercato di prodotti non conformi e per la coordinazione dei provvedimenti tra singole autorità nazionali (NB se non c'è la rinuncia da parte del consumatore, la sofisticazione o l'effetto indesiderato possono essere silenti). non è facile in questo settore trovare questi prodotti in quanto vengono scarsamente segnalati da parte del consumatore, perché vedendo che un prodotto fa allergia smette di comprarlo, ma non segnala nessun problema al farmacista, al medico o un dermatologo in modo che questi possano effettuare la segnalazione di effetti indesiderati
- introdurre procedure di notifica semplificate e unificate (tramite via telematica)
- semplificare aggiornamento dell'inventario degli ingredienti, con denominazione inglese
- eliminare la possibilità di omettere ingredienti in etichetta per motivi di riservatezza commerciale (segreto della formulazione), ammesso invece dalla legge precedente (solo con richiesta ufficiale al ministero e motivazione valida). La legge 713 dava la possibilità di mantenere la segretezza su alcuni ingredienti.

Il regolamento, al contrario della direttiva non ha bisogno di recepimento per entrare in vigore nel singolo paese, ha diretta applicabilità sugli ordinamenti nazionali e la sua entrata in vigore non è subordinata alla emanazione di alcuna norma nazionale attraverso la quale presumibile intervengano variazioni interpretative e/o applicative.

Struttura

- Capo I: ambito di applicazione e definizioni
- Capo II: sicurezza, responsabilità, libera circolazione
- Capo III: valutazione della sicurezza, documentazione informativa sul prodotto, notifica
- Capo IV: restrizioni applicabili a determinate sostanze
- Capo V: sperimentazione animale
- Capo VI: informazione del consumatore
- Capo VII: sorveglianza del mercato
- Capo VIII: non in conformità, clausola di salvaguardia
- Capo IX: cooperazione amministrativa
- Capo X: misure di attuazione, disposizioni finali

40 articoli

10 allegati

CAPO I: AMBITO DI APPLICAZIONE E DEFINIZIONI

Tratta le definizioni che sono utilizzate all'interno del regolamento. Tra queste vi sono:

- prodotto cosmetico: qualsiasi sostanza o miscela destinata ad essere applicata sulla superficie esterna del corpo umano (epidermide, sistema pilifero e capelli, unghie, labbra, organi genitali esterni) oppure sui denti o sulle mucose della bocca allo scopo esclusivamente o prevalentemente di pulirli, profumarli, modificarne l'aspetto, proteggerli, mantenerli in buono stato o correggere gli odori corporei
- sostanza
- miscela
- fabbricante (produttore)
- distributore: figura introdotta nel nuovo regolamento. prima l'unico responsabile è il produttore, mentre ora sono state date responsabilità anche al distributore, che prima di vendere un prodotto deve controllare accertarsi che sia uniforme con forme nelle sue varie parti.
- utilizzatore finale
- nanomateriali (dimensioni da 1-100 nm)
- frame formulation (formula quadro): si dà la possibilità ai produttori di non dichiarare con precisione quella che è la % di ogni ingrediente, ma può indicare un range entro il quale questo si può trovare.
- conservanti, coloranti e filtri UV: queste sostanze il cui uso è tra l'altro regolamentato, devono essere presenti nell'apposito allegato, altrimenti non sono utilizzabili.
- Effetto indesiderabile grave: inducente incapacità temporanea o permanente, disabilità, ospedalizzazione, anomalie congenite, rischi mortali immediati o morte. Dovuto a uso scorretto del prodotto (ex ingestione)
- Effetto indesiderabile: reazione avversa alla salute umana derivante da uso normale e ragionevolmente prevedibile del prodotto

Ai fini del paragrafo uno, lettera a) una sostanza o miscela destinata ad essere ingerita, inalata, iniettata nel corpo umano non è considerata prodotto cosmetico.

I prodotti cosmetici non hanno finalità terapeutica e non possono vantare proprietà terapeutiche

CAPO II: SICUREZZA, RESPONSABILITÀ, LIBERA CIRCOLAZIONE

Articolo 4 persona responsabile: è considerata persona responsabile una persona fisica o giuridica responsabile della immissione sul mercato del cosmetico. È ammessa la possibilità di delega da parte del produttore o dell'importatore ad un'altra persona responsabile che deve accettare per iscritto l'incarico

Articolo 5 obblighi della persona responsabile:

- sicurezza del prodotto
- applicazione delle norme di buona fabbricazione
- valutazione della sicurezza e documentazione informativa
- campionamento e analisi
- notifica (in formato elettronico) alla commissione
- sostanze soggette a limitazioni e restrizioni, CMR, tracce di sostanze non ammesse, nanomateriali
- sperimentazione animale
- etichettatura, rivendicazioni di efficacia
- informazione al pubblico
- segnalazioni di effetti indesiderati gravi
- informazioni sulle sostanze

In caso di necessità la persona responsabile provvederà al ritiro del prodotto al mercato e alla notifica alle autorità competenti anche in ordine alle misure prese

Articolo 6 obblighi dei distributori:

- deve verificare l'adeguatezza e provvedere alla messa in conformità, qualora necessario, in merito alla etichettatura dei prodotti, alla lingua e alla data di durata del prodotto stesso. Questo obbligo si applica per i tre anni successivi alla messa a disposizione del distributore di un lotto
- deve assicurarsi di non mettere sul mercato prodotti non conformi e deve provvedere al richiamo e deve provvedere al ritiro dal mercato dei prodotti non conformi o pericolosi
- i distributori garantiscono che, fin tanto che un prodotto sotto la loro responsabilità, le condizioni di stoccaggio o di trasporto non pregiudichino la conformità ai requisiti del presente regolamento

CAPO III VALUTAZIONE DELLA SICUREZZA

La persona responsabile deve garantire che prodotti cosmetici, prima dell'emissione sul mercato siano sottoposti alla valutazione della sicurezza e che sia stata elaborata una relazione sulla sicurezza dei prodotti cosmetici in conformità dell'allegato I

Allegato I: Relazione sulla sicurezza del prodotto cosmetico.

Parte A → informazioni sulla sicurezza del prodotto cosmetico

1. composizione quantitativa e qualitativa dei prodotti cosmetici: deve essere riportata la composizione delle sostanze che devono essere identificate tramite denominazione chimica, denominazione INCI (nomenclatura internazionale degli ingredienti cosmetici, c'era denominazione che compare sull'etichetta). Deve essere riportata anche la composizione delle sostanze odoranti, o in forma precisa o tramite la formulazione quadra, deve essere riportato il numero di codice del composto, l'identità del fornitore, in modo da essere rintracciabile in caso di problemi.
2. caratteristiche fisiche/chimiche e stabilità del prodotto cosmetico: sono riportate la descrizione del prodotto finale e vari ingredienti con le loro caratteristiche fisiche (solido, liquido, colore, odore, Ph) e chimiche. Sul prodotto finale si misura il Ph, la viscosità per determinare la consistenza, l'idrofobicità.
3. qualità microbiologica: descrizione delle caratteristiche microbiologiche delle sostanze o miscele e del prodotto cosmetico. Particolare attenzione deve essere rivolta cosmetici utilizzati intorno agli occhi, sulle mucose in generale, su pelle danneggiata, destinati a bambini fino a tre anni, ad anziani e a persone con risposta immunitaria compromessa. La qualità microbiologica dovrà essere supportata dai dati risultanti dal Challenge Test effettuati per la verifica della capacità di conservazione del prodotto
4. impurezze, tracce, informazioni su materiale imballaggio: sono indicati eventuali tracce di sostanze vietate come metalli pesanti (Ar, Pb, Hg), ma essendo in tracce, non sono eliminabili, e quindi siamo al massimo della purificazione che possiamo ottenere e quindi ammesse.

5. uso normale e ragionevolmente prevedibile: descrizione dell'uso previsto e ragionevolmente prevedibile e delle avvertenze, atte ad evitare usi scorretti, che devono essere riportate sul prodotto
6. esposizione al prodotto cosmetico: descrizione dell'esposizione al prodotto cosmetico prendendo in considerazione quanto previsto dal punto 5 in relazione a
 - a. sede di applicazione
 - b. estensione della superficie di applicazione
 - c. La quantità di prodotto applicata
 - d. La durata di frequenza di utilizzo
 - e. Le vie di esposizione normali e ragionevolmente prevedibili
 - f. La popolazione alla quale il prodotto è destinato (esposta) o potrebbe essere destinato
7. esposizione alle sostanze: devono essere riportati sui vari ingredienti che si utilizzano tutto ciò che si riesce a reperire in letteratura riguardo test tossicologici effettuati sui vari ingredienti. Facile da effettuare per i vecchi ingredienti, per i nuovi ingredienti più difficile, in quanto non potendo effettuare la sperimentazione animale e non trovando dati in letteratura, possono esserci dei test alternativi, per cui il produttore può estrapolare quella che potrebbe essere la tossicità di ingredienti, prendendo in considerazione ingredienti strutture simili e quindi prevedendo lo stesso tipo di tossicità, anche se un po' rischioso perché comunque è una valutazione teorica.
8. profilo tossicologico delle sostanze: per valutare l'esposizione di ogni ingrediente dobbiamo prendere in considerazione vari tipi di tossicità
 - a. locale, a livello cutaneo e oculare
 - b. La sensibilizzazione cutanea
 - c. per i prodotti solari deve essere presa in considerazione la foto tossicità.
 - d. Si deve tener conto anche delle possibili interazioni tra le varie componenti
 - e. si deve tener conto di tutte le possibili vie di assorbimento che possono dare effetti tossici, per cui per ogni ingrediente deve essere calcolato il NOAEL, cioè la base alla quale non sono osservati effetti tossici. Ogni ingrediente viene ritenuto sicuro se il livello 100 volte più basso del NOAEL. Va determinato inoltre il margine di sicurezza.
9. effetti indesiderabili e gravi effetti indesiderabili
10. informazioni sul prodotto cosmetico

Parte B → valutazione della sicurezza del prodotto cosmetico)

- conclusione della valutazione
- avvertenze ed istruzioni per l'uso riportate sull'etichetta
- motivazioni: spiegazioni della motivazione scientifica alla base delle conclusioni
- informazioni sul valutatore della sicurezza: nome, indirizzo, qualifica.

Articolo 10 punto 2: la valutazione della sicurezza dei prodotti cosmetici di cui all'allegato I, parte B, eseguita da persone in possesso dei diplomi o altri documenti attestanti qualifiche ottenute in seguito al completamento di corsi universitari teorici e pratici in campo farmaceutico, tossicologico, medico o in discipline analoghe, o di corsi riconosciuti equivalenti da uno Stato membro
direttiva 93/35: titoli non specifici
legge 713/86: titoli specifici
farmacista: distributore, persona responsabile, valutatore della sicurezza

Articolo 11 documentazione informativa sul prodotto (PIF)

il fascicolo informativo di ogni prodotto deve essere conservato per un periodo di 10 anni dalla immissione sul mercato dell'ultimo lotto di produzione.

La persona responsabile che nella documentazione informativa sul prodotto ad immediata disposizione dell'autorità competenti dello Stato membro

- a) descrizione del prodotto
- b) relazione sulla sicurezza del prodotto cosmetico
- c) descrizione del metodo di fabbricazione ed una dichiarazione che sono state applicate le buone pratiche di fabbricazione

- d) Le prove che dimostrano gli effetti attribuiti al prodotto cosmetico
- e) i dati riguardanti la sperimentazione animale effettuato sul prodotto o sugli ingredienti

Articolo 13 notifica

obbligatoria la notifica, in forma elettronica, alla commissione da parte della persona responsabile di una serie di informazioni prima della immissione sul mercato del prodotto:

- a) il tipo il nome commerciale del prodotto cosmetico
- b) il nome e l'indirizzo del responsabile
- c) il paese d'origine in caso di importazione
- d) lo Stato membro in cui deve essere immesso sul mercato il prodotto cosmetico
- e) i riferimenti relativi alla persona fisica a cui rivolgersi in caso di necessità
- f) La presenza di sostanze in forma di nanomateriali
- g) Le sostanze CMR
- h) La formula quadro che consenta un rapido e appropriato trattamento medico in caso di alterazioni della salute

Quando il prodotto cosmetico è immesso sul mercato, la persona responsabile notifica alla commissione l'etichetta originale e, qualora ragionevolmente comprensibile, una fotografia del relativo contenitore.

La commissione mette a disposizione in formato elettronico le informazioni a:

- tutte le autorità competenti
- ai centri antiveneno o organi analoghi

ai fini di:

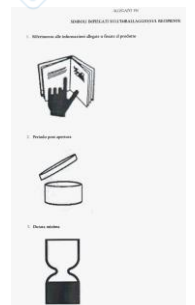
- sorveglianza del mercato
- dell'analisi del mercato
- della valutazione delle informazioni
- di trattamento medico

persona responsabile e distributore devono fornire gli aggiornamenti in caso di modifiche

CAPO IV: RESTRIZIONI APPLICABILI A DETERMINATE SOSTANZE

Articolo 14 sostanze soggette a limitazioni e restrizioni

- Allegato due: l'elenco delle sostanze vietate nei prodotti cosmetici. Oltre 1300 sostanze. Antibiotici, glucocorticoidi, sostanza ad attività estrogena, benzene, fenoltaleina
- Allegato III: elenco delle sostanze il cui uso è vietato nei prodotti cosmetici, salvo entro determinati limiti (256). Ad esempio l'acqua ossigenata, un disinfettante utilizzando le tinture per capelli. Altro esempio l'acido bórico può essere usato ad una concentrazione massima dello 0,1% nel cavo orale e del 3% e in altri prodotti. Non va usato su pelli escoriate irritate o su prodotti destinati ai bambini sotto i tre anni.
- Allegato IV: elenco dei coloranti che possono essere contenuti nei prodotti cosmetici (153)
- Allegato V: elenco dei conservanti autorizzati nei prodotti cosmetici (57). Tutti quei prodotti che contengono formaldeide o comunque sostanze in grado di liberarla, devono obbligatoriamente indicare sull'etichetta la dicitura "contiene formaldeide" se la concentrazione è maggiore allo 0,05%.
- Allegato VI: l'elenco dei filtri UV autorizzati nei prodotti cosmetici (28)
- Allegato VII: simboli impiegati sull'imballaggio/sul recipiente
 - o il simbolo del barattolo aperto indica il periodo di post apertura in cui possa utilizzare il prodotto senza per questo perdere le sue caratteristiche. La clessidra rappresenta la durata minima, cioè quel periodo che va dalla produzione al momento in cui il prodotto conserva inalterate le sue caratteristiche di partenza. Potrebbe paragonarsi al "consumarsi preferibilmente entro il" che si trova sugli alimenti. Il simbolo del libro indica le avvertenze.
- Allegato VIII: elenco dei metodi convalidati alternativi alla sperimentazione animale
- Allegato IX: direttive abrogate e sue modifiche successive



- Allegato X: tavola di concordanza

Articolo 15 CMR: sostanze cancerogene, mutagene e tossiche per la riproduzione

Possibile utilizzo nei cosmetici di sostanze CMR anche di categorie uno e due purché:

- soddisfino le condizioni di essere state valutate positivamente dal comitato SCCS (comitato scientifico della sicurezza dei consumatori)
- siano conformi alle prescrizioni in termini di sicurezza recate dal regolamento 178/2002 sugli alimenti
- non siano disponibili sostanze alternative adeguate
- sia prevista una specifica ed adeguata etichettatura

Articolo 16 nanomateriali

definizione (CAPO I): per nanomateriale si intende ogni materiale insolubile o biopersistente e fabbricato intenzionalmente avente un'auto dimensioni esterne, o una struttura interna, di misura da uno a 100 nm. attualmente sono presenti nel 5% dei prodotti regolamentati sono quelli utilizzati nei coloranti, nei conservanti e nei filtri solari.

Per ogni prodotto contenente nanomateriali dovrà essere assicurato un livello elevato di protezione del consumatore e della salute umana.

pertanto, la persona responsabile dei cosmetici, oltre a dover procedere alle notifiche dovrà notificare tutti prodotti che contengono nanomateriali, sei mesi prima della loro commercializzazione e fornire una serie di informazioni quali:

- l'identificazione comprese la denominazione chimica (IUPAC) e altri descrittori
- La dimensione delle particelle
- Le proprietà chimiche e fisiche
- una stima della quantità che si prevede immettere sul mercato per anno
- il profilo tossicologico
- i dati sulla sicurezza
- Le condizioni di esposizione ragionevolmente prevedibili

CAPO V: SPERIMENTAZIONE ANIMALE

11 settembre 2004: divieto di effettuare test su animali per il prodotto finito

11 marzo 2009: divieto di sperimentazione su animali per la valutazione di ingredienti cosmetici e la commercializzazione di prodotti finiti oggetto di sperimentazioni su animali o contenenti ingredienti testati su animali. Deroga per studi di tossicità per uso ripetuto, riproduttiva e tossico cinetica.

11 marzo 2013: divieto assoluto

CAPO VI: INFORMAZIONE DEL CONSUMATORE

Articolo 19 etichettatura

I prodotti cosmetici sono messi a disposizione sul mercato solamente se i recipienti e l'imballaggio recano le seguenti indicazioni, in caratteri indelebili, facilmente leggibili e visibili:

- a) il nome o la ragione sociale e l'indirizzo della persona responsabile: tali indicazioni possono essere abbreviate, purché l'abbreviazione permetta di identificare tale persona e il suo indirizzo. Qualora vengano indicati più indirizzi, quello presso cui la persona responsabile tiene ad immediata disposizione la documentazione informativa sul prodotto è messa in evidenza. Per i prodotti cosmetici importati è specificato il paese d'origine
- b) il contenuto nominale al momento del confezionamento, espresso in peso o in volume, fatta eccezione per gli imballaggi con un contenuto inferiore a 5 g o a 5ML, i campioni gratuiti e le monodosi; per quanto riguarda gli imballaggi preconfezionati, che vengono solitamente commercializzati per insieme di pezzi e per i quali l'indicazione del peso o del volume non ha alcun rilievo, il contenuto può non essere indicato, purché nell'imballaggio venga menzionato il numero di pezzi.

- c) Data di durata minima: data fino alla quale il prodotto cosmetico, stoccato in condizioni adeguate, continuerà a svolgere la sua funzione iniziale. Proceduta dalla dicitura "usare preferibilmente entro" o dal simbolo al punto tre dell'allegato VII. L'indicazione della data di durata minima non è obbligatoria per i prodotti cosmetici che abbiano una durata minima superiore ai 30 mesi. Per tali prodotti è riportata un'indicazione relativa al periodo di tempo in cui prodotto, una volta aperto, è sicuro e può essere utilizzato senza effetti nocivi per il consumatore. Tale indicazione è indicata tramite il simbolo riportato al punto due dell'allegato VII, seguito dal periodo espresso in mesi e/o anni.
- d) Le precauzioni particolari per l'impiego, almeno quelli indicati negli allegati III-VI, nonché le eventuali indicazioni concernenti precauzioni particolari da osservare per i prodotti cosmetici di uso professionale
- e) il numero di lotto di fabbricazione o il riferimento che permetta di identificare il prodotto cosmetico. In caso di impossibilità pratica, dovuta alle modeste dimensioni dei cosmetici, questa indicazione può figurare solamente sull'imballaggio
- f) La funzione del prodotto cosmetico, salvo se risulta dalla sua presentazione
- g) l'elenco degli ingredienti. Tali informazioni possono figurare unicamente sull'imballaggio. L'elenco viene preceduto dal termine "ingredients" ed indica una qualsiasi sostanza o miscela usata intenzionalmente prodotto cosmetico durante il procedimento di fabbricazione tuttavia non sono considerate ingredienti:
1. le impurezze contenuto delle materie prime utilizzate (tecnicamente inevitabili)
 2. Le sostanze tecniche secondarie utilizzate nella miscela ma che non compaiono nella composizione del prodotto finito
 3. i composti odoranti e aromatizzanti e le loro materie prime sono indicati con il termine "parfum" o "aroma".
 4. Gli ingredienti sono indicati in ordine decrescente di peso al momento dell'incorporazione nel prodotto. Gli ingredienti presenti in concentrazioni inferiori all'1% possono essere elencati in ordine sparso
 5. tutti gli ingredienti presenti sotto forma di nanomateriali sono chiaramente indicati nell'elenco degli ingredienti. La dicitura "nano" , tra parentesi, segue la denominazione di tale ingredienti
 6. i coloranti diversi da quelli destinati a colorare le zone pilifere possono essere indicati in ordine sparso dopo gli altri eventi cosmetici. per i prodotti cosmetici da trucco immessi sul mercato in varie sfumature di colore, possono essere menzionati tutti i coloranti diversi a quelli destinati a colorare zone pilifere utilizzati nella gamma a condizione di aggiungervi le parole "può contenere" o il simbolo "+/-". Se del caso, è autorizzata la nomenclatura CI.
 7. Qualora sia impossibile dal punto di vista pratico indicare sull'etichetta le informazioni sono indicate su un foglio, su un'etichetta, una fascetta da o un cartellino allegati o fissati al prodotto cosmetico. A meno che sia inattuabile, un riferimento alle suddette informazioni che figura, in forma abbreviata oppure con il simbolo di cui all'allegato VII
 8. Gli ingredienti sono riportati con la denominazione internazionale degli ingredienti cosmetici (INCI). Qualora non sia disponibile una denominazione comune per un determinato ingredienti, va impiegato un termine contenuto in una nomenclatura generalmente riconosciuta

CAPO VII: SORVEGLIANZA E CONTROLLO DEL MERCATO

Articolo 22 sorveglianza e controllo del mercato (cosmetovigilanza)

- agli Stati membri è affidato il compito di attuare misure di cosmetovigilanza
- questo dovrebbe avvenire attraverso la notifica degli effetti avversi gravi da parte di persona responsabile, distributore, operatori sanitari e consumatori
- sono stati forniti agli Stati membri, dalla commissione indicazioni per una uniforme applicazione del significato di rischio serio al fine di facilitare una corretta applicazione del regolamento

Articolo 23 effetti indesiderabili gravi e comunicazioni

La persona responsabile e i distributori comunicano tempestivamente all'autorità competente interessata:

- tutti gli effetti indesiderati gravi, che sono o gli sono noti o che dovrebbe conoscere
- Le misure correttive adottate
- l'autorità competente interessata trasmette tali informazioni alle autorità competenti degli altri Stati membri
- tale comunicazione potrà essere effettuata anche dagli utilizzatori finali o professionisti del settore sanitario

Cosmetovigilanza:

già prevista nella direttiva 76/768/CEE-legge 713/86

articolo 11 punto 3: al fine di garantire un idoneo sistema di sorveglianza sul territorio nazionale, le autorità sanitarie regionali e locali trasmettono al ministero della sanità, entro i mesi di gennaio e luglio di ogni anno, i dati relativi agli effetti indesiderati comunque correlate all'uso di prodotti cosmetici

punti deboli:

- scarsa segnalazione
- nessuna segnalazione sulla sospensione del prodotto
- nessuna richiesta per consigli
- mancanza di una scheda di segnalazione e valutazione del rischio e del nesso causale, le segnalazioni sono difficilmente elaborabili
- coordinamento europeo che diffonda le informazioni disponibili sugli eventi avversi

RAPEX "sistema europeo di allarme rapido" per la sicurezza dei prodotti non alimentari che presenta un rischio grave per la salute pubblica. Si basa sulla segnalazione del rischio relativo a un determinato prodotto che può portare in tutti paesi europei al ritiro volontario e al sequestro.

- difficile trovare prodotti regolarmente immessi in commercio che danno problemi
- raramente prodotti con ingredienti sottoposti a restrizioni o vietati (tentativo di esaurire le scorte)
- problema cosmetici contraffatti importati clandestinamente o di importazione parallela che sfuggono alle dogane
- contaminazione batterica (scarse condizioni igieniche dei siti produttivi)
- presenza di sostanze pericolose (nitrosammine. Presente in allegato due sono prodotti cancerogeni. Possiamo trovarli in cosmetici, alimenti, bevande, prodotti di gomma. Si possono formare facilmente in presenza di precursori quali ammine primarie e secondarie e agenti nitrosanti (nitriti) a Ph acidi. Trovate in vari "personal care" derivate da inquinanti presenti nelle materie prime o dalla loro formazione all'interno del prodotto stesso(principale sorgente).si possono formare anche a pH neutro o alcalino dalla reazione tra agenti nitrosanti con ammine in presenza di formaldeide. La reazione può essere rilevante nei cosmetici che contengono cessori di formaldeide come conservanti)
- assenza dell'ingrediente attivo (solari)
- presenza di un farmaco (corticosteroidi)
- ingredienti di scarsa qualità

PUBBLICITA'

tutela del consumatore e concorrenza tra imprese.

Atritrust

regolamento 655/2013: stabilisce criteri comuni per la giustificazione delle dichiarazioni utilizzate in relazione prodotti cosmetici. Tutela dei consumatori verso dichiarazioni ingannevoli.

10 presentazione del prodotto cosmetico: introdotto uno specifico riferimento al fatto che la presentazione, la forma, il colore, l'odore, l'aspetto, l'imballaggio, il volume e le dimensioni del cosmetico non devono mettere in pericolo la salute del consumatore in virtù della possibilità di confondere il cosmetico con un alimento (Direttiva 87/357/CEE-D.Lgs. 25 gennaio 1992, numero 73)

E' vietata l'immissione sul mercato, la commercializzazione, l'importazione, la fabbricazione all'esportazione di prodotti che avendo un aspetto diverso da quello che sono in realtà, compromettono la

sicurezza alla salute dei consumatori. Tali prodotti sono quelli che, pur non essendo prodotti alimentari, hanno forma, autore, aspetto, imballaggio, etichettatura, volume o dimensioni tali da far prevedere che consumatori, soprattutto i bambini, gli possono confondere con prodotti alimentari e pertanto li portino alla bocca, li succhino o li ingeriscano con conseguente rischio di soffocamento, intossicazione, perforazione od ostruzione del tubo digerente.

Istituto dell'autodisciplina pubblicitaria: rispetto del codice della comunicazione commerciale che ha lo scopo di assicurare che la comunicazione commerciale venga realizzata in modo onesto, veritiero e corretto.

Il comitato di controllo sottopone al Giurì le comunicazioni commerciali ritenute non conformi alle norme del codice.

Il Giurì esamina la comunicazione commerciale che gli viene sottoposta, dal comitato o da aziende, e si pronuncia su di essa secondo il codice, con decisione definitiva.

TERMINOLOGIA COSMETICA: circolare ministeriale dell'11 agosto 1980

gli stampati di un prodotto cosmetico devono limitarsi a richiamare azioni ed effetti propri di tale tipo di preparato, ma non devono vantare proprietà pur di natura prettamente cosmetica, che il prodotto effettivamente non possenga.

Viene raccomandata una scelta accorta della denominazione dei prodotti, che non deve indurre in inganno il consumatore, né suggerire utilizzazione dei preparati.

Elenco esemplificativo dei termini ed espressione accettabili per prodotti cosmetici

- 1) abbronzante o abbronzante senza sole: riferito preparati in grado di favorire l'abbronzatura dell'epidermide
- 2) abrasivo: riferita prodotto atta a ridurre con azione meccanica le asperità dell'epidermide e delle unghie o le callosità
- 3) acidificante o riacidificante di superficie: riferito a prodotto che tende a mantenere o a ripristinare l'acidità fisiologica di superficie della pelle
- 4) ammorbidente: riferita prodotto atta a rendere più soffice pieghevole al tatto l'epidermide

l'elenco esemplificativo di termine le espressioni che possono dar luogo ad equivoci e che, pertanto, possono essere usati per prodotti cosmetici solo se accompagnati da idonee specificazioni che ne chiariscono l'accettazione in campo cosmetico

- 1) allunga-ciglia: soltanto se viene chiarito che l'azione di tipo meccanico e non biologico
- 2) antiarrossamento: soltanto se chiarito con espressioni del tipo "atto a prevenire l'arrossamento della pelle provocata da agenti esterni"
- 3) anticellulite: il termine improprio e comunque sconsigliabile. Se utilizzato, deve essere adeguatamente caratterizzato in senso cosmetico

termini ed espressioni ritenute inaccettabili per prodotti cosmetici o perché privi di significato pertinente al campo cosmetico o perché riferentesi ad effetti terapeutici o medicamentosi o tali, comunque, da generare equivoci del consumatore

- 1) adipocinetico
- 2) anallergico: il termine è inaccettabile non essendovi sostanze non allergiche per tutti i soggetti
- 3) antiacne
- 4) antiallergico
- 5) anticarie
- 9) antifermentativo
- 10) antifungino o antimicotico
- 12) antiragadi
- 13) antiseborroico: il termine è equivoco. Va sostituito con espressione quale "atto a mascherare o eliminare temporaneamente l'untuosità della cute"

- 14) antisettico
- 15) cicatrizzante
- 16) decongestivo o decongestionante
- 17) depigmentante
- 18) dimagrante
- 19) disarrossante

i prodotti cosmetici possono comprendere

- creme, emozioni, lozioni, gel e oli per la pelle
- maschere di bellezza (ad esclusione dei prodotti per il peeling)
- fondotinta (liquidi, paste, ciprie)
- cipria, talco per il dopobagno per l'igiene corporale
- saponi di bellezza, saponi deodoranti....
- profumi, acque da toletta ed acqua di Colonia
- preparazioni per bagni e docce (sali, schiume, oli, gel..)
- prodotti per la depilazione
- deodoranti e antitraspiranti
- prodotti per il trattamento dei capelli
 - o tinture per capelli e decoloranti
 - o prodotti per l'ondulazione, la stiratura e il fissaggio
 - o prodotti per la messa in piega
 - o prodotti per pulire capelli (lozioni, polveri, shampoo)
 - o prodotti per mantenere capelli informa (lozioni, creme, oli)
 - o prodotti per l'acconciatura dei capelli (lozioni, lacche, brillantine)
- prodotti per la rasatura (saponi, schiume, lozioni...)
- prodotti per il trucco e lo strucco del viso e degli occhi
- prodotti destinati ad essere applicate sulle labbra
- prodotti per l'igiene dei denti della bocca
- prodotti per la cura delle unghie e lacche per le stesse
- prodotti per l'igiene intima esterna
- prodotti solari
- prodotti autoabbronzanti
- prodotti per schiarire la pelle
- prodotti antirughe

PRODOTTI DETERGENTI

Si definisce detergente qualunque sostanza capace di rimuovere lo sporco da una superficie, cute compresa. Un detergente o tenside ha come caratteristica principale la presenza - nella sua stessa molecola - di una parte idrofoba e di una parte idrofila (molecole anfipatiche).

I prodotti detergenti si distinguono in:

- Prodotti senza risciacquo (limitati a lavaggio parziale del viso)
 - o Oleoliti
 - o Fusioni lipidiche (liquefying: rimozione dei pigmenti di make up)
 - o Emulsioni (O/A e A/O) es latti detergenti
 - o Geli forme monofasiche idrofile per la pulizia del
 - o Lozioni (idroliti) contorno occhi. Rimuovono lo sporco grazie ad agenti solubilizzanti
- Prodotti con risciacquo acquoso (es bagnoschiama)

I prodotti detergenti possono avere effetti negativi:

- Solubilizzano il film lipidico cutaneo che protegge la pelle con essiccamento e disidratazione cutanea
- Alterazione del pH cutaneo con perdita del potere tamponante (anche se viene ripristinato molto velocemente) a causa del sistema tampone dell'acido lattico/lattato di sodio, che mantiene il pH tra 5.5 e 6.
- Alterazione della flora cutanea

E positivi:

- Rimozione delle secrezioni
- Rimozione dello sporco
- Contenimento della flora batterica
- Rimozione delle cellule morte

I detergenti rientrano tra i prodotti destinati alla detersione della cute e dei capelli e come forma fisica possiamo trovarli in:

- Forma liquida: shampoo, bagnoschiama, detergente intimo.. Possono essere trasparenti, opachi o possono avere dei riflessi perlacei
- Forma solida: saponi classici in panetto (ottenuti per saponificazione degli acidi grassi), sostituiti con i saponi syndet (sapone detergente sintetico contenente tensioattivi diversi dai normali saponi, definiti anche saponi non saponi). Possono essere opachi o trasparenti.

La composizione classica di un detergente è:

- Tensioattivi (sostanza attiva lavante): occupano il primo posto. Presenti dal 5% al 15% negli shampoo e dal 20% al 50% nei detergenti cutanei. L'azione dipende dall'attività dei tensioattivi e da quali di essi sono presenti nella miscela.
- Acqua
- Profumo: ha una funzione puramente estetica. Importante che non sia sensibilizzante e che sia stabile all'azione dei tensioattivi
- Colorante: hanno una funzione estetica nel colorare il prodotto o sono una componente funzionale
- Conservante: per la grande quantità acquosa, anche se i tensioattivi stessi possono fungere da conservanti visto che sono presenti in concentrazione abbastanza elevata
- Sostanze funzionali: migliorano determinati aspetti come coadiuvanti (antiforfora, lenitivo..)
- Corpi perlanti: usati per conferire l'aspetto perlante al prodotto. Funzione estetica
- Sostenitori di schiuma: perché un prodotto detergente deve far schiuma, anche se non è detto che se fa schiuma lava di più, dipende dai tensioattivi. Possono essere aggiunte delle sostanze che mantengono per più tempo la schiuma. La schiuma ha un ruolo importante nel farci capire per quanto tempo deve durare il risciacquo
- Sostanze viscosizzanti: perché non deve essere troppo liquido altrimenti viene dosato male o può finire negli occhi e i tensioattivi possono irritare

Sostanze surgrassanti: oleose, servono per contrastare l'azione irritante dei tensioattivi dovuta alla loro azione delipidificante del tensioattivo

Tensiochimica

È la branca che studia il comportamento dei tensioattivi.

La proprietà principale di un tensioattivo è quella di abbassare la tensione superficiale che si viene a creare tra due interfacce tra due fasi diverse, che siano liquido/gas (schiuma), liquido/liquido (emulsioni e detergenti) o liquido/solido (detergenti). Trattando di gas al termine interfaccia si preferisce parlare di tensione interfacciale.

Acqua/aria: si hanno molecole interne di acqua circondate in tutte le direzioni da altre molecole di acqua che si attraggono uniformemente allo stesso modo. Sulla superficie le molecole esterne risentono maggiormente dell'attrazione delle molecole interne piuttosto che di quelle dell'aria, dal momento che hanno maggiore affinità, e per questo la tendenza a ridurre al minimo la superficie a contatto con una fase non affine fa assumere alla goccia di acqua una forma sferica

La tensione superficiale è definita come la forza applicata parallelamente alla superficie per bilanciare l'attrazione interna

$$\gamma = \frac{F}{2L} = \frac{\text{dine}}{\text{cm}}$$

F: forza richiesta per rompere il film superficiale

L: lunghezza del lato mobile di una struttura rettangolare, i cui lati più lunghi rappresentano le superfici di contatto liquido/gas

2: dovuto al fatto che le superfici di contatto sono 2

(in genere la tensione superficiale è maggiore di quella interfacciale, perché un minimo di attrazione tra due fasi liquide esiste sempre)

Dall'espressione precedente si ricava la formula della forza

$$F = \gamma \cdot 2L$$

Infine si scrive la formula del lavoro che deve essere svolto e si fanno le dovute semplificazioni

$$dW = F \cdot ds = \gamma \cdot 2L \cdot ds \quad 2L \cdot ds = \Delta A \text{ (incremento di superficie)}$$

$$W \text{ (incremento di energia libera superficiale)} = \gamma \cdot \Delta A$$

Da qui si ottiene un'altra definizione di tensione superficiale: variazione di energia libera superficiale per incremento di area unitario.

L'acqua ha tensione superficiale pari a 72.8 dine/cm. Valore molto alto dovuto a piccole distanze molecolari, alta attrazione, forti legami intramolecolari e intermolecolari, alta costante dielettrica, bassa tensione di vapore e alto punto di ebollizione.

Nei confronti dell'acqua le tensioni superficiali più elevate si registrano da parte di sostanze apolari (poco o per niente affini); quindi tanto più aumenta la polarità dalla sostanza, tanto più aumenta l'affinità e tanto più diminuisce la tensione superficiale.

Altro concetto fondamentale in tensiochimica è quello di bagnabilità, cioè la capacità di un liquido di distendersi sulla superficie di un solido, spostando l'aria e quindi sostituendo l'interfaccia.

Importante per processi di dispersione e dissoluzione di solidi (sia in vivo che in vitro).

La capacità bagnante è determinata calcolando l'angolo di contatto (tra la sostanza bagnante e il solido), il quale risulta essere il bilancio tra forze coesive (tengono unite molecole della stessa fase) e forze adesive (legano molecole di due fasi diverse).

Tramite l'uso di tensioattivi si abbassa la tensione superficiale e si rendono le forze adesive superiori rispetto a quelle coesive, si aumenta così la capacità bagnante.

L'angolo di contatto può avere valori compresi tra 0 e 180. Lo 0 rappresenta la condizione ideale in cui il liquido bagna completamente il solido (cioè in ogni suo punto), il 180 rimanda ad un'altra condizione ideale

in cui il liquido ha la minima azione bagnante possibile (perché ha un solo punto di contatto) . Se il valore dell'angolo è inferiore a 90° il liquido bagna il solido, se è superiore no.

Infine è bene precisare cosa si intende per tensioattivo: è una sostanza che può avere attività detergente, solubilizzante, bagnante, emulsionante, schiumogena. Strutturalmente presentano una testa idrofila e una coda lipofila. In presenza di un'interfaccia tra due fasi liquide, una acquosa e una oleosa, si dispone sul limite di separazione, in base ad affinità. È proprio questo meccanismo che consente l'abbassamento della tensione superficiale tra le due fasi.

Meccanismo della detergenza

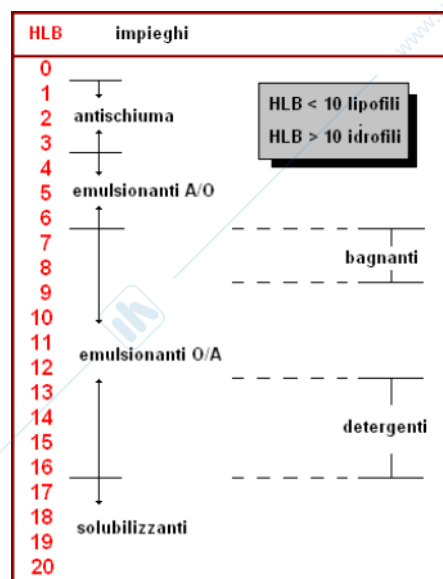
Lo sporco è la fase lipofila, che presenta generalmente una carica positiva, e riesce ad aderire facilmente alla superficie cheratinica della pelle, che, soprattutto quando è bagnata, tende ad assumere una carica negativa. È proprio questa differenza di carica a rendere più difficile l'allontanamento dello sporco.

I prodotti detergenti agiscono con un meccanismo che prevede 3 fasi successive:

- **Adsorbimento:** in base all'affinità il tensioattivo è in grado di passare la propria carica allo sporco, in cui si inserisce le sue code lipofile.
- **Trasferimento di carica:** con l'assorbimento il tensioattivo è in grado di passare la propria carica allo sporco. I più efficaci sono i tensioattivi anionici, che tendono a far assumere allo sporco una carica negativa, determinando così repulsione con il substrato (cheratina), a sua volta carico negativamente.
- **Asportazione:** può essere resa più facile da processi di solubilizzazione, per cui una sostanza insolubile in acqua viene resa in un certo senso più solubile, grazie all'azione di micelle che si formano usando delle precise concentrazioni di tensioattivo. È necessario raggiungere almeno la concentrazione micellare critica (CMC), cioè la concentrazione minima di tensioattivo a cui iniziano a formarsi le micelle. In determinate condizioni si possono formare anche dei sistemi lamellari, che hanno la stessa funzione delle micelle

Tipologie dei tensioattivi

Sono classificati a seconda del bilancio tra la loro natura lipofila e idrofila, secondo la scala di HLB (o scala di Griffin), in cui si attribuiscono dei valori da 0 a 20 e a cui si attribuiscono le varie proprietà. Si identificano i seguenti gruppi:



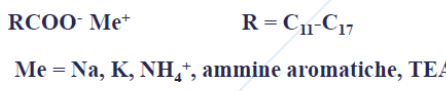
Inoltre è possibile raggruppare i tensioattivi nelle 4 classi seguenti:

- Anionici
- Anfoteri
- Cationici

- Non ionici

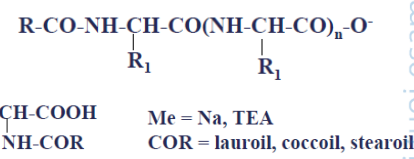
Tra gli **anionici** si hanno:

- **Carbossilati alcalini**, ottenuti dalla saponificazione di acidi grassi. Sono formati da un gruppo RCOO carico negativamente e un gruppo carico positivamente indicato come Me (indica metalli alcalini: ammonio, ammine aromatiche o la trietanolammina). R indica una catena comporta da 11 a 17 atomi di carbonio, per esempio derviamente da acido laurico (C12, molto frequente) o acido stearico (C18). Più si al lunga la catena, più diminuisce il valore di HLB, quindi aumenta l'attività emulsionante, ma diminuisce quella detergente.

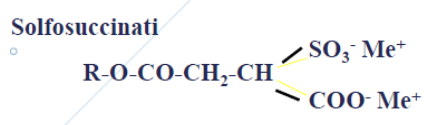


Presentano svantaggi, perché per idrolisi liberano ioni ossidrilici (essendo acidi deboli) e portano il pH a valori ortodermici. Inoltre con le acque dure, in presenza di ioni calcio o magnesio o altri metalli alcalino-terrosi, formano Sali insolubili, con conseguente perdita dell'azione detergente.

Esistono anche prodotti di sintesi ottenuti per condensazione tra acidi grassi e polipeptidi/amminoacidi, formando così delle ammidi. Sono saponi più delicati che non presentano gli inconvenienti dell'idrolisi e della precipitazione. Presentano un gruppo COR, il cui R può essere coccoil (derivato dell'olio di cocco, dove prevale l'acido laurico, quindi ha forte azione detergente), lauroil e stearoil.



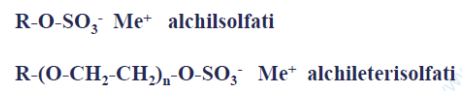
- **Solfosuccinati**, derivati dall'acido succinico, in cui si inserisce un gruppo solfonico, tramite legame estereo su uno dei due carboni non carbossilici. In genere sono salificati con sodio, potassio e altri. Insieme alle betaine (anfoteri) rappresentano i tensioattivi più delicati, preferibili nella detergenza intima.



- **Solfonati**: sono i tensioattivi più irritanti, possono essere alchil o alchilaril derivati.



- **Solfati**: possono essere alchilsolfati o alchileterisolfati. I secondi prevedono l'inserimento di catene di ossido di etile, in grado di aumentare l'idrofilia della molecola. Solitamente sono inserite 3-4 moli all'interno del tensioattivo.



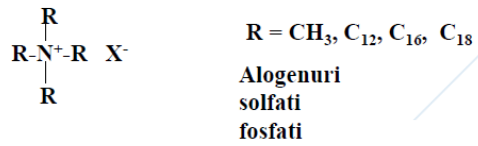
Gli **anfoteri** presentano allo stesso tempo una carica positiva e una negativa, quindi hanno una carica detta neutra. A pH acido il gruppo carbossilico non è ionizzato e quindi si comportano da tensioattivi cationici; il gruppo ammonico invece rimane ionizzato anche a pH alcalino. Tra questi i più usati sono le betaine (detergenza intima). Possono essere alchilbetaine (presentano derivati amminici) o solfobetaine (con gruppo solfonico al posto del carbossile)

Betaine



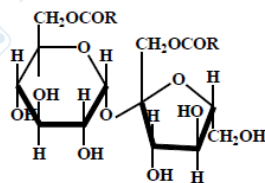
I **cationici** sono generalmente Sali di ammonio quaternario. Sono usati nei prodotti condizionanti per migliorare la qualità del substrato. Non hanno grande capacità detergente, in quanto non hanno che rendere più positivo una componente avente già carica positiva e adeso su un substrato negativo.

Sali di ammonio quaternario



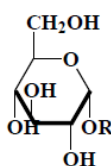
I **non ionici** sono tensioattivi blandi derivati da zuccheri, prevalentemente usati sono:

- **Esteri del saccarosio** (il nucleo dello zucchero costituisce la testa idrofila, mentre l'acido grasso esterificante è la catena lipofila). L'esterificazione riguarda l'ossidrilico 6 e 5 nel fruttosio



(laurato di saccarosio)

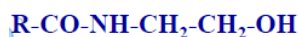
- **Esteri del glucosio**. L'esterificazione riguarda l'OH in posizione 1



(lauril glucoside)

- **Alchilamididi** (es etanolammide ottenuta dalla reazione dell'etanolamina con un acido grasso e si ottiene l'ammide). Nella testa idrofila c'è un raggruppamento polare (OH). Citate nell'allegato 3 (sostanze con restrizione). Per requisiti di purezza le ammine secondarie sono usate al massimo al 5%. Devono essere conservati in un recipiente esente da nitriti, non devono avere un contenuto di nitrosammine che supera i 50 microgrammi/kg, altrimenti possono essere tossici.

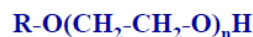
Alchilolamididi



etanolammide

- **Etossiali**: ottenuti attraverso il trattamento con ossido di etilene di alcoli grassi. La catena di ossido di etilene rappresenta la testa idrofila del tensioattivo e la catena R è l'alcol grasso. I prodotti ottenuti per etossilazione devono essere esenti da diossano (molecola tossica che si forma dall'unione di due molecole di ossido di etilene)

Etere polietossilati di alcoli grassi



Diossano

Detergenti cutanei

Si possono identificare:

- **Saponi**: generalmente carbossilati, ottenuti per saponificazione di acidi grassi come l'olio di cocco e l'olio di palma (quest'ultimo recentemente riscontra poco successo, portando allo sviluppo di prodotti "palm oil free", in quanto è previsto lo sfruttamento di persone per la sua estrazione, determina problemi ambientali di deforestazione per fare spazio alla coltivazione della palma e perché la sua forma raffinata presenta qualità inferiore, in quanto privata degli antiossidanti). I carbossilati sono buoni schiumogeni e detergenti, ma danno reazioni alcaline e precipitano in presenza di acque dure
- **Syndet (o saponi sintetici)**: come solfosuccinati e alchilsolfati. Hanno una buona azione schiumogena e detergente, però presentano una maggiore azione delipidificante, in quanto sono tensioattivi più forti, quindi dovrebbero essere usati in dosi minori e opportunamente diluiti con acqua, inoltre il risciacquo deve durare più a lungo, per impedire che parte del prodotto rimanga a contatto con la pelle.
- **Bagnoschiama**: la composizione comprende
 - o Tensioattivi di base: laurilsolfati, lauriletisolfati..La quantità presente è maggiore in quanto il prodotto viene diluito dell'acqua del bagno o della doccia

- Altri tensioattivi: meno energici e più tolleranti, al fine di abbassare la concentrazione di quelli più irritanti. Per esempio i solfosuccinati e le betaine
- Coloranti: soprattutto quelli che danno tonalità fluorescenti

Nei prodotti rivolti a bambini, che presentano una cute più delicata, si preferisce usare, al posto dei solfati, le betaine, i solfosuccinati e i derivati degli zuccheri

- **Detergenti intimi:** preferibile usare tensioattivi delicati (betaine, solfosuccinati, derivati del glucosio o del saccariosio), in quanto rivolti all'applicazione in zone maggiormente sensibili alla cute
- **Shampoo:** prodotti volti a detergere il capello e il cuoio capelluto, oltre che a migliorarne l'estetica. In generale ad uno di questi prodotti è richiesto di:

- Aumentare la lucentezza, la pettinabilità e il volume
- Abbattere la carica elettrostatica, in quanto i capelli bagnandosi tendono ad assumere carica negativa e quindi a respingersi, determinando un effetto "svolazzante" indesiderato
- Non essere irritanti, dal momento che possono entrare facilmente in contatto con occhi e pelle del viso.

Generalmente la quantità di tensioattivo usata è più bassa (5-10%) rispetto ai bagnoschiuma. Inizialmente erano usati gli anionici, ma sono stati sostituiti con alchilsolfati o alchilatosolfati (di sodio o di ammonio), a causa di problemi dovuti alla precipitazione di Sali insolubili in presenza di acque dure, che determina assunzione di opacità da parte del capello (proprio per la deposizione su di esso dei Sali insolubili). Altri tensioattivi delicati utilizzati sono i sarcosinati, i solfosuccinati e quelli derivati dagli amminoacidi. Si usano anche gli anfoteri (betaine), che oltre ad essere delicati hanno anche buona azione schiumogena e viscosizzante. Possono essere presenti anche i cationici, ma è necessario valutarne la compatibilità con gli altri ingredienti presenti. Sono modesti detergenti e schiumogeni, servono soprattutto ad abbattere la carica elettrostatica e per avere effetto condizionante, che determina miglioramento degli effetti positivi dello shampoo (allora il loro uso è preferibile nei prodotti doposhampoo), come l'azione antimicrobica per il trattamento della forfora. I non ionici sono poco schiumogeni, ma possono essere buoni viscosizzanti e solubilizzanti (di sostanze di natura lipofila come surgrassanti e profumi). Come agenti reologici si trovano i viscosizzanti, che possono essere: eteri della cellulosa (o altri suoi derivati), elettroliti (molto usato il cloruro di sodio, capace di creare un reticolo che determina l'aumento della viscosità. Bisogna però stare attenti anche alle concentrazioni usate, anche in relazione ai tensioattivi presenti, in quanto, superata una certa soglia, non si avrà più azione viscosizzante, ma fluidificante), alchiloammidi (non ionici; come l'etanolammide), tensioattivi anfoteri

- Shampoo perlacei: l'aspetto perlaceo è dovuto all'uso di sostanze particolari, come i derivati dell'acido stearico (C18, saturo), come lo stearato di magnesio, il glicerilmonostearato e le etanolammidi steariche. Affinchè si ottenga l'effetto desiderato, queste sostanze devono essere fuse e poi raffreddate in modo corretto, per ottenere la solidificazione di un preciso reticolo cristallino. In commercio esistono anche miscele già pronte di tensioattivi e agenti perlanti, che facilitano la preparazione altrimenti complessa. In questi prodotti (come nei normali shampoo) possono essere inseriti
 - Sostenitori di schiuma: come ossidi di ammine (non ionici) e ammidi di acidi grassi (non ionici). Generalmente al primo shampoo non si genera molta schiuma, perché lo sporco di natura lipofila è in grado di abbattere la sua formazione.
 - Surgrassanti: in quanto un'eccessiva delipidificazione da parte dei tensioattivi può determinare l'attivazione delle ghiandole sebacee e quindi contrastare l'effetto detergente del prodotto. Vengono usate piccole percentuali di oli (esteri, trigliceridi) che però possono determinare abbattimento della schiuma; alcoli grassi a lunga catena o derivati della lanolina, entrambi etossilati per ottenere una migliore solubilizzazione in ambiente idrofilo; acidi grassi etossilati
 - Conservanti: in quanto è necessario preservare l'ambiente acquoso dalla contaminazione microbica
 - Profumo
 - Coloranti
 - Antiossidanti: per evitare irrancidimento delle sostanze lipidiche

- Regolatori del pH: come acido citrico e acido lattico
- Agenti chelati: prevalentemente l'EDTA, capace di bloccare i cationi presenti nelle acque (evitare fenomeni di precipitazione e prevenire l'ossidazione di coloranti e profumi, che hanno natura lipofila)
- Shampoo secco: costituito da miscele di polveri (amido di riso o di mais, silice...) che essendo la forma cosmetica più lipofila sono in grado di assorbire il materiale grasso, per poi essere spazzolati via. Permettono di ridurre la quantità di sebo presente sul capello, ma non hanno azione sul cuoio capelluto. Non sono molto usati, se non in situazioni in cui sia impossibile ricorrere agli shampoo normali.

Sostanze funzionali degli shampoo

- Agenti antiforfora: come i tensioattivi cationici. Possono comprendere sostanze ad attività antimicrobica, presenti nell'allegato V dei conservati
- "antiseborroici": termine inappropriato, in quanto usato nell'ambito medico della dermatologia. Tra le sostanze usate si hanno la carbossimetilcisteina (contiene zolfo), la vitamina B6 (usata in campo dermatologico per il trattamento della dermatite seborroica) e la biotina
- Vitamina PP: per la prevenzione della caduta dei capelli, in quanto agisce sul microcircolo riattivandolo
- Pantenolo: ha azione lenitiva sul cuoio capelluto e, si ritiene, tonificante sul bulbo pilifero (coadiuva nella prevenzione della caduta dei capelli)
- Estratti vegetali: scelti in base allo scopo del prodotto (ex camomilla per schiarire e mallo di noce per dare colorazione più scura)
- Coloranti per capelli
- **Dopo-shampoo:** prima della loro formulazione un trattamento usato prevedeva il risciacquo con acqua acidificata (ex acido citrico del succo di limone, aceto..), per riportare in soluzione i precipitati insolubili. Le forme cosmetiche usate sono balsami (emulsioni) e lozioni. Alla fine dell'azione condizionante sono utilizzati tensioattivi cationici, capaci di produrre un film sul capello (in quanto bagnato assume carica negativa). Possono essere polimeri cationici o Sali di ammonio quaternario, altrimenti si possono usare sostanze come l'acido citrico e lattico. Questi prodotti sono in grado di abbattere la carica elettrostatica, aumentare la lucentezza, la pettinabilità e il volume. Il film che si forma tende a ridurre l'apertura delle doppie punte o a richiuderle, ma non ripara il danno provocato al capello. Inoltre può proteggere il capello da umidità e altri agenti esterni.

Componenti che si possono trovare in etichetta

- Sodium laureth sulfate: etere solfato dell'acido laurico, un tensioattivo anionico. Il fatto che sia un etossilato è indicato dal suffisso -eth
- Sodium C12-C13 paleth sulfate: miscela di solfati in quanto presenti acidi grassi con catena di lunghezza diversa
- Cocoamidopropil betaina: tensioattivo anfotero
- Glicerina: umettante (3-4%)
- Sodium chloride (cloruro di sodio): agente viscosizzante a concentrazioni fino a 1.5%
- Miscela di sostanze con proprietà idratanti come serina, lattato di sodio, urea, acido lattico e sorbitolo, che fanno parte del mantello idratante lipidico della cute
- Glicol distearato: agente perlante
- Isopropil palmitato: etere dell'acido palmitico ad azione surgrassante
- Acrylates copolymer: polimero acrilico con azione viscosizzante
- Laureth-4: alcol laurilico etossilato con 4 moli di ossido di etilene, ha azione surgrassante
- CI (colour index)+ numero di identificazione: coloranti
- Sodio e metil benzoati: conservanti
- Cedilglucoside: tensioattivo non ionico
- Ceteth; derivato dell'alcol cetilico (C16), etossilato con 20 moli di ossido di etilene, arricchito con 5 moli di etilenglicol, sempre al fine di aumentare l'idrofilia

- Sodium mireth sulfate: derivato dell'alcol miristilico (C14). Leggermente meno irritante degli altri solfati
- Sodium cocoanfodiacetate: tensioattivo anfotero

LIPIDI

In questo ambito con tale termine si vogliono indicare anche con le sostanze che non rispondono alla definizione classica di lipidi (cioè quella generale di trigliceridi). Ci si riferisce anche a sostanze solubili in solventi organici (come etere e cloroformio) e insolubili in acqua. Tra di esse ce ne sono inoltre alcune capaci di solubilizzazione alcol e acido acetico.

Una loro suddivisione è fatta in base al loro stato fisico (solido, liquido, plastico...) che di fatto è quella che si applica normalmente è trigliceridi, che prevede le seguenti classi:

- oli: sostanze fluide temperatura ambiente
- burri e grassi: solidi con temperatura di fusione inferiore ai 50° centigradi. Hanno una consistenza pastosa (non molto solida e compatta).
- Cere: sostanze di consistenza solida con una temperatura di fusione superiore ai 50° centigradi

I lipidi allo stato fluido sono inoltre classificabili come:

- Idrocarburi
- Trigliceridi
- esteri non glicerici: generalmente esterificati con acidi e alcoli
- alcoli
- siliconi di derivazione sintetica

Di questi si identificano quelli di origine minerale (idrocarburi), animale (pochi), vegetale e sintetica (esteri e siliconi).

I burri/grassi possono essere:

- naturali: di origine animale, vegetale (come cocco, cacao, karitè) e minerale (vaselina filante, una sostanza idrocarbureica pastosa; petrolato)
- sintetici: siliconi in vari stati fisici

Le cere vengono suddivise come:

- naturali o esatte: sono esteri di acidi grassi a lunga catena e alcoli grassi superiori a lunga catena. Tra i vegetali si hanno carnauba, riso e candelilla. Prodotti di origine animale non si possono usare, eccezione fatta per le sostanze di produzione animale come lascerà dati e lo spermaceti
- idrocarburi: hanno un punto di fusione superiore a 50° centigradi, quindi sono solidi. Vi sono compresi paraffina solida, alcol cetilico o sterilico, ceresina. Solitamente sono utilizzati per dare consistenza al prodotto

Le proprietà di tutti i lipidi sono:

- insolubilità in acqua
- bassa volatilità temperatura ambiente: quindi presentano odori poco marcati
- untuosi e grassi al tatto
- capacità di formare dei film idrorepellenti sulla cute: per esempio gli oli sono in grado di ripristinarla e reidratarla, o corrodendo i pori e limitando quindi la perdita di acqua transcutanea.
- Capacità di formare emulsioni
- solventi adatti alle materie prime cosmetiche
- lubrificanti, emollienti e surgrassanti
- possibilità di essere usati per la produzione di varie forme cosmetiche come oleoliti, unguenti e lipogeli (sono usabili anche come emulsionanti per i sistemi bifasici)

Costanti analitiche

Sono tutte quelle informazioni che devono essere presenti sulla scheda tecnica e nel fascicolo informativo del prodotto. Sono:

- numero di iodio: indica il grado di insaturazione. Tanto più è elevato, tanto maggiore è l'insaturazione. Se molto insaturo può avere forte tendenza ad ossidarsi ed è quindi necessario aggiungere un opportuno antiossidante
- numero di saponificazione: indica i milligrammi di KOH richiesti per far saponificare 1g di lipide, in questo modo mette anche in evidenza la quantità di acidi grassi presenti. Tale valore aumenta al diminuire del peso molecolare e all'aumentare della percentuale di acidi grassi presenti. Dalla reazione di saponificazione, rimane sempre una porzione di sostanza che non viene modificata, che prende il nome di insaponificabile; solitamente vi rientrano idrocarburi, alcoli di varia natura (steroli, triterpeni..) e sostanze vitaminiche
- numero della acidità: indica i milligrammi di KOH richiesti per neutralizzare gli acidi grassi liberi presenti in 1g di lipide (quantità caratteristica della sostanza). Un aumento di tale valore può indicare una degradazione c'è il corso, rappresentata dall'idrolisi degli acidi liberi che da, appunto, acidità. In questo caso quindi serve a identificare un prodotto non molto buono
- punto di fusione: è caratteristico solo in funzione della composizione. Non è un intervallo ristretto di temperatura, in quanto si hanno delle fasi intermedie in cui di solito si "rammollisce", per poi fondere. Questo parametro dipende inoltre dalla struttura cristallina nella sostanza (correlata alla composizione della sostanza stessa), che può essere di tipo alfa, beta e beta primo. Alfa indica una struttura amorfa (quindi con un punto di fusione più basso), mentre beta una forma più cristallina e irregolare (quindi con punto di fusione più alto).
- Punto di solidificazione
- punto di ebollizione (solo per quelli fluidi)
- punto di infiammabilità (solo per gli idrocarburi)
- punto di cristallizzazione
- peso specifico
- indice di rifrazione

SOSTANZE LIPIDICHE SECONDO POLARITA' CRESCENTE

1) Idrocarburi

Sono le sostanze più apolari di tutte. Sono classificabili in base alla struttura come:

- paraffinici: a catena lineare
- isoparaffinici: a catena ramificata
- cicloparaffinici: a catena ciclica
- terpenici

Paraffinici

Vi sono inseriti oli minerali, petrolati/vaselina, azocheriti e paraffine. Gli oli minerali (come quello di vaselina) sono tutti riportati in farmacopea ufficiale. Sono composti da idrocarburi paraffinici lineari di catene C16-21, ma possono essere ramificati e arrivare in questo modo fino a C38, consentendo loro di essere liquidi a temperatura ambiente; e inoltre possono essere anche ciclici (in questo caso sono detti naftenici). Tra i paraffinici di uno più comune abbiamo:

- olio di vaselina (anche detto paraffina liquida o olio bianco): non ha qualità particolarmente buone, ma ha un costo molto basso, che ne incentiva l'utilizzo. Presenta caratteristiche organolettiche tali da impedire variazioni di colore, sapore e odore durante l'inserimento nel prodotto. È insolubile in acqua e etanolo, ma è miscibile con tutti gli oli (a eccezione di quelle di ricino). È neutro, privo di sostanze carbonizzabili e di derivati solforati. Ha bassa tossicità e basso potenziale di irritazione; bisogna però assicurarsi dell'assenza di prodotti aromatici, nel caso di prodotti raffinati. È facile da conservare, l'unica accortezza è di evitare l'incorporazione di aria, le alterazioni investigative e riscaldamenti accessibili, superiori a 100° centigradi (molto difficile che avvenga in quanto il processo di preparazione a caldo non superano gli 80°)
- vaselina: è un burro. Viene generalmente detta filante. si ottiene per l'assegnazione di oli e petrolio tramite estrazione con solventi. È una miscela di idrocarburi semisolidi (la consistenza è infatti pastosa) di catene C16-32 lineari. È insolubile in acqua, glicerina e alcol. È invece solubile in solventi organici e oli minerali (come quello di vaselina). Viene usata per la formulazione di prodotti per

make-up, unguenti e creme da massaggio (soprattutto per le emulsioni di tipo A/O) in quanto agisce da agente gelificante per dare consistenza. È ben tollerata dall'organismo in quanto fisiologicamente inerte. In farmacopea delle distinte in gialla e bianca; quella di qualità superiore la seconda

Cere idrocarburiche

Vi sono incluse sostanze di natura idrocarburica, ma con proprietà organolettiche e fisico-chimiche (punto di fusione, colore, aspetto...) differenti, come:

- cera di petrolio (o cera di paraffina): ottenuta per distillazione del petrolio e processi di raffinazione. È una massa cerosa incolore e traslucida. Il punto di fusione dipende dal peso molecolare degli idrocarburi presenti, che generalmente sono miscele di idrocarburi saturi con catene C18-32 (quindi solidi). È insolubile in acqua e etanolo, ma solubile negli oli minerali. È stabile, inerte e non tossica. Viene usata per aumentare il punto di fusione della fase grassa e quindi aumentare la consistenza delle fasi lipofile (per esempio per produrre stick, che sono dei sistemi anidri).
- Cera microcristallina: si ottiene per estrazione con solventi dai residui della distillazione del petrolio. Differisce dalla cera di petrolio per il peso molecolare, la struttura e le dimensioni dei cristalli, per cui risulta più plastica, flessibile, adesiva e meno traslucida. viene usata per ridurre i fenomeni di sineresi, ovvero la separazione di piccole gocce di olio che si raccolgono sulla superficie dell'altra fase della composizione, che viene identificata tramite prova in centrifuga. Inoltre è in grado di aumentare la consistenza della fase lipofila. Contiene miscele di idrocarburi saturi lineari di catene C40-50, con un maggior numero di ramificazioni e cicli rispetto alla precedente
- Cera minerale: prodotto di natura bituminosa (ovvero derivato dal bitume), si ottiene trattando delle scorie bituminose per fusione in acqua bollente, aggiungendo poi acido solforico. È un solido di colore bianco-giallo o verde-bruno, di struttura amorfa. Ha composizione non ben definita, generalmente presenta idrocarburi saturi e insaturi a elevato peso molecolare e idrocarburi a consistenza liquida o ossigenati. Usata per dare consistenza ai preparati, può essere sostitutiva della cera d'api. Non è irritante ed è generalmente usata nei prodotti per make-up
- Ceresina: ormai il suo utilizzo scarso

Isoparaffinici

Sono idrocarburi ramificati di catene C11-17. Risultano oli molto morbidi e leggeri, relativamente volatili. Generalmente utilizzati per depositare pigmenti per make-up (mascara), in quanto dopo l'applicazione volatilizzano, lasciando solo la sostanza colorante.

Cicloparaffinici

Una delle sostanze più usate è il diisotilcicloesano (ceriol S è il nome commerciale), che presenta l'anello di cicloesano che ha per sostituenti due etilesili, quindi si tratta di un sistema ramificato. È un olio leggero, inodore, incolore, facilmente applicabile. Sostituisce molto bene l'olio di vaselina in quanto ha proprietà chiaramente migliori.

Idrocarburi di natura terpenoide (o naftenica):

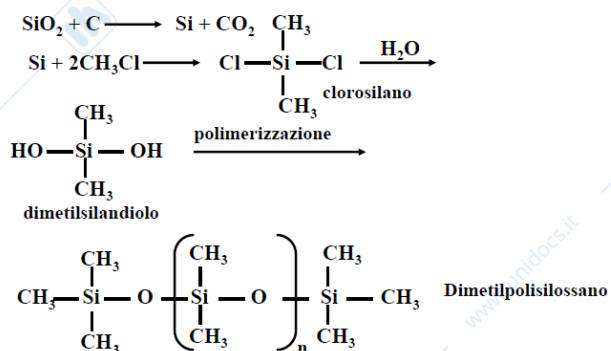
Derivati dalla polimerizzazione dell'isobutilene o isobutene. Il capostipite di questa famiglia è lo squalene, idrocarburo che abbiamo anche nel nostro sebo, per cui quindi presenta un'elevata affinità. È un C30 costituito da sei unità isopreniche. È presente anche negli animali marini e presenta come difetto alcune caratteristiche organolettiche (di fatto ha odore di pesce) e l'essere insaturo (quindi potenzialmente soggetto ad ossidazione). Per risolvere tali problemi si preferisce usare il prodotto di idrogenazione, lo squalano, un C30H62 saturo, ma liquido grazie alla presenza delle ramificazioni (altrimenti il processo di idrogenazione fa ottenere in genere delle cere). Questa molecola è incolore, inodore e stabile. si preferisce comunque fare ricorso di derivati sintetici, in quanto la disponibilità naturale non è sufficiente a soddisfare la richiesta del mercato. per esempio si usa poliisobutilene idrogenato (e anche quello non idrogenato= e il suntesimal (un C30). Quest'ultimo viene ottenuto per condensazione del poliisoprene (a 5 unità isopreniche), che perde così la specularità presente nella molecola di squalene.

2) Siliconi

Sono sostanze leggermente più polari degli idrocarburi. hanno applicazione in diversi settori (medico, della carta, alimentare, elettronico...). Sono di origine completamente sintetica, quindi non possono essere usate all'interno di prodotti naturali/biologici; al momento si stava compiendo ricerche al fine di trovare delle sostanze naturali che possono svolgere la stessa funzione. Sono derivati dell'acido polisilicico, in cui l'atomo di silicio si lega ha dei gruppi ossidrilici. Nei siliconi invece gli ossidrili sono sostituiti con dei radicali alchilici (solitamente metilici). Fondamentale per la loro struttura e la formazione del legame silo-ossanico, che ha energia pari a circa 106 Kcal per mole.

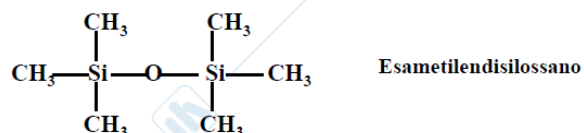
Il legame Si-O-Si è più lungo rispetto al corrispondente legame C-O-C. È presente anche un angolo di legame maggiore. I siliconi presentano una bassa tensione superficiale e sono insolubili in acqua (infatti sono molto usati per la loro azione idrorepellente). Sono resistenti alle radiazioni UV e a condizioni di pH varie (anche estreme).

Sono generalmente chiamati polisilossani e si ottengono trattando l'ossido di silicio (ricavato da sabbia, quarzo) con carbone, in modo tale da liberare poi silicio, che viene fatto reagire con clorometano. Dalla relazione con il clorometano si possono formare il metiltricolosilano, il dimetildiclorosilano e il trimetilclorosilano; generalmente si preferisce lavorare sul secondo. Il dimetildiclorosilano viene trattato in modo da sostituire gli atomi di cloro dei gruppi ossidrilici, formandosi una molecola diolica, il dimetilsilandiolo, che rappresenta il monomero da cui è possibile ottenere la catena siliconica, tramite formazione di legami eterei tra tali unità. Infine la catena terminerebbe alle due estremità con dei gruppi ossidrilici, rimanendo quindi suscettibile ad altre relazioni, ma ciò viene impedito tramite trattamento con trimetilsilanololo, che termina la catena. Alla fine il prodotto ottenuto prende il nome di dimetilpolisilossano o, secondo denominazione INCI, dimeticone. Quest'ultimo prodotto può differenziarsi in base al numero di moli di polimerizzazione.



Se il numero delle moli di polimerizzazione è basso si avrà una sostanza fluida, al suo aumentare si avrà anche un aumento della viscosità.

l'elemento siliconico è spesso usato nelle emulsioni per la sua capacità di aumentare la distribuzione.



Esistono anche ciclometiconi, ovvero siliconi ciclici. Sono oli leggeri volatili. Si usano prevalentemente i pentameri e gli esameri, ovvero di derivati contenenti 5 o 6 unità di metilsilossano, cioè il ciclopentasilossano e il cicloesasilossano. Inizialmente si usa anche il tetramero, ma adesso non più in quanto un composto molto volatile e presentava quindi forte rischio tossicologico per inalazione involontaria (in questo modo arriva fino ai polmoni, dove rimane, poiché non è degradabile), in quanto usato nei prodotti antitraspiranti.

Quelle ancora usabili presentano dei vantaggi, per esempio nei prodotti deodoranti, in quanto dopo l'applicazione la parte siliconica volatilizza senza lasciare un alone untuoso. Inoltre questi composti hanno bassa viscosità, sono volatili, i motori, insapori, atossici, untuosi e non sensibilizzanti. Sono generalmente usati come fase lipidica di molte emulsioni.

Dimeticonolo (o gomma siliconica) a ciascuna estremità presenta un gruppo ossidrile libero che interagisce con altre molecole della stessa sostanza, determinando uno stato gommoso. Queste siliconi si trovano spesso già in miscela con altri siliconi fluidi per facilitarne l'uso.

Cere siliconiche: sono solide e vengono usate per rendere ceroso il prodotto. Alcuni gruppi metilici sono sostituiti con radicali alchilici a catena lunga (come il cetile C16) oppure presentano esterificazione degli ossidril terminali con catene più lunghe (come la C18 dell'acido stearico).

Le proprietà dei siliconi sono le seguenti:

- bassa tensione superficiale
- elevata scorrevolezza (la trasferiscono ai prodotti in cui vengono inseriti)
- alta idrorepellenza
- inerti
- stabili in ampio range di pH

Vengono utilizzati come:

- abbattitori di schiuma: nelle emulsioni, in quanto tramite agitazione, durante l'applicazione sulla pelle, tali preparazioni possono formare un leggero strato di schiuma
- agenti che incrementano la bagnabilità
- idrorepellenti: come nei prodotti per capelli o per la cute. Comprese dunque nella formazione di creme protettive e dei prodotti solari (in questi ultimi molte importanti in quanto gli è particolarmente richiesto di essere resistenti all'acqua).

3) Eteri

Il più usato è il dicaprylyl etere, una molecola messa anche nei prodotti biologici, pur essendo un prodotto di sintesi, in quanto costituita da due catene C8

4) Gliceridi

Sono esteri di acidi grassi come il glicerolo. I mono e i digliceridi sono usati come emulsionanti, i digliceridi anche per dare maggiore consistenza e i trigliceridi sono rappresentate da tutti gli oli vegetali, che si differenziano tra di loro per di acidi grassi sono esterificati con la glicerina. I trigliceridi possono presentarsi come:

- oli vegetali: possono essere essiccativi (lino), non essiccativi (oliva, ricino) e semiessiccativi (mais)
- oli animali: prevalentemente ottenuti da animali marini
- burri semisolidi
- grassi (solidi)

Gli oli vegetali sono molto usati. Ultimamente si impiegano quelli provenienti da varie parti del mondo, in quanto possono possedere proprio di particolari e per ragioni di marketing. Sono indicati in INCI con il nome botanico in latino. tra gli oli vegetali si possono trovare:

- olio di cocco: in realtà è un burro, ma il punto di fusione è pari a 20-25° e quindi a temperatura ambiente si trova generalmente usato liquido. È ricco di acido laurico (C12), che ne compone circa il 50% e per questo utilizzabile per produrre saponi o come materia prima per emulsionanti e tensioattivi.
- Olio di arachidi: ricco di acidi insaturi, che determinano le caratteristiche migliori per la pelle (e quindi un aumento del costo del prodotto). Contiene la vitamina F, che altro non è che una miscela di acidi grassi insaturi (oleico, linoleico linolenico, che presentano ciascuno tre insaturazioni) che dà buone proprietà emollienti e antirughe. viene ottenuto dai semi e può essere utilizzato per sostituire l'olio di mandorle (e non ci dice molto facilmente, poiché è a un livello di insaturazione molto elevato). Usato in oleoliti, emulsioni, lipogeli e unguenti anidri.
- Olio di oliva: contiene acido oleico, linoleico e palmitico (quest'ultimo saturo con catena C16). Di questo olio viene usata anche la sezione insaponificabile fluida (come sostanza funzionale)

- olio di mandorla: sia da quelli dolci che amare. È molto ricco di acidi insaturi (80%) e quindi tende a irrancidire facilmente. Costituito anche da piccole quantità di acidi saturi (miristico C14 e palmitico C16). È un molto delicato, usato spesso nei prodotti per bambini
- olio di avocado: costituito circa dall'80% di acidi insaturi (oleico, linoleico, palmitoleico C16). Ha buone proprietà emollienti. Se ne usa anche l'insaponificabile, in questo caso è una pasta bianco-verde. Un uso è indicato per i prodotti solari, in quanto contiene sostanze in grado di filtrare radiazioni UV
- olio di sesamo: ricco di acidi grassi insaturi (come il linolenico). Viene usato nei prodotti solari, perché contiene sostanze capaci di schermare le radiazioni UV e quindi di aumentare il fattore di protezione della formulazione.
- Olio di soia: si usa per lo più il suo insaponificabile. Contiene acidi grassi insaturi (linoleico e linolenico) e saturi (palmitico e stearico). Usato in genere per produrre saponi
- olio di ricino: estremamente insaturo, ne contiene il 98% in composizione (di cui 86% è costituito da acido ricinoleico, un idrossiacido con un doppio legame). Viene usato nei prodotti per make-up, poiché ha buone proprietà di dispersione dei pigmenti e un buon effetto lucido (e quindi si trova spesso nei rossetti e nei lucidalabbra). Usato anche in certi prodotti per capelli e ciglia
- olio di germe di grano: pregiato, viene ottenuto dal seme germinato. Contiene trigliceridi (costituiti da insaturi come oleico, linoleico..) e una parte insaponificabile (costituita da fenoli, tocoferoli, lecitina, fitosteroli e carotenoidi, tutte molecole con funzione antiossidante). Usato molto nei prodotti antinvecchiamento
- olio di riso: può essere ottenuto dall'involucro esterno, cioè la crusca o dal seme germinato. Contiene acidi grassi insaturi, tocoferoli (come la Vit E) e gamma oryzanololo (capace di filtrare radiazioni UV, specialmente le UVA)
- burro di cacao: contiene alta percentuale di acidi saturi (prevalentemente stearico), quindi in genere solido. Però a basse quantità di acidi insaturi. Viene usato per dare consistenza ai prodotti
- burro di karité: viene ottenuto dai semi. È una sostanza pastosa o bianco avorio o grigiastro. Costituito da acidi grassi vari (palmitico, stearico, oleico..). Ha buone proprietà emollienti e viene usato nei prodotti per la protezione solare e in quelli idratanti (in questi ultimi in quanto esercita una certa azione nella prevenzione delle smagliature).

Un tempo erano anche usati oli di origine animali (adesso non più), come:

- olio di balena
- olio di fegato di merluzzo
- olio di tartaruga
- olio di piede di bue
- olio di visone

Questi derivati animali sono tutti contraddistinti da odori tremendi.

Il settore cosmetico è stato arricchito con l'utilizzo di oli e burri provenienti da altre nazioni. Di alcuni di questi la preparazione ancora artigianale e si può parlare quindi di prodotti "bio" (indicati in inglese come "organic"). Troviamo ampio uso in quanto presentano composizione particolare di acidi grassi per esempio:

- Cupuaçu butter: burro tenuto dai semi di theobroma grandiflorum. Contiene un'alta percentuale di grassi insaturi (linoleico), saturi (acidi grassi a catena e lunghe, C20-22) e fitosteroli
- Brazil nut oil (organic): composto da acidi insaturi (oleico, linoleico); inoltre sono presenti vitamine, fitosteroli e selenio, tutte sostanze con proprietà antinvecchiamento
- Buriti oil: da quello che secondo tradizione letterale si chiama "albero della vita". Contiene alti livelli di acidi insaturi e carotenoidi.
- Burro di murumuru: ricco di acido laurico (C12). Viene usato soprattutto nei prodotti detergenti, in quanto il C12 è molto affine ai tensioattivi
- Olio di argan: dai noccioli dei frutti dell'argania spinosa, una pianta tipica del Marocco. L'olio per uso cosmetico viene ottenuto per pressione a freddo, mentre quello di uso alimentare per pressione a caldo. È composto da 99% in trigliceridi, dall'1% di insaponificabili (carotenoidi, xantofille, triterpenici, steroli, tocoferoli; tutte sostanze funzionali con attività antiaging). Presenta un'alta percentuale di acidi grassi insaturi (oleico, linoleico, palmitico). Presentazione modulante

riceve la secrezione sebacea, emolliente, istitutiva, antirughe, protettiva contro le radiazioni solari e antinvecchiamento. Usato nei prodotti per il trattamento di comedoni, rughe, pelle secca; dall'entità capelli, unghie e pelle.

Svantaggi dei trigliceridi:

- struttura: sono molecole ingombranti (costituiti da glicerina e acidi grassi a lunga catena) e ciò determina una difficile emulsionabilità, soprattutto nelle emulsioni A/O, mentre è più facile in quelle di tipo O/A, in quanto i tensioattivi presentano un HLB elevato e quindi hanno una maggiore capacità di emulsionare le fasi oleose
- facilità di ossidazione: in quanto il livello di acidi grassi insaturi è generalmente molto elevato. Si ha quindi la classica degradazione degli oli, cioè l'irrancidimento
- colore e odore di base: determina problemi di estetica del prodotto, come colorazioni non decise o poco invitanti e odori sgradevoli difficili da coprire anche con profumazione
- difficoltà di stendimento sulla pelle: non tanto importante per i prodotti farmaceutici, in quanto al consumatore non importa tanto la sensazione che il prodotto lascia, quanto la sua efficacia. Può invece influenzare la scelta del prodotto cosmetico, in quanto il consumatore cerca anche una sensazione piacevole durante l'applicazione.

esistono anche trigliceridi sintetici, che si dividono in base alla lunghezza delle catene di acidi grassi che sono esterificate alla glicerina:

- C8-10: presentano un minore impedimento, quindi hanno maggiore fluidità e minore viscosità
- C12-18

prevalentemente sono sintetizzati con acidi grassi saturi, per evitare la loro ossidazione, anche se può essere presente una piccola quantità di insaturi. Sono inoltre incolori e inodori

5) Esteri

Sono tenuti in genere per esterificazione di acidi grassi con alcoli grassi e possono essere di origine naturale (vegetali o animali) e di sintesi. Quelli vegetali costituiscono le cere e sono esteri da acidi grassi allungati e alcoli a lunga catena. Sono solubili in solventi organici (eteri, cloroformio..), ma poco solubili negli oli (pur essendo a loro volta delle sostanze lipofile). Tra questi troviamo:

- Cera carnauba: ottenuta dalla sostanza cerosa nella parte delle foglie e nei germogli della palma. Come tutte le cere in generale serve a dare consistenza al prodotto. Viene usata per stick, cerette depilatorie e soprattutto nei prodotti solari, poiché contiene derivati dell'acido cinnamico, che permettono di filtrare le radiazioni UV. È costituita da esteri tra acidi C24-28 e alcoli C30-34 o da esteri tra idrossiacidi C23-28 e alcoli C24-30. Contiene anche acidi grassi liberi, alcoli grassi liberi e idrocarburi
- Cera candelilla: si ottiene da varie specie di euphonia, estratta dalle foglie. Può essere usata come sostituta della cera d'api e di quella carnauba. Usata per prodotti per labbra, unguenti e stick.
- Cera di riso: in verità è semisintetica, in quanto è ottenuta per idrogenazione dell'olio di riso (in questo modo cambia stato fisico in quanto l'acido grasso insaturo viene trasformato in acido stearico saturo). Composta da esteri di acido tetracosanoico (C24) e alcol miristilico (C14)
- Cera di jojoba: chimicamente è una cera in quanto composta da esteri, ma fisicamente si presenta allo stato liquido e per questo viene solitamente indicata come olio. Il fatto che sia liquida è dovuto alla composizione, fatta da esteri tra acidi e alcoli parzialmente insaturi e componenti ramificati. Impiegata in shampoo, balsami, prodotti per massaggi, prodotti solari, oli da bagno, rossetti per labbra...

Tra gli esteri animali possiamo trovare:

- Spermacetici: si estrae dai cetacei; si trova nelle donne intracraniche e nell'animale vivo e presente lo stato liquido, mentre nell'animale morto solidifica, per ragioni di temperatura. È composto prevalentemente da palmitato di cetile (estere tra acido palmitico C16 e alcol cetilico C16), in minore quantità sono presenti alcol cetilico ed esteri vari (tra acido laurico, stearico e miristico).

Oggi è sostituito dai prodotti di sintesi come il palmitato di cetile o l'alcol cetilico. Serve ad aumentare la consistenza e si usa in emulsioni, unguenti e rossetti

- Cera d'api: secrezione elaborata dalle api. La cera naturale è già alla (povero svantaggio di colorare fortemente la preparazione) oppure può essere sbiancata (tramite decolorazione con solventi; ci può essere il problema di eventuali tracce di solventi residui non allontanati). Si hanno prevalentemente miscele di esteri, inoltre sono presenti idrocarburi, acidi e alcoli liberi (piccole quote). Da consistenza la formulazione. Usata per creme, unguenti, rossetti e forme stick. È atossico. Il tipo vergine può presentare tracce di polline e dare reazioni di sensibilizzazione.

Per gli esteri sintetici sono possibili infiniti tipi di combinazioni, le più usate sono quelle tra acidi grassi monocarbossilici e alcoli, possono essere:

- Acidi e alcoli lineari: ex esillaurato, formato da acido laurico (C12) e alcol esilico (C6)
- Alcoli ramificati e acidi lineari: come l'isopropilmiristato, costituito da acido miristico (C14) e alcol isopropilico ramificato (C3). Ci sono anche isopropilpalmitato/stearati. L'isopropilmiristato viene usato in quanto non untuoso, incolore e non ossidabile (in quanto completamente saturo). Presenta un problema, in quanto gli isopropilici favoriscono la formazione di comedoni in pelli già grasse. Oppure si usa l'ottil palmitato, presenta un alcol C8 che dà caratteristiche migliori di quello isopropilico. Questo perché le qualità migliori si ottengono utilizzando molecole equilibrate, ovvero che presentano poca differenza tra il numero di C dell'alcol e il numero di C dell'acido grasso.
- Alcoli lineari e acidi ramificati: laurilsteato, composto da acido stearico e alcol laurilico
- Alcoli e acidi ramificati: come isopropilsteato o ottilottanoato (in quest'ultimo acido e alcol sono due etililici). Il secondo è molto leggero e facilmente splamabile.
- Alcoli lineari saturi e acidi insaturi
- Alcoli insaturi e acidi insaturi
- Acidi grassi bicarbossilici e alcoli
- Alcoli (generalmente C12-15) e idrossiacidi (come acido citrico, malico, tartarico)
- Alcoli saturi e acidi aromatici: come l'alchilbenzoato, ha buone proprietà assorbenti; viene usato nei filtri solari e come disperdente di pigmenti. Ottenuto per esterificazione dell'acido benzoico con un alcol C13 (o C12)

6) Alcoli grassi liberi

- Alcol oleilico: un C18 insaturo, quindi liquido. Ha azione surgrassante, disperdente di coloranti (uniforma la dispersione del prodotto, generalmente nel make-up). È solubile in alcol; può inacidire, quindi è necessario aggiungere un antiossidante
- Alcol isostearylco: un C18 ramificato, quindi liquido. Costituito da miscele di isomeri. Usato negli oleoliti, emulsioni fluide e rossetti
- Alcol cetilico: C16. Usato anche questo come fattore di consistenza per le emulsioni A/O e O/A
- Alcol stearylco: C18. Stessa funzione del precedente. Cetilico e stearylco sono usati anche sottoforma di miscele contenenti il 50% di ciascuno, prende il nome di stearina

7) Acidi grassi liberi

Derivati animali (possono essere anche a C dispari) o vegetali (sono esclusivamente a C pari).

- Acido stearico: C18 saturo, solido. Usato come fattore di consistenza, emulsionante (anche come sale sodico o di calcio per entrambi i tipi di emulsione; tali sale agiscono da tensioattivi anionici, in quanto sono dei carbossilati), agente perlante (i suoi derivati)
- Acido isostearylco: C18 ramificato, fluido. Simile all'oleico, che però non viene usato in quanto molto insaturo e quindi facilmente ossidabile. Sostituisce lo stearico per ottenere preparazione con viscosità più bassa
- Acido palmitico: C16. Agisce come fattore di consistenza. Salificato è un emulsionante. È un lipogelificante come sale di alluminio; il sale di magnesio ha invece funzione perlante

8) Insaponificabile

sostanze lipofile e con attività funzionale. La composizione, varia da un olio all'altro, in genere comprende:

- Idrocarburi (come lo squalene)
- Carotenoidi: idrocarburi (alfa, beta e gamma carotene) e ossigenati (xantofille)
- Tocoferoli (Vit E)
- Alcoli grassi superiori (sia saturi che insaturi)
- Terpeni e alcol terpenici
- Sostanze steroidee: essenzialmente fitosteroli (stigmasterolo, camposterolo, beta sitosterolo..)

Vi sono compresi:

- Insaponificabile di avocado: composto da più di 100 sostanze. È un burro. Usato per trattare la pelle secca, disidratata, impoverita di lipidi, con rughe o smagliature
- Insaponificabile di soia: è un burro. È costituito da una quota elevata di vitamina E. Ha azione idratante.
- Insaponificabile di olivo: si trova allo stato liquido come olio. Ha azione emolliente, regolatrice della secrezione sebacea, lenitiva (questa funzione è sfruttata nei prodotti solari, per trattare la pelle infiammata dall'irraggiamento). Viene inserito nei prodotti per make-up in quanto è un buon solvente/disperdente di pigmenti
- Lanolina: insaponificabile di origine animale, ricavata dal serbo degli ovini. Viene usata prevalentemente in campo farmaceutico. È una miscela, simile alla cera d'api, costituita da esteri (95%), alcoli liberi (3%), acidi liberi (1%) e idrocarburi (1%). Grazie alla quota di alcoli liberi e acidi grassi liberi è in grado di emulsionare piccole quantità di acqua, quindi viene impiegata nelle emulsioni A/O. viene inoltre usata come sostanza di base per ottenere altre sostanze come emulsionanti, lipidi puri, idratanti e altri, attraverso modificazioni come: aumento della quota di alcoli liberi, per esempio con sostanze steroidee (colesterolo), e in questo modo si aumenta il carattere idrofilo e quindi anche la capacità emulsionante A/O in quanto diviene in grado di emulsionare quantitativi di acqua maggiori; ossidrilazione, per aumentare l'idrofilia; etossilazione, per aumentare l'idrofilia, in questo caso si ha passaggio dall'azione emulsionante all'azione solubilizzante; idrogenazione (processo dal quale si ottiene una cera); esterificazione. Però tale sostanza presenta un odore poco gradevole. Oggi esiste tutta una classe di sostanze che ha come capostipite la lanolina, cioè quella dei lanolino derivati.

EMULSIONI

Le forme più usate sono quelle O/A e A/O. La loro composizione presenta:

O/A	A/O
Acqua	Acqua
Emulsionante idrofilo (HLB circa 12)	Emulsionante lipofilo (HLB circa 4-6)
Lipidi: oli, grassi e cere. Si possono inserire tutti	Lipidi: oli, grassi e cere. Si predilige l'inserimento di lipidi non molto polari come gli idrocarburi
Viscosizzante: modificatore reologico idrofilo	Viscosizzante: modificatore reologico lipofilo in quanto viscosizza la fase esterna
Umettante: evita la perdita di acqua (durante lo stoccaggio e l'uso il prodotto viene esposto all'aria e all'acqua e tende ad allontanarsi)	Umettante: facilita la bagnabilità dell'emulsionante, rendendo più facile così la sua azione
Conservante	Conservante
Antiossidanti	Antiossidanti
Chelanti (ad azione sia conservante che antiossidante)	Chelanti
Profumo	Profumo
Coloranti	Coloranti
Sostanze attive	Sostanze attive

Per i prodotti solari sono preferibili le emulsioni A/O, in quanto idrorepellenti e quindi capaci di rimanere più a lungo adese sulla pelle; non sono molto approvate dal consumatore in quanto lasciano addosso una sensazione troppo oleosa, perciò si tende a produrre emulsioni O/A, che danno una sensazione più piacevole sulla pelle, e vi si aggiungono polimeri per aumentare la resistenza all'acqua e la sostantività. Potrebbero essere usate anche le A/S, ma presentano lo stesso problema delle A/O.

Definizioni di emulsioni

Una prima definizione afferma che le emulsioni sono dispersioni stabili tra due liquidi mutualmente insolubili come l'olio e l'acqua. Le dispersioni possono essere:

- Grossolane: è il gruppo dove rientrano principalmente le emulsioni. Le particelle disperse hanno dimensioni superiori agli 0.5 micrometri e sono visibili al MO, perché a tali dimensioni le particelle non sono trasparenti alla luce, ma opache
- Colloidal: le particelle hanno dimensioni che vanno dagli 0.5 micrometri a 1 nanometro. Occorre un microscopio a scansione elettronica per poterle osservare. Comprendono le microemulsioni
- Molecolari: le dimensioni delle particelle sono inferiori ad 1 nanometro e non sono visibili con nessun microscopio. Sostanzialmente sono delle soluzioni, anche se di fatto non è proprio così.

Una seconda definizione le indica come colloid lipofili stabilizzati con un'emulsione. I colloid sono sistemi simili alle soluzioni che presentano un HLB più elevato ed hanno quindi una maggiore capacità di emulsionare l'olio all'interno della fase acquosa. Si differenziano in:

- Liofobi: dove si ha una piccola attrazione tra le particelle disperse e il mezzo disperdente. Corrisponde ad una situazione in cui non è presente l'emulsionante
- Liofili: dove si ha forte attrazione tra particelle disperse e mezzo disperdente. Rappresenta la situazione in cui è presente anche un emulsionante.

Una terza e ultima definizione le indica come sistemi termodinamicamente instabili in due liquidi immiscibili, uno disperso (fase dispersa) all'interno dell'altro (fase disperdente o continua), stabilizzati da un emulsionante. L'azione emulsionante dipende dalla tensione interfacciale che si forma tra le due fasi.

Essa viene ridotta grazie all'aggiunta dell'emulsionante, che viene adsorbito all'interfaccia tra le fasi (con le code lipofile rivolte verso l'olio e le teste idrofile verso l'acqua), permettendo così la dispersione.

Tipologie di emulsione

Le **emulsioni O/A** sono ottenute con un emulsionante idrofilo, che presenta HLB pari a circa 12 (può variare in base al resto della composizione). In base alla viscosità possono essere:

- **Fluide:** come latti e lozioni. Presentano viscosità pari a 500-500 mPa.s. Il rapporto tra le due fasi varia in base anche al tipo di emulsionante usato, in genere la fase lipidica è presente al 25% (massimo che si può trovare è 35-40%) e presenta al suo interno solo corpi lipidici fluidi (essenzialmente oli) per poter mantenere questi bassi livelli di viscosità.
- **Consistenti:** come le creme. Hanno viscosità pari a 10000-20000 mPa.s. La fase oleosa si trova al 215% (max a 50-60%) e contiene soprattutto corpi cerosi (lipofili, per fare viscosità). Sono inoltre presenti dei modificatori reologici idrofili per viscosizzare la fase esterna.

Le **emulsioni A/O** sono ottenute usando emulsionanti lipofili, con HLB pari a 4, fino ad un massimo di 6. In base alla viscosità si dividono in:

- **Fluide:** la fase acquosa costituisce in genere il 35% (fino ad un massimo del 45-50%). Nella fase oleosa si trovano solo corpi fluidi per mantenere basso il livello di viscosità
- **Consistenti:** la fase acquosa costituisce il 50% (massimo 70-90%, questi alti valori sono resi possibili grazie all'uso degli emulsionanti di più recente produzione). La fase oleosa presenta corpi cerosi e lipogelificanti. In questo caso, più aumenta la fase interna e più aumenta la viscosità della preparazione.

Le **emulsioni A/S** presentano una fase esterna di soli siliconi oppure di miscele di siliconi e oli. Vengono usati emulsionanti silicici. Si possono preparare a freddo e ciò costituisce un vantaggio economico e consente di garantire la stabilità dei principi attivi presenti; però la preparazione è più lenta.

Le **emulsioni miste** non sono molto diffuse né molto stabili. Comprendono:

- **A/O/A**, dove la fase interna è costituita da goccioline di emulsione A/O, mentre la fase esterna è l'acqua
- **O/A/O**, dove si hanno goccioline di emulsione O/A disperse in una fase oleosa

Le **microemulsioni** presentano particelle disperse con diametro inferiore a 0.05 micrometri. Costituiscono un sistema trasparente simile a un gel, detto gel micellare bifasico. Il termine micellare è dovuto al fatto che la formazione delle goccioline è dovuta alle elevate quantità di emulsionante presenti, che formano micelle all'interno delle quali si colloca la fase oleosa.

Le **emulsioni gel** sono anche dette emulsioni libere, in quanto non si ottengono con gli emulsionanti tradizionali, ma con alchilpolimeri di natura acrilica. I polimeri sono idrofili, le catene alchiliche (C10-30) invece dalla lipofilità. Essenzialmente sono sistemi O/A

Riconoscimento delle emulsioni

Viene effettuato con i seguenti metodi:

- **Test con coloranti:** si colora la fase esterna con un colorante lipofilo o uno idrofilo
- **Test di diluizione:** le O/A si disperdono completamente in acqua, mentre le A/O rimangono in sospensione
- **Misura della conducibilità elettrica:** si ha soltanto quando la fase esterna è acquosa
- **Test con carta da filtro:** si forma un alone acquoso per le O/A, se ne forma uno oleoso per le A/O

Un altro tipo di riconoscimento si basa sulle dimensioni delle particelle, che dipende dalla natura delle due fasi, dal tipo e dalla quantità di emulsionante usato e dalla tecnica di emulsione (per quanto tempo e a che velocità). Permette la classificazione in:

- Emulsioni lattee (cioè opache): per dimensioni superiori a 1 micrometro
- Emulsioni bianco-azzurre: dimensioni comprese tra 1 e 0.1 micrometri
- Gel traslucidi semitrasparenti: dimensioni comprese tra 0.1 e 0.05 micrometri
- Emulsioni trasparenti: dimensioni inferiori a 0.05 micrometri

Le emulsioni classiche presentano dimensioni delle particelle comprese tra 1 e 20 micrometri.

Teorie relative all'emulsione

Studiate per capire il motivo della loro stabilità e da quali fattori è determinato il tipo di emulsione che si forma. Non esiste una teoria universale. Per quanto riguarda la stabilità esistono le seguenti teorie:

- Teoria della tensione superficiale di Quincke: la stabilizzazione di un'emulsione deriva dalla riduzione della tensione superficiale liquido/liquido. La tensione è funzione delle forze coesive tra molecole della stessa fase e le forze adesive tra molecole di fasi diverse. Se uno dei due liquidi è presente come piccole goccioline disperse, aumenta notevolmente l'area interfacciale, che determina anche il forte aumento dell'energia che è necessario fornire al sistema affinché si abbia l'emulsione delle due fasi. Per esempio 1 ml di olio di vaselina in 1 ml di acqua espone una superficie pari a 600 m², corrispondente ad una tensione superficiale pari a 57 dine (un valore assurdammente elevato, che richiederebbe un enorme quantitativo di energia). Gli emulsionanti consentirebbero quindi di abbassare la tensione interfacciale e quindi di diminuire l'energia necessaria a disperdere i due sistemi
- Teoria di Schulman del complesso monomolecolare: la stabilità è dovuta alla formazione di uno strato monomolecolare di emulsionante sulla superficie della gocciolina della fase dispersa, quando l'emulsionante viene associato ad una sostanza maggiormente lipofila (che impedisce che le particelle si riaggregino). Vengono usati in genere emulsionanti anionici, come il cetilsolfato, che determina un'ulteriore stabilizzazione, in quanto le gocce di fase dispersa assumono una carica negativa e così si respingono tra di loro, evitando la riaggregazione. Il componente lipofilo può essere colesterolo, alcol cetilico o stearilico. L'insieme di emulsionante (più idrofilo) e elemento lipofilo è detto coppia emulsionante ed è in grado di formare un film attorno alle gocce. Bisogna prestare attenzione ad associare le sostanze giuste, al fine di ottenere film ben impacchettati, che non si riesce ad ottenere usando sostanze contenenti doppi legami del tipo cis. Sodio cetil solfato e colesterolo funzionano bene insieme. Il primo non va molto bene con l'alcol oleico, che presenta un doppio legame cis che determina ingombro che impedisce l'impacchettamento. Si possono usare anche derivati del sorbiato come il Tween40 (presenta catene di ossido di etilene che danno idrofilia) e Span80 (un suo estere, di natura lipofila), generalmente usati insieme. Sono emulsionanti non ionici che tengono lontane le particelle grazie ad azione meccanica dovuta alle catene di ossido di etilene
- Teoria del doppio strato elettrico: la stabilità dipende dalla presenza di un potenziale elettrico a livello dell'interfaccia, soprattutto se dovuto a un doppio strato di cariche elettriche. Tanto più è elevato il potenziale, tanto maggiore è la stabilizzazione, perché si viene a creare repulsione tra le particelle. Senza l'emulsionante il potenziale è basso e il sistema tende a flocculare, cioè a riaggregarsi, con l'emulsionante il potenziale invece aumenta e il sistema non floccula. L'aggiunta di elettroliti (come NaCl) e altre sostanze può ridurre il potenziale elettrico e destabilizzare il sistema. Sulla superficie aa' si genera il potenziale di Nernst (o elettrodinamico), che risulta pari alla differenza tra il potenziale sulla superficie aa' e quello sulla superficie cc' (il limite dello strato neutro). Sulla superficie bb' si ha il potenziale elettrocinetico (o anche detto potenziale Z), pari alla differenza tra i potenziali su bb' e su cc'. Tanto più negativo risulta questo valore, tanto maggiore è la stabilità delle particelle. Questo discorso va bene solo per gli emulsionanti ionici, in grado di generare una differenza di potenziale
- Teoria micellare: la stabilità è dovuta alla formazione di micelle (all'interno delle quali si collocano le particelle della fase oleosa), che si ha quando il tensioattivo presente in soluzione raggiunge una concentrazione limite, la concentrazione micellare critica. Emulsionanti con concentrazione

micellare critica bassa producono emulsioni più stabili, se producono micelle più piccole si formano particelle emulsionanti di dimensioni ridotte e quindi emulsioni più stabili.

Per quanto concerne il tipo di emulsione che si forma si hanno le seguenti teorie:

- Regona di Bacroft dell'affinità dell'emulsionante: se l'emulsionante ha affinità per l'acqua di genera una O/A, se ha affinità per l'olio si genera una A/O
- Teoria di Harkin: comprende il concetto di aste orientate (ovvero le catene lipofile) e la formazione di un monostrato di tensioattivo attorno alle particelle disperse. I saponi monovalenti (carbossilati di sodio, potassio e ammonio), che hanno un solo acido grasso, si dispongono in modo tale da ricoprire le particelle di olio, costituendo un'emulsione O/A. i saponi divalenti (carbossilati come gli stearati di magnesio e calcio), che presentano due acidi grassi salificati con i cationi, hanno due catene lipofile che aumentano la lipofilia della molecola determinando la generazione di emulsioni A/O.
- Teoria della tensione interfacciale: di fatto si formano due tensioni interfacciali, una tra il tensioattivo e l'olio, l'altra tra il tensioattivo e l'acqua. la tensione più elevata determina il tipo di emulsione che si forma in quanto la fase che la presenta tende ad inglobare l'altra fase, per ridurre al minimo la superficie di contatto
- Teoria di Ostwald: basata sui rapporti fase/volume. Supponendo che le gocce di fase dispersa siano perfettamente sferiche e che siano disposte sulla massima superficie disponibile, esse non occupano più del 74% del volume interno dell'emulsione. Allora se la fase ha concentrazione inferiore al 26% può costituire solo la fase dispersa; se ha concentrazione tra il 26 e il 74% può costituire o la fase dispersa o la fase continua; se è superiore al 74% può essere solo la fase continua. È una teoria ancora valida per certi tipi di emulsionanti più moderni, in cui la fase dispersa può costituire anche il 90% dell'emulsione.

Valutazione della stabilità

Avviene tramite:

- Controllo della viscosità
- Controllo del Ph
- Prove in centrifuga: in seguito a forti oscillazioni si osserva se si ha rilascio della fase dispersa sulla superficie dell'emulsione
- Prove alla temperatura: per esempio grazie a stufe che, tramite il calore, simulano l'invecchiamento cellulare
- Shock termico: per simulare la reazione al ciclo giorno-notte
- Stabilità ai raggi UV
- Controllo di compatibilità con vari materiali: come quelli usati nel packaging del prodotto

Cause di instabilità:

- Emulsionante sbagliato
- Rapporti di fase sbagliati
- Incompatibilità tra ingredienti e contenitori: può provocare l'allontanamento dell'emulsionante dall'interfaccia
- Elevata differenza di densità tra fasi
- Metodo di lavorazione errato: può favorire la successiva separazione delle fasi
- Presenza di particelle grossolane: facilita attrazione di altre particelle, determinando aumento di volume che può portare alla separazione
- Temperatura
- Eccessivo incorporamento d'aria
- Bassa viscosità
- Decomposizione dell'agente emulsionante nel tempo
- Presenza di elettroliti: influenzano il potenziale Z

- Contenitore inadeguato: può favorire, per esempio, l'evaporazione dell'acqua
- Condizioni di stoccaggio non idonee
- Altro

Fenomeni in instabilità

Si possono avere durante momenti diversi del processo di produzione:

- Durante le operazioni di cremaggio (specialmente per le emulsioni fluide) si possono vedere comparire sulla superficie delle emulsioni O/A delle goccioline di olio, mentre nelle A/O si depongono delle gocce di acqua sul fondo; in parole povere si ha separazione della fase interna. È un processo reversibile tramite agitazione. Può essere necessario modificare la preparazione, al fine di evitare che il problema si presenti (ad esempio usando un lipide più solido, metodo non applicabile però alle emulsioni fluide). La maggiore stabilità delle emulsioni fluide si valuta determinando la velocità di separazione (o di sedimentazione), calcolata applicando la legge di Stokes. In seguito all'operazione di cremaggio si possono avere:
 - o Flocculazione: aggregazione delle goccioline di fase dispersa a causa di fenomeni di collisione in combinazione con le forze adesive. Le particelle risultano unite, ma separate tra di loro. È reversibile tramite agitazione
 - o Coalescenza: di solito segue la precedente. Gli aggregati possono formare un'unica goccia, che si ingrossa sempre di più, fino a determinare la rottura dell'emulsione, con la formazione di due fasi separate. Questo effetto viene determinato dalla temperatura e dalla presenza di elettroliti. I tensioattivi invece inibiscono questo fenomeno (alcuni agendo in modo tale da determinare repulsione tra le particelle).
 - o Inversione di fase: A/O diventa O/A e viceversa. È un fenomeno che potrebbe dipendere dall'HLB dell'emulsionante usato o volume di fase interna. Si ha soprattutto in quelle A/O.

Tecniche di preparazione

Per le O/A:

- Metodo inglese: si disperde l'emulsionante in una porzione di acqua, poi si aggiungono alternativamente delle porzioni di olio e di acqua
- metodo continentale: l'emulsionante viene disperso nella fase oleosa, si aggiungono poco per volta porzioni d'acqua. È sostanzialmente una diluizione
- metodo diretto: si riferisce al metodo di inserimento della fase interna oleosa. L'emulsionante viene disperso in olio, e viene versato poi in acqua sotto agitazione
- metodo all'inversione: è più usato rispetto al precedente, in quanto più pratico. Si raggiunge l'emulsionante all'olio e poi si inserisce l'acqua. Si ottiene un'emulsione A/O per l'aggiunta di acqua e, per l'azione dell'emulsionante, se esso è sufficientemente idrofilo, diventa O/A
- metodo caldo/caldo: entrambe le fasi vengono riscaldate a circa 70° centigradi. Solitamente quella acquosa viene riscaldata di qualche grado in più
- metodo freddo/freddo: entrambe le fasi sono trattate a temperatura ambiente, in assenza di corpi solidi
- metodo freddo/caldo: viene scaldata solamente la fase acquosa. Tale processo è possibile solo se la fase oleosa non contiene corpi solidi

Per le emulsioni A/O o O/S si ha solo metodo diretto della preparazione, che prevede addizione di acqua alla fase lipidica sotto veloce agitazione.

Emulsionanti

Nella scala di Griffin gli emulsionanti A/O hanno HLB compreso tra 3 e 8, mentre quelli O/A tra 8 e 16. L'HLB degli emulsionanti è detto primario.

Secondo Davies a ogni gruppo componente un tensioattivo viene attribuito un numero di gruppo, da cui è possibile ottenere il valore HLB, tramite la seguente equazione

$$HLB = \Sigma \text{ group numbers idrofili} - \Sigma \text{ group numbers lipofili} + 7$$

Tornando a Griffin, il calcolo dell'HLB riguarda alcuni tipi di emulsionanti, che sono i seguenti:

- esteri parziali di poli alcol: come gli esteri del sorbitano, tra cui il Tween 20 (il numero indica l'acido grasso usato per l'esterificazione). Il valore si ottiene dalla seguente equazione

$$HLB = 20\left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

S = numero di saponificazione dell'estere
(mg di KOH necessari per saponificare 1g di tensioattivo)

A = numero di acidità degli acidi grassi

- esteri polioossietilenici: per i quali il valore viene ricavato dalla seguente formula

Per gli eteri polioossietilenici $HLB = \frac{E}{5}$ $HLB = \frac{(E+P)}{5}$

E = percentuale in peso della frazione polioossietilenica
P = percentuale in peso delle unità di polialcoli

Per determinare il potere dell'emulsionante si usa il metodo approssimativo della diluizione acquosa, per cui 1 g di emulsionante viene disperso in 100 mL di acqua. Si possono ottenere i seguenti sistemi in base ai valori ricavati:

HLB	Comportamento in H ₂ O
1-4	non disperso (2 fasi)
1-6	poco disperso
6-8	dispersione latte per agitazione
8-10	emulsione latte stabile
10-13	dispersione semitrasparente
> 14	soluzione colloidale

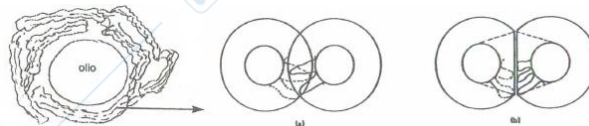
Esiste inoltre una formula alla quale siamo in grado di calcolare le percentuali di due emulsionanti (definiti A e B.) necessarie per ottenere un determinato valore complessivo dell'HLB

$$x\%A (HLB 5) + (1-x)B\% (HLB 15) = 8.5$$

Emulsionanti O/A

Gli agenti emulsionanti possono essere:

- tensioattivi che vengono assorbiti all'interfaccia tra le due fasi, riducendo la tensione superficiale
- colloidali idrofili, polimeri che in presenza di acqua tendono a rigonfiare, formando una barriera intorno alle gocce di fase oleosa, detta barriera sterica; essa presenta la maggiore stabilità con gusci che si formano non si intersecano tra loro



Gli emulsionanti possono essere anionici, non ionici, cationici e anfoteri. Le prime due tipologie sono quelle più sfruttate

Anionici

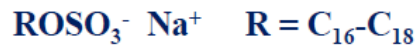
- Carbossilati alcalini: costituiti da un gruppo RCOO⁻ e un gruppo Me⁺ (sodio, potassio, ammonio..). Le catene più frequenti sono le C16 e le C18 (stearato, palmitato, oleato). Possono essere accoppiati a un controemulsionante, come il glicerilmonostearato (che presenta affinità per la

catena lipofila). Presentano però i seguenti svantaggi: sono gli stessi utilizzati nei detergenti; si formano carbossilati che svolgono azione emulsionante A/O

- Saponi modificati: come esteri di acidi grassi e ossiacidi (stearillattato di sodio) o esteri di acidi grassi e amminoacidi (stearilammidoglicinato)



- Alchilsolfati: presentano catene alchiliche C16-C18. Possono essere denominati con il termine aril, che sta a indicare una miscela di catene C16 e C18. Come controemulsionanti si possono usare l'alcol stearilico e quello cetilico.



Sodio cetearilsolfato

- Monofosfati: presentano un atomo di fosforo legato a due ossidrili, a un ossigeno e ad un gruppo OR. Per esempio si ha il cetearilfosfato di sodio; come controemulsionanti si possono usare alcol cetilico e stearilico



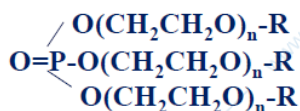
Controemulsionante: alcool cetilico e stearilico

Non ionici

- Alcoli grassi etossilati: presentano la formula generale $\text{R-O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ $\text{R} = \text{C}_{16}\text{-C}_{18}$, dove R è generalmente una catena C16-C18- tra di essi abbiamo il cetomacrogol 1000, un 20 OE (ovvero un condensato con 20 moli di ossido di etilene)



- Acidi grassi etossilati: con formula generica $\text{R} = \text{C}_{16}\text{-C}_{18}$. Per esempio abbiamo il Peg-40 (uno stearato); come controemulsionante viene usato il glicerilmonostearato
- Miscele di alcoli e acidi grassi etossilati: come controemulsionanti si usano alcoli grassi e il glicerilmonostearato
- Triesteri fosforici di alcoli grassi etossilati: di struttura più complessa, di cui un esempio è il trilauréth-4-fosfato



- Esteri del glicerolo con acidi grassi etossilati: tra cui abbiamo il PEG-20 gliceril oleato
- Esteri del sorbitano con acidi grassi etossilati: presentano più gruppi ossidrilici, di cui almeno uno deve essere legato ad una catena che dia affinità per la fase lipidica; gli altri ossidrili possono essere esterificati con ossido di etilene per aumentare l'idrofilia
- Esteri del glucosio con acidi grassi etossilati: presentano sempre una catena C6

Emulsionanti privi di ossido di etilene

- Derivati del glucosio: come il lauroilglucoside e il cetearilglucoside
- Derivati del saccarosio
- Derivati del poliglicerolo: sono delle innovazioni recenti. Viene spesso usato il poligliceril-3-metilglucosio distearato, che presenta un ossidrile impegnato nel legame con il glicerolo, mentre gli altri sono legati a due moli di acido stearico. Con questi ultimi emulsionanti risulta difficile la preparazione per inversione di fase, in quando hanno basso HLB e sono quindi meno idrofili

Cationici

- Derivati ammoniacali quaternari: come il cloruro di distearildimetilammonio
- Derivati ammoniacali quaternari etossilati

Emulsionanti A/O

Sono meno numerosi degli emulsionanti A/O. Possono essere:

- Saponi bi/trivalenti: generalmente carbossilati di calcio o magnesio
- Alcoli di lanolina, colesterolo e lanolina ossidrilata
- Monoesteri della glicerina: ovvero monogliceridi di acidi grassi come il gliceril oleato
- Esteri parziali del sorbitano
- Esteri parziali del glucosio
- Esteri parziali del poliglicerolo: costituiti da 2-4 molecole di glicerina condensate che formano la sezione idrofila; gli idrossili presenti sulla catena di poliglicerolo sono esterificati con acidi grassi, permettendo di ottenere due catene lipofile
- Triesteri dell'acido fosforico: costituiti da un atomo di fosforo legato a un atomo di ossigeno ed esterificato con 3 gruppi OR. Per esempio il trioleilfosfato. In questo caso non si usano i controemulsionanti, ma dei lipogelificanti

Emulsionanti A/S

Tra di essi si hanno:

- Dimeticoni copolioli: in alcuni monomeri della catena siliconica il gruppo metilico viene sostituito con catene di ossido di etilene o propilene che fungono da teste idrofile
- Alchilidimeticoni copolioli: in alcuni monomeri della catena siliconica il metile è sostituito da una catena alchilica più lunga. Permettono di emulsionare anche miscele di siliconi e altri tipi di oli

NOTE

- Nelle emulsioni A/O si inserisce solfato di magnesio per stabilizzare la fase interna, in quanto le molecole d'acqua tendono a reticolare
- Le schiume da barba sono emulsioni fluide che assumono questo aspetto particolare grazie all'uso di gas propellenti. Vengono usati spesso come emulsionanti gli stearati (carbossilati), che generano un pH alcalino che favorisce il taglio del pelo. Inoltre alcuni emulsionanti sono capaci di migliorare la bagnabilità del pelo e quindi facilitare il taglio

CONSERVANTI

Sostanze atte a contrastare la contaminazione microbica, per garantire la stabilità del prodotto (la degradazione degli ingredienti può causare la perdita di proprietà organolettiche come odore, colore e separazione di fase) e proteggere la salute del consumatore dai rischi di contaminazione (soprattutto per prodotti da applicare vicino agli occhi, per cui è molto pericolosa la presenza dello pseudomonas). Lo sviluppo microbico può essere favorito da temperatura, luce, aria, determinato ph del mezzo (circa 5-6), presenza di umidità e di sostanze organiche (contenenti azoto, zolfo, ossigeno o carbonio).

I conservanti possono agire sui microrganismi secondo meccanismi diversi:

- Distruggendo la parete cellulare
- Modificando la permeabilità della membrana cellulare o distruggendola
- Denaturando le proteine citoplasmatiche o quelle di membrana
- Inattivando i sistemi enzimatici (questa attività può essere sia battericida che batteriostatica)

La prevenzione dalla contaminazione microbica prevede:

- Il rispetto delle buone pratiche di operabilità nella fabbricazione (condizioni regolamentari di impianti, ambiente, personale e contenitori).
- Controllo microbiologico delle materie prime, oltre che del prodotto finito, soprattutto se contengono acqua, maggiormente suscettibile alla contaminazione (questi controlli sono possibili solo per aziende che dispongono di un laboratorio microbiologico)
- Addizione di conservanti alla formulazione

I microrganismi possono provenire da:

- Acqua (pseudomonas, salmonella, funghi, ecc...)
- Aria/suolo (clepsiella, ecc..)
- Persone (staffilococchi, candida, ecc...)

Disinfezione, sterilizzazione e preservazione degli ambienti:

Mezzi fisici	Mezzi chimici
<ul style="list-style-type: none"> - Calore secco (denaturazione delle proteine) - Calore umido (denaturazione proteine) - Vapore sotto pressione - Filtrazione (specialmente per l'acqua) - Irraggiamento UV (soprattutto per le superfici di lavoro, vengono generalmente impiegate lampade a UVC) - Irraggiamento gamma (usato anche per trattare alcune materie prime come estratti secchi e polveri; non accettato per sostanze da inserire in prodotti naturali/biologici, in quanto può determinare alterazione della sostanza stessa. - Ultrafiltrazione - Osmosi inversa 	<ul style="list-style-type: none"> - Ossido di etilene (attacca le proteine, le idrossila e, quindi, le inattiva) - Ozono - Glutaraldeide e formaldeide (inserite nell'allegato V, la seconda può essere usata come lisciante per capelli)

Controllo microbiologico:

Effettuato sulle materie prime e sul prodotto cosmetico finale. Prevede:

1. ricerca qualitativa (tipologie di microorganismi presenti)
2. ricerca quantitativa (conta microbica)

3. valutazione del conservante (quanto è attivo e contro quali microrganismi). Si controlla: alone di inibizione; MIC (minima concentrazione inibente) ; MCM (minima concentrazione microbicida). Sono tre parametri che ci consentono di stabilire anche quanto conservante inserire nella formulazione.

Valutazione conservante:

Viene effettuata tramite challenge test, dalla durata di un mese (anche se oggi esistono metodiche che danno risultati anche in una settimana). Esso prevede l'inoculazione di una precisa concentrazione di microrganismi (di solito sono sempre presenti un gram+, un gram-, un fungo e un lievito.). Passato il periodo di tempo necessario si fa la conta microbica degli organismi sopravvissuti.

Se la sopravvivenza è:

- < 0,2%, il conservante è idoneo
- < 1%, il conservante è discutibile
- < 10%, il conservante è insufficiente
- > 10%, il conservante è inadeguato e probabilmente consente persino la crescita della popolazione microbica.

La scelta del conservante rappresenta uno dei momenti più difficili della produzione, spesso richiede effettuare nuove formulazioni che vanno tutte testate.

Conservante ideale:

Presenta le seguenti caratteristiche:

- Ampio spettro d'azione (alla minor dose possibile)
- Non è tossico, né sensibilizzante e né irritante (alle dosi di impiego riportate in Allegato V)
- Idrosolubile o facilmente solubilizzabile (perché la fase acquosa è quella a maggior rischio di contaminazione microbica)
- Nel caso di impiego all'interno di sistemi bifasici il coefficiente di ripartizione tra le due fasi deve essere a favore di quella acquosa
- Compatibilità con altri ingredienti (ex viene inattivato in alcuni tensioattivi)
- Stabile e attivo in un ampio range di ph (che può andare dal 4 dei prodotti per l'esfoliazione al 12 dei prodotti per la ceretta)
- Stabile alla temperatura, non volatile alle temperature di lavorazione e di stoccaggio (per questo si preferisce aggiungerli alla fine del processo, quando la temperatura si sia abbassata a 30-35 gradi centigradi)
- Compatibile con il contenitore (non lo deve penetrare o corrodere)
- Inodore, incolore, insapore
- Facilità e sicurezza di impiego (soprattutto sugli operatori, che lavorano su quantità ingenti di sostanza)

Nessun conservante reale ha tutte queste caratteristiche, quindi spesso si ricorre a miscele di conservanti, al fine di ampliare lo spettro di azione, abbassare la concentrazione dei singoli conservanti (migliora il profilo tossicologico), superare i problemi di solubilità legati alla concentrazione e ottenere un effetto sinergico.

Ogni microrganismo presenta una propria sensibilità di crescita in ambiente acquoso, che prende il nome di WATER ACTIVITY. Essa è definita come il rapporto tra la tensione di vapore della soluzione che si ha e la tensione di vapore dell'acqua pura, esprimibile anche come frazione molare (cioè numero di moli di solvente su somma tra numeri di moli di solvente e di soluto).

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

P = tensione di vapore della soluzione

P_0 = tensione di vapore dell'acqua pura

n_1 = numero di moli del solvente

n_2 = numero di moli del soluto

Tutti i fattori che influenzano il parametro a_w influenzano la crescita del microrganismo.

Dunque abbassando la water activity si è in grado di ridurre la crescita di microrganismi.

Per i batteri tale valore è generalmente alto; funghi e lieviti riescono a vivere facilmente anche a bassi valori di tale parametro.

La water activity viene ridotta da:

- Acidi e basi
- Sali inorganici
- Additivi reologici
- Cosolventi (come etanolo e glicerina)

Ciò accade perché tali sostanze reagiscono con l'acqua, formando dei legami che sottraggono l'acqua stessa all'ambiente.

L'etanolo a concentrazioni > 15% abbassa la water activity e inibisce batteri e muffe, inoltre è capace di destabilizzare le membrane cellulari e di denaturare le proteine.

La glicerina è in grado di abbassare tale parametro, ma solo a concentrazioni pari a circa 35-50%, che non vengono usate nei prodotti cosmetici. Altre sostanze capaci di ridurre la water activity sono lo zucchero e il cloruro di sodio.

Come conservanti si possono usare solamente le sostanze presenti all'interno dell'Allegato V, ovvero:

- Acidi organici (solitamente sono compresi anche i loro Sali ed esteri): salicilico, benzoico,etilico, propionico, ecc...
- Fenoli: fenilfenolo, triclosan (o trioloclorurato).
- Eteri
- Alcoli (benzilico)
- Aldeidi
- Derivati mercuriali
- Tioderivati
- Glicoli
- Derivati ammoniacali quaternari (usati soprattutto nei prodotti farmaceutici)

Influenza sull'attività del conservante:

Ciò è esercitata dai seguenti fattori:

- Ph: determina l'attività e la stabilità, specialmente di quelli a natura acida, che devono necessariamente essere indissociati per essere attivi (ph acido)
Il bronopol è un esempio di conservante altamente instabile a ph alcalino
- Concentrazione: il limite è la concentrazione riportata nell'Allegato V, è comunque consigliabile inserire quantità inferiori alle massime consentite

La concentrazione del conservante nella fase acquosa è influenzata dal coefficiente di ripartizione e dal rapporto olio-acqua

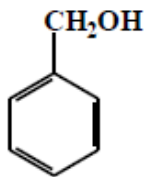
$$C_w = \frac{C(\phi + 1)}{(K_w \phi + 1)}$$

C = concentrazione totale
 ϕ = rapporto olio-acqua
 K_w = coefficiente di ripartizione

Il coefficiente di ripartizione varia con il pH e la natura dell'olio. Alcuni oli polari possono formare legami a ponte di H con il conservante.

- Coefficiente di ripartizione: deve essere a favore dell'acqua
Da questo si può calcolare la concentrazione effettiva nella soluzione acquosa. È influenzato dal ph della fase acquosa e dalla natura dell'olio (se polare, per presenza di ossidrili o carbossili, può formare legami H con il conservante e sottrarlo alla fase acquosa).
- Interazione tra componenti: alcune sono note.
Possono essere: chimiche (con trasformazione del conservante); fisiche, come l'assorbimento del conservante su una sostanza con sua conseguente sottrazione alla fase acquosa o sua solubilizzazione (che riduce a concentrazione effettiva); dovute a tensioattivi anionici e non ionici che diminuiscono l'attività in conseguenza alla solubilizzazione micellare (inglobamento) del conservante; sostanze solide insolubili, generalmente polveri (talco, caolino,ossido di zinco, biossido di titanio, ecc....), su cui il conservante può essere assorbito.

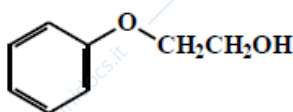
Alcol benzilico



Riportato in allegato V

Presente due volte in allegato III come solvente per profumi e come componente degli oli essenziali (in questo caso come allergene). La maggiore attività si ha per valori di pH superiori a 5. Però risulta facilmente ossidabile a benzaldeide (si riconosce dall'odore tipico di mandorla amara). Inoltre è disattivato da tensioattivi non ionici; è parzialmente disattivato dal TWEEN 80 (emulsionante derivato dal sorbitolo). La concentrazione massima utilizzabile è 1%. È attivo contro batteri, soprattutto i gram+ (non è sufficiente da solo, va affiancato ad altri).

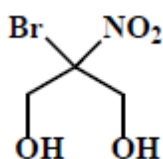
Fenosietanolo:



Ottenuto per sintesi, per trattamento di un fenolo con ossido di etilene (possibile rischio di impurezze di diossano, come visto per i detergenti). Non è ammesso nei prodotti naturali/biologici, proprio perché è un prodotto di sintesi.

Abbastanza stabile viene inattivato da tensioattivi non ionici, ma è compatibile con tutti gli altri. Ampio spettro di azione (su gram positivi e negativi, funghi e lieviti); in combinazione con parabeni ha particolare azione contro i gram negativi. La massima concentrazione ammessa è 1%.

Bronopol:



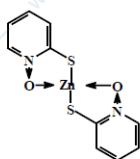
Il nome chimico è 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diolo.

Si può decomporre liberando nitriti, fare attenzione al rischio di formazione di nitrosammine (vietate, perché cancerogene), soprattutto se in presenza di altre ammine. È un cessore di formaldeide, in grado di denaturare le proteine batteriche. Essa si forma a partire da ciascuno dei due gruppi -CH₂OH presenti. Attivo a pH compreso tra 5 e 7. Si

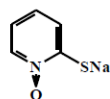
decompone a pH alcalini.

In ambiente basico o alla luce si degrada colorandosi di giallo. È disattivato da alcuni metalli (ferro, alluminio, ecc...), anche se presenti in tracce. Antagonizzato da composti sulfidrilici (-SH, per esempio quelli contenuti in certi amminoacidi). Più attivo su gram negativi che su gram positivi, poco attivo contro funghi e lieviti; quindi non è utilizzabile da solo. Concentrazione massima consentita: 0,1%.

Zinco piritione:



Zinc Pyrithione



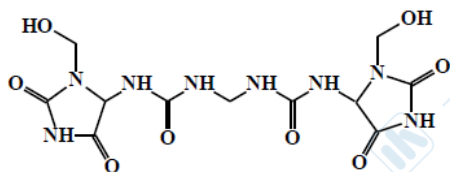
Sodium Pyrithione (All. II)

Una volta era usato anche il sodio piritione, ma ora è vietato in Allegato II

Lo zinco piritione ha ampio spettro d'azione (batteri e funghi). L'Allegato ne prevede due applicazioni:

- 1% nei prodotti per capelli, come sostanza funzionale con attività deodorante e antiforfora. Quest'ultima in quanto combatte il fungo, pityrosporum ovalis, che determina la forfora; necessario il risciacquo.
- 0,5% in tutti gli altri prodotti, esclusi quelli per l'igiene orale

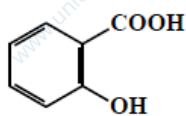
Imidazolidin urea (IMU):



Derivato dall'urea. È un cessore di formaldeide (ne libera due). Attivo contro batteri e qualche lievito/muffa; non ha attività antifungina. In base alla concentrazione impiegata può avere azione batteriostatica o battericida. Quella battericida su gram positivi si ha allo 0,2%, sui gram negativi allo 0,5%. Viene spesso associato a parabeni in quanto si sviluppa sinergismo. Attivo in un ampio range di ph.

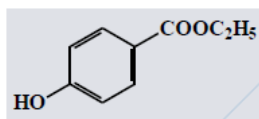
La concentrazione massima ammessa è 0,6%. Sopra i 10 gradi centigradi libera formaldeide, risulta quindi necessario controllarne i livelli nel prodotto finito e indicarli sull'etichetta se superiori allo 0,5%. È compatibile con tutti i tensioattivi.

Acido salicilico:

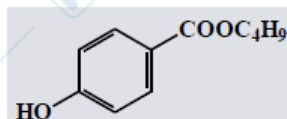


Attivo a ph acido (compreso tra 4e6), perché la forma attiva è quella indissociata. Si colora con la luce; incompatibile con Sali di ferro, acetato di piombo (ora vietato, ma precedentemente usato per le tinture per capelli da uomo, in quanto si scurisce il capello ossidandosi all'aria) e iodio. Più attivo sui lieviti e sulle muffe. Interagisce con le membrane plasmatiche (azione battericida) e inibisce alcuni sistemi enzimatici (batteriostatico), in base alla concentrazione. Massima concentrazione ammessa: 0,5%. Non può essere usato nei prodotti per bambini al di sotto dei tre anni, ad eccezione degli shampoo.

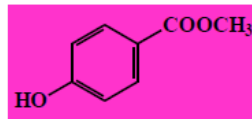
Parabeni:



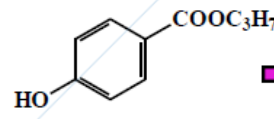
ETHYLPARABEN



BUTYLPARABEN

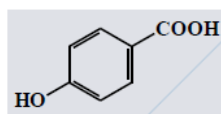


METHYLPARABEN



PROPYLPARABEN

Famiglia che comprende metilparabene, etilparabene, butilparabene, propilparabene, ecc... (sostanze usate anche in campo farmaceutico). Sono tutti derivati dell'acido 4- idrossibenzoico; in Allegato sono infatti riportati come tale acido più i suoi esteri.



4-HYDROXYBENZOIC
ACID

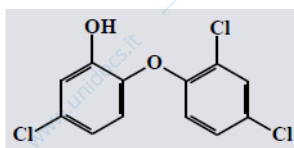
Attivo in range di ph tra 4 e 8. La massima stabilità si ha però a ph 4-5. Ad alte temperature e ph nettamente alcalini tende a verificarsi l'idrolisi degli esteri. Concentrazione massima dello 0,4% per l'uso di un estere singolo (considerato come acido), altrimenti 0,8% per miscele di sostanze (consentono di inserire una minore quantità di ognuno, migliorando il profilo tossicologico e permettendo di aumentare la quantità totale).

Da alcuni anni sono ritenuti potenzialmente coinvolti nella comparsa del tumore al seno (per uso dei deodoranti che li contengono), ma non si ha ancora un riscontro oggettivo. Avrebbero inoltre delle proprietà endocrine non ancora dimostrate, a parte studi animali in cui si sarebbe riscontrato un effetto sull'attività estrogenica e androgenica. Sono eliminati dai prodotti più che altro per ragioni di marketing (maggiore popolarità dei prodotti paraben- free). Non sono molto solubili in acqua. la solubilità diminuisce con l'allungamento della catena; tale effetto può essere compensato diminuendo la concentrazione, al fine

di aumentare la solubilità. Sono attivi soprattutto contro lieviti e muffe. Più efficaci sui gram positivi che su quelli negativi. Presentano scarsa efficacia contro lo *Pseudomonas*, a causa della scarsa solubilità e in quanto questo microrganismo presenta water activity molto alta (allora è necessaria una solubilità molto elevata per poterla abbassare in modo sufficiente).

L'attività aumenta con l'allungamento della catena, allora vi è la necessità di compensare bene l'effetto sulla solubilità è quello sull'attività. Per risolvere tale problema si usano delle miscele già pronte contenenti di solito tutti i parabeni, insieme e fenossietanolo, il tutto solubilizzato in etilenglicolo; tale miscela viene aggiunta alla formulazione (e non si hanno problemi di solubilizzazione). Vengono disattivati da tensioattivi non ionici, in quanto vengono inglobati nelle miscele. Presentano coefficienti di ripartizione sfavorevoli per la fase liquida in presenza di oli polari. Si possono legare a macromolecole (derivati dalla cellulosa, polietilenglicolo, pirrolidone, gelatina, ecc...), che li sottraggono alla fase liquida.

Triclosan:



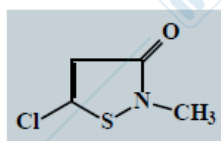
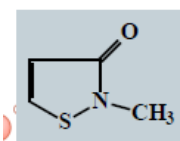
È usato soprattutto in deodoranti e dentifrici (o in generale prodotti per l'igiene orale). È un fenolo; l'attività antimicrobica è svolta proprio dall'ossidril fenolico. Attivo nel range di pH 4-8.

Non è molto stabile: viene ossidato da agenti sbiancanti; è incompatibile con i tensioattivi non ionici e la lecitina.

È attivo contro i gram positivi. La concentrazione massima ammessa è lo 0,3%.

Presentano rischio per possibile formazione di impurezze di degradazione (clorurati e diossine), fotodegradazione e interazione con il cloro molecolare nell'acqua (quest'ultima non accade se l'acqua è fredda).

Kathon CG:



Comprende due metilisotiazolinoni, di cui uno è clorurato (questa è la forma più attiva).

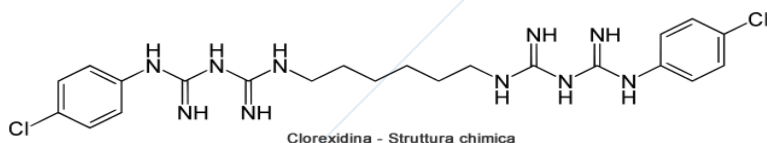
Molto usato, adesso sta cadendo in disuso.

La concentrazione massima ammessa è 0,0015%, segno di una miscela molto attiva.

Nell'allegato è presente la miscela dei due composti o il singolo composto non clorurato (più sicuro). Attivo in un ampio range di pH, praticamente compatibile con tutti i tipi di prodotto. Viene ridotto da sistemi alcalini. Compatibile con gli ingredienti più comuni dei prodotti cosmetici, come proteine, emulsionanti e tensioattivi (anionici, cationici, non ionici). Viene disattivato da agenti sbiancanti e pH molto elevati. Ampio spettro d'azione, sia contro gram negativi, funghi e lieviti.

Il derivato clorurato dovrebbe essere inserito nell'Allegato II, in quanto potrebbe essere irritante e sensibilizzante. Ciò costituirebbe un problema perché è adoperato come antimuffa in molti tipi di prodotti (come la carta igienica, la tappezzeria per le macchine, ecc...).

Clorexidina:

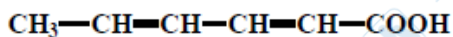


Viene usata anche nella preparazione delle forme farmaceutiche. È attiva nell'intervallo di pH 5-8.

È instabile sopra i 70 gradi centigradi, quindi va inserita nella formulazione al momento opportuno del processo produttivo. È compatibile con tensioattivi cationici e non ionici. Incompatibile con gli anionici, gomme, saponi, alginato di sodio, tween80 (effettua una disattivazione parziale), ecc...

Ha azione sia batteriostatica che battericida. Per la seconda sono necessarie concentrazioni dieci volte superiori a quelle in cui si ha effetto batteriostatico. Non è attiva contro i funghi. Concentrazione massima utilizzabile: 0,3%.

Acido sorbico:



Viene utilizzato anche come conservante alimentare.

Attivo in range di pH 5-6. presenta una leggera incompatibilità con i tensioattivi non ionici. Ha azione antifungina; leggera azione contro i batteri.

L'azione contro i funghi è dovuta soprattutto a inibizione di alcuni sistemi enzimatici, quindi tale molecola deve essere in grado di oltrepassare la membrana cellulare e ciò avviene quando si trova nella sua forma indissociata.

Concentrazione massima consentita: 0.6%

Può essere usato anche sotto forma di sale, generalmente di potassio.

COSMETICI SENZA CONSERVANTI

Si intendono prodotti in cui sono usate delle sostanze non conservanti che, a determinate concentrazioni, sono in grado di inibire la crescita microbica. Questo al fine di eliminare o almeno ridurre l'uso dei conservanti veri e propri, in quanto possono rappresentare un rischio per la salute. Tali sostanze non sono riportate nell'allegato V, quindi sull'etichetta del prodotto è possibile scrivere, per ragioni legate al marketing, che è libero da conservanti (anche se di fatto altri ingredienti presenti esercitano la stessa funzione).

Tra tali sostanze si trovano:

- Fosfolipidi biomimetici: presentano una struttura leggermente differente da quella dei normali fosfolipidi di membrana, in quanto il gruppo fosfato non si trova sul terzo ossidrile del glicerolo, ma sul secondo. Sono in grado di sostituirsi ai fosfolipidi di membrana, ma quella piccola differenza li rende inadatti a tale ruolo, determinando il disfacimento della membrana stessa.
- Glicol: come pentilenglicol, esilenglicol, caprililglicol, ecc... possono essere usati anche come agenti umettanti (solitamente alla concentrazione dello 0,4%)
- Caprililglicina: lipoaminoacido formato da una glicina attaccata a una catena di otto atomi di carbonio. È attiva su funghi e gram positivi.
- Olio essenziale di malaleuca alternifolia, anche detto tea tree oil.
- Estratto di citrus grandis, ovvero l'estratto del pompelmo: contiene flavonoidi ad attività antimicrobica.
- Thè verde: contiene polifenoli e flavonoidi.
- Saponine della yucca: hanno una struttura steroidea e possono essere usate anche come tensioattivi.
- Flavonoidi di prunus spinosa
- Monogliceridi: come il glicerilaurato e il glicerilcaprilato. Sono attivi contro funghi e gram positivi.
- Etanolo ha tale attività solo a concentrazioni del 15-20%, viene usato per questo scopo solo in pochi prodotti
- Acido usnico
- Chitosano: ha attività antimicrobica e viscosizzante
- Miscele di oli essenziali: possono contenere anche dieci oli diversi.

Tutte queste sostanze vanno usate alla concentrazione massimo d'uso, ma ciò mette a rischio la stabilità del prodotto.

Ultimamente sono stati ideati contenitori in grado di rilasciare nel tempo sostanze inibitrici dei microrganismi.

COLORANTI

Sono sostanze usate a scopo:

- correttivo: per correggere o mascherare il colore base delle materie prime
- evocativo: mette in risalto la funzionalità del prodotto
- decorativo: funzionali per colorazioni mucose (labiali), pelle, unghie e capelli

sono presenti in allegato quattro, alcune sono inserite in allegato tre (quelle usate nelle tinture di ossidazione).

Sono classificate in base alla solubilità in:

- idrosolubili: presentano gruppi funzionali acidi o basici. Sono inserite in idroliti, idroalcoliti ed emulsioni O/A
- i liposolubili: coloranti usati per forme monofasiche oleose, lipogeli ed emulsioni A/O
- insolubili: sono i pigmenti solidi; si trovano dispersi nelle due fasi. Ad esempio biossido di titanio e ossido di zinco (pigmenti bianchi).

Il colore della sostanza dipende dalla struttura chimica e dall'interazione con la luce visibile (400-800 m) e risulta essere quello complementare alla colorazione della radiazione assorbita.

tutte le sostanze sono tabulate nel Colour Index (pubblicato dalle società SD&C e AATCC), costituito da quattro volumi, divisi in tre parti:

- la prima parte comprende i primi due volumi. I colori sono tabulati in 19 classi chimiche e ad ognuno è assegnato un numero applicativo, che indica la natura del colore
- La seconda parte è il volume tre. Sono elencati per struttura chimica e vengono loro assegnati i numeri di coloru index a cinque cifre, che viene riportato nella denominazione INCI presente in etichetta
- La terza parte è il quarto volume. Comprende l'indice e le indicazioni per la consultazione delle parti precedenti

Classificazione chimica

ogni classe è contraddistinta dalla presenza di un cromoforo caratteristico (da colorazione blanda della sostanza) e da vari auxocromi (raggruppamenti che intensificano la colorazione). Si hanno:

1. Nitroso coloranti e chinonossime (CI -10000-10299): come cromoforo hanno il gruppo $-N=O$, in orto a un gruppo ossidrilico che funge da auxocromo. Hanno principalmente colorazione gialla.
2. Nitrocoloranti: il cromoforo è $-NO_2$, l'auxocromo è un gruppo amminico secondario in orto o in para al gruppo ossidrilico di un fenolo. Hanno colorazione arancione

3. Azocoloranti: costituiscono la maggior parte dei coloranti, hanno CI da 11000 a 39990. Il cromoforo è il gruppo $-N=N$ (carico negativamente) che si ricava dai Sali di diazonio. Gli auxocromi sono gli ossidrili. Negli stilbeni il cromoforo è un carbonio legato per doppio legame ad un altro atomo di carbonio. Hanno colorazione bianca, arancio e rossa.

4. Diarilmetani e trifenilmetani: gli auxocromi sono gruppi amminici sostituenti

5. Xanteni: come la fluoresceina. Gli auxocromi sono i gruppi amminici

6. Acridinici e chinolinici

7. Metinici: il cromoforo talvolta può essere legato ad un azoto

8. Tiazolinici: il cromoforo è un anello tiazolico

9. Indammine e indofenoli

10. Azinici, ossazinici e tiazinici: l'azoto carico positivamente può essere sostituito con ossigeno o zolfo

11. Solfocoloranti: in genere sono miscele di sostanze

12. Lattoni, pirani e dibenzopirani

13. Amminochinoni e idrossichinoni: il cromoforo è il gruppo ossichinonico

14. Antrachinoni: sono molto importanti, usati soprattutto nei prodotti per capelli. Il cromoforo è di nuovo il gruppo ossichinonico

15. Indigoidi: capostipite di questa famiglia è l'indaco, sia naturale che ottenuto per sintesi

16. Ftalocianine

17. Naturali: CI da 75000 a 75999

18. Basi di ossidazione: usate esclusivamente in coloranti per capelli (tinture di ossidazione permanenti)

19. Inorganici

Vengono inoltre divisi in:

- coloranti organici: che possono essere sintetici, animali (solo uno) o vegetali
- lacche: sali di coloranti organici, resi insolubili per precipitazione su supporti inorganici
- pigmenti inorganici

Coloranti organici

Di interesse cosmetico sono azoici, xantenici, antrachinonici, trifenilmetani, indigoidi e altri vari. Sono presenti in allegato quattro, dove sono suddivisi per classe di appartenenza. Alcuni sono inseribili in tutti i tipi di prodotti, altri presentano dei limiti.

Azoici:

possono essere:

- acidi: presentano come auxocromi i gruppi -OH, -COOH, -SO₃H.
 - o giallo tramonto, CI food yellow 3 (colorante alimentare, E110) con CI 15985. Si hanno anche giallo crisolina, arancio GGn (E111) ed azorubina (E122, rosso)
 - o solvent red 23 è presente in allegato quattro (che indica precisi requisiti di purezza); non si può usare in prodotti da applicare sulle mucose. Presente anche in allegato dunque, per vietarne l'uso dei prodotti per capelli

- **basici:** hanno come auxocromi gruppi amminici vari. Sono poco usati, poiché sono un po' più tossici di queglii acidi. Per esempio la crisoidina, riportata in allegato due

Xantenici

- **fluoresceina:** anche detta acid yellow, in quanto presenta colorazione gialla con fluorescenza verde. La concentrazione massima ammessa è del 6%. La forma usata è quella solubile in acqua, c'era quella che presenta un gruppo carbossilico che viene salificato. Non si usa la forma insolubile, dove il carbossile forma una struttura lattonica.
- **Eosine:** sono i bromoderivati della fluoresceina. Le massime impurezze ammesse sono: fluoresceina all'1% e monobromofluoresceina al 2%.
- **Eritrosina:** è il tetraiododerivato della fluoresceina. Usata in prodotti alimentari, farmaceutici e cosmetici (per coloranti usati anche in campo alimentare, la purezza per uso farmaceutico e cosmetico deve essere quella stabilita per l'ambito alimentare).
- **Rodamine:** sono derivati della fluoresceina che presentano gruppi amminici come sostituenti. Sono riportate in allegato due.

Gli xantenici sono usati spesso nei prodotti detergenti per determinare un effetto fluorescente. I derivati (che presentano colorazione rossa) sono usati nei prodotti per make up (come rossetti) o per i toners (quei prodotti che resistono più a lungo sulla sede di applicazione).

Antrachinonici

- **Alizarina:** non può essere utilizzata, in quanto non è inserita nell'allegato quattro (pur essendo un colorante naturale).
- **Acido carminico:** presenti in allegato quattro, a colore rosso. E 120 (alimentare). Viene prodotto dagli insetti coccus cacti (cioè la cocciniglia, soprattutto dalle femmine), che vivono sui cactus (se vengono buttati a terra muoiono). È molto pregiato, in quanto sono necessari ingenti quantità di insetti per ottenerlo in dosi consistenti. Chimicamente è un antrachinone complessato ad un glucoside.
- **Ammino antrachinone:** la forma normale è presente in allegato 4 e 2 (usabile solo per prodotti per capelli). La forma con sostituyente solfonico è presente solo in allegato quattro.
- **Azzurro di indantrene:** presente in allegato quattro

Trifenilmetani

Hanno colorazioni varie (verde, blu, violetto....). Derivano principalmente dal fucson e dalla fucsonimmina (presenta un gruppo imminico). Come auxocromi hanno gruppi amminici (NR2, NR1R2), ossidrilici e solfonici. Possiamo trovare il brillian blue (E133) e la fenoltaleina (riportata in allegato due)

Indigoidi

- **Indaco:** o quello naturale o quello ottenuto per sintesi (tramite ossidazione dell'indossile). Viene molto usato anche nelle tinture per stoffe, dove assume la definizione di coloranti al tino (in quanto la correzione viene situata all'interno di tini).
- **Indigotina (o carminio indaco):** derivato dell'indaco. Presenta gruppi solfonici e colorazione rossa.
- **Tioindaco:** altro derivato dell'indaco dove l'atomo di azoto viene sostituito con uno di zolfo. Ha colorazione rossa. Tramite l'aggiunta di determinati sostituenti può passare ad una colorazione violacea

Vari

- **Yellow 7:** nitrocolorante, non utilizzabile nei prodotti che entrano facilmente a contatto con gli occhi
- **Yellow 11:** colore chinolinico, non utilizzabile in prodotti da applicare sulle mucose

COLORANTI NATURALI

I coloranti naturali (CI75000-75999) possono essere usati anche come componenti funzionali (antiossidanti). Presentano maggiore tollerabilità e minore tossicità, ma sono stabili (poiché presentano in genere dei doppi legami, quindi sono maggiormente sensibili a determinati fattori esterni). In oltre presentano colorazione meno decise rispetto ai prodotti di sintesi. Possiamo trovare polienici (presentano numeri elevati di doppi legami, come i carotenoidi e i chinonici) o eterocicli (con struttura furanica, piranica, pirazinica...). Dunque si hanno:

- **Carotenoidi:** agiscono come quancher dell'ossigeno singoletto e di altre specie reattive dell'ossigeno. Sono molto usati il betacarotene, l'Alfa carotene (con struttura ciclica) e gamma carotene (con struttura aperta). Vengono usati anche carotene ossigenati, ovvero le xantofille, come la criptoxantina e la capsorubina (detta paprica). Ci sono inoltre delle sostanze ottenute dalla calendula, la luteina (usata nel trattamento di problemi agli occhi) e la zeacantina; sono in grado di assorbire soprattutto la luce blu che, secondo recenti studi, sarebbe responsabile di fenomeni di irritazione cutanea. Ai carotenoidi appartiene anche il licopene (a struttura aperta), che viene usato come antiossidante.
- **Derivati di natura acida:** crocetina (dallo zafferano), colorante alimentare; è stata proprio antiossidanti per presenza di doppi legami. Bixina (dalla bixa orellana), anche detta annatto, che in forma acida è liposolubile, mentre il sale sodico è idrosolubile; in colorante alimentare. Curcumina (dalla curcuma tinctoria) ha colore giallo arancio; è un derivato dell'acido cinnamico e quindi presenta anche funzione antiossidante e assorbente nell'UVB
- **Betanina:** colorante rosso ottenuto dalla barbabietola; uso alimentare. Può essere presente come aglicone o come glucoside (legato a glucosio, che lo rende solubile in acqua)
- **Derivati del pirano:** sono i flavonoidi e le antocianine. I flavonoidi hanno colorazioni sul giallo verde. Comprendono flavoni, isoflavoni, flavononi... Presentano sostituenti che danno anche azione antiossidante e antimicrobica. Le antocianine presentano colorazione rossa o blu, che vale anche in base al Ph; si ottengono dai fiori di rosa e iris. Sono suddivisi in diverse categorie, in base al numero di ossidrili presenti: gesneridina (3), perlargonidina (4), cianidina (5) e delfenidina (6).
- **Derivati chinonici:** sono antrachinoni e naftochinoni. Gli antrachinonici comprendono: aloemodina (dall'aloë) e ipericina (dall'olio di iperico, rosso); sono inseribili nei prodotti solari in quanto presenta un'azione filtrante nell'UV. I naftochinoni sono il lawsone (ottenuto dall'hennè) e lo juglone (dal mallo di noce, dà colorazione marrone); si differenziano tra di loro per la posizione del gruppo ossidrilico e sono usati più che altro per impartire sfumature, piuttosto che colorazioni vere e proprie. Ultimamente sono stati richiesti ulteriori studi sul lawsone, in quanto l'uso della molecola singola, ottenuta per sintesi, potrebbe causare dei problemi ancora non ben identificati.
- **Tannini:** non sono dei veri coloranti, ma presentano una colorazione marea (marrone scuro). Esercitano anche un'azione astringente. Ci sono tannini idrolizzabili (per idrolisi liberano uno zucchero e acido gallico) e tannini condensati (come il gallato di catechina; hanno sempre azione antiossidante).
- **Clorofille:** usate spesso nei dentifrici perché molto tollerate. La clorofilla a ha colore verde azzurro (massimo di assorbimento a 660 nm), La clorofilla b è giallo verde (Massimo d'assorbimento a 640 nm). Si usano delle miscele per formare il colorante alimentare E140, liposolubile. La clorofilla ha struttura simile all'eme (ma al posto del ferro presenta il magnesio) e per saponificazione libera la catena del fitolo (che dà lipofilità) e la clorofillina (il nucleo dell'anello tetrapirrolico, che per idrolisi acida può perdere il magnesio, che può essere sostituito con il calcio nei coloranti alimentari. Dalla clorofilla si ottiene per saponificazione un carbossile libero, che consente di ottenere un colorante idrosolubile. Le clorofille sono però instabili all'ossigeno, al colore e ai raggi UV.

Stabilità dei coloranti

Viene influenzata da:

- Luce: in quanto causa transizioni elettroniche, scindendo i legami, fino alla distruzione della molecola. Oppure può variare la struttura elettronica, determinando il cambiamento dell'energia necessaria a produrre la transizione che permette alla sostanza di cambiare colore.
- Ph: l'influenza dipende dalla natura chimica del colorante. Xanteni e indigoidi sono quelli del rischio (rispettivamente in ambiente acido e alcalino); azocoloranti, trifenilmetani e antrachinonici sono stabili sempre.
- Ioni metallici: possono far precipitare dei sali insolubili. Soprattutto il calcio e altri ioni bivalenti.
- Reagenti incompatibili: per esempio, molti coloranti sono sostanze anioniche (solfati, carbossilati..) e tendono ad interagire con composti cationici (come i tensioattivi o i polimeri)
- agenti riducenti: possono causare la decolorazione
- lavorazione: tutti i processi di inserimento del colorante nel prodotto, come l'omogenizzazione tramite turbine agitatori, possono determinare variazioni della sostanza
- microrganismi: i cui enzimi possono determinare delle trasformazioni chimiche e quindi un cambiamento di colore.

COLORANTI PER CAPELLI

Struttura del capello: la cuticola, la corteccia ed il midollo

Effettuando una sezione orizzontale del capello, si evidenzia la sua struttura, suddivisibile in tre parti: la cuticola, la corteccia ed il midollo. Esternamente ritroviamo la cuticola formata da un'unica fila di cellule trasparenti e sottili, con spessore variabile tra i 0,2 e i 0,5 micron, disposte in fila verticale a livello della radice e invece in fila obliquamente a livello del fusto. La cuticola, data la posizione in cui si trova, è la prima ad essere danneggiata dal momento in cui il capello viene maltrattato.

A livello intermedio si evidenzia la corteccia, parte più abbondante. La corteccia è costituita da cellule più grandi, disposte verticalmente in file parallele. Tali cellule contengono un pigmento colorato, la melanina, che tende a ridursi con l'età facendo diventare il capello "bianco" (processo di incanutimento).

Internamente invece si trova il midollo formato da cellule arrotondate, disposte a colonne, generalmente separate fra loro da spazi d'aria.

I coloranti per capelli si dividono in coloranti per:

- colorazione temporanea
- colorazione semi permanente o diretta
- colorazione permanente o tintura di ossidazione

Requisiti dei coloranti per capelli

- Non alterare la struttura del capello
- Non essere irritanti e sensibilizzanti
- Non essere tossici
- Possedere stabilità fisica e chimica sul capello (resistenti al lavaggio, sudore, frizioni, luce, aria...)
- Essere compatibile con altri trattamenti (lozioni, lacche, shampoo...)

Colorazione temporanea

La durata massima può andare da alcune ore ad alcuni giorni; comunque sparisce sempre in un lavaggio al massimo. Lo scopo è quello di migliorare o correggere le sfumature di base del capello, aggiungere colorazioni e rendere il colore più brillante. Inoltre possono essere usate per ravvivare il colore di una tintura permanente, in modo tale da aumentare il tempo che intercorre tra una tintura permanente e l'altra. Sono coloranti ad alto peso molecolare, poiché in questo modo si depositano sulla superficie del capello tramite legami deboli (ponti a H, interazioni di van der Waals). Per esempio gli azoderivati, i derivati basici dei trifenilmetani e gli indofenoli. A questo scopo possono essere usati anche basse concentrazioni di coloranti diretti (per le colorazioni semipermanenti), come i nitrocoloranti e gli antrachinonici. Possono essere presenti come polveri, condizionanti (balsami), shampoo, lozioni a base di polimeri (aumentano i legami del colorante), spray (contenenti polimeri che aumentano la fissazione), mascara (soprattutto prodotti per il carnevale).

Colorazione semi permanente o diretta

sparisce in un massimo quattro-cinque lavaggi; può schiarire gradualmente con i lavaggi. Serve a coprire i primi capelli bianchi (efficace fino a un massimo di presenza dei capelli bianchi del 30%), intensificare le tonalità naturali con dei riflessi ed eliminare tonalità giallastra dei capelli grigi/bianchi negli anziani (si ottengono colorazioni sul celestino o sul viola chiaro). Sono coloranti al peso molecolare più basso rispetto ai precedenti, così sono in grado di penetrare fino all'interno della corteccia del capello (in questo modo sono più resistenti al lavaggio).

Tra queste troviamo:

- Tinture al nitrobenzene: come 1,4-diamminobenzene, 1,2-diamminobenzene, amminofenoli e amminofenileteri
- Disperse dye: a base di coloranti antrachinonici e azoici. Dato che questi coloranti non sono molto solubili in acqua, vengono dispersi in glicol o alcol benzilico
- Tinture autossidanti: si attivano con l'ossigeno presente nell'aria; si ottengono colorazioni gradualmente più scure grazie alle reazioni di ossidazione. Comprendono amminofenoli e ammine aromatiche
- Composti cationici: come azoici e antrachinonici con gruppi ammonici quaternari. Presentano una maggiore affinità per il capello.

Colorazione permanente o tintura di ossidazione

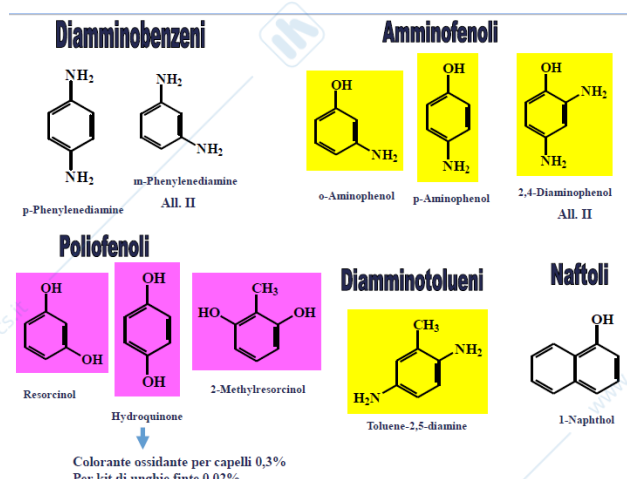
serve per coprire i capelli bianchi (in caso di percentuale abbastanza elevata), cambiare completamente il colore dei capelli e determinare cambiamenti della melanina (decolorazione tramite agenti ossigenanti). Presentano il problema estetico della ricrescita mensile, quindi vanno ripetuti relativamente frequentemente. Vengono usati coloranti di ossidazione, che di partenza non sono colorati. Sono costituiti da basi di ossidazione (come p-fenilendiammina o p-amminofenolo) e copulanti (come la resorcina) che condensano tra di loro, generando il colore. Sono sostanze molto piccole, in grado di penetrare a fondo del capello, dove poi sviluppano la loro azione, presentando inoltre la formazione di una struttura polimerica che determina la permanenza (in questo caso non va via con i lavaggi, ma solo tagliando i capelli; può però subire delle variazioni in base all'azione della luce).

È necessario un agente ossidante, principalmente l'acqua ossigenata (riportata in allegato tre), è una base, per avere un Ph alcalino che serve alla reazione di ossidazione e ad aprire le cuticole del capello a rigonfiarlo, facilitando così la penetrazione del colorante. Come basi di usano l'ammoniaca (ora in disuso, in quanto ha odore intenso il pungente e anche un'azione irritante) e delle basi organiche (alcuni sostengono che il genere in un tipo diverso di colorazione e che non siano del tutto innocue).

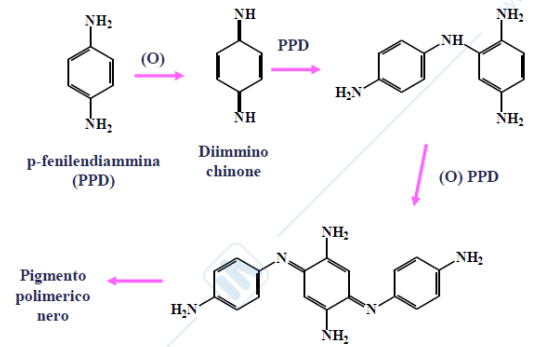
Esistono inoltre tecnologie alternative, come quella ideata dalla L'oreal, in cui non sono presenti basi, ma sono invece presenti oli che favoriscono la penetrazione del colorante; però non è efficace su tutti i tipi di capelli ed è indicata commercialmente anche per l'uso delle donne in gravidanza, cosa non vera in quanto presentano sempre dei rischi di assorbimento percutaneo. Esistono in commercio anche tinture che agiscono in 10 minuti, alcune delle quali devono essere somministrata a 37° centigradi invece che a temperatura ambiente, in quanto il calore facilita la reazione.

I coloranti di ossidazione sono tutti riportati in allegato tre, ovvero l'elenco delle sostanze il cui uso è vietato nei prodotti cosmetici salvo entro certi limiti. Abbiamo le seguenti sostanze:

- Derivati fenolici: come i polifenoli
- Naftoli: come il 2-naftolo (inserito però in allegato due) e l'1-naftolo
- Amminofenoli: soprattutto o-amminofenoli e p-amminofenoli
- Diamminobenzeni e derivati: la più usata è la p-fenilendiammina, trasferita da poco in allegato due; si trovava anche nelle tinture semipermanenti
- Diamminotolueni e derivati: come la toluene-2,5-diammina



A: Ossidazione della p-fenilendiammina



Per spiegarne il meccanismo d'azione prendiamo come esempio la p-fenilendiammina (anche indicata come PPD), che funge sia da base di ossidazione che da copulante (quindi si condensa con se stessa). Inizialmente una molecola di PPD subisce ossidazione e forma un diamminochinone, che poi reagisce con un'altra molecola di PPD che funge da copulante; questa serie di reazioni si può ripetere un'altra volta per portare alla formazione di un colorante blu scuro, oppure può procedere ulteriormente fino a formare un colorante nero.

La colorazione può essere influenzata:

- Ph
- concentrazioni ossidante: si preferisce usare concentrazioni elevate, così da favorire la formazione del colore senza che vi sia sviluppo di specie intermedie

Ingredienti accessori della proposizione possono essere:

- agenti riducenti: per la protezione del prodotto prima dell'utilizzo
- tensioattivi: come bagnanti (per facilitare la distribuzione), sono utilizzati, viscosizzanti o per l'eliminazione del colorante in eccesso che non ha reagito

Queste colorazioni presentano inoltre un maggior rischio tossicologico:

- sensibilizzante e allergizzante: sarebbe necessario eseguire un test a 48 ore prima dell'uso, riportato tra le raccomandazioni per l'uso della commissione europea
- irritante
- assorbimento percutaneo: possono essere sostanze mutagene/cancerogene, soprattutto determinanti di forme di cancro alla prostata o leucemie. È dunque necessario indossare guanti e anche mascherine (per limitare l'inalazione).

Tra i prodotti coloranti per i capelli abbiamo anche delle tinture vegetali, che sono atossiche. È necessario prestare attenzione in quanto possono essere inseriti dei coloranti di sintesi non dichiarati. Per esempio abbiamo:

- Hennè: naturale rosso
- Hennè reng: di colore nero per l'aggiunta dell'indaco
- Camomilla
- Indaco

Infine sono usate anche tinture metalliche a base di sali di metalli, per lo più di utenza maschile. La sostanza interagisce con il capello e poi si ossida, determinando, per esempio, lo sviluppo graduale di un colore grigio. Tra queste abbiamo:

- Acetato di piombo: ora inserita nell'allegato due
- Citrato di bismuto: non dà le stesse prestazioni del precedente; inizialmente diventa di colore arancio-Bruno, poi scurisce.

PIGMENTI

I pigmenti sono sostanze coloranti, anche bianche, insolubili nel mezzo e disperdibili in esso. I pigmenti possono essere classificati in:

- Organici
- Pigmenti inorganici
- Perle
- Pigmenti metallici

Possono essere:

- Di assorbimento: assorbe una parte della luce incidente e riflettono il resto. Sono tutti pigmenti (a parte quelli bianchi, che riflettono tutto).
- Metallici: agiscono come degli specchi, riflettendo tutte le radiazioni. Sono usati poco.
- Di interferenza: parte della luce incidente viene trasmessa al piano sottostante, mentre una parte viene riflessa. Vi appartengono quelli perlescenti, per i quali la luce deve essere riflessa in un'unica direzione.

Pigmenti organici

Sono usati per la colorazione del prodotto e della zona di applicazione (i coloranti invece agiscono sul prodotto e basta). Si possono ottenere:

- Lacche: strutture coloranti insolubili ottenute per fissaggio (tramite precipitazione o assorbimento) di una sostanza colorante solubile su una sostanza inorganica di base, definita supporto e substrato. Per queste formazioni sono necessari:
 - o colorante (le lacche si possono suddividere in lacche di coloranti acidi, basici, indigoidi, azoici..... in funzione del colorante usato. Si possono usare coloranti sintetici e naturali)
 - o agente precipitante, come sali di alluminio, sodio, vario, calcio e stronzio
 - o supporto di assorbimento (allumina, solfato di bario, talco, caolino)
- Toners: coloranti salificati con ioni metallici in modo da permettere la solubilizzazione, poi trattati con delle basi per ottenere la precipitazione degli idrossidi. Come supporti vengono usati talco e caolino. I toners si trovano spesso all'interno di smalti e rossetti (prolungano la sostantività del prodotto)
- Pigmenti vari

Pigmenti inorganici

sono molto utilizzati nei prodotti per make-up, specialmente per quelli che entrano a contatto con la zona oculare (infatti sono gli unici non vietati per tale scopo). Presentano colorazioni varie:

- Bianco: ossido di zinco, diossido di titanio, talco, caolino, carbonato di calcio
- Nero: Fe_2O_3 , nero-fumo (anche detto carbon black; sostanza usata per esempio nel mascara, sempre in forma nanometrica per garantire buona distribuzione e uniformità, ma necessario fare attenzione alle dimensioni per evitare fenomeni di tossicità).
- Rosso e bruno: si usano ossidi di ferro diversi e al diverso strato di idratazione (ex $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ per il rosso e $FeO \cdot xH_2O$ per il bruno)
- arancio e giallo: ossidi di ferro
- verde: Cr_2O_3 , $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$
- Blu oltremare e rosa oltremare: polisolfuri di alluminio silicato
- Blu ferrocianuro: ferrocianuro ferrico
- Viola: manganese fosfato

Carbon black (nero fumo): si forma per combustione controllata di oli minerali che genera un particolato di carbonio amorfo con nanoparticelle da 10 a 100 nm. Le dimensioni particelle devono essere ≥ 20 nm, una

concentrazione massima del 10% e un grado di purezza $\geq 97\%$. Applicazione su pelle integra ma non tiene in considerazione la possibile inalazione e quindi non raccomandato in prodotti spray.

Perlescenti

Tali pigmenti devono avere:

- indice di rifrazione (cioè la differenza dell'angolo incidente tra la luce e il pigmento) elevato
- superficie delle scagliette liscia e piana: altrimenti la luce incidente subisce scattering da parte degli spigoli, ovvero una diffusione maggiore che da opacità.
- Elevata trasparenza: per consentire la trasmissione della luce al piano sottostante
- dimensioni delle scagliette controllate: ammesse da tre a 150 micrometri, normalmente usate tra 5 e 40 micrometri. Se fossero più piccole la luce incontrerebbe più facilmente lo spigolo, diffondendo così in tutte le direzioni e determinando un fenomeno di lucentezza sericea (ovvero una perdita di lucentezza); inoltre bisogna stare attenti nel caso dell'applicazione nella zona oculare
- spessore delle scagliette controllato: in modo tale da permettere il passaggio della luce
- resistenza alla temperatura
- resistenza alla luce e agli agenti atmosferici: è una caratteristica che devono avere tutti i coloranti
- insolubili nel mezzo che viene usato nella composizione
- resistenti all'energia meccanica: in quanto durante il processo di preparazione il prodotto viene sottoposto all'azione di agitatori che generano elevati livelli di energia.

Possono essere:

- naturali: sono sostanze prodotte da organismi viventi, come la perla naturale e l'essenza di perle. L'essenza di perle si ottiene dalle scaglie di pesce. Presenta elevata lucentezza, ottima stabilità e basso peso specifico (indicato per preparazioni liquide, perché tendono a rimanere in sospensione più a lungo, depositandosi lentamente); inoltre è atossica, usato per produrre smalti di elevata qualità e ha prezzo elevato. Essendo di derivazione naturale è però difficile riuscire ad ottenere pigmenti che abbiano tutte le stesse caratteristiche.
- Sintetici: possono essere senza supporto o su supporto.
 - o In quelli senza supporto la sostanza stessa funziona da perlescente. Un tempo si usavano composti contenenti piombo (come il carbonato di piombo), oggi non più utilizzati. Ancora in uso è l'ossicloruro di bismuto, formato da cristalli ottagonali; ha un buon indice di rifrazione ma elevato più specifico (7,7 quando generalmente per il pigmento è circa 1,6; quindi ha tendenza a depositarsi facilmente nelle preparazioni liquide), inoltre presenta scarsa resistenza alla luce.
 - o Quelli su supporto sono costituiti da scagliette rivestite con sostanze ad alto indice di rifrazione. Spesso come supporto è usata la mica (minerale naturale composto da silicati di alluminio e metalli alcalini, contenuta nella biotite e nella muscovite; è possibile ottenerla anche tramite sintesi), in quanto si sfalda facilmente ed è possibile ottenere facilmente delle strutture delle giuste dimensioni, specialmente quelle necessarie per ottenere la perlescenza; inoltre la mica contribuisce all'azione riflettente e viene inserita nei prodotti solari rivestita con diossido di titanio. Il rivestimento di questi pigmenti può essere composto da più strati. Si usano sostanze come il biossido di titanio e l'ossido di zinco e talvolta anche pigmenti colorati, per imprimere una determinata colorazione alla perlescenza.

PRODOTTI PER MAKE-UP

Forme cosmetiche di make-up

- Matrici in polvere
- Matrici lipido-cerose
- Emulsioni
- Gel
- Soluzioni
- Smalti

Nel make-up sono presenti diverse famiglie di prodotti: le polveri (che si suddividono in libere, compatte, cotte e estruse), gli anidri (che si suddividono in colati e estrusi), le emulsioni (che si suddividono in olio in acqua, acqua in olio, acqua e silicone, acqua e silicone), le matite (in legno o in plastica), gli smalti e vari (oli, gel, pomate, paste e soluzioni). Indipendentemente dalla famiglia di appartenenza, tutti i prodotti devono rispettare criteri di stabilità, applicazione, e funzionalità.

Miscele meccaniche: con questo termine si intendono delle polveri, ovvero miscele di più sostanze solide presenti nella forma di polveri sottoposte a varie operazioni. Le miscele meccaniche sono realizzate per semplice miscelazione, eventualmente accompagnata da altre azioni fisiche, quali la ventilazione, la setacciatura, la mulinatura, la pressatura.

Polveri libere

1- Ciprie

Le polveri base che le costituiscono sono composte da:

- talco: silicato idrato di magnesio
- caolino: silicato idrato di alluminio
- stearati di alluminio o magnesio: usati come leganti in quanto lipofili
- silicati di alluminio o magnesio: solitamente usati in miscele miste. Funzione pigmentante.
- Ossidi di magnesio, zinco o alluminio: come leganti e pigmentanti bianchi
- Sostanze preservanti: in quanto è quasi sempre presente una piccola traccia da, anche sotto forma di acqua di cristallizzazione. Inoltre sono prodotti particolarmente soggetti alla contaminazione, in quanto sono esposte all'aria durante l'uso è presente un'ampia superficie di contatto con l'aria stessa.
- Profumo: devono essere idonei alla preparazione, poiché la superficie del prodotto da fare emanare l'odore molto facilmente, così da determinarne una breve durata
- ossidi di ferro: per dare colorazione sotto forma di sfumature

Non contengono coloranti idrosolubili e raramente piccole quantità di lacche. Servono a rendere la pelle vellutata e a fissare il trucco.

2- Talchi

Oggi si usano quasi esclusivamente nei prodotti per bambini. La composizione comprende:

- talco
- surgrassanti: in quanto la polvere può causare delipidificazione, poiché capace di assorbire i lipidi cutanei
- preservanti
- profumi

3- Polveri aspersorie

Hanno funzione assorbente e sono poco scorrevoli, vengono usate soprattutto per il trattamento delle zone del nostro corpo soggette a forte sudorazione. Generalmente sono composte da:

- talco
- stearati
- silice pirogenica
- preservanti

4- **Maschere in polvere**

Sono poco diffuse, dal momento che si preferisce l'utilizzo di maschere già pronte (ovvero già idratate). Servono per la pulizia della pelle. Sono generalmente composti da silicati di magnesio e bentonite (un silicato di alluminio in grado di assorbire acqua grazie alla sua struttura a strati).

Polveri compatte

Usate in genere per ottenere ciprie, ombretti e fard. Si differenziano per le sostanze leganti usate, come mucillagini (ovvero polimeri), oli, grassi, cere e derivati della lanolina, che danno tutti un'azione simil-lipogelificante. Possono contenere pigmenti inorganici (ossidi di ferro o cromo, polisolfuri silicati di alluminio..) e pigmentanti perlacei.

Granulati cristallini

Costituiscono i sali da bagno, composti da Sali inorganici di fosfato trisodico, borace e cloruro di sodio. In più possono presentare coloranti e profumi per migliorare l'estetica del prodotto e del bagno.

Fard

Possono essere in polvere o come fusioni lipidiche anidre (stick), lipogeli ed emulsioni

Fondotinta

Come polveri o come stick (miscele di oli, grassi, cere e pigmenti). Possono essere presenti sotto forma di emulsione A/O (sono le più resistenti contro l'acqua, il sudore..) o O/A (sono in genere preferite in quanto lasciano una sensazione migliore sulla pelle e sono più facilmente asportabili tramite i prodotti per la detergenza). In questo caso la loro composizione presenta:

- acqua
- lipidi
- emulsionanti: gli anionici sono i migliori per la disperazione dei pigmenti
- idratanti
- umettanti
- modificatori reologici: per dare consistenza al prodotto
- pigmenti: la composizione base prevede ossidi di ferro, per dare sfumature sul rosa/rosso.

Fusioni solide anidre (stick)

Comprendono burri cacao, ombretti stick e matite (fusioni su supporto di legno). La composizione presenta:

- oli minerali, vegetali o esteri sintetici: molto usato l'olio di ricino per il suo effetto lucido e l'azione disperdente. Le cere servono per dare consistenza, si usano prevalentemente quelle naturali (candelilla e carnauba) oppure cere idrocarburiche (azocherite)
- corpi di consistenza: come alcol cetilico e alcol stearilico
- coloranti: ossidi di ferro, eosine...
- sostanze funzionali: azione filtrante UV, lenitiva, antiossidante....
- aromatizzante o profumo: soprattutto per i prodotti per le labbra. Assente o presenta concentrazioni minime nei prodotti per gli occhi.

Le matite

Sono costituite da soli pigmenti inorganici, come il carbon black e gli ossidi di ferro. Il legno usato per le matite è il cedro rosso: leggero, compatto, con fibre dritte e sottili, si tempera dolcemente sfogliandosi a spirale omogenea e compatta senza danneggiare la delicata struttura della mina.

I mascara

Sono delle emulsioni fluide da applicare sulle ciglia. Come pigmenti sono usati gli ossidi di ferro e il carbon black; per quanto riguarda la forma nanometrica del secondo, il comitato scientifico europeo ha stabilito che la concentrazione massima non deve superare il 10%, le dimensioni devono essere superiori ai 20 nm e

la purezza maggiore o uguale al 97% (in quanto il carbon black è ottenuto per combustione parziale dei derivati del petrolio).

Smalti

Sono sostanzialmente delle dispersioni costituite da:

- filmogeni: derivati della cellulosa come etilcellulosa, nitrocellulosa e acetato di cellulosa
- solventi: costituiscono in genere l'80% della composizione. Sono usate spesso acetone, e acetato di metile o etile
- plastificanti: servono ad evitare che il film avesse forma sia troppo rigido e che quindi si spezzi. Sono spesso usati a questo scopo lo ftalato di metile e quello di etile. Lo ftalato di butile è stato trasferito nell'allegato due, in quanto non sarebbe del tutto innocuo.
- resine: aumentano l'effetto filmogeno. Per esempio si usano quelle acriliche o la gommalacca.
- Lacche e prigionanti: come coloranti.
- Filtri UV: per proteggere il colore.

Requisiti:

- Devono conferire colore e copertura alla prima stesura.
- Devono rilasciare un film elastico e brillante anche dopo l'asciugatura.
- Rapidità di asciugatura
- Resistente ai lavaggi e ai graffi
- Dermatologicamente sicuro

Ombretti

Possono essere:

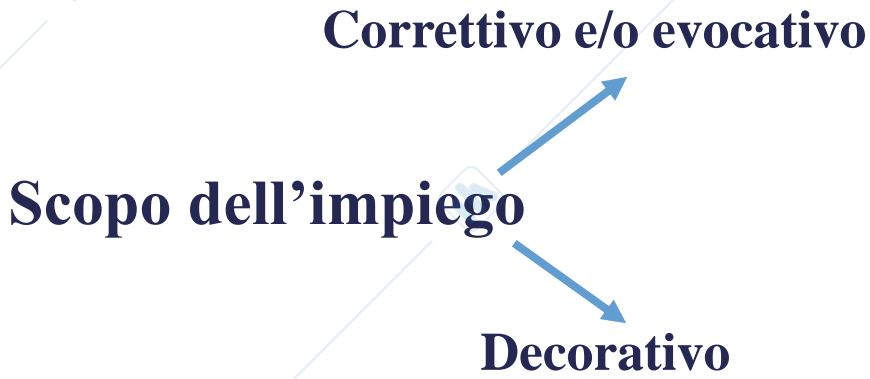
- Polveri compatte o libere composte da:
 - o Base: talco, amido di mais modificato
 - o Pigmenti: inorganici, qualche lacca organica
 - o Leganti: sospensione dei pigmenti e di diffusione sulla pelle
- Stick (matite)
- Crema: O/A e A/S

Eyeliners

Possono essere:

- Emulsioni
- Gel
- Matite
- Inchiostri: acqua, umettanti (sorbitolo, glicerina, PEG), filmogeni (PVP), leganti (gomma acacia, xanthan, gomma guar, derivati della cellulosa), coloranti idrosolubili e carbon black, conservanti, etanolo

COLORANTI



Correggere o mascherare le imperfezioni delle materie prime e/o evidenziare visivamente le caratteristiche del prodotto cosmetico

Decorazione delle mucose della pelle (ciprie, fards, ombretti) e delle unghie (smalti)

Classificazione in base alla solubilità

- Idrosolubili** → Grppi funzionali acidi o basici
Prodotti acquosi, idroalcolici e emulsioni O/A (saponi, lozioni, latti, creme, idrogel....)
- Liposolubili** → Prodotti oleosi ed emulsioni A/O (oli solari, creme)
- Insolubili** → **Pigmenti**

Acquisto 32386 effettuato da Lionel Fopa Lionel Fopa il 25/06/2020 - Documento pubblicato su Skuola.net da skuola.net © - Copia ad uso personale. Vietata la riproduzione e distribuzione

RELAZIONE TRA IL COLORE ASSORBITO E IL COLORE VISIBILE*

Lunghezza d'onda (nm)	Colore assorbito	Colore visibile
400-435	violetto	verde-giallo
435-480	blu	giallo
480-490	blu-verde	arancione
490-500	verde-blu	rosso
500-560	verde	porpora
560-580	verde-giallo	violetto
580-595	giallo	blu
595-605	arancione	blu-verde
605-750	rosso	verde-blu

***Secondo Mohler**

COLOUR INDEX

Pubblicato

Society of Dyers & Colourist (S.D.&C.)

**American Association of Textile Chemists
and Colorists (A.A.T.C.C.)**

➔ **1° Parte**

Volume I e II
tabulazione dei colori secondo 19 classi
chimiche ed assegna il numero applicativo
ad ogni colore (Acid Yellow 9)

➔ **2° Parte**

Volume III
elenca i colori secondo la str
chimica e stabilisce per ogni
il numero di C.I. (5/6 cifre)

→ 3° Parte

Volume IV
riporta l'indice e il modo di consultazioni
delle parti precedenti

Terminologia USA

Food Drug and Cosmetic Act

F.D.& C.

D.& C.

External D.&C. (esclusione di labbra e mu

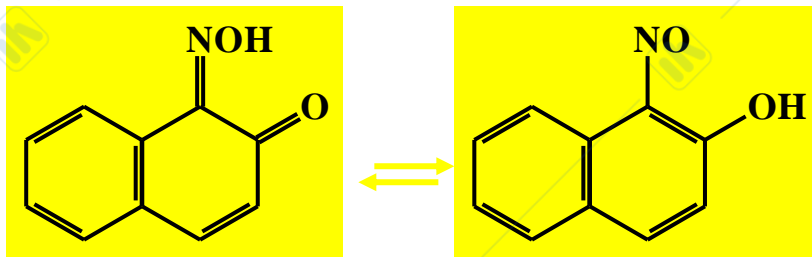
CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI

Classe di coloranti

Esempio

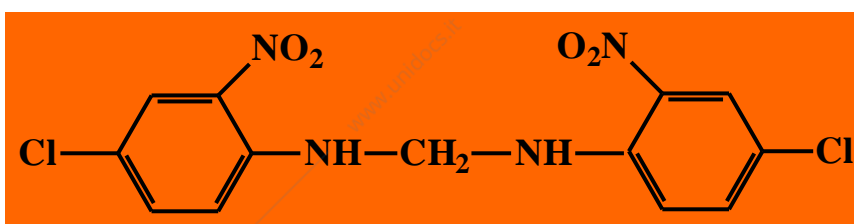
Cromoforo

1 Nitroso coloranti e Chinonossime
C.I. 10000-10299



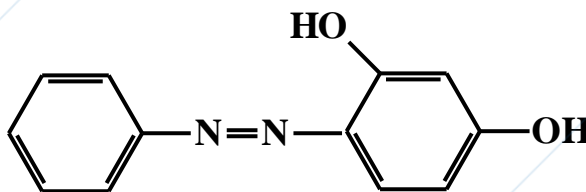
-N=O (in gruppo -C=O)

2 Nitrocoloranti
C.I. 10300-10999



NO₂ (in orto a un gruppo -OH) o ad -OH

3 Azocoloranti
C.I. 11000-39999
Stilbeni
C.I. 40.000-40.999



-N=N-

-C=C-

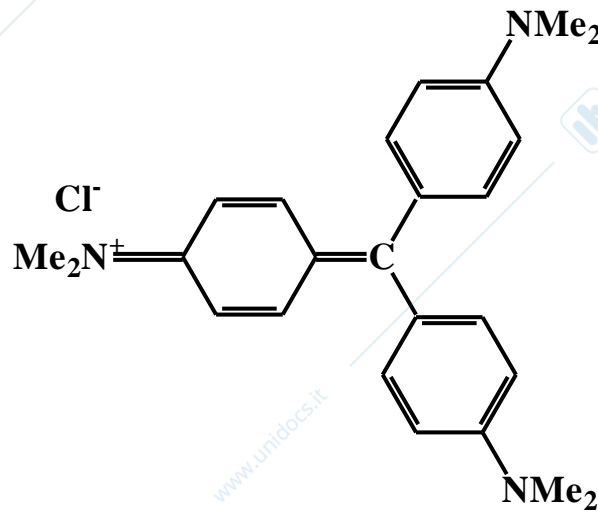
CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI

Classe di coloranti

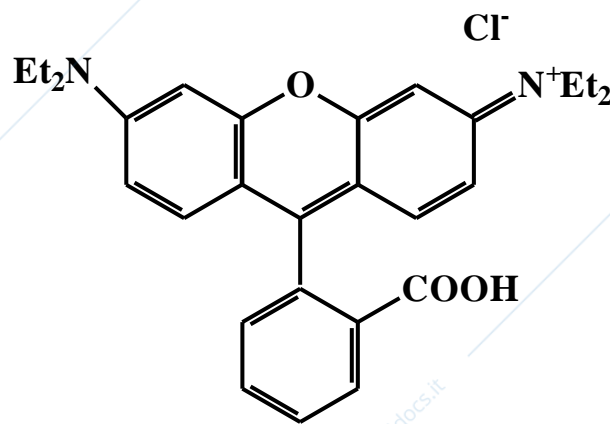
Esempio

Cron

4 Diarilmetani
C.I. 41.000-41.999
Trifenilmetano
C.I. 42000-44999



5 Xanteni
C.I. 45000-45999



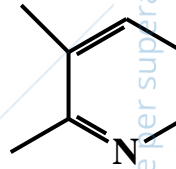
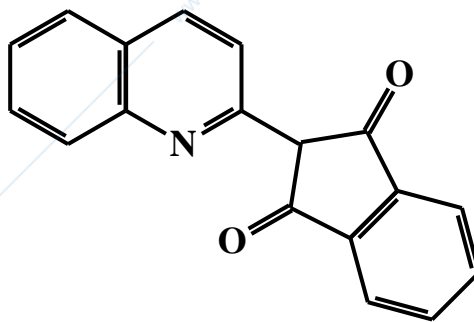
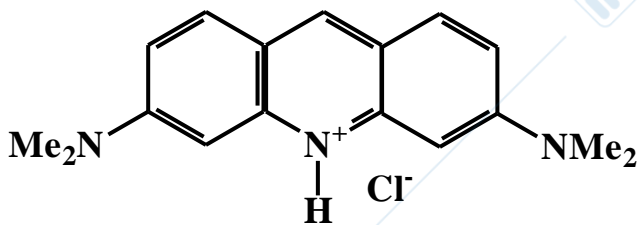
CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI

Classe di coloranti

Esempio

Cron

**6 Acridinici e Chinolinici
C.I. 46000-47999**



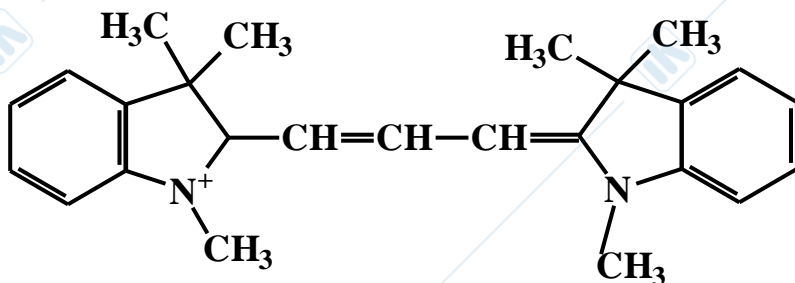
CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI

Classe di coloranti

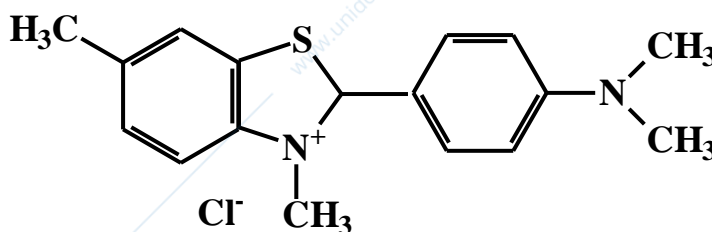
Esempio

Cron

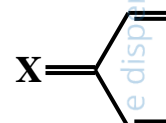
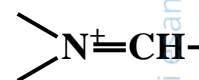
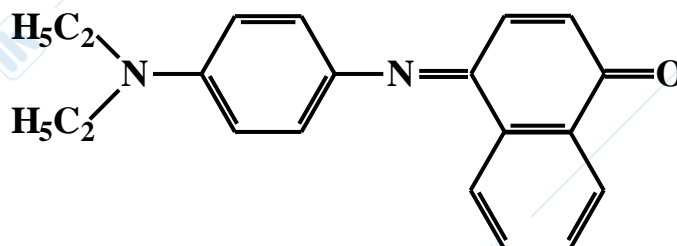
7 Metinici
C.I. 48000-48999



8 Tiazolinici
C.I. 49000-49399

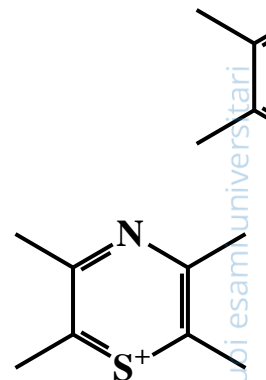
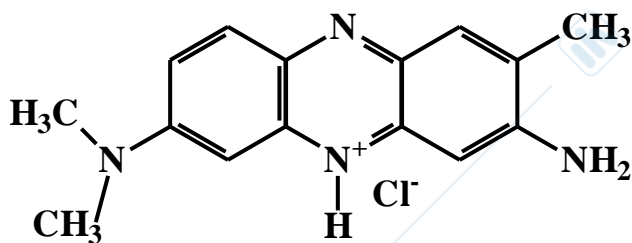


9 Indammine e Indofenoli
C.I. 49400-49999



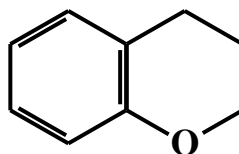
CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI**Classe di coloranti****Esempio****Crom**

10 Azinici
Ossazinici
Tiazinici
C.I. 50000-52999



11 Solfocoloranti
C.I. 53000-54999

12 Lattoni
Pirani e
Dibenzopirani
C.I. 55000-55999



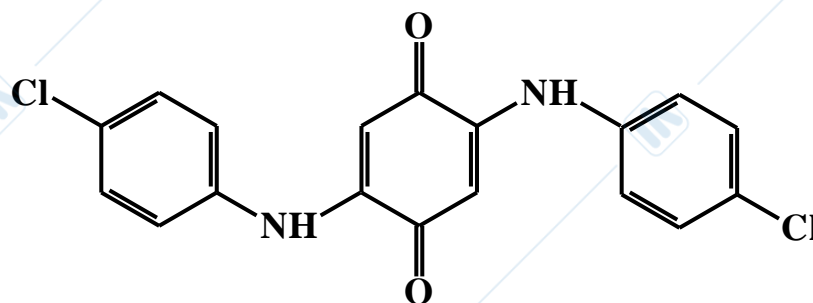
CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI

Classe di coloranti

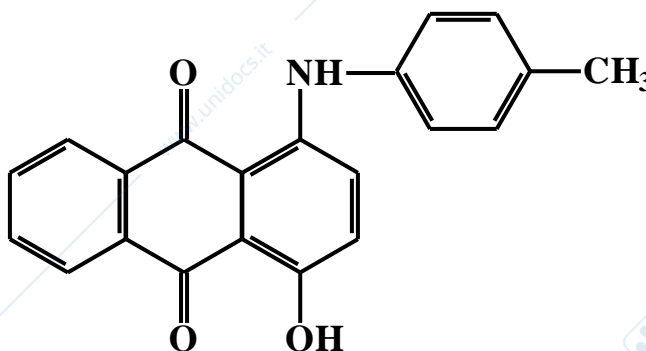
Esempio

Cron

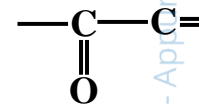
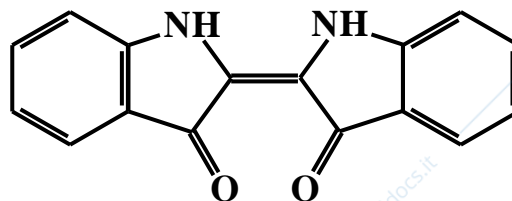
**13 Amminochinoni
e Idrossichinoni**
C.I. 56000-57999



14 Antrachinonici
C.I. 58000-72999



15 Indigoidi
C.I. 73000-73999



CLASSIFICAZIONE CHIMICA DEI COLORANTI

Classe di coloranti

Esempio

Cron

**16 Ftalocianine
C.I. 74000-74999**

**Nuc
Tetraben**

**17 Naturali
C.I. 75000-75999**

**18 Basi ad ossidazione
C.I. 76000-76999**

**19 Pigmenti Inorganici
C.I. 77000-77999**

I COLORANTI AMMESSI ALL'USO COSMETICO SI POSSONO DIVIDERE IN

Coloranti organici

Sintetici
Vegetali
Animali

Lacche (sali di coloranti organici resi insolubili per precipitazione su supporti inorganici)

Pigmenti inorganici, bianchi e colorati

COLORANTI DI INTERESSE COSMETICO

Coloranti organici sintetici

Coloranti azoici
Xantenici
Antrachinonici
Coloranti del trifenilmetano
Indigoidi
Vari

Acquisto 32386 effettuato da Lionel Fopa Lionel Fopa il 25/06/2020 - Documento pubblicato su Skuola.net da skuola.net © - Copia ad uso personale. Vietata la riproduzione e distribuzione

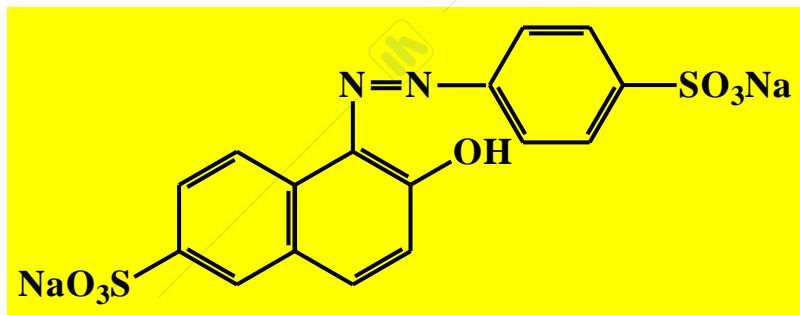
Elenco dei coloranti suddivisi per classe chimica di appartenenza e campo di applicazione (Regolamento 1223)

	Tutti i prodotti	da non usare nei prodotti per gli occhi	da non usare nei prodotti da applicare sulle mucose
Nitroso-derivati			1
Nitro-derivati		1	
Azoici*	25	1	9
Stilbenici			
Carotenoidi		4	
Triarilmetanici*	4		4
Xantenici*	6	1	
Chinolinici	1		1
Azinici			1
Ossazinici			
Antrachinonici*	6		3
Indigoidi	4		
Ftalocianinici	1	1	
Organici naturali*	15		
Inorganici*	28		

***classi più rapp**

COLORANTI AZOICI

Acidi



Auxocromo (-OH, -COOH, -SO₃Na)

Giallo Tramonto
C.I. Food Yellow 3
C.I. 15985
E110

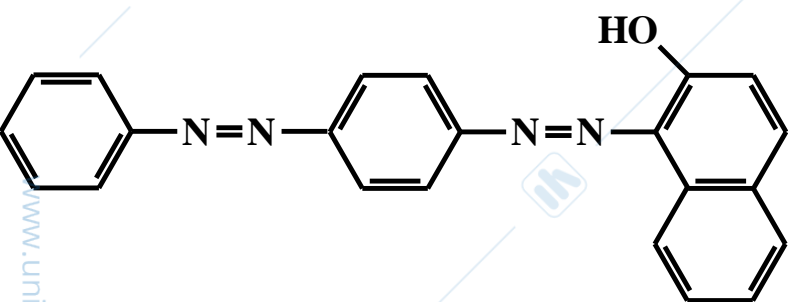
Altri azocoloranti acidi sono:

Giallo Crisoina
C.I. Food Yellow 8
C.I. 14270
E 103

Arancio GGN
C.I. Food Orange 2
C.I. 15980
E 111

Azorubina
C.I. Food Red 3
Acid Red 14
C.I. 14720
E 122

COLORANTI AZOICI



C.I. 26100
Solvent Red
D. & C. R

All. IV criteri di purezza
anilin $\leq 0.2\%$

2-naphthol $\leq 0.2\%$

4-aminoazobenzene $< 0.1\%$

1-(phenylazo)-2-naphthol $\leq 3\%$

1-[2-(phenylazo)phenylazo]-2-naphthol

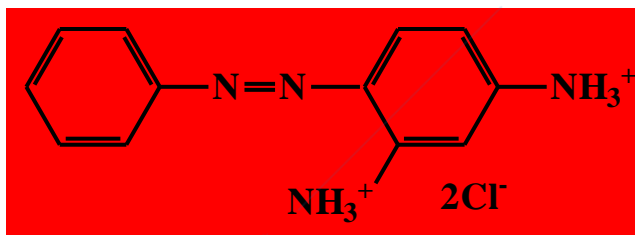
**All. II quando usata come
 sostanza nei coloranti per
 capelli.**

**Da non usare nei prodotti da app
 membrane mucose**

➔ Basici

Poco usati in cosmetica

Auxocromo (NH_2 , NR_2)

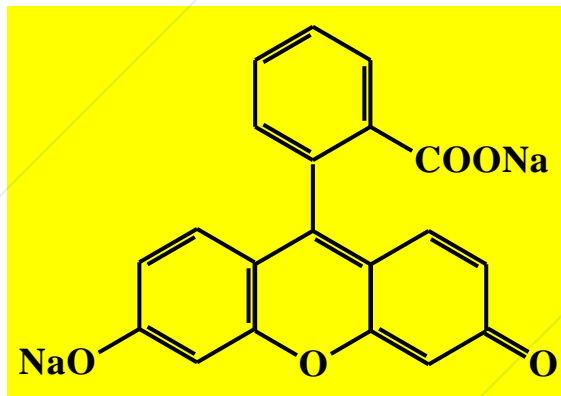


Basici
(ros)

COLORANTI XANTENICI

Fluoresceina

C.I. Acid Yellow 73
C.I. 45350
D & C Yellow 7

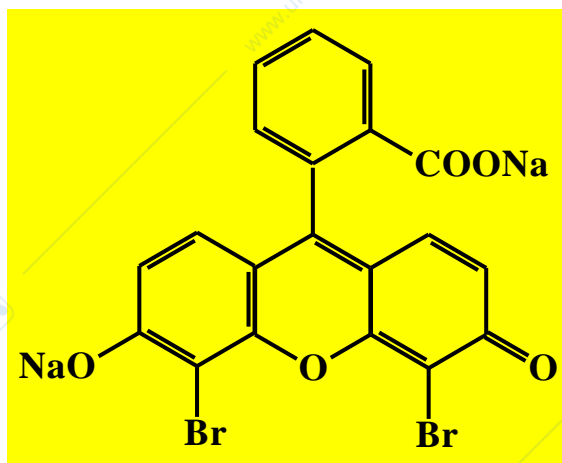


Conc. max. 6%

Eosine

Derivati alogenati della fluoresceina

C.I. Acid Orange Solvent
C.I. 45370
D & C Orange 5

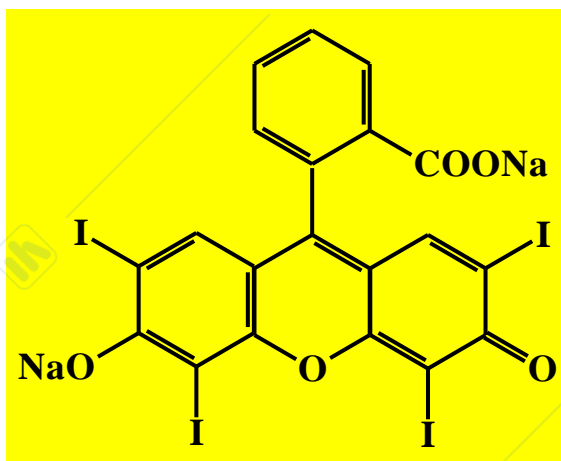


Tenore massimo
fluoresceina e
monobromofluor

COLORANTI XANTENICI

Eritrosina

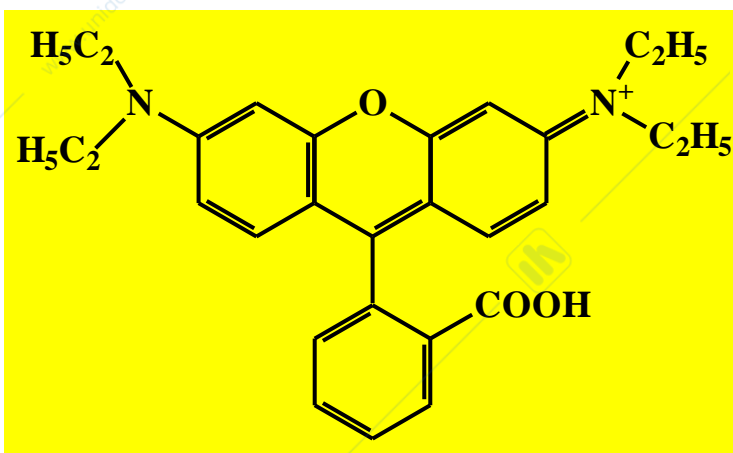
C.I. Acid Red 51
C.I. 45430
E 127
FD & e Red 3



I requisiti relativi alla
sono stabiliti dalla
95/45/CE della Co
(E127)

RODAMINE

Rodamina B
C.I. Food Red 15
Basic Violet 10
C.I. 45170
D & C Red 19

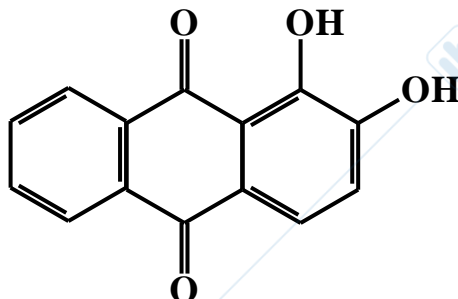


I coloranti Xantenicici sono usati per l'effetto fluorescente
nei bagni schiuma e come toners nei rossi per labbra

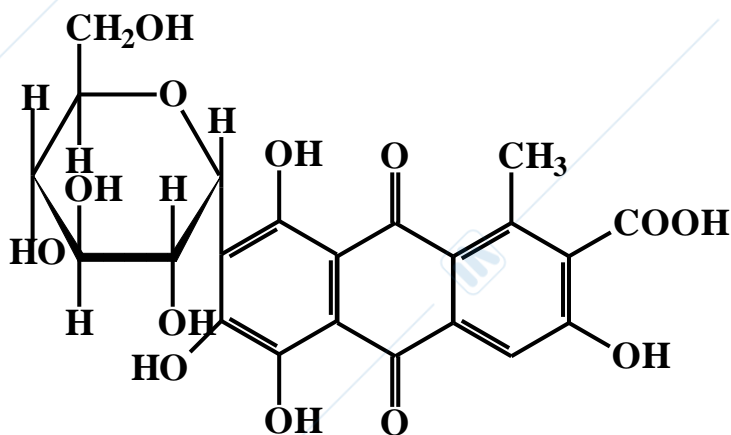
COLORANTI ANTRACHINONICI

Alizarina (Rubia Tinctorum o sintetica)

Alizarina
C.I. Natural Red 8
C.I. 75330



Non presente

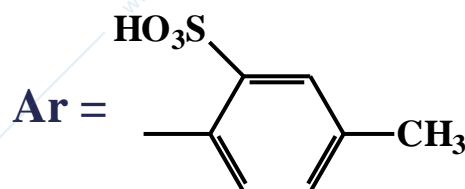
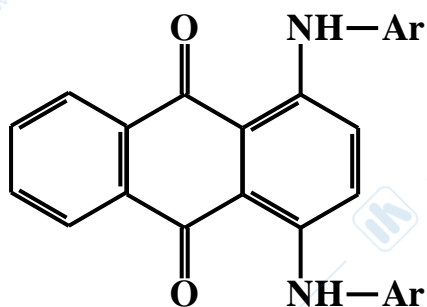


Cocciniglia
Acido Carminico
C.I. Natural Red 4
C.I. 75470
E 120

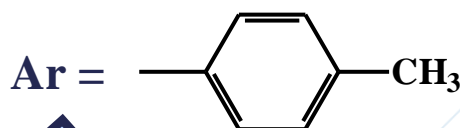
(Coccus cacti,
Dactylopius coccus)



Ammino Antrachinoni

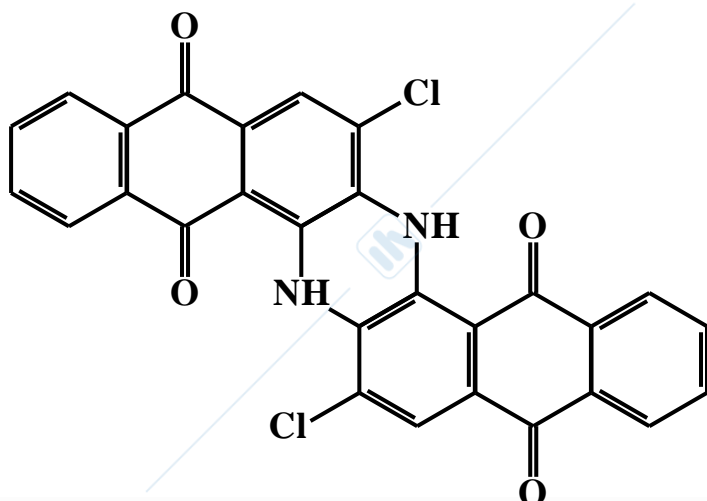


C.I. Acid
C.I. 61570
D & C Gr
All. IV



C.I. Solvent Green 3
C.I. 61565
D & C Green 6

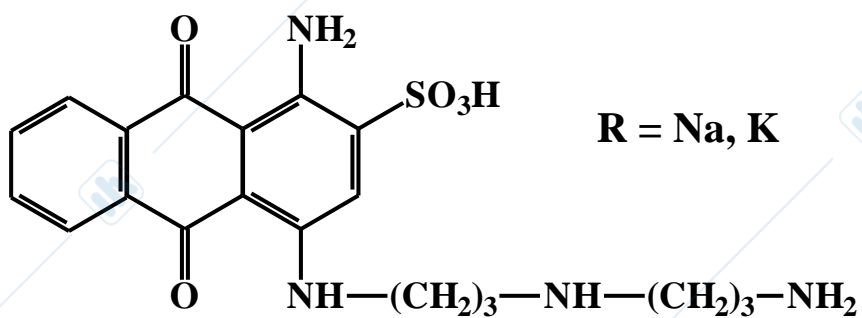
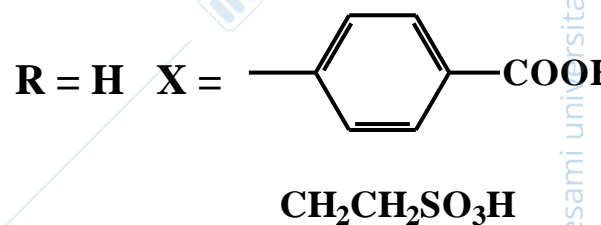
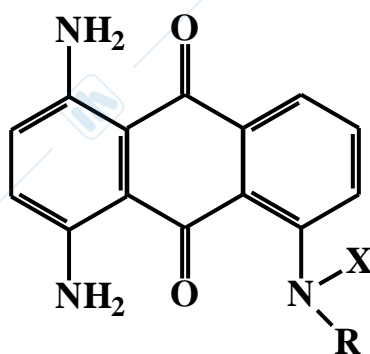
All. IV
All. II come sostanza usata per la tintura



Azzurro di indantrene

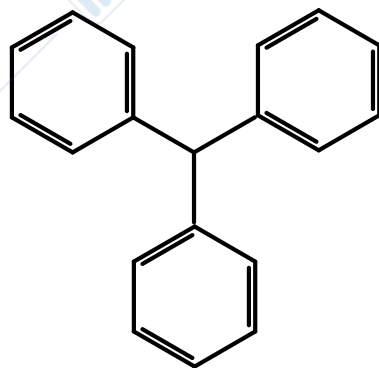
C.I. VAT BLUE 6
C.I. 69825
D & C BLUE 9
All. IV

Coloranti diretti per capelli

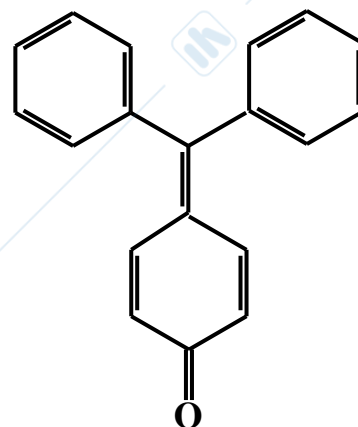


COLORANTI DEL TRIFENILMETANO

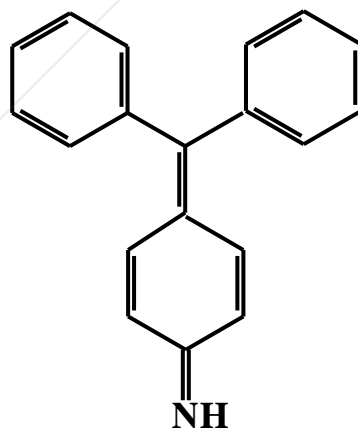
Appartengono ai derivati della fucsonimmina, in particolare coloranti con i toni verde, blu e violetto.



triphenilmetano



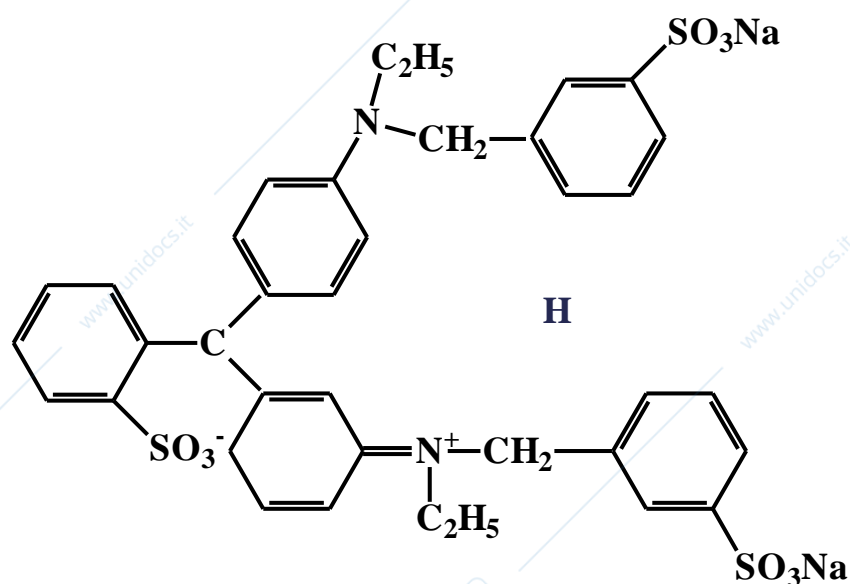
fucsu



fucsonimmina

Coloranti del trifenilmetano

Colore intenso (blue, verde, viola) dovuto al cromoforo chinonimminico e ai gruppi auxocromi $N(R)_2$, $N(R_1R_2)$, OH, S



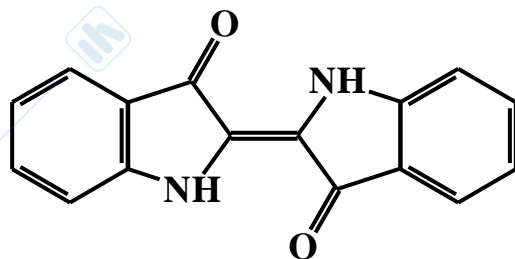
I requisiti relativi alla purezza sono stabiliti dalla direttiva 95/45/CE della Commissione (E 133)

**Brilliant Blu FCF
C.I. Acid Blue 9
C.I. 42090
F D & C Blue 1 (sale sodico)
D & C Blue 4 (sale ammonio)**

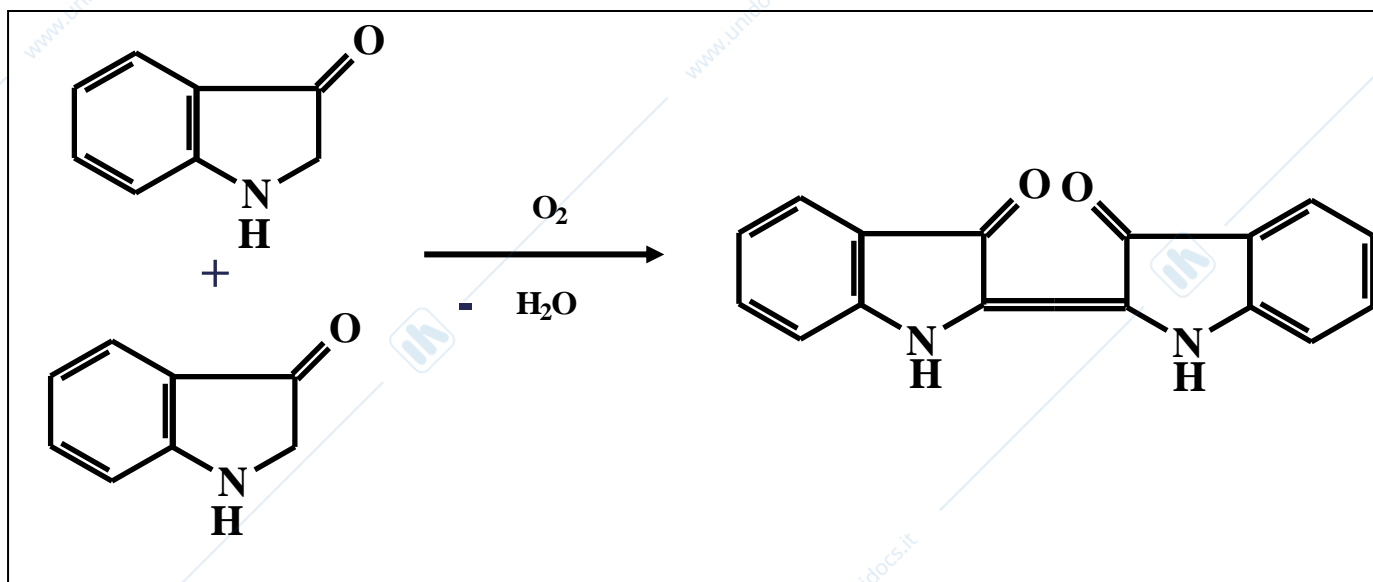
Alla serie dei coloranti Trifenilmetanici appartengono anche violetto di metile, fenolftaleina e verde malachite

Coloranti Indigoidi

Capostipite l'Indaco ottenuto dalla Indigofera Tinctoria ora per sintesi dall'indossile



Indaco sintetico
C.I. Vat Blue 1
C.I. 73000
D & C Blue 6



Coloranti Indigoidi

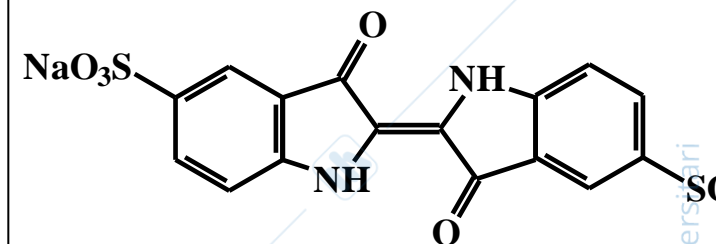
Indigotina (Carminio d'Indaco)

C.I. Acid Blue 74

C.I. 73015

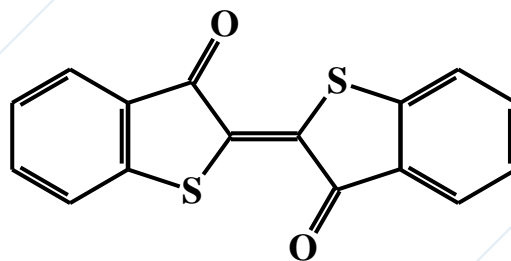
FD & C Blue 2

E 132



Per ossidazione del tioindossile si ottiene il tioindaco, colorato in rosso

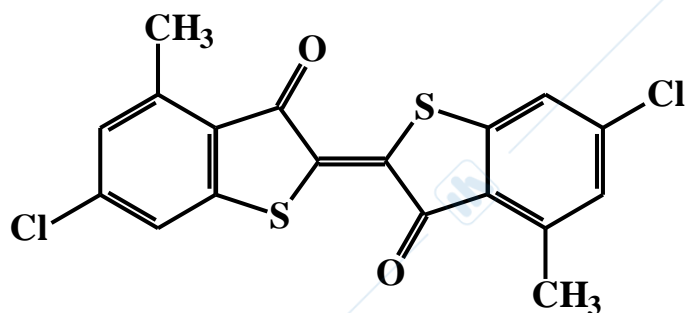
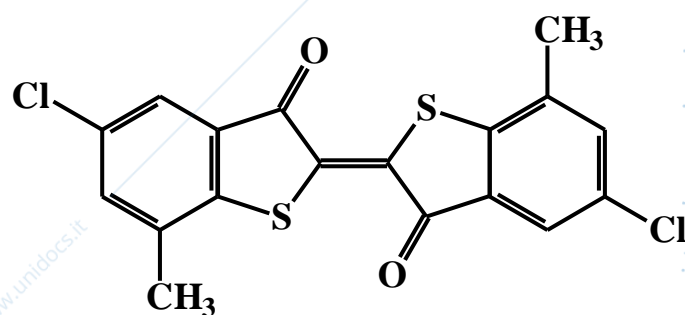
Tioindaco (rosso)



Coloranti Indigoidi

Opportune sostituzioni nel nucleo del tioindaco spostano la tonalità del colore verso l'azzurro ed il violetto o verso il giallo (tipo e posizione).

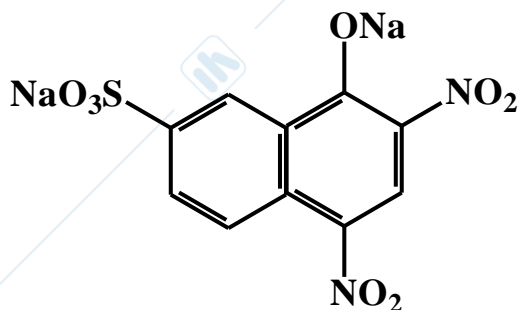
Pigmento violet 36
C.I. 73385
All. IV



Rosa - Solantrene Vat Red 1
C.I. 73360
D & C Red 30
All. IV
All. II se usato nei coloranti per carta

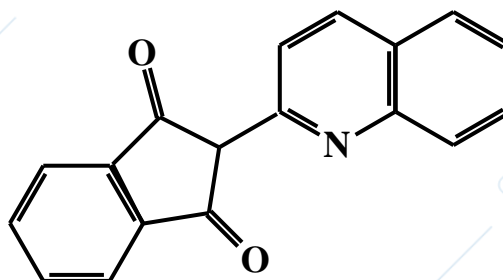
COLORANTI DI VARIA NATURA

D.&C. Yellow 7 (CI 10316) Food Yellow 1
Sale bisodico dell'acido 1-idrossi-2,4-dinitronaftalen7-solfonico



Da non usare nei prodotti per gli occhi

D.&C. Yellow 11 (CI 47000)
Solvent Yellow 33
a struttura indantionchinolinica

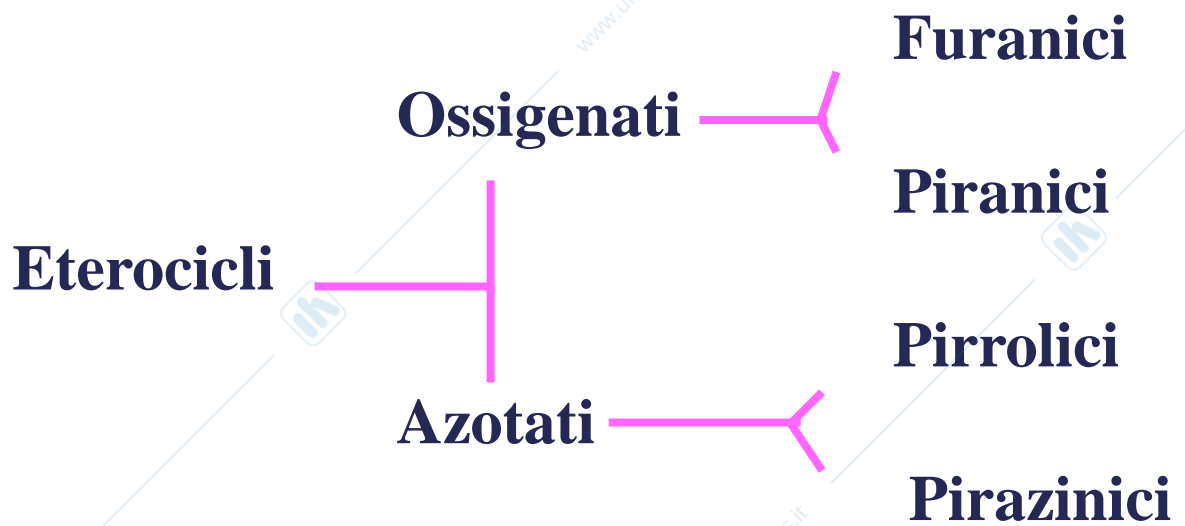
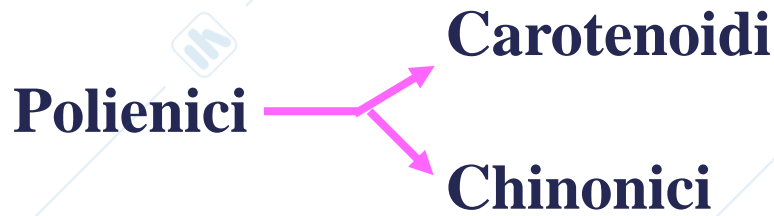


Da non usare nei prodotti per le membrane mucose

Per solfonazione e salificazione si ottiene un colore giallo solubile (D.&C. Yellow 10 o E 104) noto come giallo chinolina (CI 47005 - Food Yellow 10)

COLORANTI NATURALI

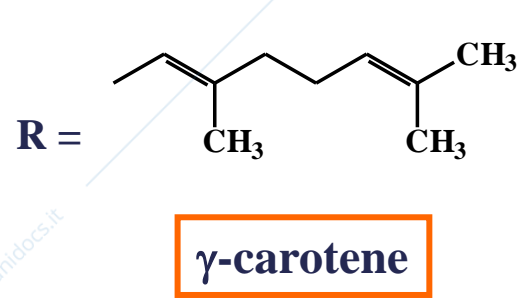
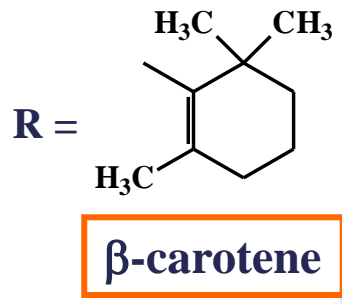
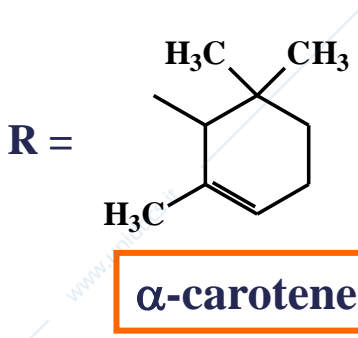
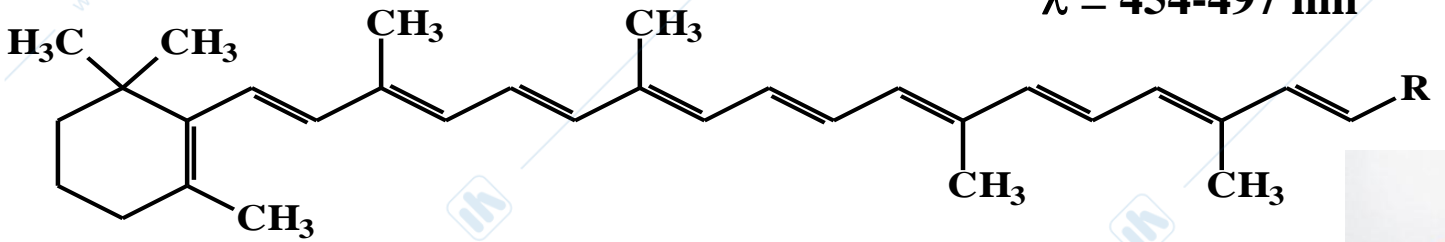
C.I. 75000 - 75999



CAROTENOIDI

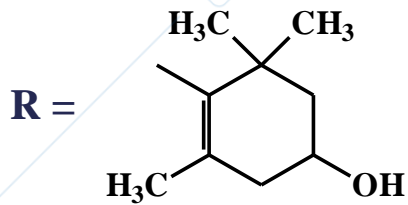
Prendono il loro nome dal carotene

$\lambda = 454-497 \text{ nm}$



Xantofille: carotenoidi ossigenati definiti fitoxantine

- Criptoxantina (papaya, paprica, mais)
- Capsantina (capsicum)
- Capsorubina (paprica)
- Zeaxantina, Luteina (calendula) λ

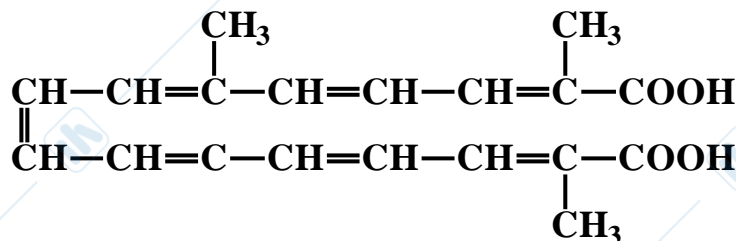


criptoxantina

$\lambda = 443-497 \text{ nm}$

COLORANTI NATURALI

Crocetina

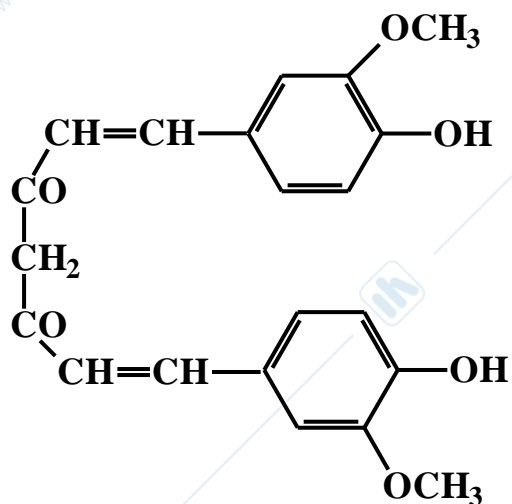


C.I. 75000

C.I. Natural Yellow 6



Curcumina



C.I. 75300

C.I. Natural Yellow 3

E100

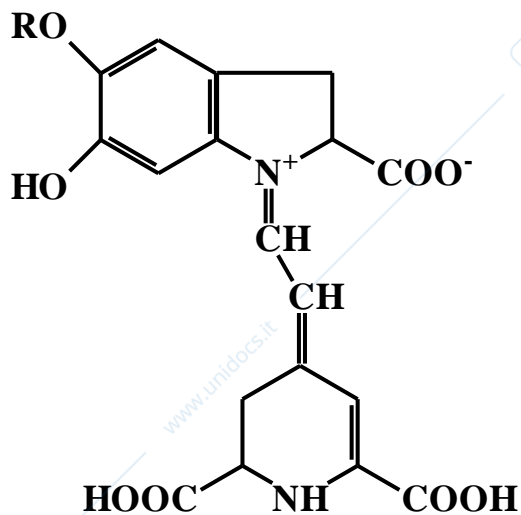
rizoma di *Curcuma tinctoria*



COLORANTI NATURALI

Betanina

**Rosso di
Barbabietola
Beetroot Red
E 162**



**gruppo del
Betalaine**

**R = H (aglicone betanidina)
R = glucosio (glucoside betanina)**

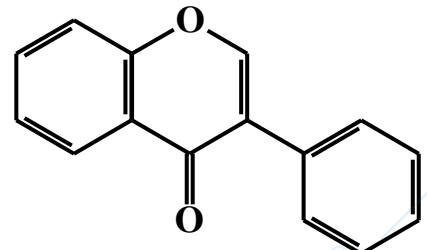
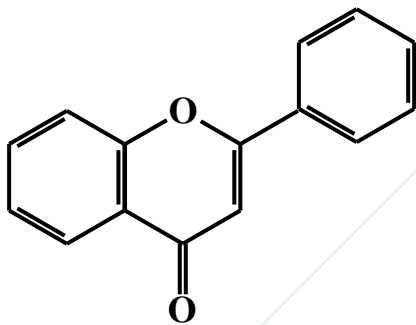




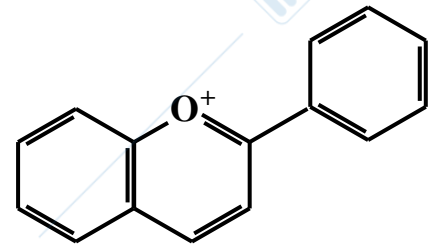
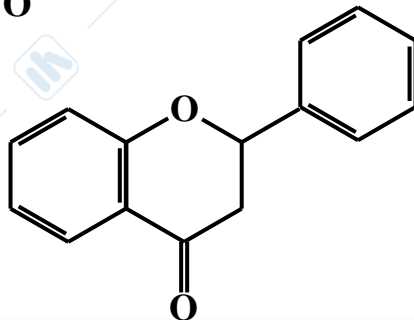
- Flavoni
- Isoflavoni
- Flavonoli
- Flavanoni
- Flavan-3-oli
- Flavan-3,4-dioli
- Isoflavanoni

I Flavonoidi contengono lo scheletro del γ -pirone fanno capo ai gruppi

Flavone

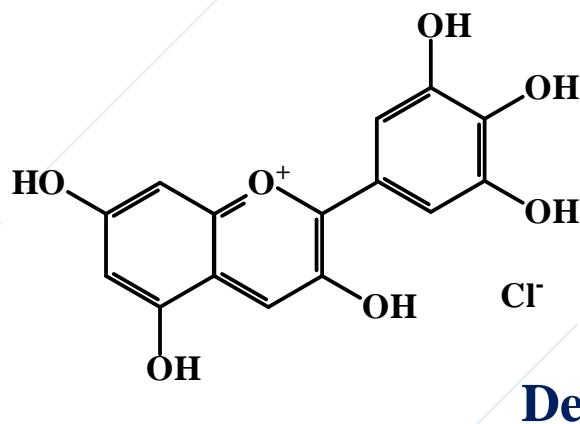
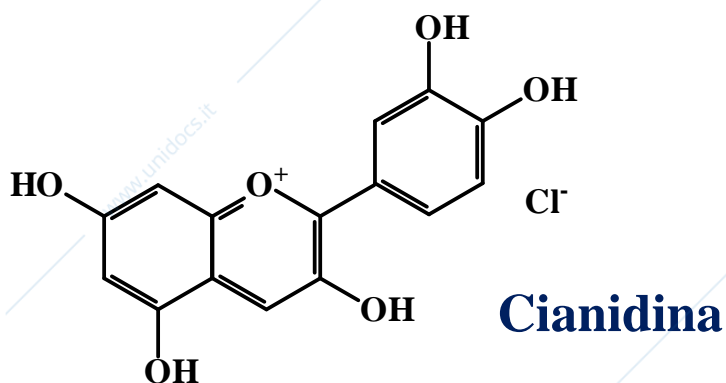
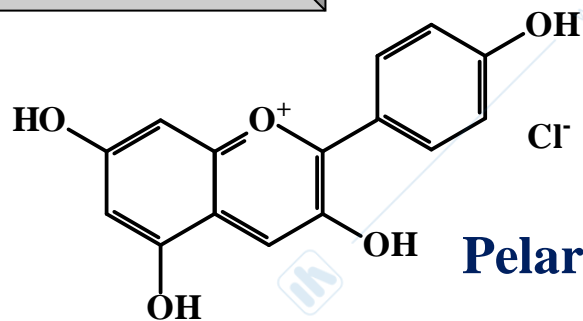
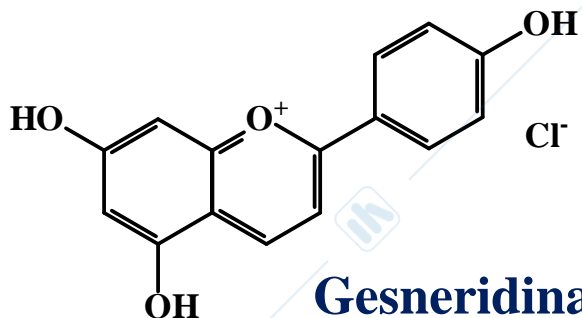


Flavanone



Antocianine
(Sali)

ANTOCIANOSIDI



More, mirtilli, fragole, ciliegie, prugne, lamponi, mirtilli, uva.....

Colore dipendente dal pH e dai sostituenti: OH aumenta sfumature blu, OMe e la glicosilazione favoriscono la colorazione rossa.

**Derivati
Chinonici**

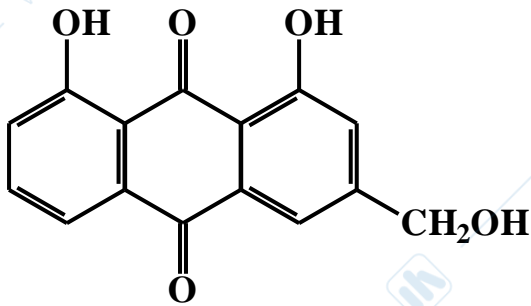
Antrachinoni

**Alizarina
Acido carminico
Aloemodina
Ipericina**

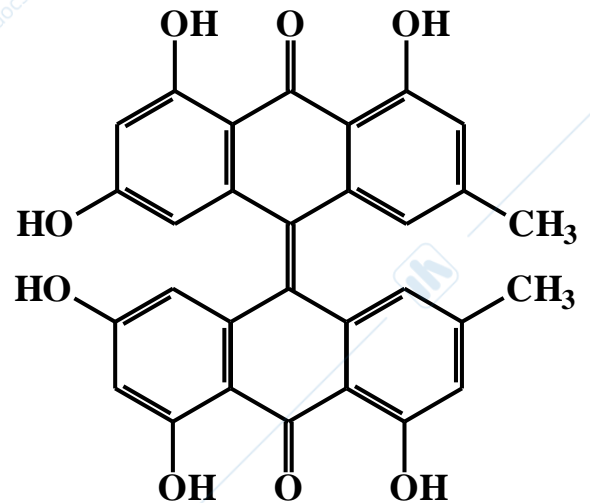
Naftochinoni

**Lawson
Juglone**

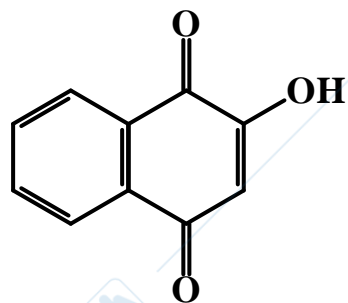
Antrachinoni contenuti nell'aloë, nella cascara, nella frangola, nell'iperico..... usati per l'azione filtrante UV



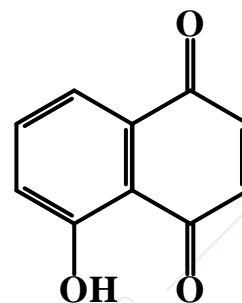
Aloemodina



Diantroni sul tipo dell'Ipericina



Lawsone
2-idrossi-1,4-naftochinone
presente nella Lawsonia inermis



Juglone
5-idrossi-1,4-naftochinone
presente nella Juglans regia

Usati rispettivamente come coloranti per capelli e pelle

Lawsonia inermis (Henna) opinione SCCS 2013, sicuro un contenuto Lawsone 1,4%, preparazione 100g di polvere di Henna in 300ml di acqua.

Apigenina: sfumature bionde sui capelli

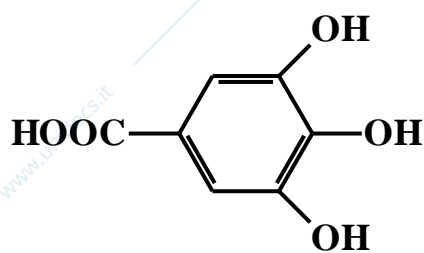
Azulene: colorante blu, lenitivo

TANNINI

Particolari polifenoli presenti in molte piante (quercia, hamamelide, ratania.....). Non sono veri coloranti ma hanno un colore marcato

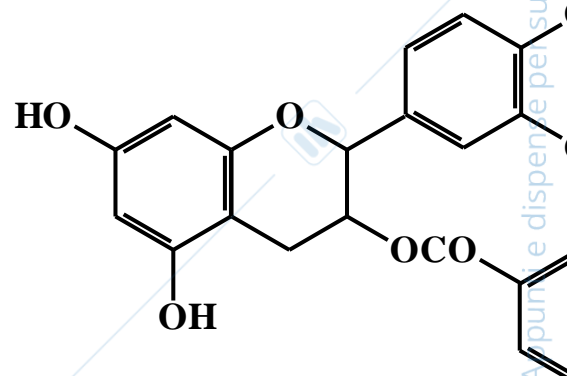
Tannini idrolizzabili

Tannini pirogallici che per idrolisi danno zucchero + acido gallico



Tannini condensati

Tannini catechici es. gallato di



CLOROFILLE

Clorofilla a	verde-azzurra	λ_{\max} 660 nm
Clorofilla b	giallo-verde	λ_{\max} 643 nm

C.I. 75810
Natural Green B

Miscela clorofille a + b

E 140

Liposolubile

Saponificazione

fitolo

clorofilline

Salificazione idrosolubili

Idrolisi acida perdono Mg

Sostituzioni

Complessi Cu-clorofilla e Cu-clorofillina

E 141

Instabile: O₂, calore, raggi UV

Impiego: shampoo, gel, paste dentifrice



PIGMENTI ORGANICI

Lacche

coloranti solubili assorbiti su supporti (Es. F D & C Red 3 Al Lake C.I. 45430:1 eritrosina)



Toners

Sali di calcio o di bario (Es. D & C Red 7 Ca Lake C.I. 15850:1 azoico)

Pigmenti vari

non contengono ioni metallici (Es. D & C Red 30 C.I. 73360 tioindaco)



LACCHE

Si definiscono lacche quelle strutture coloranti insolubili ottenute per il fissaggio (tramite precipitazione o assorbimento) di una sostanza colorante solubile su una sostanza inorganica di base, che funge da supporto e substrato.

Gli elementi per l'ottenimento di una lacca sono:
la sostanza colorante solubile
l'agente precipitante
il supporto

➔ Per quanto riguarda il colorante, le lacche si possono suddividere in lacche di coloranti acidi, basici, indigoidi, azoici..... in funzione del colorante usato. Si possono usare coloranti sintetici e naturali.



Come agenti precipitanti si usano sali solubili di Al, Na, Ba, Sciogliendo in acqua questi sali e il colorante in presenza (idrati alcalini e carbonati) precipitano gli idrati di Al, Si, inglobano il colorante o reagiscono con esso.



Il supporto stesso può fissare il colorante per assorbimento: allumina, solfato di bario, talco, caolino....

PIGMENTI INORGANICI

Sono molto usati nei cosmetici decorativi, in particolare per il make-up del viso e degli occhi

Compendio pigmenti

bianchi

TiO_2 ZnO Talco Caolino
 CaCO_3

neri

Fe_2O_3 C (nerofumo, carbon black)

rossi

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

bruni

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

arancio

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

gialli

$\text{FeO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

verdi

Cr_2O_3 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

blu oltremare

Polisolfuri Al silicato

viola oltremare

Polisolfuri Al silicato

rosa oltremare

Polisolfuri Al silicato

blu ferrocianuro

Ferrocianuro ferrico

viola

Mn fosfato

Carbon Black

(nerofumo) CI 77266

**Particelle di carbonio elementare, pigmento inorganico.
Si forma per combustione controllata di oli minerali che genera
particolato di carbonio amorfo con nanoparticelle da 10 a 100 nm**

Opinione SCCS 2015 (seconda revisione)

Dimensioni particelle ≥ 20 nm

Sicuro alla concentrazione massima del 10%

Grado di purezza $\geq 97\%$

**Applicazione su pelle integra ma non tiene in considerazione
possibile inalazione e quindi non raccomandato in prodotti spalmabili**



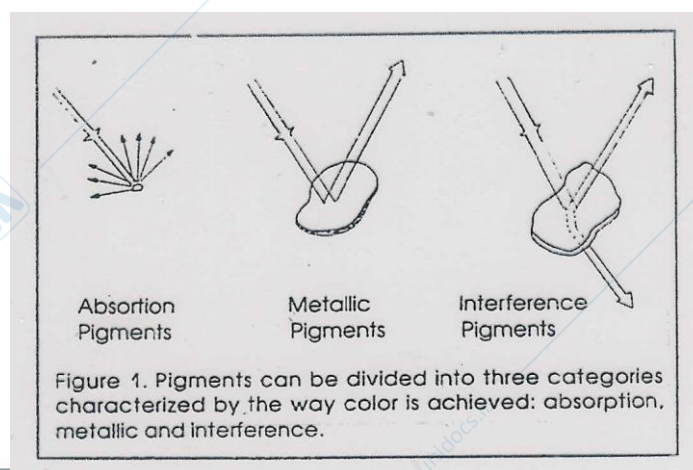
PIGMENTI

Pigmenti di assorbimento

Assorbono parte della luce incidente e riflettono la rimanente in diverse direzioni. A seconda del tipo di pigmento sono assorbite rispettivamente differenti λ corrispondenti a colori diversi.

Pigmenti metallici

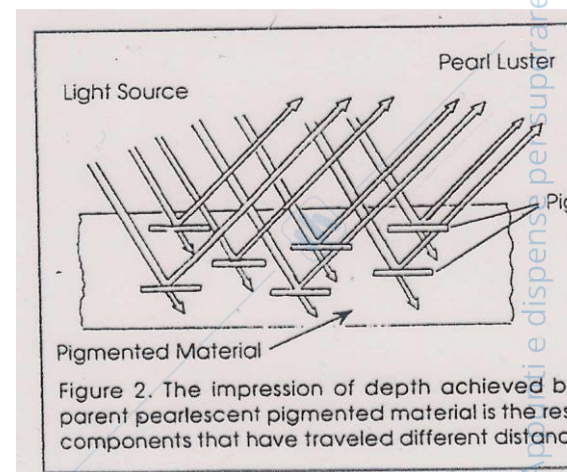
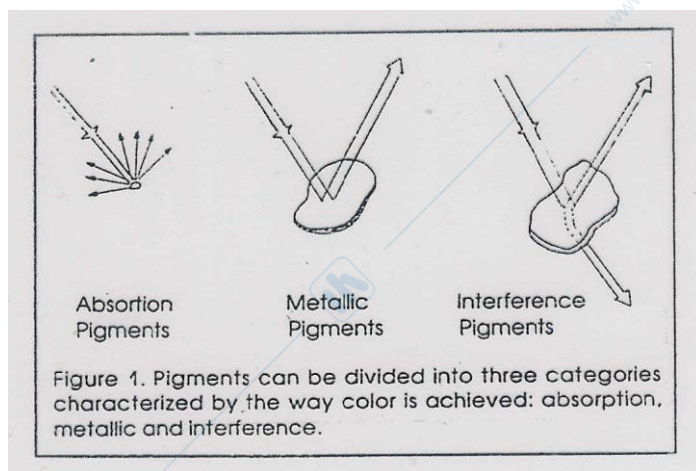
Agiscono come specchi e riflettono la luce incidente in una sola direzione. Alcuni di essi assorbono un po' di luce e perciò producono un colore colorato. Sono usati raramente nei cosmetici.



PIGMENTI

Pigmenti di interferenza

Agiscono come filtri di interferenza e riflettono parte della luce incidente in una certa direzione, mentre l'altra parte passa attraverso la particella del pigmento. La luce riflessa e trasmessa sono complementari. Tutti i pigmenti perlacei appartengono a questa categoria anche se molti di essi combinano interferenza e assorbimento.



PIGMENTI PERLESCENTI

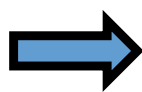
Caratteristiche

Le caratteristiche necessarie affinché un pigmento assicuri un effetto perlescente su una madre perlacea ottimale sono:



**Indice di rifrazione elevato
Superficie delle scagliette liscia e piana
Trasparenza elevata
Dimensioni delle scagliette controllate
Spessore delle scagliette controllato**

Sono inoltre importanti applicativamente



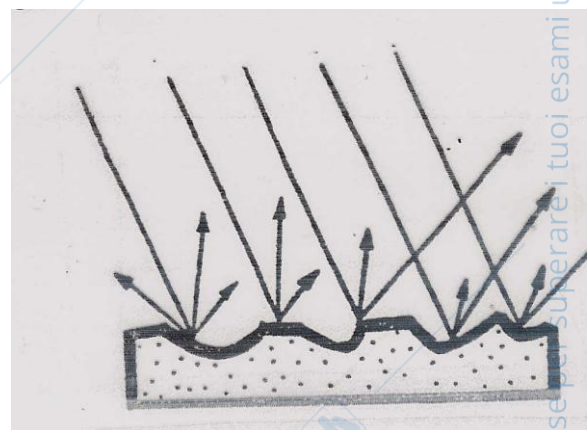
**la resistenza al riscaldamento
la resistenza alla luce e agli agenti atmosferici
l'insolubilità nel mezzo**

PIGMENTI PERLESCENTI

Superficie delle scagliette

Il tipo di superficie determina la lucentezza.

Se la superficie del pigmento è irregolare, buona parte della luce viene diffusa e l'effetto è opaco.

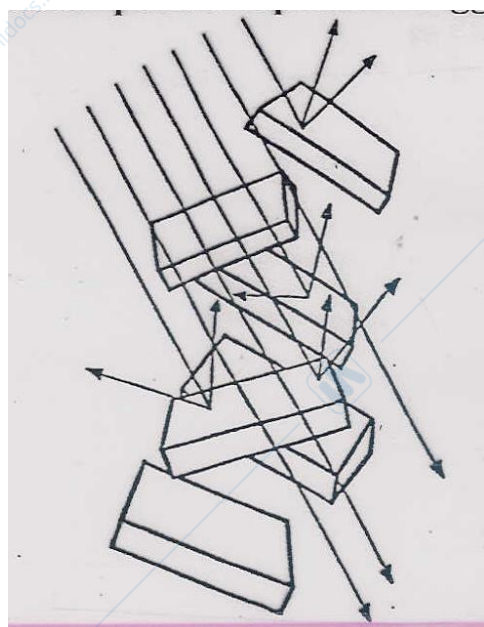


PIGMENTI PERLESCENTI

Dimensioni delle scagliette

Con scagliette piccole aumenta la diffusione invece che la riflessione e quindi si riduce la lucentezza.

Si parla di “lucentezza sericea” e proprio a causa della parte di luce diffusa questi pigmenti posseggono anche una coprente maggiore.



Un materiale costituito da scagliette piccole presenta per unità di superficie un numero di spigoli superiore a quello di un materiale costituito da scagliette più grosse.

Le scagliette dei pigmenti perle scuri presentano dimensioni comprese tra 150 μm , di preferenza tra 5 e 40 μm .

PIGMENTI PERLESCENTI NATURALI

Sostanze prodotte da organismi viventi

➔ **“perla naturale” o “essenza di perle”**

l’essenza di perle si estrae dalle scaglie di pesce

guanina (organico) CI 75170

**pigmento perlescente con elevata lucentezza, ottima stabilità,
basso peso specifico (1,6) che lo rende indicato per preparazioni
liquide in quanto si deposita più lentamente**

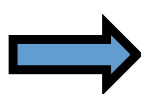
atossica

impiego: preferenzialmente in smalti per unghie di elevata qualità

**La disponibilità incostante di questa perla naturale dovuta
alle variazioni della qualità, quantità e costo ha
stimolato lo sviluppo di pigmenti perlescenti sintetici.**



PIGMENTI PERLESCENTI SINTETICI SENZA SUPPORTO



Pigmenti perlescenti senza supporto costituiti da un individuo chimico, ottenuti in forma cristallina:



**Ossicloruro di bismuto
Carbonato basico di piombo
Arseniato acido di piombo
Fosfato acido di piombo
Tiosolfato di piombo**

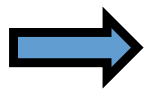
Si può utilizzare solo l'Ossicloruro di bismuto (BiOC)

Indice di rifrazione 2,1

Elevato peso specifico 7,7

Scarsa resistenza alla luce

PIGMENTI PERLESCENTI SINTETICI SU SUPPORTO



Pigmenti perlescenti su supporto in scagliette per esempio di mica ricoperto di una sostanza ad elevato indice di rifrazione:

Mica/biossido di titanio
Mica/biossido di titanio/pigmento colorato
Mica ricoperta di altre sostanze ad elevato indice di rifrazione



Minerali costituiti da silicati doppi di Al e metalli alcalini.

Mica

Facile sfaldatura → lamine sottilissime

Biotite, Muscovite

Mica sintetica



Effetto della luce

STABILITA' DEI COLORANTI

Può causare transizioni elettroniche, sciendendo la distruggendo la molecola stessa oppure può variare la str elettronica variando la quantità di energia richiesta per pro transizioni elettroniche responsabili del colore e quindi si p osservare variazioni di colore.

pH

L'influenza del pH dipende dalla natura chimica del colorante

- ★ *Azocoloranti*: stabili ad acidi e basi
- ★ *Xanteni*: instabili agli acidi
- ★ *Indigoidi*: instabili in ambiente alcalino
- ★ *Trifenilmetanici*: stabili agli acidi ed alcali
- ★ *Chinolinici*: stabili agli acidi ed alcali
- ★ *Antrachinonici*: stabili agli acidi ed alcali

Ioni metallici

Possono far precipitare il colorante come sale insolubile (es. Ca)

Reagenti incompatibili

La maggior parte dei coloranti sono anionici e quindi incompatibili con tensioattivi cationici.

Agenti riducenti Possono causare una decolorazione

Lavorazione

I pigmenti perlacei si possono danneggiare con l'omogenizzazione

Microrganismi

Possono subire una riduzione biochimica

Forme cosmetiche make-up

Matrici in polvere

Matrici lipido-cerose

Emulsioni

Gel

Soluzioni

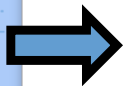
Smalti



Miscele meccaniche

Forme cosmetiche realizzate per semplice miscelazione, eventualmente accompagnata da altre azioni fisiche, quali la ventilazione, la setacciatura, la mulinatura, la pressatura.

Polveri libere



Polveri compatte

Paste polverose (slurry) evaporate

Cotti

Paste polverose estruse

Paste polverose colate

Polveri libere

Ciprie, talchi, polveri aspersorie

Miscele di polveri, opportunamente lavorate fino ad particelle molto piccole ed impalpabili



Ciprie

Composizione

Non contengono coloranti idrosolubili e raramente piccole quantità di lacche

Rendere vellutata e opaca la pelle e fissare il trucco.

Talco (silicato idrato di Mg)

Caolino (silicato idrato di Al)



Silicati di Mg e Al

Stearati di Mg e Al

Ossidi di Mg, Al e Zn

Sostanze preservanti

Profumo

Ossidi di Fe



Talchi

Composizione

Talco

**surgrassanti (estratti oleosi, oli si
sostanze preservanti
profumo**



Polveri aspersorie

**Più assorbenti e meno scorrevoli
Trattamento di zone a forte sudorazione**

Composizione

Talco

**stearati di Mg e Al
silice pirogenica
sostanze preservanti**



Maschere in polvere

Meno diffuse

**Imbevute di acqua formano delle
argillose che applicate sulla pelle sv
funzione di pulizia**

Composizione

Silicati di Mg

**Bentonite (silicato di Al caratterizzato dalla cap
incorporare nella sua struttura grandi qua
acqua)**

Polveri compatte

Si differenziano dalle precedenti per la presenza di sostanze leganti

Ciprie, ombretti, fard

Composizione

corpi leganti: mucillagini, miscele di oli, grassi e derivati della lanolina

pigmenti inorganici: ossidi di Fe, ossidi di Zn, polisolfuri silicati di Al

pigmenti perlacei: ossicloruro di Bi, complessi di Zn, TiO_2

Granulati cristallini

Sali da bagno

Sali inorganici: fosfati, borati

coloranti profumo

Bronzing powder

Ingredients: TALC, NYLON-12, LAUROYL LYSINE, BORON NITRIDE, POLYETHYLENE DIISOSTEARYL MALATE, DIMETHYL DIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE, ZINC STEARATE, PENTAHYDROSQUALENE, LECITHIN, CALCIUM SILICATE, METHYLPARABEN, ETHYLPARABEN, PROPYLPARABEN, DIAZOLIDINYL UREA, [\pm MICA, CI 77891, CI 77491, CI 77492, CI 77499]

- **Talc:** sostanza base
- **Nylon-12 poliamide:** ausiliario
- **Lauroyl lysine:** disperdente per pigmenti, legante, texturizzante
- **Boron nitride:** migliora la spalmabilità e la scorrevolezza dei preparati spalmati per il trucco con alte dosi di pigmenti
- **Polyethylene Diisostearyl malate:** lipogelificante
- **Zinc stearate:** surgrassante, interviene su adesività, scorrevolezza e idrorepellenza
- **Pentahydrosqualene:** lipide
- **Lecithin:** emolliente, idratante, antiossidante
- **Calcium silicate:** assorbente, opacizzante, viscosizzante
- **Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Diazolidinylurea** preservanti
- **Mica:** silicati doppi di Al, metalli alcalini e Mg
- **CI 77163, CI 77891, CI 77491, CI 77492, CI 77499:** pigmenti (BiOCl, TiO₂)

Fusioni Lipido-cerose



Burri di cacao
Rossetti
Ombretti sticks
Matite

Composizione:

- oli minerali, vegetali, esteri sintetici
(olio di ricino, effetto lucido e buon disperdente dei coloranti)
- grassi
- cere (candelilla, carnauba, cera d'api)
- idrocarburi cerosi (ozocherite, ceresina)
- corpi di consistenza o opacanti (alcool cetilico e stearilico)
- coloranti: arancio, rosso, bruni
(ossidi di Fe, eosine, lacche, TiO_2 , effetto madreperlaceo)
- sostanze funzionali: filtri solari, azulene, bisabololo, vitamine
- aromatizzante/profumo

Test: punto di rammollimento, carico alla rottura, aspetto (venatura)

Stick ← **Fusioni lipidiche anidre**

Fondo

Composizione: oli, grassi e cere
pigmenti (bianchi, colorati e perlacei)

Emulsioni A/O, O/A e A/S

Composizione: acqua
lipidi (emollienza)
emulsionante
idratanti
umettanti
modificatori reologici (stabilità, distribuzione dei p
pigmenti → bianchi (coprenti)
colorati (ossidi Fe)
perlacei

Polveri compatte

Fondo

Caratteristiche: distribuzione omogenea
adesione, copertura
formazione di un film che permetta gli scambi gassosi
resistenza all'umidità, sudore, sebo
non lucido ma luminoso

Fard

Forme: fusioni lipidiche in stick
lipogeli
emulsioni
polveri compatte, colati



Ombretti

Forme:

- **Polveri compatte (maggiore) o libere base: talco, amido di mais modificato pigmenti: inorganici, qualche lacca organica leganti: sospensione dei pigmenti e diffusione**
- **Stick (matite)**
- **Crema: O/A e A/S**





Emulsioni fluide (O/A)

Pigmenti: ossido Fe nero, carbon black

Emulsioni in tavoletta (spazzolino inumidito)

Caratteristiche: volumizzare: filmogeni acrilici

curvare

allungare le ciglia: microfilamenti di cellulosa



Emulsioni

Gel

Matite

Inchiostri: acqua, umettanti (sorbitolo, glicerina, PVP),

filmogeni (PVP), leganti (gomma acacia,

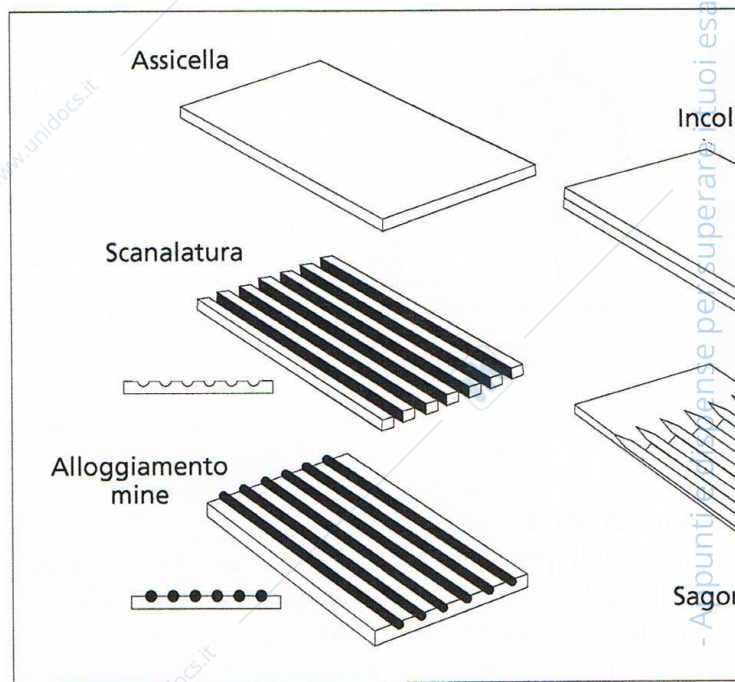
gomma guar, derivati della cellulosa), carbon black,

conservanti

Matite

Pigmenti inorganici

Legno per matite: cedro rosso (*Libocedrus Decurrens*) leggero, compatto, con fibre dritte e sottili, si tempera dolcemente sfogliandosi a spirale omogenea e compatta senza danneggiare la delicata struttura della mina.



Smalti

Dispersioni – Vernici

Requisiti: conferire colore e copertura alla prima stesura
rilasciare un film elastico e brillante anche dopo l'asciugatura
rapidità di asciugatura
resistente ai lavaggi e ai graffi
dermatologicamente sicuro

Composizione

⇒ **Filmogeni:** etilcellulosa, acetato di cellulosa, nitrocellulosa
(film fragile e poco adesivo)

⇒ **Resine e plastificanti:** copolimeri acrilici/acrilati
polivinilbutirrale (antigraffio)

adesività, flessibilità e resistenza del film

ftalati vietati

⇒ **Modificatori reologici: bentoni**
sospendenti dei pigmenti e proprietà tissotropiche

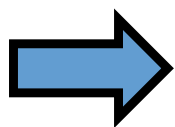
⇒ **Solventi (80%): acetone, acetato di metile, etile, butile, amile**
alcol etilico, butilico, isopropilico
butilenglicol, alcol benzilico

⇒ **Pigmenti: organici, inorganici, perlacei**

⇒ **filtri UV, emollienti, vitamine**

Smalti ad acqua: filmogeni copolimeri acrilati

Coloranti per capelli



**Funzione: ravvivare il colore naturale
cambiare il colore dei capelli
coprire i capelli bianchi**

Colorazione temporanea

Colorazione semipermanente o diretta

Colorazione permanente

Colorazione demipermanente o tono su tono

Requisiti dei coloranti per capelli

Non alterare la struttura del capello

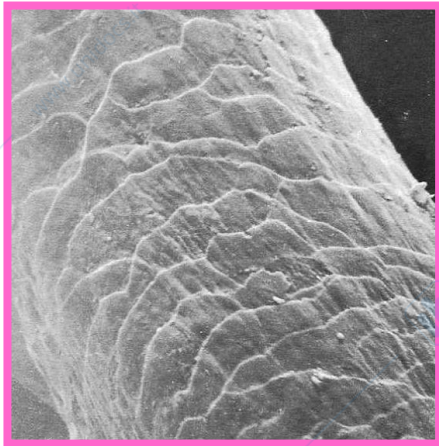
Non essere irritanti e sensibilizzanti

Non essere tossici

Possedere stabilità fisica e chimica sul capello (resistere al lavaggio, sudore, frizioni, luce, aria...)

Essere compatibile con altri trattamenti (lozioni, la shampoo...)

CUTICOLA



Cellule che si ricoprono parzialmente come squame di un pesce, il bordo è diretto verso la punta del capello

Proprietà fisico-chimiche

Proprietà di superficie

Funzione protettiva (aggressioni esterne, permeabilità all'acqua)

Ruolo importante per le proprietà meccaniche

CORTECCIA (80%)

Proprietà meccaniche del capello

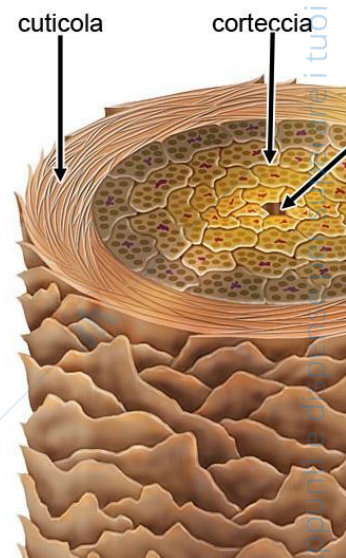
da cui dipendono: solidità, elasticità e permeabilità

α -cheratine \rightarrow protofilamenti \rightarrow microfibrille

macrofibrille \rightarrow immerse in una matrice amorfa proteica

COLORE

Melanina i cui granuli si trovano nella corteccia.



Colorazione temporanea

Scopo

- Migliorare o correggere una sfumatura di colore già esistente
- Aggiungere una leggera colorazione
- Rendere più brillante una tonalità naturale
- Ravvivare il colore di una precedente tintura diretta o di ricolorazione

Durata

→ Ore, giorni, al massimo fino al lavaggio successivo

Coloranti

- Alto PM
- Deposizione sulla superficie
- Azoderivati
- Derivati basici del trifenilmetano
- Indofenoli
- Indoammine
- derivati azinici e tiazinici
- basse concentrazioni di coloranti diretti (nitroderivati, antrachinonici)

Colorazione temporanea

*Prodotti
Coloranti*

**polveri
condizionanti
shampoo
lozioni a base di polimeri
spray (polimeri)
mascara**



Colorazione semipermanente o diretta (pronta per l'uso)

Scopo {
Coprire i primi capelli bianchi (30%)
Intensificare le tonalità naturali con riflessi
Eliminare le tonalità giallastre dai capelli grigi o bianchi

Durata → 4-5 lavaggi (semipermanente)



Colorazione semipermanente o diretta

Coloranti

Basso PM

Penetrazione nella corteccia

Tinture al nitrobenzene → **1,4-diamminobenzene**
(nitrosammine) **1,2-diamminobenzene**

amminofenoli
amminofenileteri

“Disperse dye” → **antrachinoni, azoici**
solventi (glicol, alcol benzilico)

Tinture auto-ossidanti → **amminofenoli, ammine aro**
ossidazione O₂ atmosferico

Composti cationici → **azoici, antrachinonici conten**
ammonici quaternari
maggiore affinità per il capell

Colorazione permanente (Tinture di ossidazione)

Scopo

Coprire i capelli bianchi (100%)

Cambiare il colore naturale

più scuro

più chiaro

decolorazione

Problema

Ricrescita mensile

Componenti fondamentali

Coloranti di ossidazione

Agente alcalino

Agente ossidante



Coloranti di ossidazione

Basi di ossidazione

**p-fenilendiammina
p-amminofenolo
idrochinone**

Copulanti

**Resorcina
2-metil resorcinolo
2,4-diamminoanisolo**

Prodotti non colorati

Allegato III

**ELENCO DELLE SOSTANZE IL CUI USO E' VIETATO NEI
COSMETICI SALVO ENTRO DETERMINATI LIMITI**

➔ *Agente alcalino*

Base \rightleftharpoons **NH₃** \rightarrow **pH 9-10**
Basi organiche

- a) gonfiare il capello, aprire le squame della cuticola per permettere la penetrazione dei precursori
- b) liberare O₂ per decomposizione di H₂O₂

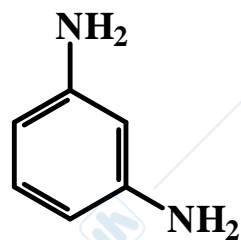
➔ *Agente ossidante*

- a) schiarire la melanina del capello
- b) ossidare i precursori
- c) ossidare i residui di colorante di una precedente colorazione

Diamminobenzeni



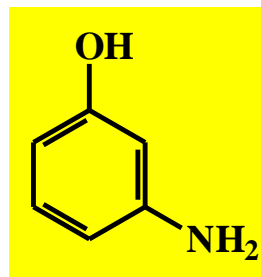
p-Phenylenediamine



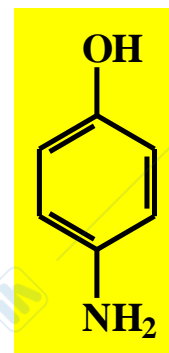
m-Phenylenediamine

All. II

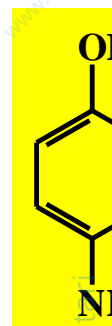
Amminofenoli



o-Aminophenol

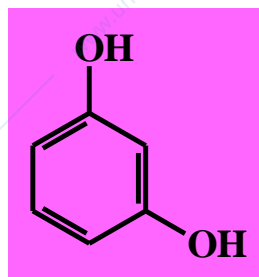


p-Aminophenol

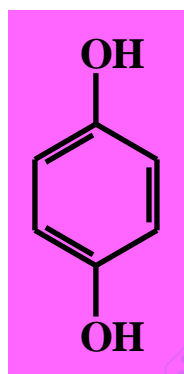


2,4-Diaminophenol

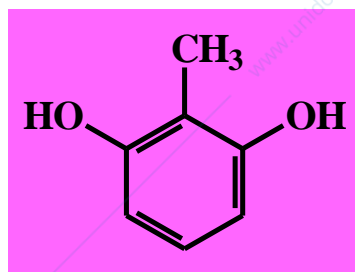
Poliofenoli



Resorcinol

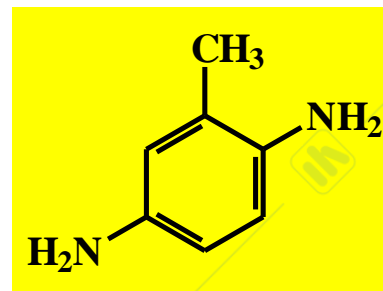


Hydroquinone



2-Methylresorcinol

Diamminotolueni

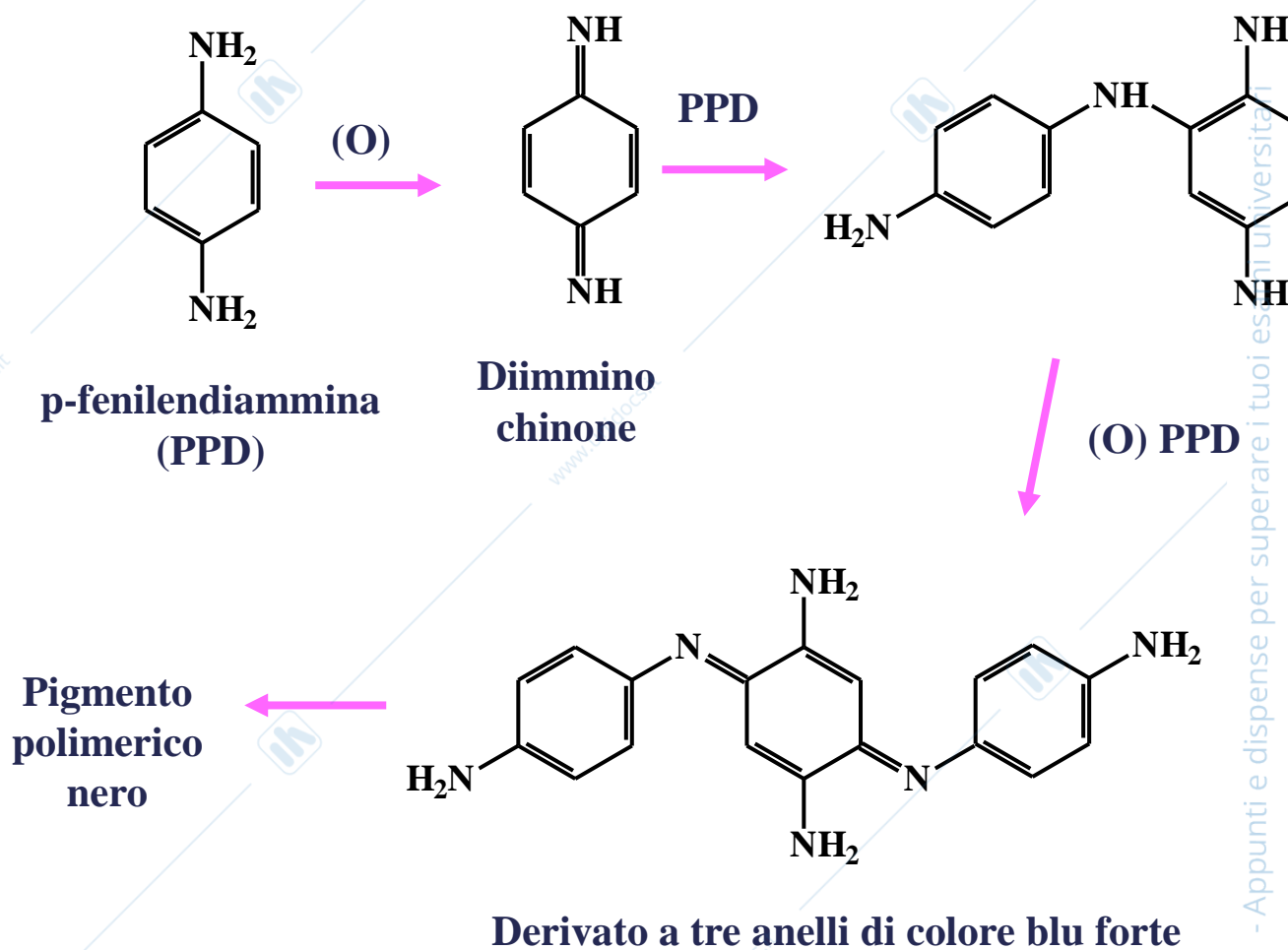


Toluene-2,5-diamine

Colorante ossidante per capelli 0,3%
Per kit di unghie finte 0,02%

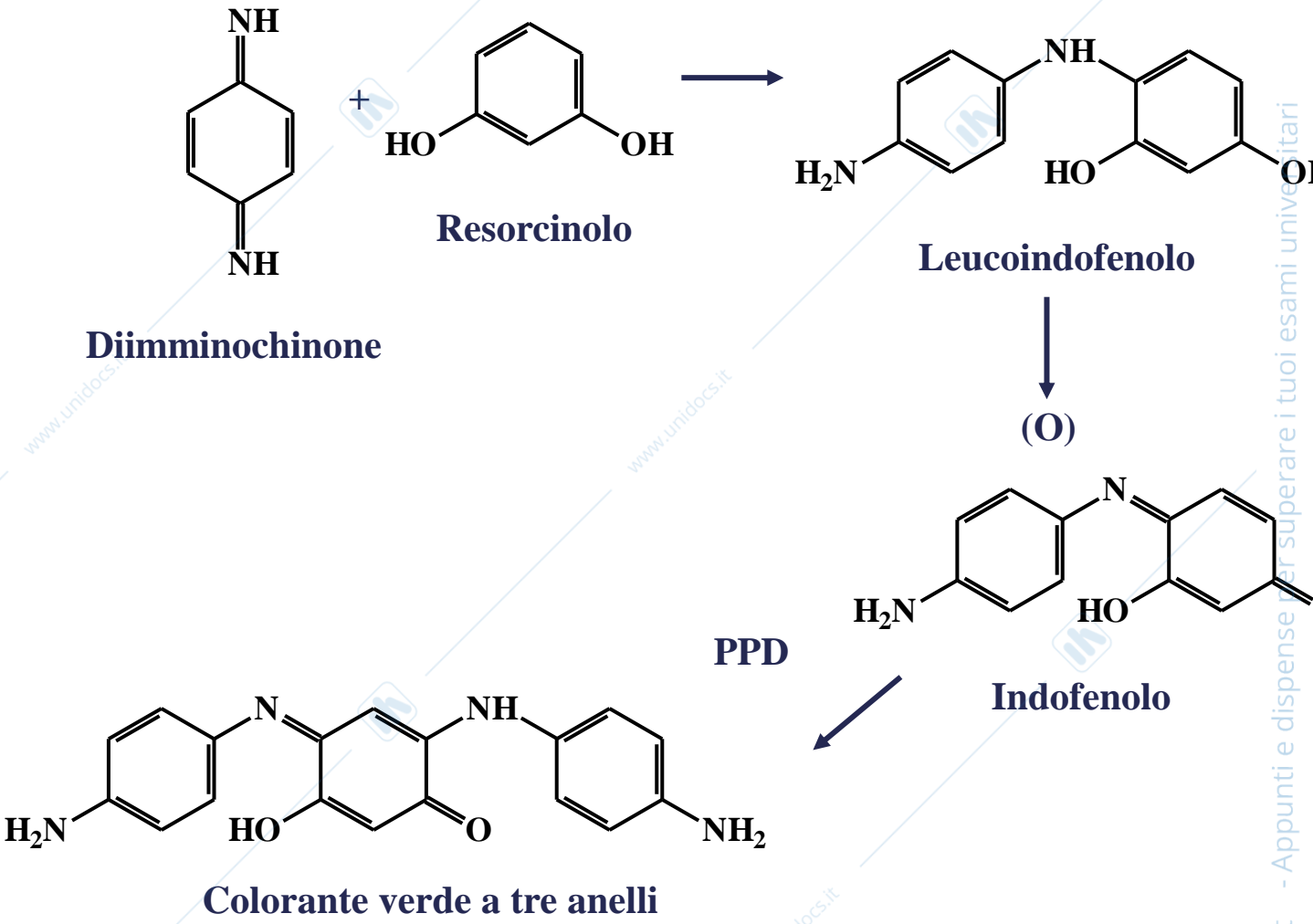
Meccanismo di ossidazione

A: Ossidazione della p-fenilendiammina



Meccanismo di ossidazione

B: Co-ossidazione della p-fenilendiammina con resorcinolo



Colorazione permanente

Fattori che influenzano la colorazione

Concentrazione dell'ossidante

pH

reazione, penetrazione della

Alte concentrazioni favoriscono lo sviluppo del colore e la formazione di prodotti

Altri ingredienti

Tensioattivi (bagnante, solubilizzante, viscosificanti) favoriscono l'eliminazione del colorante non legato

Agenti riducenti (protezione dei precursori)

Colorazione permanente

Tossicità

Sensibilizzazione/allergie (test 48 h prima)

Irritazione

Assorbimento percutaneo

Colorazione tono su tono

Coloranti di ossidazione

Agente alcalino: diverso da NH_3 (azione di rigonfiamento p

Agente ossidante

Colorazione superficiale della corticale

Decolorazione: perossido di idrogeno + persolfati

Tinture naturali: Hennè, Hennè reng, Camomilla, Indaco

Problema: presenza di coloranti sintetici

**Tinture metalliche: acetato di Pb (vietato)
citrato di bismuto**

Cuticola

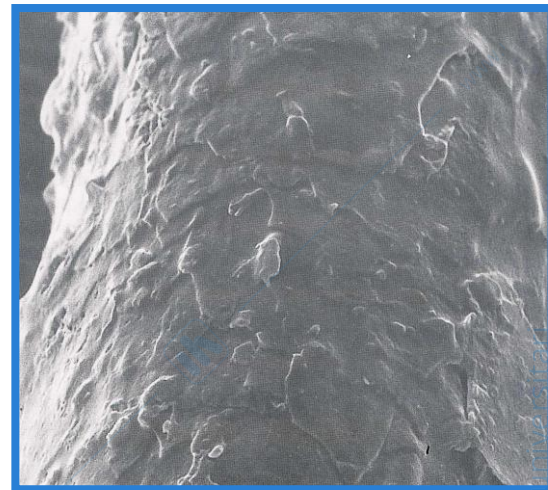
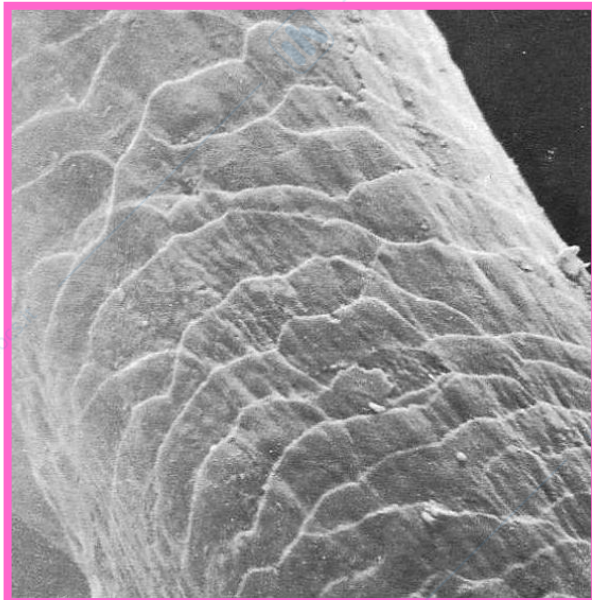


Immagine al SEM di un capello a permanente

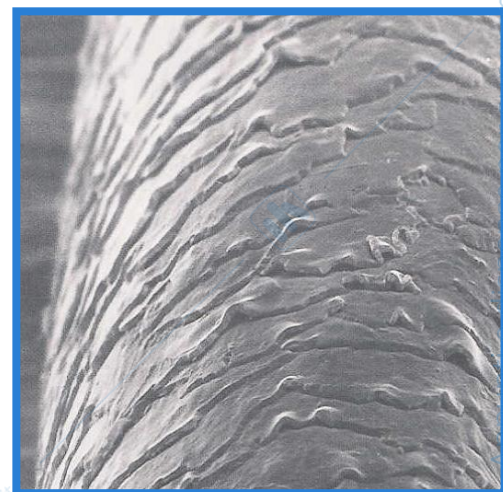


Immagine al SEM di un capello c

PRODOTTI SOLARI

Le radiazioni solari presentano come benefici:

- Fotosintesi
- Visione
- sintesi della vit D
- Azione battericida
- calore ed energia
- azione terapeutica (antimicrobica)
- pigmentazione (sistema di difesa)
- riparazione del DNA

Hanno come effetti nocivi:

- foto sensibilizzazione
- fotoallergia
- iperplasia
- immunosoppressione
- foto carcinogenesi
- cheratosi attinica
- fotoinvecchiamento (o photoaging)
- eritema

Le radiazioni UV sono suddivisibili in base alla lunghezza d'onda come:

- UVC: 100-180 nm. Sono le più energetiche e pericolose, ma sono filtrati dallo strato di ozono dell'atmosfera
- UVB: 180-320 nm. Causano l'eritema e la pigmentazione indiretta (cioè la sintesi di nuova melanina; è un processo lento ma determina sviluppo di una colorazione duratura).
- UVA II: 320-400 nm. Partecipano alla comparsa dell'eritema, ma non sono eritematogene, in quanto hanno un'energia così bassa che sarebbe necessario un tempo di esposizione veramente lungo per determinarne la comparsa. Causano la pigmentazione diretta (si sviluppa velocemente, ma ha poca durata)
- UVA I: 400-450 nm. Vale lo stesso discorso fatto per le UVA II

Le UVA sono quelle che partecipano maggiormente al foto invecchiamento, in quanto hanno minore energia, ma hanno la maggiore capacità penetrante e possono raggiungere il derma e quindi attaccare collagene ed elastina, oltre che il nucleo delle cellule.

Le UVB invece si arrestano al livello dello strato corneo dell'epidermide, dove si hanno anche i melanociti.

La difesa contro gli UV espressa dall'organismo è rappresentata da:

- pigmentazione: ovvero i melanociti
- ispessimento dello strato corneo: infatti la pelle abbronzata presenta uno stato di cheratinizzazione maggiore
- acido urocanico: si trova all'interno del sudore e ha capacità filtranti delle radiazioni UV. Inizialmente usato nelle formulazioni dei prodotti, ora si trova invece inserito in allegato due, in quanto il tossico alle elevate concentrazioni di utilizzo
- antiossidanti

Questi sistemi sono sufficienti a prevenire danni dovuti esposizioni per periodi di tempo limitati, mentre per esposizioni prolungate è necessario proteggersi tramite prodotti adeguati.

I melanociti producono il pigmento melanina all'interno di organismi specializzati detti melanosomi, che tramite i dendriti del melanocita riescono a raggiungere gli strati superiori dell'epidermide, dove secernono la melanina. La sintesi della melanina avviene a partire dall'aminoacido tirosina, che, per intervento dell'enzima tirosinasi, viene convertito in DOPA, trasformato in dopachinone da un'altra tirosinasi. Il dopachinone a questo punto può essere convertito in feomelanina (pigmento tipico dei soggetti con capelli

e pelli chiari, che si abbronzano difficilmente) o eumelanina (pigmento di soggetti con capelli e pelle scuri, che si abbronzano facilmente)

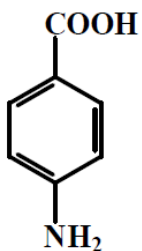
Oggi nelle formulazioni di prodotti solari sono sempre presenti combinazioni di filtri UVB e UVA e filtri fisici (pigmenti), per poter coprire tutto lo spettro di assorbimento. Le sostanze filtranti possono essere suddivise in:

- filtri fisici: prevalentemente di natura inorganica, come ossidi di ferro, ossido di zinco, silicati e biossido di titanio. Sono sostanzialmente pigmenti, ovvero delle sostanze solide insolubili in acqua e olio
- filtri chimici (o sunscreens): di natura in genere organica, come PABA, cinnamati, antranilati (derivati dell'acido o-amminobenzoico; non ammessi in Europa, ma ammessi negli Usa), dibenzoilmetani, derivati della canfora, benzotriazoli (feniltriazina, triazone..), malonati e derivati dell'acido salicilico

Sunscreens o filtri chimici

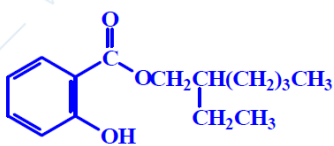
Il meccanismo d'azione prevede l'assorbimento della radiazione, la cui energia determina una delocalizzazione elettronica, con passaggio di elettroni dallo stato fondamentale e ad uno eccitato. Nel ritorno allo stato fondamentale viene rimessa dell'energia in forma attenuata, ovvero le lunghezze d'onda superiori, che generalmente cadono nel visibile (fluorescenza non osservabile dall'uomo), nell'infrarosso (calore non percepibile) o nella vasta regione dell'ultravioletto (intorno a 380-400 nm); altrimenti l'energia rilasciata può essere usata per effettuare un'isomerizzazione tra forma cis e trans o viceversa. La radiazione attenuata colpisce la pelle, ma senza causare effetti nocivi.

PABA

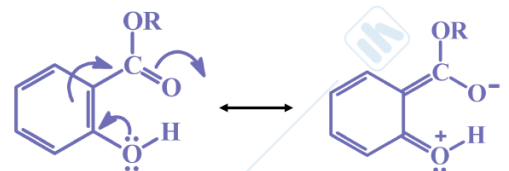


Presente in allegato due dal 2009. Ha un massimo di assorbimento a 283 nm (UVB). La capacità protettive molto bassa, in quanto ci si trova limite dell'UVB, quindi era necessario usarlo insieme ad altre sostanze. La concentrazione massima consentita era del 5% (generalmente le concentrazioni dei filtri solari sono abbastanza alti, per garantire l'effetto positivo)

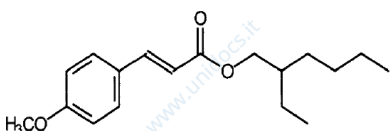
Etilsil salicilato:



E' il nome INCI dell'estere formato tra acido salicilico e alcol 2-etilesilico, affine alla membrana cellulare. Ha massimo di assorbimento a 306 nm (UVB). Durante l'assorbimento passato una forma non stabile che tende tornare allo stato fondamentale



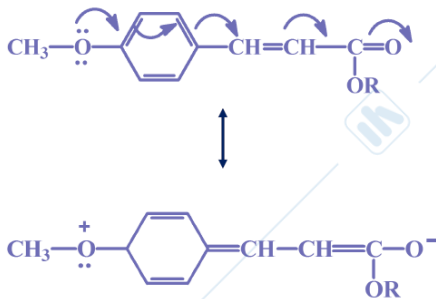
Etilsil metossicinnamato



E' ammesso in tutte le legislazioni. Ha massimo di assorbimento a 308-310 nm. Ottimo in quanto la zona più erimatogena dello spettro è rappresentata da una campana che presentano massimo a 308 nm, che corrisponde anche al massimo di assorbimento della

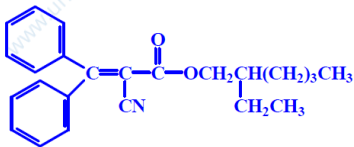
pigmentazione cutanea, ma il sentiero un tempo maggiore a svilupparsi rispetto all'eritema

Cinnamati



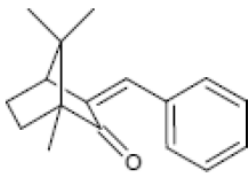
Presentano sostituenti in posizioni para tra loro, ciò permette di estendere la delocalizzazione elettronica e quindi di spostare il massimo di assorbimento verso lunghezze d'onda maggiori (solitamente è intorno a 308-310 nm). Inoltre sono posti che presentano isomeria trans/cis tornando allo stato fondamentale

Ottotrilene



Derivano cinnamico (-CH=CHOH). Ha massimo di assorbimento a 302 nm (UVB). Non ha grandi capacità di assorbimento, ma è capace di stabilizzare gli altri filtri solari

4-metilbenzilidene canfora



Derivato della canfora. Ha massimo di assorbimento 300 nm (UVB) e la concentrazione massima consentita del 4%. Attualmente sotto osservazione, in quanto distruttore endocrino, cioè capace di inibire la produzione di ormoni sessuali. Studi sugli animali dimostrerebbero interferenza con l'attività della tiroide, ma per ora non trovano riscontro negli studi sull'uomo. Per evitare i rischi la concentrazione massima è stata ridotta dal sei al 4%

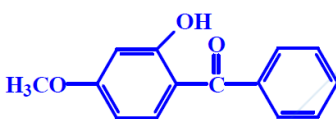
Mexoryl SW:

La regione filtrante e il nucleo derivato dalla benziliden canfora. Presenta una regione polimerica (polimero acrilamidico) che serve a determinare un'azione filmogena (aumenta l'adesione sulla pelle). Presenta massimo di assorbimento a 295 nm (UVB)

Mexoryl XL

Simile al precedente, si tratta però di un derivato imidazolico. Al posto della funzione polimerica se ne ha una siliconica (può formare legame silossanico e presenta vari metili, determina sempre una funzione filmogena, in quanto dà carattere idrorepellente). Ha massimo di assorbimento 303 nm (UVB)

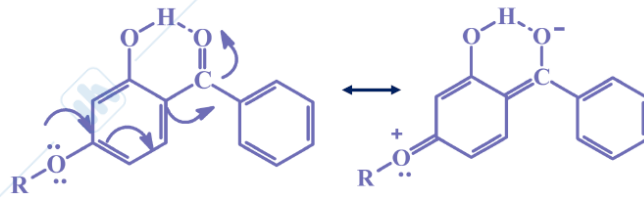
Ossibenzone



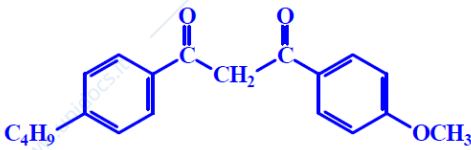
E' un derivato del benzofenone, viene detto anche benzofenone-3. Ha massimo di assorbimento a 287 nm (UVB) e a 325 nm (UVA); viene considerato più per la protezione UVA, in quanto il massimo dell'UVB si trova proprio al limite della sua regione. Lipofilo, così come tutti i suoi

derivati. Ed essi si diversificano per la posizione dell'ossidril; ce ne sono due persone idrosolubili per inserimento sull'anello di un gruppo solfonico, usati quindi in veicoli acquosi (ovvero per produrre acqua e solari).

Di seguito viene riportato ciò che accade alla molecola in seguito ad irraggiamento; il legame H che si forma tra l'ossidrile componente carbonilica determina l'aumento di stabilità, che prova l'abbassamento dell'energia necessaria per passare dallo stato fondamentale a quello eccitato, spostando così il massimo di assorbimento verso la regione dell'UVA.



Butilmetossibenzoilmetano

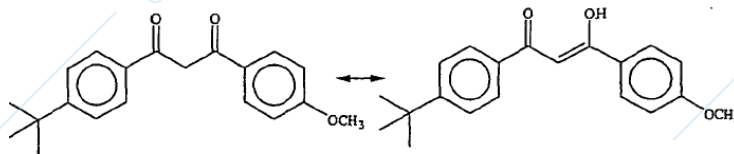


Primo filtro UVA ad essere inserito nell'allegato dei filtri solari. Rimasto l'unico fino a circa 15 anni fa, in quanto le strutture necessarie per l'assorbimento di tali radiazioni, con ramificazioni molto estese, sono molto difficili da ottenere.

Fa parte della famiglia dei dibenzoilmetani, il butile è presente sotto forma di gruppo terzbutilico. Per funzionare deve trovarsi, come tutte le altre sostanze appartenenti a tale famiglia, nella forma enolica, perché essa presenta massimo di assorbimento nell'UVA (350 nm), mentre quella chetonica c'è l'ha nell'UVC (260 nm, inutile, in quanto queste radiazioni sono filtrate completamente dall'atmosfera).

Il velivolo della formulazione a spostare l'equilibrio tra forma chetonica ed enolica, quindi bisogna assicurarsi che lo sposti verso la seconda

→ **Equilibrio cheto-enolico**



Mexosyl SX

È un derivato della canfora; se ne utilizza il sale sodico all'interno di sistemi acquosi. È un filtro UVA con massimo di assorbimento a 345 nm

Tinosorb M

È un derivato del benzotriazolo. Ha massimi di assorbimento 305 nm (UVB) e a 360 nm (UVA). Si trova come particelle solide sospese in un mezzo acquoso, una forma ottimale in quanto consente di accoppiare l'assorbimento delle radiazioni alla loro riflessione (processo tipico dei filtri fisici). La massima concentrazione utilizzabile del 10%

Tinosorb S

È un derivato della triazina. I molteplici anelli presenti permettono una delocalizzazione stessa. Ha massimi di assorbimento 310 nm (UVB) e a 343 nm (UVA). Può presentare l'effetto sinergico con altri filtri, aumentando notevolmente il fattore di protezione.

Uvinul A plus

Il nome INCI è dietilaminoossibenzoilbenzoato. È un filtro foto stabile e resistente all'acqua

Filtri fisici

L'unico presente in allegato (in Europa) è il biossido di titanio (filtra UVB e UVA II; la concentrazione massima fermezza del 25%, un valore esagerato, poiché se davvero presente in tale quantità rende solida la preparazione).

E' ammesso anche l'ossido di zinco (UVA I), ma in Europa non rientra nell'elenco dei prodotti solari. È invece ammesso dalla legislazione americana (FDA).

Questo tipo di filtri svolge la sua azione riflettendo le radiazioni (presentano anche un minimo di azione assorbente, ma è un effetto secondario).

Presentano i seguenti svantaggi:

- formano aggregati: si determina così una disperazione non uniforme (possibile sviluppo di pigmentazione "a macchie") e 1+ difficile applicazione del prodotto sulla pelle
- mettono a rischio la stabilità della preparazione essendo solidi si possono inserire all'interfaccia fra le fasi
- whitening effect: effetto sbiancamento, antiestetico. Si manifesta soprattutto concentrazione elevate, che siamo specialmente nei prodotti per bambini (in quanto necessitano di un maggiore livello di protezione).
- Azione foto catalitica

Questi svantaggi possono essere superati ottimizzando le particelle:

- ridurre le dimensioni: ricorrere alla forma nanometrica consente di eliminare il whitening effect, in quanto a tali dimensioni le particelle risultano trasparenti alla luce. inoltre con la forma nanometrica si registra un incurvamento leggero dello UV, che non si registra ricorrendo alla forma micrometrica (è un segno positivo).
- utilizzo di rivestimenti: come siliconi, allumina e stearati. Ciò rende più facile la distribuzione e permette di evitare l'azione foto catalitica

Proprietà e requisiti degli schermanti solari

Queste sostanze devono rispondere a precisi requisiti fisico-chimici, tossicologici e tecnologici (cioè relativi al loro inserimento nel preparato)

Proprietà fisico-chimiche

Devono:

- assorbire nell'UV
- essere stabili chimicamente e fotochimicamente
- essere sostantive: ovvero capaci di rimanere adese alla pelle
- essere inodori, insapori e incolori: difficile soprattutto relativamente agli UVA, che tendono ad essere giallini
- essere compatibili con gli altri ingredienti

Proprietà tossicologiche

- tossicologicamente accettabili
- non sensibilizzanti
- non allergizzanti
- non mutageni o teratogeni

L'organo deputato a controlli di sicurezza per noi filtri da inserire in allegato quattro e il comitato scientifico per la sicurezza del consumatore, il SCCS.

Negli Usa i prodotti solari sono considerati come farmaci e la sicurezza gestita dall'FDA; in sala sono considerati farmaci e sono gestiti dal ministero della salute; in Australia sono considerati come prodotti farmaceutici; in Giappone, come in Italia, sono considerati prodotti cosmetici e vengono approvati dal ministero della salute.

La considerazione di questi prodotti nei diversi paesi variano in base al fattore di protezione solare, tanto più elevato, tanto più ne sono ristretti l'utilizzo e l'approvazione. I test sono richiesti sia in vitro che in vivo e

sono molteplici (tossicità orale e dermica, irritazione dermica, foto sensibilizzazione, tossicità topica, tossicità teratogena, tossicità sulla fertilità, penetrazione cutanea, genotossicità, fotogenotossicità...). Ora che la sperimentazione animale in Europa è stata abolita si hanno problemi, in quanto per certi tipi di test, come quelli sulla carcinogenesi, non esistono delle prove in vitro sostitutive. Per valutare l'irritazione cutanea e la foto irritazione si ricorre spesso al patch test. viene praticato sull'uomo ed in genere è l'ultimo test che viene eseguito. Ora non è più possibile svolgerlo, in quanto è stata vietata in Europa la sperimentazione animale.

Proprietà tecnologiche:

- buona solubilità nei principali solventi e basi di uso cosmetico (specialmente negli oli)
- buona stabilità nel prodotto finale: valutata tramite test di stabilità e di foto stabilità

I fattori che influenzano l'efficacia del filtro nel prodotto solare solo:

- filtro solare o sistema di filtri utilizzati e la loro concentrazione
- veicolo: ovvero la formulazione del prodotto
- spessore del film che si forma sulla cute: è legato al tipo di formulazione
- esercizio fisico, moto, sudore: possono determinare l'allontanamento del prodotto
- assorbimento percutaneo: da evitare, viene modulato anche tramite il veicolo
- fattori ambientali: ovvero le condizioni di esposizione, con l'umidità, altitudine, la locazione geografica, riflessione degli UV (soprattutto per azione di acqua e sabbia; la seconda è maggiormente riflettente) e ora del giorno (alle ore centrali le radiazioni solari arrivano perpendicolarmente e sono dannose; allontanandosi da mezzogiorno divengono sempre più oblique, così aumentano state atmosfera che devono attraversare e quindi vengono maggiormente smorzate).

Veicolo

Può influenzare il massimo di assorbimento e la stabilità all'irraggiamento. Inoltre può determinare la penetrazione, lo spreading (applicazione del prodotto sulla pelle) e la formazione del film (anche il suo spessore). Il massimo di assorbimento varia in base alla polarità del veicolo. Può influenzare la foto stabilità, determinando anche frammentazione della molecola (come nel caso dei benzoilmetani)

Efficacia del prodotto

Viene indicato dal fattore di protezione solare, un numero stabilito in base ai risultati di alcuni test. È inoltre essenziale scegliere il prodotto da usare in relazione al proprio fototipo, in quanto capace di influenzare il fattore di protezione. Di fototipi ne esistono sei, identificati da Fitzpatrick, elencate in ordine crescente di resistenza alle radiazioni UV:

- tipo I: si scotta sempre e non si abbronzia mai. È il tipo celtico, contraddistinto da capelli biondo rossi, occhi e capelli molto chiari
- tipo II: si scotta facilmente e si abbronzia poco. È il tipo germanico, con capelli, pelle e occhi chiari
- tipo III: si scotta poco e si abbronzia abbastanza facilmente. Soggetti dai capelli castani, pelle e occhi scuri
- tipo IV: si scotta molto poco e si abbronzia rapidamente
- tipo V: si scotta raramente e si abbronzia bene e rapidamente
- tipo VI: tipico delle popolazioni dalla pelle scura. Non si scotta praticamente mai

I test vengono eseguiti sui primi tre fototipi, puoi che se e funzionano per questi allora è sicuro che che funzionano anche per i seguenti. Il fattore di protezione (SPF) si rivaluta secondo un protocollo ufficiale

$$\text{SPF} = \frac{\text{MED}_{\text{pelle protetta con filtro solare}}}{\text{MED}_{\text{pelle non protetta}}}$$

MED: Minimal Erythema Dose espresso come reazione infiammatoria della cute accompagnata da un leggero edema appena percettibile

SPF: indica quante volte può essere aumentato il tempo di esposizione al sole prima di avere una risposta eritematica di intensità MED

stabilito dal COLIPA (un organo europeo) ed eseguito da un dermatologo. Tale valore è ricavato dalla seguente equazione:

Nel test il soggetto viene irraggiato con un simulatore solare fino a quando non si ha la comparsa dell'eritema. Quindi SPF indica di quante volte possibile aumentare il tempo di esposizione al sole prima di avere una risposta di intensità MED, avendo presente il proprio fenotipo (per esempio un fattore 20 o 30 di tale numero di volte il tempo che si può passare al sole prima di sviluppare il eritema).

Oggi si usano dei colorimetri, che consentono di condurre il test in modo più obiettivo, poichè sono capaci di valutare l'esatto momento in cui sorge l'eritema in base al colore della pelle. fino al 1996 ci sono state un po' di problemi relativi allo svolgimento di questi test, in quanto ogni nazione si svolgeva secondo un proprio metodo (addirittura la Germania aveva sviluppato un procedimento proprio, detto protocollo DIM, diverso da quello delle altre nazioni). Ciò ha causato l'introduzione del commercio mondiale di prodotti con lo stesso valore di fattore di protezione, ma valutate con sistemi differenti e quindi non possedenti le stesse proprietà. Con il protocollo COLIPA sia stata uniformità ai processi di valutazione, in quanto indica le modalità di svolgimento:

- uso di lampade allo xenon che emettono un aspetto molto simile a quello solare (nel DIM tedesco venivano invece usati altri tipi di lampade)
- quantità di prodotto da applicare: $2\text{mg}/\text{cm}^2$ (nel DIM se ne usavano o uno o 1,3)
- numero dei volontari: da un minimo di 10 a un massimo di 20 in Europa; fissa 20 negli Usa
- superficie dell'area di prova: almeno 35 cm^2
- modalità di applicazione del prodotto: con dito guantato; il guanto deve essere saturo del prodotto

Questo protocollo serve anche a garantire alla riproducibilità della valutazione

Il 22 settembre del 2006 è uscita una raccomandazione della commissione europea, in seguito alla notifica di casi di insorgenza di eritema anche in seguito all'utilizzo del prodotto, dovuti a degli errori nella modalità d'uso da parte del consumatore. Tale informativa prevede di fornire indicazioni più precise al consumatore, anche tramite il miglioramento dell'etichetta dei prodotti. Per esempio da quella definizione di prodotto solare (qualsiasi preparato destinato ad essere posto a contatto con la pelle umana, al fine esclusivo o principale di proteggerla dai raggi UV, assorbendoli, disperdendoli o mediante filtrazione) che stabilisce a sei il valore minimo del fattore di protezione (prima era dunque, ma è un valore che presentano anche prodotti che non hanno funzione di protezione solare). Inoltre sancisce che il prodotto deve proteggere sia da UVA che da UVB e che deve esistere un rapporto UVA/UVB pari ad almeno un terzo per poter scrivere in etichetta che filtra anche le UVA.

Presenta inoltre una guida per l'etichettatura che prevede:

- evitare l'uso di termini come "schermo totale" o "protezione totale", poichè non è possibile distinguere più del 97-98% delle radiazioni
- evitare l'uso del termine "protezione per tutto il giorno", in quanto non è possibile

Sono state aggiunte le seguenti avvertenze:

- evitare esposizioni prolungate anche dopo l'applicazione del filtro
- evitare l'esposizione eccessiva al sole dei bambini

Aggiunte anche le seguenti istruzioni per l'uso:

- applicare prima dell'esposizione
- riapplicare con frequenza, specialmente dopo aver traspirato o dopo essersi bagnati ed asciugati

Inoltre sull'etichetta deve essere riportato, oltre il fattore di protezione, il tipo di protezione che il prodotto fornisce:

- bassa: da sei a 10
- media: da 15 a 25
- alta: da 30 a 50
- molto alta: indicata con 50+, si riferisce a tutti valori superiori a 60

Se un prodotto risulta alla votazione come 9,9, non si può scrivere alle 10, ma si scrive che vale 6 (quindi il sei può indicare

Grado minimo di protezione

a) una protezione dagli UVB con un fattore di protezione solare 6

b) una protezione dagli UVA con un fattore di protezione UVA pari 1/3 del fattore di protezione solare

c) una lunghezza d'onda critica di 370 nm

Indicazioni sull'efficacia

Categoria indicata sull'etichetta	Fattore di protezione solare indicato sull'etichetta	Fattore di protezione solare misurato
Protezione bassa	6	6-9,9
	10	10-14,9
Protezione media	15	15-19,9
	20	20-24,9
Protezione alta	25	25-29,9
	30	30-49,9
Protezione molto alta	50	50-59,9
	50+	60<

un qualsiasi valore tra sé e il 9,9, così come i 15 o rappresentare qualsiasi valore compreso tra 15 e 19,9). Per la valutazione dell'SPF non esiste l'obbligo di prove in vivo (che vengono effettuate a livello clinico, in presenza di un dermatologo), perciò si possono usare metodi che prevedono l'utilizzo di software specifici (non si può però essere assoluta certezza del dato ottenuto). L'SPF può essere valutato anche tramite prove in vitro. Vengono usati in questo caso degli spettrofotometri dotati di una sfera integratrice, per registrare la trasmittanza dei prodotti opachi. Questo strumento contiene un software che riporta direttamente il fattore di protezione, determinando usando la seguente equazione:

$$SPF = \frac{\sum_{290nm}^{400nm} E_{\lambda} B_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum_{290nm}^{400nm} E_{\lambda} B_{\lambda} T_{\lambda} \Delta\lambda}$$

dove B rappresenta lo spettro dell'eritema (che presenta un massimo a 308 nm), T la trasmittanza spettrale del campione e l'irradianza spettrale della luce solare.

Per i test in vitro si seguono le stesse modalità di applicazione dei test in vivo (stessa quantità, tramite il dito ricoperto da quanto impegnato nella sostanza..). I substrati usati per svolgere test in vitro sono:

- episanti di epidermide (sono difficili da ottenere)
- transpore: un cerotto il presenta caratteristiche simili alla cute
- vitroskin: pelle sintetica, richiede manutenzione accurata
- film di cloruro di polivinile
- quarzo rugoso: materiale che non assorbe le radiazioni UV; viene reso rugoso tramite aggiunta di sabbia sulla superficie
- epidermide ricostituita

Lunghezza d'onda critica

Altro parametro usato, indicato anche nella raccomandazione. Può essere un'indicazione della protezione nell'UVA, perché rappresenta la lunghezza d'onda che delimita il 90% della curva di assorbimento che ha il sistema filtrante. se tale lunghezza d'onda è spostata oltre 370 nm, allora il prodotto comincia ad avere una buona protezione per gli UVA; quindi tanto maggiore lo spostamento oltre 370 nm, tanto migliore è la protezione contro gli UVA.

Boots star system

Sistema in vitro che misura il rapporto tra l'assorbanza nell'UVA e l'assorbanza nell'UVB. Tanto è maggiore tale rapporto, tanto migliore è la protezione nell'UVA

Valutazione protezione UVA

Il fattore di protezione si riferisce solo la protezione dagli UVB, che determinano la comparsa dell'eritema. Per quanto riguarda le UVA, il COLIPA ha redatto nel 2007 un metodo ufficiale. Si avevano valutazioni con numerosi svantaggi o che non assicuravano una valutazione attendibile; per esempio i test in vivo sugli animali prevedevano l'uso di sostanze sensibilizzanti per accelerare i tempi di comparsa dell'eritema, in quanto le UVA sono le radiazioni solari con il minor contenuto energetico. Un tempo era usato anche il metodo PPD (persistent pigment darkening), ora usato solamente in Francia e in Giappone. Con questo si valuta la formazione della pigmentazione sotto irraggiamento prolungato (le UVA agiscono sulla melanina preformata, non ne determinano nuova sintesi). È un metodo molto criticato, in quanto prende come riferimento un fenomeno fisiologico, contro cui non è necessario proteggere. il protocollo COLIPA del 2007 ha ufficializzato un metodo in vitro, in cui deve essere usato il parametro di fattore di protezione contro gli UVB ricavato dall'analisi in vivo, al fine di calcolare l'UVAPF (UVA protection factor). Per questo è stato progettato uno strumento simile a quello dei precedenti sistemi, provvisto di un software, che impiega varie equazioni, in una delle quali viene appunto inserito il fattore di protezione contro gli UVB. Per poter essere implicato in etichetta, il valore di UVAPF deve essere pari ad almeno un terzo del fattore di protezione UVB (le queste 30, deve essere almeno 10). Il test deve essere condotto con:

- lampada a xenon: in grado di simulare lo spettro solare
- substrato: generalmente si usa un materiale acrilico, come il polimetil metacrilato (si usa sotto forma di quadratini, reso rugoso per simulare la pelle)
- quantità da applicare: stabilita in base alla profondità di solchi, ovvero la rugosità del substrato. Pari a $0,75 \text{ mg/cm}^2$ per profondità di due micrometri e a 1.3 mg/cm^2 per profondità di 4,8 micrometri.

Ottimizzazione SPF e UVAPF

I prodotti presentano fattore di protezione diversi in base alle sostanze utilizzate. Si possono utilizzare miscele, sia per rendere migliore la protezione, sia per consentire di abbassare le concentrazioni dei singoli filtri, in modo tale da rimanere nell'intorno dei massimi di uno -5%, al fine di ridurre la possibilità di formazione di aggregati. Inoltre le miscele possono consentire solo svilupparsi di un effetto sinergico, per ottenere valori tali di protezione che sono assai maggiori della somma dei fattori di protezione delle varie componenti usate singolarmente. Inoltre l'abbassamento della concentrazione dovuta all'uso di miscele, consente di diminuire il rischio di assorbimento percutaneo, irritazione e fenomeni simili. Infine permette di abbassare il costo del prodotto finale.

In caso di abbassamento della concentrazione dei filtri è possibile usare delle sostanze dette SPF boosters, che non hanno di per sé capacità filtrante, ma sono in grado di aumentare di molto il fattore di protezione.

Tra queste sostanze troviamo:

- polimeri: come il tricontanyl
- oli
- cere
- burri

Alcune di queste sostanze possono anche contenere quantità variabili di agenti filtranti, come la cera carnauba, che contiene dei derivati cinnamici. Si possono inoltre aggiungere dei film-builders, ovvero sostanze che permettono di aumentare il tempo di permanenza sulla pelle del prodotto.

Fotostabilità

Per determinarla è necessario svolgere un test sul prodotto. È una caratteristica dipende da:

- tipo di filtro: alcuni sono estremamente stabili e presentano una minima riduzione dell'assorbanza, mentre altri isomerizzano facilmente e l'isomero che si forma può avere assorbanza più bassa. altri ancora vengono degradati (cioè si ha rottura dei legami) e in certi casi possono dare anche delle reazioni avverse
- veicolo
- interazione con altri ingredienti: i prodotti conservati normalmente temperature moderate non hanno problemi, ma se sono esposti al sole (quindi sottoposti a una certa razione di energia) possono averne, in quanto possono presentare variazioni della struttura

Per la valutazione sono disponibili test in vitro e in vivo (questi ultimi ammessi per testare prodotti i cui filtri sono già presenti in allegato). I test in vitro prevedono l'uso di un substrato che simuli la pelle (quarzo, pelle isolata, pelli ricostituita, cerotto trasparente...), che viene sottoposto ad irraggiamento solare o di una lampada a xenon. O si misura la variazione del fattore di protezione (se non ce è stabile, altrimenti se la degradazione) oppure si valuta la differenza di concentrazione del filtro solare, tramite analisi quantitativa HPLC (processo rosso se lungo, ma permette di verificare la comparsa di altri prodotti, come isomeri e prodotti di degradazione). I test in vivo ne esistono essenzialmente due:

- misura della riflettanza diffusa che deriva dalla pelle su cui viene applicato il prodotto, ottenuta grazie all'uso di fibre ottiche. È un processo poco invasivo
- stripping method: prevede applicazione del prodotto, l'esposizione all'irraggiamento, estrazione dei primi strati della cute attraverso l'uso di particolari cerotti, estrazione del filtro e valutazione la sua concentrazione tramite HPLC. Permette di valutare anche l'assorbimento percutaneo

Sostantività

E' la proprietà che indica la capacità del prodotto di rimanere appeso alla cute, evitando l'assorbimento percutaneo. Per prolungare il tempo di adesione si può inserire sulla molecola filtro un gruppo ammonico quaternario (oppure gruppi alchilici o siliconici), che avendo carica positiva presenta elevata affinità per la cheratina, che presenta generalmente una carica negativa.

Di questi filtri cationici approvati per l'applicazione sulla pelle non serve a nessuno presente in allegato, che però presenta un composto usato nei prodotti per capelli (può essere utile in quanto l'irraggiamento danneggiò ulteriormente il capello già rovinato da processi di colorazione, stiraggio e simili).

Per migliorare questa caratteristica si può agire anche sul veicolo. Per esempio si possono inserire sostanze idrorepellenti come polimeri acrilici e siliconici, che spesso fungono anche da SPF boosters.

Per determinare l'idrorepellenza di una sostanza si ricorre al test di water resistance, effettuato sia in vivo (quello ufficiale) e in vitro. Il primo test di questo tipo venne sviluppato dalla FDA americana circa vent'anni fa, nel 2005 è stato ufficializzato un commesso in Europa dal COLIPA (sostanzialmente uguale a quello americano). Il test simula le condizioni a cui può essere sottoposto il prodotto; viene condotto su soggetti volontari, si applica il filtro (in genere sulla schiena) e si calcola il fattore di protezione prima e dopo il contatto con l'acqua (facendo notare il soggetto o facendogli usare una parte del corpo, per esempio l'avambraccio, in una piccola vaschetta). Si valuta il prodotto come water-resistant o very-water-resistant. Per la valutazione water-resistant sono previsti nei contatti con l'acqua per 20 minuti. Dopo l'applicazione del filtro si aspettano 15-20 minuti, necessari per far evaporare l'acqua presente e far restare solamente il film lipidico (è un protocollo che va rispettato per tutti test e per l'uso quotidiano; non si applica per formulazione completamente lipidiche, in quanto non necessario). Il soggetto sta 20 minuti in acqua, si asciuga e aspetta 15 minuti, per poi entrare in acqua per altri 20 minuti; infine si asciuga prima che venga effettuata la valutazione finale.

Per la valutazione di very-water-resistant si effettuano quattro sessioni da 20 minuti in acqua, intervallate da 15 minuti di attesa.

Secondo il COLIPA la resistenza l'acqua viene espressa con le percentuali di mantenimento della resistenza all'acqua (%WRRi). Viene espressa dalla seguente equazione:

$$\%WRRi = \left(\frac{SPFiw - 1}{SPFis - 1} \right) \times 100$$

dove: $SPFiw$ = SPF medio dopo immersione in acqua.
 $SPFis$ = SPF statico medio.

se tale valore è superiore o uguale al 50% dopo due contatti con l'acqua, il prodotto è water-resistant, se lo è dopo quattro contatti, il prodotto è very-water-resistant.

Assorbimento percutaneo

Tale fenomeno dipende da:

- caratteristiche del filtro: peso molecolare, polarità, salubrità, capacità di formare legami idrogeno, lipofilità...Le molecole assorbite sono in genere quelle aventi piccole dimensioni, come cinnamati, salicilati, derivati del PABA e benzofenoni.
- Veicolo: in base dal tipo (olio, emozionante,..) può determinarne un aumento o una diminuzione.

Esistono sia test in vitro che in vivo (questi solo su filtri già presenti in allegato). I test in vivo prevedono lo stripping method, secondo il quale sia il prodotto, si attendono fino a otto ore (massimo tempo per cui si può rimanere a contatto con il prodotto giornalmente) e infine si fa l'analisi.

I test in vitro prevedono il prelievo di fluidi corporei, 50a causa dell'assorbimento cutaneo si possono trovare dei metaboliti insoliti all'interno di sangue e urine. Questo sistema si basa sull'uso di celle di diffusione, ovvero due compartimenti separati da una membrana permeabile che può essere pelle umana isolata, oppure la pelle isolata da animali, ma solo nel caso in cui essa sia ottenibile senza uccidere l'animale (per esempio il maiale, di cui si usa la pelle dell'orecchio; non è possibile usare ratti topi in quanto è necessario uccidere gli animali), o pelle ricostituita (come sola epidermide o come epidermide e derma; alcune possono presentare anche i melanociti, per valutare anche la pigmentazione). La sezione della cella che funge da donatore contiene substrato su cui viene applicato il prodotto, nella cella ricevente è in

genere inserito un sistema tampone (che mantiene il Ph simile fisiologico di 7,4). In questo test si valuta la concentrazione del filtro del liquido ricevente, oppure si fanno valutazioni di penetrazione del filtro a vari livelli della pelle, usando un particolare microtomo che permette di selezionare la pelle in piccoli si, da cui si estrae poi il filtro solare per farne l'analisi quantitativa.

Il veicolo può determinare il livello di penetrazione (fino allo strato corneo o ancora più a fondo).

Dagli studi ha determinato che:

- essendo lipofili, la maggior parte dei filtri si stratificano sul corneo e quindi non presentano problemi di assorbimento percutaneo. Pochi sono capaci di penetrare, come il benzofenone-3, di cui sono stati identificati dei metaboliti in sangue e urine
- i filtri fisici si localizzano soprattutto negli strati superficiali, soprattutto il biossido di titanio e l'ossido di zinco, e quindi non penetrano. Secondo alcuni recenti studi se preparati in forma nanometrica sono in grado di penetrare; comunque si hanno pochi studi a loro riguardo, in quanto di uso relativamente recente. I filtri fisici rivestiti non presentano problemi, in quanto la natura lipofila del rivestimento favorisce la deposizione sul corneo

Ha quindi la possibilità di inserire i filtri all'interno di sistemi incapsulati, anche per renderne più sicuro l'uso, oltreché per migliorare la sostantività. Questi sono ancora poco utilizzati, in quanto presentano un prezzo superiore. L'incapsulamento possono essere:

- liposomi. Sistema vescicolare di fosfolipidi
- miosomi: sono tensioattivi non ionici
- nanoparticelle lipidiche solide (SLN): danno anche vantaggi sul fattore di protezione solare, in quanto l'effetto assorbente del filtro si somma a quello riflettente della matrice lipidica
- microparticelle polimeriche
- ciclodestrine

I primi due sistemi sono i meno indicati, in quanto presentano sempre fenomeni di penetrazione.

L'incapsulamento consente:

- aumento della stabilità: poiché si riducono i fenomeni di isomerizzazione e di degradazione
- omogenea distribuzione del prodotto
- aumento della sostantività: se l'incapsulamento viene effettuato usando dei polimeri cationici, in quanto si legano bene alla cheratina negativa
- riduce il contatto diretto del filtro con la pelle senza sacrificare la funzione permette un rilascio lento
- evita assorbimento percutaneo: permettono di non penetrare oltre lo strato corneo

INVECCHIAMENTO CUTANEO

Evento fisiologico dovuto ad un processo degenerativo che inizia molto lentamente a partire dai 25 anni e si manifesta visibilmente dai 40 anni in poi.

Abbiamo due tipi di invecchiamento:

- Invecchiamento intrinseco (cronoinvecchiamento), dovuto a Fattori ormonali, metabolici, nutrizionali, genetici, stile di vita
- Invecchiamento estrinseco (fotoinvecchiamento) dovuto a Fattori metabolici, nutrizionali, genetici, stile di vita

Il principale imputato dell'invecchiamento è lo stress ossidativo. I fattori che contribuiscono al suo aumento e quindi, anche alla base dell'invecchiamento della cute (perdita di elasticità, rughe, macchie cutanee, disidratazione..) sono:

- Radiazioni UVA/UVB
- Riduzione dei sistemi di antiossidanti enzimatici e molecole naturali
- Stress termico
- Presenza di metalli di transizione (Fe^{2+} , Cu^{2+}) che favoriscono la formazione di radicali liberi che agiscono sulle strutture cutanee
- Inquinamento
- Radicali liberi dell'ossigeno (ROS: ossigeno singoletto, anione superossido, radicale perossido, perossido di H, radicale idrossico.
- Radiazioni ultraviolette, principali responsabili della formazione di ROS perché trasferiscono l'energia sui centri cromofori quali bilirubina, melanina..si trasformano in radicali e formano i ROS che agiscono su vari componenti extra cellulari, quali proteine, zuccheri, lipidi, acidi nucleici, con conseguente degradazione e danno delle strutture.
- RNS specie radicali dell'azoto (ossido nitrico, diossido di azoto, ione perossinitrito)
- Aldeidi tossiche (RCS) che derivano dalla degradazione di lipidi e provocano danno a proteine e DNA. Una delle più attive è la 4-idrossinonenale (HNE)
- Sintesi e attivazione di metalloproteinasi che si trovano nella matrice extracellulare. Degradano collagene ed elastina. In condizioni normali sono inattive perché presente un fattore inibente le metalloproteasi (TIMPs), ma in condizioni di stress ossidativo si attiva

Contro l'invecchiamento cutaneo possiamo intervenire attraverso sistemi di difesa naturali enzimatici e non.

Sistemi di difesa naturali enzimatici:

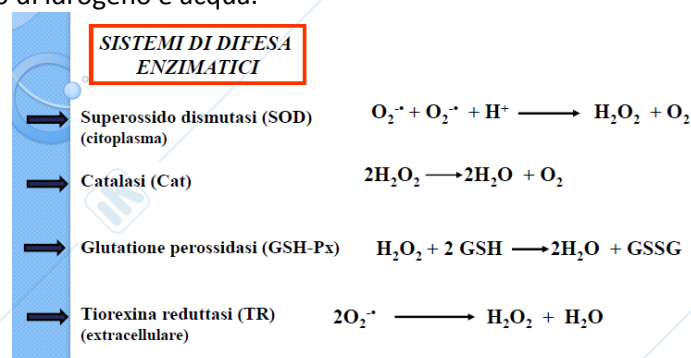
- SOD: superossido dismutasi
- Catalasi
- Glutazione perossidasi
- Tiorexina reducttasi

Sistemi di difesa naturali non enzimatici:

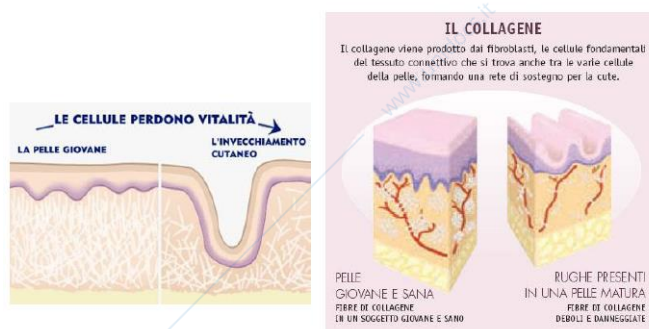
- Vit E
- Vit C
- Coenzima Q
- GSH
- Acido lipoico
- Tioredoxina
- Acido ascorbico

La SOD nel citoplasma funziona verso l'anione superossido che viene trasformato in perossido di idrogeno (altra specie ossidante) e ossigeno. Interviene la catalasi che converte il perossido di idrogeno in acqua e ossigeno (anche qui la glutazione perossidasi inattiva il perossido di idrogeno convertendolo in due

molecole d'acqua). La tiorexina reduttasi è attiva in ambiente extracellulare e converte l'anione superossido in perossido di idrogeno e acqua.



I primi segni visibili dell'invecchiamento cutaneo sono le rughe, pieghe o solchi lineari e sottili che si formano sulla superficie di pelli rese aride e poco elastiche dall'inesorabile trascorrere del tempo.



ANTIAGING

Acido ascorbico

La vitamina C è solubile in acqua e le sue funzioni nel comparto acquoso della cellula sono: donazione di elettroni, neutralizzazione dei radicali liberi e protezione delle strutture intracellulari dallo stress ossidativo. L'acido ascorbico è un cofattore essenziale per gli enzimi lisil idrossilasi e prolin idrossilasi, che sono entrambi necessari per l'elaborazione post-trascrizionale della biosintesi del collagene (tipo I e III). Stimolando queste vie biosintetiche, l'acido ascorbico ha la capacità di aumentare la sintesi di collagene e ridurre l'aspetto delle rughe. Inoltre, l'ascorbato inibisce la biosintesi di elastina, aiutando il trattamento della pelle fotoinvecchiata.

Carotenoidi: Alfa-carotene, beta-carotene, licopene e Vit A

Per molti anni l'importanza nutrizionale dei carotenoidi è stata quasi esclusivamente correlata alla capacità di fungere da precursori della vitamina A (o retinolo). Si tratta in effetti di una caratteristica molto importante, tipica di alcuni carotenoidi ed in modo particolare del B-carotene. L'alfa-carotene, invece, genera vitamina A meno facilmente della forma B, ma ha un'attività antiossidante maggiore del 38%; ed è proprio quest'attività protettiva a suscitare l'interesse dei ricercatori. Oltre alla funzione provitaminica, infatti, occorre sottolineare come diversi carotenoidi esercitino effetti protettivi nei confronti di svariate patologie; il tutto grazie alla neutralizzazione di sostanze aggressive, gli ormai tristemente famosi radicali liberi (agiscono come quancher dell'ossigeno singoletto e di altre specie reattive dell'ossigeno)

Licopene: antiossidante e antitumorale

Vit A: Aumento del rinnovo cellulare strati epidermici; Regolarizzazione processo di cheratinizzazione;

Aumento elasticità cutanea; Riduzione profondità delle rughe

ANTIOSSIDANTI NON FENOLICI

Alfa-tocoferolo (Vit E)

La vitamina E o tocoferolo previene le reazioni di ossidazione dei lipidi polinsaturi e agisce come antiossidante biologico.

In particolare nel corpo umano il tocoferolo è il principale antiossidante liposolubile ad esercitare un effetto protettivo nei confronti degli stress ossidativi. Svolge in questo senso un'azione simile a quella della vitamina C.

Tocotrienoli

Hanno la stessa struttura della Vit E, a parte per la presenza di insaturazioni sulla catena laterale fillica.

- antiossidanti di tipo chain-breackers
- maggiore affinità a livello delle membrane cellulari
- attività antiossidante 40-60 volte maggiore dei tocoferoli

Coenzima Q

L'attività è dovuta ai gruppi fenolici. Efficace nel controllare la perossidazione dei lipidi di membrana e delle aterogene particelle di colesterolo LDL. Il più usato è il Q10

FLAVONOIDI

I flavonoidi (o bioflavonoidi) sono composti chimici naturali, diffusi nelle piante superiori e particolarmente conosciuti ed apprezzati per le loro proprietà salutistiche. Potenti antiossidanti, sono utili per garantire l'ottimale funzionamento di fegato, sistema immunitario e capillari; contribuiscono inoltre alla prevenzione di numerose patologie, come quelle cardiovascolari, infiammatorie e persino alcune forme tumorali.

L'ampia varietà di azioni biologiche ascritte ai flavonoidi dipende in gran parte dalla loro capacità di bloccare il danno provocato dai radicali liberi, che si correla in maniera importante con molte patologie croniche degenerative.

Quercetina: si trova per esempio nella cipolla, nel grano saraceno e nelle mele

Rutina: nell'arancia, nel pompelmo e negli altri agrumi

Genesteina: isoflavone della soia che agisce contro i radicali perossidici e gli inibitori delle metalloproteinasi

Proantocianidina A2

10 volte più attiva della Vitamina E. Si ottiene dall'ippocastano.

- Radical scavenger
- Azione antieritematogena
- Effetto protettivo verso gli antiossidanti endogeni
- Inibizione degli enzimi proteolitici ed idrolitici

Procianidine Vitis vinifera: Effetto paragonabile alla Vitamina E. Effetto sinergico in associazione ai precedenti

Polifenoli della mela: sono catechine, flavonoli, antocianidine, acidi fenolici. Sono contenuti specialmente nella buccia

Estratto di Capparis spinosa (cappero): contiene flavonoidi e acidi cinnamici. Agiscono contro i radicali lipoperossidici e proteggono dalle radiazioni UV

Polifenoli del tè nero e Polifenoli del tè verde

Scavengers dell'ossigeno singoletto, anione superossido, radicale ossidrilico, perossido di idrogeno, radicali perossidici
Inibitori delle MMP

Proteggono il DNA dall'ossidazione

Estratto di arancia rossa: contengono acido ascorbico, antocianine, flavoni e acidi idrossicinnamici.

Agiscono contro le ROS

Antiossidanti dall'olivo: si possono ottenere dalle foglie o dalle acque reflue della lavorazione dell'olio. Comprendono l'acido oleanolico, che presenta un ossidril non fenolico ma alcolico, e l'oleuropeina, un polifenolo.

AHA: azione esfoliante

MIORILASSANTI

SOSTANZE CHE AGISCONO AL LIVELLO DEL DERMA

Bava di lumaca

Ristrutturazione della matrice extracellulare e derma

Migliora l'idratazione e l'elasticità cutanea

Stimola processi rigenerativi

Antiossidante/antiradicalica

Inibizione MMP

Stimolazione fibroblasti

IDRATANTI

ANTIOSSIDANTI E RADICAL SCAVANGERS

Sono sostanze introdotte nei prodotti cosmetici per proteggerli dall'ossidazione della fase lipofila o per prevenire l'invecchiamento cutaneo dovuto allo stress ossidativo (azione funzionale).

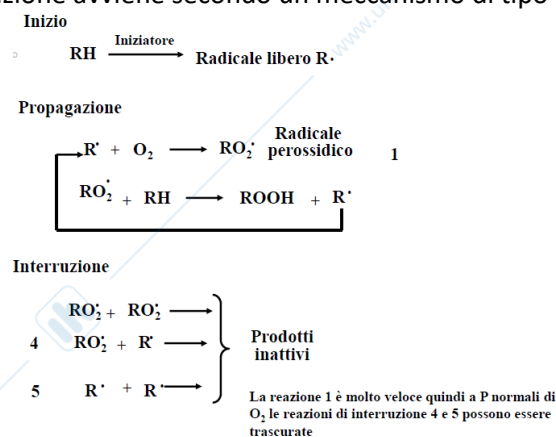
Per quanto concerne il prodotto, le alterazioni che può subire possono essere dovute a:

- attività enzimatica: dovuta alla presenza di microrganismi
- elementi di natura fisica aventi un certo contenuto energetico (radiazioni UV, calore..)
- elementi di natura chimica: come perossidi e tracce di metalli (soprattutto ioni ferrici e rameici)

Le alterazioni, che riguardano principalmente i grassi/lipidi, sono:

- idrolisi (perché un piccolo quantitativo di acqua è sempre presente nella preparazione)
- polimerizzazione: processo favorito dalle alte temperature
- autossidazione: porta all'irrancidimento della sostanza. Viene percepito come variazione delle caratteristiche organolettiche (odore).

L'alterazione dovuta all'ossidazione avviene secondo un meccanismo di tipo radicalico:



nella prima fase, per azione di un iniziatore, si ha l'allontanamento di un atomo di idrogeno tramite scissione omolitica e si forma un radicale R; nella fase di propagazione interagisce con l'ossigeno per formare un radicale perossidico, una specie particolarmente ossidante. Il radicale perossidico interagisce con la molecola iniziale, formando un idroperossido e un ulteriore radicale R. La fase di terminazione prevede la formazione di prodotti inattivi.

Una volta avviato tale processo, esso non si arresta, in quanto le reazioni della fase di propagazione hanno velocità molto elevata, mentre quelle della fase di terminazione sono molto lente e quindi trascurabili.

Gli idrogeni più mobili sono quelli presenti sugli atomi di carbonio adiacenti ad un doppio legame, ovvero gli idrogeni allilici. In caso di interazione tra acquisti e un radicale perossido si ha la formazione di un radicale detto allilico.

Un odore sgradevole che si genera da una sostanza ossidata è dovuto alla formazione di aldeidi e chetoni (sostanze volatili, perché sono molto piccole) per decomposizione degli idroperossidi, che sono delle molecole poco stabili.

Inoltre le reazioni della fase di propagazione sono teoricamente infinite, a causa della presenza di forme di risonanza degli idroperossidi, il cui numero aumenta all'aumentare del grado di insaturazione e quindi delle forme in cui gli idroperossidi possono essere presenti.

Il processo appena descritto avviene facilmente per acidi grassi insaturi. Anche per gli acidi grassi saturi è possibile avere un processo ossidativo, ma sono necessarie delle temperature particolarmente elevate, che difficilmente vengono raggiunte; in genere questi subiscono una beta-ossidazione, per cui si libera acido ossalico e un altro a catena più corta.

La velocità del processo di ossidazione aumenta con la lunghezza della catena di atomi di carbonio.

I prodotti primari sono gli idroperossidi, che determinano la comparsa di prodotti secondari come alcoli e chetoni.

Autossidazione

affinché si verifichi basta solo la presenza di ossigeno, che si addiziona ad un doppio legame, scindedolo. Il radicale perossidico strappa un idrogeno e si forma l'idroperossido, che in questo caso si può scindere per dare due radicali: quello RO, da cui si originano aldeidi e chetoni, e quello OH (radicale ossidrilico), che ha elevato potere ossidante e può attaccare il substrato di partenza RH, portando alla formazione del radicale R e di acqua.

In questo caso la formazione di acqua un ambiente favorevole allo sviluppo microbico, per questo motivo è necessario giungere alla preparazione anche di conservanti, anche se la fase iniziale è solo quella lipidica.

Per prevenire e ritardare i processi ossidativi si può intervenire a diversi livelli:

- sugli iniziatori, mantenendo il prodotto in determinate condizioni di conservazione (per esempio un luogo fresco al riparo dalla luce o usando agenti chelanti, come EDTA, per bloccare eventuali tracce di metalli)
- evitare il più possibile il contatto con l'ossigeno. Mentre in campo farmaceutico vengono utilizzati strumenti in grado di generare un vuoto, in quello cosmetico vengono usate sostanze capaci di consumare l'ossigeno (come l'acido ascorbico o il suo estere, l'ascorbil palmitato)
- bloccare i radicali che si formano usando degli agenti antiradicalici oppure miscele di sostanze che intervengono a più livelli del processo

Antiradicalici o antiossidanti primari

Sono sostanze capaci di cedere facilmente elettroni e atomi di idrogeno. L'esempio più classico è rappresentato dai fenoli, che possiedono un idrogeno assai mobile.



Dove AH rappresenta l'antiradicalico, RCOO è il radicale neutralizzato e A è un radicale non reattivo, poiché tende a dimerizzare con se stesso e quindi non continua la catena ossidativa.

Dato che dopo aver ceduto l'idrogeno queste molecole non sono più in grado di svolgere la loro funzione, spesso usano al loro supporto degli antiossidanti secondari, che determinano un effetto sinergico in quanto sono capaci di ripristinare l'antiossidante primario.



Dove BH è l'antiossidante secondario, che è sostanzialmente una specie riducente. Il secondario è inoltre in grado di consumare l'ossigeno (spesso viene usato l'acido ascorbico). La reazione del radicale che si forma è impedita da fattori sterici.

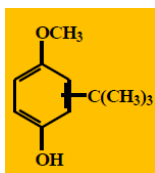
Una miscela tipo ha come antiossidante primario la vitamina E, come secondario l'acido ascorbico, come sequestrante l'EDTA è anche un filtro UV (inibisce l'apporto energetico delle radiazioni che possono dare inizio al processo).

Tra le antiossidanti primari possono trovare quelli:

- fenolici: sono quelli maggiormente utilizzati. Il gruppo che esplica la funzione è l'ossidrilico fenolico
- chinonici: in generale sono i derivati dell'idrochinone. Azione dovuta a gruppi ossidrilici.
- Idrossicomani: come la Vit E e gli altri tocoferoli. Il gruppo funzionale è sempre un ossidrilico fenolico
- Amminici: come la lecitina e alcuni amminoacidi. Funzione svolta da gruppi amminici.
- Inorganici o organici (e loro sali): come acido ascorbico, ascorbil palmitato, acido citrico, acido malico, acido tartarico...
- Naturali: sono estratti di piante, contengono principalmente polifenoli. Possono essere anche prodotti di derivazione naturale

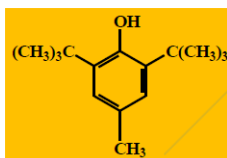
ANTIOSSIDANTI FENOLICI

Butilidrossianisolo (BHA)



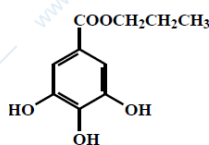
molcola che presenta, in orto o in meta al gruppo ossidrilico, un gruppo terzialbutilico. Dopo che ha svolto la sua funzione rimane come radicale fenossi, ma il gruppo terzialbutilico, estremamente ingombrante, impedisce ulteriori reazioni radicaliche. La possibilità di risonanza con l'anello aromatico porta la formazione di un prodotto che dimerizza (innocuo)

Butilidrossitoluolo (BHT)



presenta due gruppi terzialbutilici che si dispongono entrambi in orto rispetto al gruppo ossidrilico determinando un ingombro sul radicale fenossi maggiore di quello che ha nel BHA. Come il BHA, anche questo è solubile in fase lipidica (dove infatti interessa che svolga la sua funzione)

Gallato di propile



La sua azione è svolta dai suoi tre ossidrilici fenolici. Possono essere usati anche altri gallati

Acido nordiidroguaiaretico (NDGA)

Presenta due anelli benzenici con 4 gruppi ossidrilici

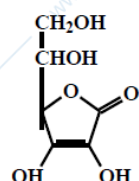
Alfa-tocoferolo (vit E)

L'alfa è l'isomero più attivo con azione antiossidante tra i tocoferoli. È un chain-braker (rompe la catena radicalica) e un quencher (lega il radicale ossigeno singoletto). Viene usato sia per la protezione del prodotto che della pelle.

La lunga catena lo rende liposolubile, permettendogli di inserirsi nelle membrane biologiche, lasciando all'esterno di essere soltanto l'anello benzenico con gli idrossili funzionali.

ANTIOSSIDANTI NON FENOLICI

acido ascorbico



presenta dei problemi di stabilità. È solubile in acqua, quindi è poco utile per proteggere le fasi lipidiche. Svolge la sua attività grazie agli ossidrilici. Per ossidazione il doppio legame viene eliminato e si sviluppano due gruppi chetonici.

Ascorbil palmitato

È l'estere del precedente con l'acido ascorbico che lo rende lipofilo

Lecitina

non viene molto usata, in quanto costituisce un buon substrato per la crescita di microrganismi

SEQUESTRANTI

Acido etilendiamminotetracetico (EDTA)

Acido idrossietilendiamminotriacetico (HEDTA): un gruppo acetico è sostituito con un gruppo idrossietilico

Acido citrico e acido tartarico: sono idrossiacidi che possono essere usati anche come regolatori del Ph della formulazione

ANTIOSSIDANTI NATURALI

presentano nulla o bassa tossicità. Il loro uso si sta nuovamente diffondendo, in quanto per BHT e BHA esistono studi in vitro e su animali che evidenziano una potenziale azione cancerogena, che però non è stata ancora dimostrata.

Generalmente in concentrazioni molto basse (0,02-0,03%), perché dagli studi affermano che degli antiossidanti usati a concentrazioni elevate assumono un'azione proossidante.

Presenta inoltre degli svantaggi in quanto possono dare delle colorazioni degli odori particolari, hanno costi molto elevati a causa dei processi di estrazione necessari e possono avere interazioni indesiderate con altri componenti della formulazione

Flavonoidi

sono antiradicalici e interruttori della lipossidazione, ma vengono usati soprattutto come sostanze funzionali (per esempio possono essere usati come coloranti naturali). Fondamentale per questo tipo di azione è la presenza di due ossidrilici in orto tra di loro, in quella che viene definita la posizione catecolica (specialmente nelle posizioni 3' e 4'). Altre componenti non sono fondamentali

Acidi fenolici

sono molto presenti nelle piante, specialmente nei cereali altri vegetali, dove ha la funzione di proteggere dall'ossidazione la pianta stessa. Comprendono:

- Acido caffeico: presenta 2 ossidrilici catecolici
- Acido ferulico: si trova nella crusca del riso nella patata (questa contiene derivati esterei, che quando viene sbucciata si ossidano, dando la caratteristica colorazione scura)
- Acido clorogenico

sono filtranti delle radiazioni UV, antiossidanti e radical scavenger, deodoranti e antimicrobici. Per questo sono definite come sostanze multiattive, il curioso preferito per ridurre il numero dei componenti delle preparazioni.

Inoltre negli antiossidanti naturali rientrano anche altri di natura fenolica, ricavati da rosmarino e dalla salvia

CARATTERISTICHE DEGLI ANTIOSSIDANTI

sono sostanze non ancora regolamentate in un allegato ma è comunque necessario mantenere la sicurezza dell'impiego. Preferibilmente devono:

- non avere odore particolare
- essere solubili nella fase da proteggere (lipidica)
- non essere colorati
- non modificare il Ph del mezzo
- non dare tossicità o sensibilizzazione

per esempio i gallati e l'NDGA, in seguito all'interazione con la luce, sviluppano delle colorazioni, per cui si preferisce usare il BHT e il BHA.

L'ascorbil palmitato interferisce con la stabilità delle emulsioni, poiché si inserisce all'interfaccia tra le due fasi.

I tocoferoli liberi si disattivano facilmente ed è quindi preferibile usare i loro derivati.

Il trietilcitrato (usato nei prodotti deodoranti in quanto ha attività antienzimatica) è incompatibile con la cera d'api e gli oli vegetali, inoltre sviluppo colorazione gialla, specialmente se esposto alla luce. Per risolvere i vari e possibili problemi si ricorre all'uso di miscele di antiossidanti che si trovano già pronte in commercio

DETERMINAZIONE DELLO STATO OSSIDATIVO

può essere indicato nelle schede tecniche come indice di perossidi, dato valutato tramite titolazione iodometrica. Rappresenta i milliequivalenti di perossido contenuti in 1 Kg di grasso/olio, corrispondenti ha i millilitri di una soluzione di tiosolfato di sodio 0.01 N. Si usa lo ioduro, che viene ossidato a iodio molecolare in presenza di perossidi; infine si titola lo iodio che si è formato con la soluzione di tiosolfato.

Se tale valore è superiore a 10, la sostanza non può essere usata; se è compreso tra 5 e 10, l'ossidazione può essere già in corso; se invece deve essere svolto dall'azienda produttrice, soprattutto durante la fase di conservazione delle scorte.

Altrimenti si può determinare il grado di efficacia di un antiossidante grazie al test di efficacia (o swift test).

A una sostanza di riferimento (generalmente un derivato dell'acido linoleico) viene aggiunto un antiossidante; si sottopone poi la miscela a condizioni ossidanti, aumentando la temperatura e il contatto con l'ossigeno. Si misurano poi i perossidi che si formano, fino ad arrivare a un valore standard di 100 milliequivalenti. Tanto maggiore è il tempo necessario per raggiungere tale valore, tanto più è efficace l'antiossidante.

IDRATAZIONE CUTANEA

Principi funzionali idratanti si possono trovare anche all'interno di prodotti non specifici (come quelli antiaging, in quanto la secchezza della pelle è un'espressione dell'invecchiamento cutaneo).

La nostra pelle è composta da:

- Acqua (67-70%)
- Proteine (20-27%)
- Lipidi (2-35)
- Glucidi (0.3-0.5)
- Sali

L'acqua può essere presente come

- Acqua legata: combinata con altre componenti della cute. È quella maggiormente trattenuta; difficilmente subisce delle variazioni
- Acqua di imbibizione: si trova prevalentemente nella matrice extracellulare, dove si hanno polimeri di collagene e polisaccaridi che tendono a solvatarsi, dando elasticità e sostegno
- Acqua libera: viene persa sotto forma di vapore

Gli strati della pelle hanno contenuto idrico e composizione diversi.

Il derma contiene circa il 70% dell'acqua totale, la cui quantità viene poco influenzata dagli agenti esterni. Può variare in base all'età (poiché viene trattenuta dal collagene, dall'elastina e dai mucopolisaccaridi, per azione dei fibroblasti, che diminuiscono la loro attività con l'invecchiamento) e a particolari condizioni patologiche o per danno solare.

L'epidermide è costituito da strati di cellule vitali (dallo strato basale a quello granuloso). L'acqua a questo livello può essere intracellulare (non si modifica per azione dei fattori esterni, varia solo in conseguenza a patologie gravi) e intercellulare (varia continuamente, in base alle necessità nutrizionali dei tessuti). L'acqua giunge a questo livello quando il derma, che è una zona molto vascolarizzata, diviene saturo dall'acqua che vi giunge per filtrazione degli endoteli tramite l'attraversamento di giunzioni dermo-epidermiche.

Lo strato corneo è costituito da cellule non vitali, i corneociti, ed è una zona contenente un minore livello di idratazione. L'acqua generalmente legata a proteine (le cheratine dei cheratinociti) e a lipidi intercellulari (che hanno la funzione di tenere ben adesi i corneociti tra di loro, determinando l'integrità della struttura e, di conseguenza, la quantità d'acqua presente); si ha anche acqua in forma libera.

L'idratazione della pelle, specialmente dello strato corneo, è importante in quanto determina le caratteristiche di morbidezza ed elasticità, determinando un migliore adattamento ai movimenti corporei. Se l'acqua viene a mancare, la pelle si irrigidisce e può andare incontro a screpolature (effetto estetico) oppure alla perdita dell'effetto barriera.

Lo strato corneo che mantiene bene l'acqua è di tipo compatto, con corneociti "cementificati" dai lipidi; il corneo meno compatto, che si trova generalmente nella zona superiore dello strato, è il luogo dove avviene l'eliminazione di cellule, tramite desquamazione.

Importante è sapere che i prodotti per l'idratazione devono agire solo a livello dello strato corneo, bisogna dunque diffidare quelli che garantiscono una "idratazione profonda".

Lo strato corneo presenta delle caratteristiche fondamentali:

- Costituisce una barriera (grazie alla cementificazione dei corneociti) che consente di trattenere l'acqua. Un'eccessiva perdita di liquido può essere dovuta alla perdita di tale effetto, quindi si usano prodotti atti a ricostituire la barriera stessa.
- Sulla superficie presenta un film idrolipidico, che funge da ulteriore barriera contro la perdita dell'acqua transcutanea. I lipidi che legano i corneociti sono disposti in lamelle, separate tra di loro da strati acquosi. Tali strutture sono costituite prevalentemente da lipidi anfifilici, con raggruppamenti polari che permettono la disposizione a doppio strato. Vi si trovano spesso colesterolo, acidi grassi liberi, squalene e ceramidi (queste presentano raggruppamenti idrofili che si rivolgono verso l'acqua, mentre il resto va a formare il doppio strato). Si possono trovare come

leganti dell'acqua anche le componenti idrofile degli amminoacidi (che si legano tramite legami H o interazioni elettrostatiche). Il film idrolipidico (indicato anche come emulsione fisiologica) ha funzione protettiva, batteriostatica, tampone acidificante, emolliente (per presenza di lipidi), idratante (per presenza di sostanze igroscopiche): la difesa antimicrobica è legata al PH acido della pelle, in grado di inibire l'attività dei microrganismi.

La fase acquosa del film idrolipidico è costituita da:

- Acqua (componente prevalente)
- Elettroliti (soprattutto cloruri di sodio e di potassio)
- Zuccheri
- Sostanze azotate: amminoacidi e urea (usata anche come idratante)
- Acido lattico/lattato di sodio; che costituisce il sistema tampone

L'acqua deriva dalla secrezione sudorale e dalla perpiratio insesibilis

La fase lipidica del film idrolipido presenta:

- Trigliceridi
- Acidi grassi liberi
- Esteri sterolici
- Esteri cerosi
- Squalene
- Ceramidi: sono presenti e usati più che altro i loro prodotti di degradazione, che permettono di mantenere uno stato fisico liquido
- Sfingolipidi

I lipidi derivano dalla secrezione sebacea (trigliceridi e squalene) oppure dalla degradazione dei cheratinociti in corneociti (ceramidi, colesterolo e trigliceridi)

La composizione delle due fasi varia in dipendenza da età, sesso (secrezione ormonale), regime alimentare e fattori esterni (come la temperatura)

Ceramidi

Fino ad ora ne sono state identificate 9. Sono derivate dai polialcol a cui è legata una catena alchilica. Hanno una struttura simile a quella della glicerina, ma un gruppo OH è sostituito con un gruppo amminico (si parla quindi di amminoalcol), a cui si lega un acido grasso, portando alla formazione di un composto ammidico. Vengono elaborate nello strato delle cellule granulose dell'epidermide e sono inglobate nei corpi di Odland, durante la trasformazione in corneociti vengono riversate all'esterno, a comporre la cemetificazione

Idratazione della pelle

Dipende dall'equilibrio che si ha tra il trasferimento dell'acqua dagli strati profondi a quelli superficiali (da derma a epidermide) e poi dal corneo all'ambiente esterno. Finché viene mantenuto stabile lo stato di idratazione rimane pressoché invariato.

Lo strato che detiene il maggior potere di ritenzione è il corneo (determina infatti l'efficacia dell'effetto barriera).

Lo stato di idratazione viene valutato in base a:

- Efficienza dell'effetto barriera.
- Water holding capacity: che viene regolato dai lipidi che formano un film occlusivo e dagli agenti NMF (natural moisturizing factors), ovvero le sostanze in grado di trattenere l'acqua.

Tra gli NMF sono compresi:

- Amminoacidi liberi: specialmente serina, alanina e treonina.
- Acido piroglutammico: in forma libera o di sale sodico.
- Urea
- Zuccheri
- Amminozuccheri
- Sistema acido lattico / lattato di sodio.

- Sali minerali.

La tecnica cosmetica ha permesso di ricavare NMF ricostituiti, usabili come singoli ingredienti.

Nella regolazione del livello di idratazione sono coinvolte anche le acquaporine (o acquagliceroporine), proteine che formano canali che regolano il flusso di acqua e glicerolo.

Ne sono stati identificati almeno 12 tipi, distribuiti in organi diversi; nella cute si ha AQP- 3.

Il glicerolo deriva dalla degradazione dei trigliceridi che avviene all'interno della cellula; essendo igroscopico trattiene acqua e quindi svolge azione idratante.

Sono proteine scoperte recentemente e vengono anche usate per la valutazione di varie sostanze, in base al tipo di interazione con queste strutture.

Cause di disidratazione

- Aggressioni climatiche e ambientali (vento, freddo, scarsa umidità relativa, ecc..)
- Aggressioni chimiche: un esempio è rappresentato dai detergenti, i cui tensioattivi possono deteriorare il film lipidico.
- Invecchiamento: l'età determina variazione dell'attività ghiandolare, modificazioni dei fibroblasti, ecc...
- Fattori genetici e costituzionali: invecchiamento precoce dei fibroblasti, scarsa secrezione ghiandolare, ecc...
- Patologie cutanee (come la psoriasi).
- Alimentazione.
- Farmaci con effetti secondari: per esempio i corticosteroidi e gli antidepressivi triciclici.

Valutazione dello stato di idratazione cutanea

Anche al fine di determinare se una sostanza possiede potere idratante.

Vengono effettuati dei test clinici da parte del dermatologo su soggetti volontari.

Viene determinata la TEWL (perdita di acqua transcutanea), ottenuta tramite l'uso di corneometri, che determinano la conducibilità elettrica della pelle (ovviamente la conduzione è tanto maggiore quanto è più presente acqua). è un valore che deve essere riportato dal PIF.

L'utilizzo di un prodotto idratante abbassa il valore di TEWL.

Un problema può essere rappresentato dall'insorgenza di XEROSI, un quadro clinico associato ad eccessiva disidratazione cutanea.

Si può passare da uno stato di desquamazione leggera, fino ad arrivare a forme più profonde, con comparsa di ragadi, che determinano la distruzione della barriera del corneo.

In queste forme più gravi sono spesso riscontrate sensazioni di tensione cutanea, bruciore e prurito; inoltre la rottura della barriera rende più facile l'introduzione di materiali esterni, la cui conseguenza è spesso rappresentata da fenomeni infettivi.

PRODOTTI IDRATANTI

Anche le emulsioni di tipo O/A possono avere una leggera azione idratante, pur non contenendo nessun componente funzionale apposito, in quanto sono costituiti da acqua, lipidi, glicerina e simili.

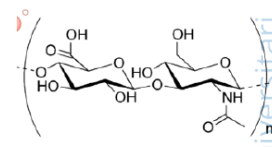
ANTIDISIDRATANTI:

Sono le sostanze che evitano o limitano la perdita di acqua transcutanea, come:

- Umettanti: hanno azione igroscopica, come la glicerina, sorbitolo e alcoli.

L'azione è influenzata dall'umidità ambientale, se risulta troppo bassa questi prodotti non possono prelevare acqua dall'ambiente e così la sottraggono agli strati inferiori della pelle.

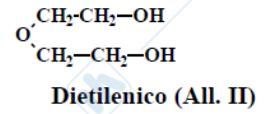
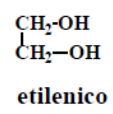
- Sostanze lipidiche occlusive: formano dei film che occludono i pori cutanei, limitando la perdita di acqua. Qualsiasi lipide presenta tale proprietà: I siliconi sono particolarmente idrorepellenti.
- Polimeri idrofili: come gomme, derivati dalla cellulosa e PVP. Formano un film, limitando la perdita di acqua transcutanea, oppure assorbono acqua. Tra questo genere di sostanze sono presenti anche collagene, elastina e acido ialuronico ottenuto da vegetali e animali marini (un tempo usati anche quelli ricavati dai bovini). L'acido ialuronico è spesso inserito nelle formulazioni come idrolizzato, cioè in piccoli frammenti che penetrano meglio e più a fondo nel corneo, migliorando l'effetto che determinano imbibendosi di acqua.



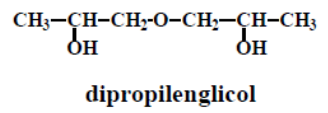
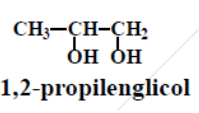
Tra gli agenti umettanti possiamo trovare anche:

- Glicoli: etilenico, dietilenico (trasferito in allegato II nel 2009, in quanto non molto sicuro), dipropilenglicol, 1,2- propilenglicol, polietilenglicoli (solidi o liquidi), polipropilenglicoli, eteri (metiletero, ora presente in Allegato II).
- Sorbitolo: usato al 70% ma si inquina molto facilmente.
- Mannitolo, xilitolo e altri polialcoli
- Poligliceroli
- Eteri del glucosio.
- Siliconi polioli: presentano catene di polietere, come ossido di propilene e, soprattutto, ossido di etilene. Formano un film sulla cute che consente di trattenere l'acqua.

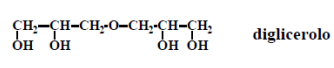
Glicoli



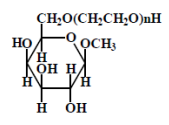
Propilenglicoli



Poligliceroli



Eteri del metilglucosio



Siliconi polioli

Siliconi con catene polietere (OE, OP, OE-OP)
 fluidi viscosità 20-2000 mPa.s
 abbassano la tensione superficiale e interfacciale, buone bagnabilità e spalmabilità
 prevalenza di POE strutture idrofile solubili in H₂O usati come umettanti e antisidratanti in soluzioni, geli e creme
 prevalenza di POP strutture lipofile solubili negli oli con caratteristiche di emulsionanti (A/O e A/S)

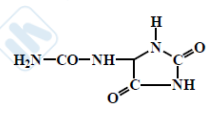
REIDRATANTI:

Sono sostanze contenenti acqua.

Possono dare effetti negativi sulle emulsioni, in quanto possono diminuire la viscosità o separare le fasi. Per evitare questi problemi si usano le singole sostanze, come miele, acidi singoli, idrolizzati di proteine (soprattutto vegetali), urea, acido lattico /lattato di sodio e acido pirrolidin carbossilico. Tra di essi possiamo avere:

- Urea e allantoina: possono avere un'azione CHERATOPLASTICA AMMORBIDENTE, che rende più morbido e plastico lo strato corneo, rendendo la pelle più liscia e delicata. Favoriscono il legame tra l'acqua e le proteine dello strato corneo, perché rompono i legami intra/intermolecolari della cheratina, rendendo più liberi i gruppi di legame per l'acqua (come quelli amminici e carbossilici).

Allantoina



L'urea per avere tale azione deve essere usata a concentrazioni del 5-10%. Può avere problemi di stabilità, quindi il prodotto deve essere mantenuto ad un pH inferiore a 6, perché altrimenti a pH superiori si decompone, formando ammoniaca; per questo viene spesso accoppiata all'acido lattico. L'allantoina svolge la stessa azione, ma a concentrazioni molto minori (0,2-2%). È molto stabile è meno solubile dell'urea, ma questo problema è superato facilmente, in quanto se ne usano concentrazioni più basse. Viene usata anche per preparare altri ingredienti funzionali, associandola

ad altre sostanze come biotina (regola la secrezione sebacea), acido ascorbico (antiossidante) e acido 18-beta-glicerretico (lenitivo).

-NMF ricostituiti: soluzioni acquose contenenti le stesse componenti dell’NMF naturale.

CHERATOPLASTICI E AMMORBIDENTI:

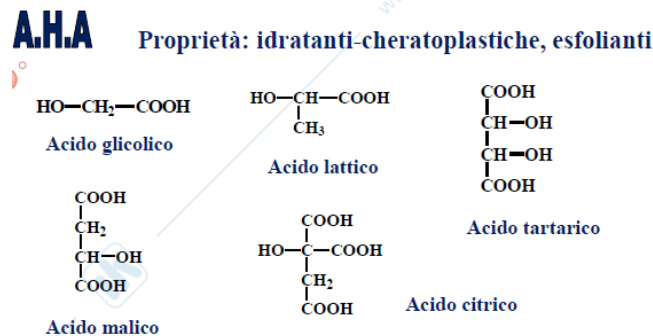
Si usano prevalentemente gli AHA (alfa idrossiacidi). Danno esfoliazione degli strati superficiali, che in genere presentano uno stato di idratazione meno elevato.

Si usano l’acido glicolico, tartarico, citrico, lattico e malico.

L’acido glicolico è quello più attivo, anche per le sue dimensioni molto ridotte. Va usato con cautela, in quanto può dare facilmente irritazione.

Hanno azione diversa in base alla concentrazione:

- Bassa (inferiore al 10%): effetto idratante. Rompono solo i legami più deboli (quelli idrogeno) della cheratina e favoriscono i legami con l’acqua, determinando il rigonfiamento dello strato corneo.
- Elevata (superiore al 10%, massimo al 20-30%): sono in grado di rompere anche i legami tra i corneociti, favorendo la desquamazione (effetto esfoliante), eliminando così lo strato più disidratato, favorendo la formazione di pelle più liscia e morbida.



CHERATOLITICI:

Sono sostanze capaci di rompere anche i legami covalenti. Vengono usati i prodotti per:

- Permanente e stiratura dei capelli: sono composti tiolici, come l’acido tioglicolico e l’acido tiolattico (e i loro rispettivi Sali di ammonio, il tioglicolato di ammonio e il tiolattato di ammonio). Esercitano un’azione riducente che rompe i ponti disolfuro che tengono unite le cheratine, rendendo il capello più facilmente modellabile; a questo punto ai capelli viene sostanza ossidante (come perbromati, bromati e solfati; tutti presenti in allegato III), che ripristina il legame tra le cheratine, fissando la struttura che si è data ai capelli.

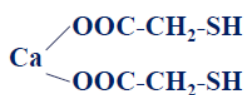
Prodotti per la permanente



- Prodotti depilatori: vengono usati l’acido tioglicolico e l’acido tiolattico, anche i loro Sali (ottenuti per trattamento con basi forti come la soda, l’idrossido di calcio e quello di litio). Tutti presenti in allegato III, che regola la concentrazione massimo utilizzabile e il pH massimo (che in genere raggiunge valori pari a 12). L’azione riducente di queste sostanze rompe i legami della cheratina, in più si ha contribuito sullo scioglimento del pelo da parte del pH fortemente alcalino della preparazione. Per questi prodotti è necessario ridurre al minimo indispensabile il tempo di contatto con la pelle, proprio per il fatto che possiedono un pH fortemente alcalino.

Etichette:

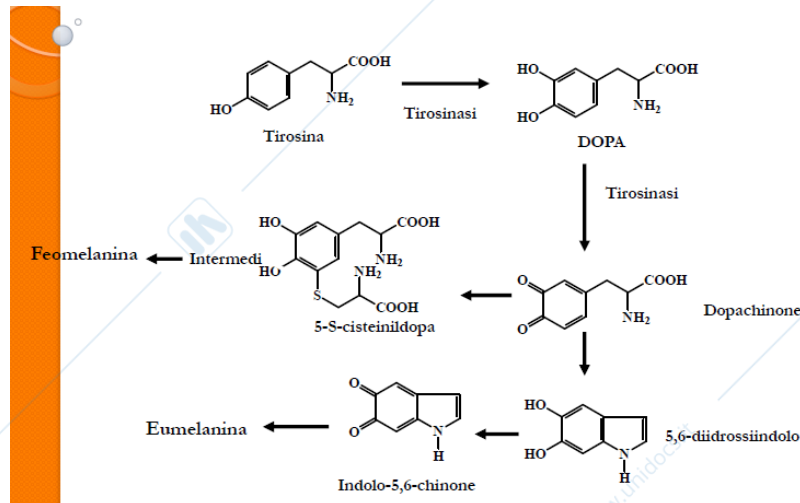
- SODIUM HYALURONATE: polimero idratante.
- GLYCINE SOJA: amminoacido della soia con funzione idratante.



Tioglicolato di calcio

SCHIARENTI CUTANEI o DEPIGMENTANTI

Sono prodotti borderline perché il cosmetico non deve interferire con i processi biologici, ma in questi cosmetici si interferisce con il processo della melanogenesi, agendo sull'enzima tirosinasi. Una manifestazione dell'invecchiamento cutaneo sono anche le macchie cutanee, a volte presenti anche nei giovani per eccessiva esposizione al sole, quindi possono essere anche prodotti anti invecchiamento. Il colore della pelle è frutto della presenza di vari pigmenti, tra cui il principale è la melanina, che viene prodotta dai melanociti, un particolare tipo cellulare localizzato al confine tra derma ed epidermide. La melanina regola, mediante un complesso meccanismo, il colore della pelle. La melanina ha origine dall'amminoacido tirosina, che viene trasformato prima in DOPA, poi in dopachinone ed infine in melanina. Esistono tre tipi di melanina: due tipi di eumelanina (pigmenti nero/marrone), che è la forma predominante nei fenotipi scuri, e la feo-melanina (pigmenti rossastri), che è associata al fenotipo capelli rossi. Individui con carnagioni scure possiedono una maggior quantità di eumelanine e meno feomelanine, mentre l'opposto avviene nei soggetti con carnagioni chiare. I melanociti, se stimolati dalle radiazioni UV, sono in grado di sintetizzare la melanina e trasferire il pigmento ai cheratinociti (cellule fondamentali dell'epidermide), dando così origine alla caratteristica colorazione scura che appare in seguito all'esposizione solare, la cui attività è volta a proteggere la cute dalle radiazioni UVA ed UVB.



Altri pigmenti che determinano il colore della pelle sono:

- Lipofuscine: di colore giallo-marrone. Si sviluppano in seguito a degradazione di componenti cellulari (lipidi e proteine)
- Derivati della bilirubina
- Caroteni: vengono assunti tramite gli alimenti e si depositano sugli idrociti
- Emoglobina

Discromie cutanee

Si intendono alterazioni della pigmentazione cutanea di natura:

- Ipercromica (o ipermelanosica): per aumento del numero di melanociti o aumento della sintesi di melanina. Gli accumuli formano delle macchie
- Cerulodermica: legate a fattori genetici riguardanti il derma. Si ha presenza di melanociti, che normalmente si trovano nello strato basale dell'epidermide, anche a livello del derma. Determina una colorazione cerulea della cute.
- Ipocromica (o ipomelanosica): si ha scarsa produzione di melanina o basso numero di melanociti. Non esiste una causa unica.

Le ipercromie sono le discromie su cui si agisce principalmente con questo tipo di prodotti e possono essere dovute a:

- Fattori genetici: come lentiggini, efelidi, macule caffè-latte, macchie mongoliche
- Acquisizione in seguito a fattori endocrini: morbo di addison (aumento della produzione dell'ormone melanotropo, che stimola i melanociti) gravidanza, mestruazioni, contraccettivi orali, patologie (cirrosi epatica, melanomi, linfomi, porfirie...), sostanze fotosensibilizzanti, farmaci, eccessiva esposizione al sole e traumi

Uno schiarente cutaneo può agire:

- Prima della sintesi della melanina, controllando la trascrizione della tirosinasi (azione svolta essenzialmente da farmaci)
- Durante la sintesi della melanina, inibendo la tirosinasi o degradandola
- Inibendo il trasferimento della melanina ai cheratinociti
- Accelerando il turnover cellulare degli strati superficiali (corneo), con eliminazione della melanina che determina la macchia
- Distruggendo selettivamente i melanociti
- Decolorando la melanina con sostanze ossidanti

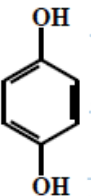
Uno schiarente ideale (che non esiste) possiede:

- Elevata attività
- Azione a più livelli della melanogenesi
- Azione rapida
- Selettività per le cellule melanocitiche (spesso non ce l'ha e determina degli effetti citotossici)
- Nessun effetto secondario (a breve o lungo termine)
- Effetto permanente (spesso dopo la sospensione dell'utilizzo del prodotto il problema ricompare)

Sostanze depigmentanti

Idrochinone

È molto attivo ma non è utilizzabile. Inibisce la tirosinasi (si sostituisce alla tirosina come substrato), degrada i melanosomi (che trasportano la melanina ai cheratinociti) e distrugge i melanociti. Purtroppo presenta una forte tossicità e notevole attività mutagena (presente anche nei suoi derivati eterici, come il monobenzil etere e il monoetil etere). In Europa è inserito in allegato III, che ne determina le restrizioni di concentrazione ed utilizzo. È ammesso solo come colorante per tinture di ossidazione permanenti per capelli (allo 0.3%) o nei kit per le unghie finte (allo 0.02%). In questo kit vengono usati dei polimeri acrilici che tramite azione radicalica costruiscono l'unghia; l'idrochinone serve come antiossidante per i perossidi che si formano da tale reazione. Negli USA sono ammesse concentrazioni più elevate (fino a massimo 8%), in quanto secondo tale legislazione è considerato come un farmaco. Il sospetto della sua presenza nei prodotti schiarenti viene se si ha a che fare con un prodotto troppo efficace, in quanto normalmente lo schiarimento deve essere un processo lento e graduale. La sua presenza è una delle maggiori segnalazioni che viene fatta al sistema Rapex

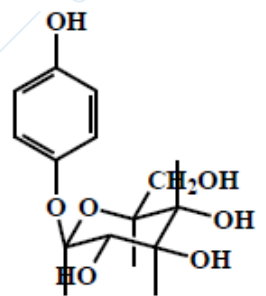


Arbutina

Dal momento che la melanina deriva dalla trasformazione, all'interno dei melanosomi della DOPA (diidrossifenilalanina, derivato di un aminoacido chiamato tirosina), e che tale trasformazione è catalizzata da un enzima, chiamato tirosinasi, l'inibizione della sintesi di melanina si traduce in un'inibizione dell'attività dell'enzima tirosinasi.

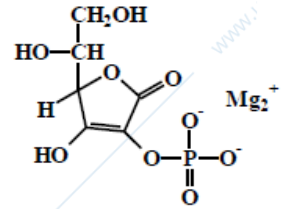
Con questo meccanismo agisce la maggior parte delle molecole ad azione sbiancante, tra le quali si annovera l'Arbutina, un glicoside dell'idrochinone che blocca la tirosinasi legandosi al suo sito attivo al posto della DOPA. A differenza dell'idrochinone, dal dubbio profilo tossicologico, perciò non ammesso per uso cosmetico, l'arbutina è ben tollerata dalla cute. Essa viene impiegata a dosaggi che vanno dall'1% al 10%; è solubile in acqua, ma necessita di agenti stabilizzanti come il sodio metabisolfito.

Estratto dall'uva ursina.



Magnesio L-ascorbil-2-fosfato (MAP)

Stabile in soluzione acquosa. Blocca la catena ossidativa della formazione della melanina, in quanto riduce gli intermedi di tale processo

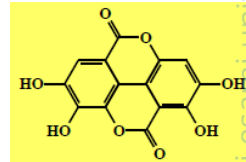


Inibitori della serina proteasi

Esso è l'enzima che consente il trasferimento dei melanosomi dai melanociti ai cheratinociti. Si ottengono dagli estratti dei semi di soia

Acido ellagico

È un antiossidante inibitore della tirosinasi. Si ottiene dal thè verde, dall'eucalipto e dal melograno. Possono essere usati degli estratti o la sostanza singola

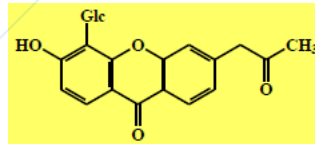


Estratti di liquirizia

Contengono sostanze fenoliche, come i flavonoidi glabrene e glabridina. Sono inibitori competitivi della tirosinasi

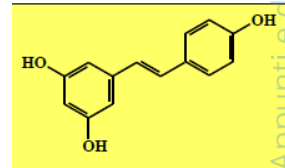
Aloesina

Inibitore della tirosinasi. Ricavato dall'aloè vera



Estratti di morus alba (gelso bianco)

Da corteccia, foglie e radici. Contengono sostanze fenoliche, come resveratrolo (si trova abbondantemente anche nel vino rosso) e ossiresveratrolo. Sono tutte sostanze che agiscono come inibitori della tirosinasi (si sostituiscono ad essa nel legame con il substrato). Queste sostanze contengono ossidril fenolici che consentono lo svolgimento di attività antiossidante, che interferisce con la sintesi della melanina.



Acido azelaico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

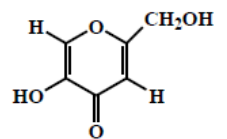
È un acido C9 bicarbossilico. Ottenuto per via biotecnologica, in quanto prodotto dal lievito Pityrosporum ovalis (normalmente presente nei capelli), esercita azione antiseborroica, antiacne e antimicotica. Usato spesso in dermatologia. Agisce anche sulle macchie lasciate dalle cicatrici dovute alla comparsa di acne. È poco solubile in acqua, quindi il suo utilizzo risulta difficile.

Potassio azeloil diglicinato $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOK}$

È un derivato dell'acido azelaico. È solubile in acqua, attivo a concentrazioni minori e presenta tossicità inferiore. Ha buona stabilità e compatibilità chimica. Si differenzia dal precedente per il fatto che i gruppi carbossilici sono stati trasformati in ammidi con glicina

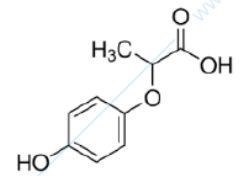
Acido cogico

Si ottiene dall'aspergillus e dal penicillium. Agisce sulla tirosinasi, chelando il rame, in quanto è un enzima rame-dipendente. È vietato in Giappone, in quanto degli studi in vitro dimostrerebbero una potenziale attività mutagena.



Acido idrossifenossi propionico

Riduce il rilascio di melanina dai melanociti inibendo così la captazione del pigmento da parte dei cheratinociti



Antiossidanti

Catturando l'ossigeno inibiscono la melanogenesi, che è un processo ossidativo

AHA (alfa idrossiacidi)

Sono l'acido malico, citrico, tartarico, lattico e glicolico. Si trovano a basse concentrazioni nei prodotti idratanti (rigonfiano lo strato corneo), mentre a quelle elevate rompono i legami tra i corneociti, eliminando così gli strati pigmentati superficiali della cute.

SOSTANZE PIGMENTANTI

Sono sostanze capaci di interagire con le proteine cutanee e di impartire loro una colorazione. Vi rientrano gli abbronzanti senza sole. L'effetto delle sostanze varia sempre in relazione al tipo di pigmentazione di base del soggetto. Si usano sostanze naturali come:

- Estratto del mallo di noce: costituito dallo juglone, che impartisce una colorazione marroncina. Può essere usato in certi shampoo per dare un leggero effetto colorante.
- Estratto delle foglie di hennè: contiene lawsone

Tra le sostanze di origine sintetica abbiamo:

- Pigmentanti senza sole: come il diidrossiacetone (DIH) capace di legare le proteine tramite un gruppo chetonico, formando delle basi di Schiff con i gruppi amminici degli amminoacidi (soprattutto glicina, istidina e arginina). Ha una struttura simile a quella del glicerolo, solo che l'ossidrilico centrale è sostituito con un gruppo carbonilico. Bisogna fare attenzione ad applicare uniformemente il prodotto, altrimenti si genera una pigmentazione a macchie. Può essere usato anche l'allossano, un derivato dell'urea. Interagisce con i gruppi sulfidrilici delle proteine
- Intensificatori dell'abbronzatura: si può usare direttamente la tirosina o suoi derivati, al fine di aumentare il contenuto in melanina dei melanociti

Etichette

- Acido pitico: estratto dal riso, ha azione chelante e può essere sia antiossidante che pigmentante
- Solfato di bario: può essere usato per incapsulare altri ingredienti o far parte di miscele ad azione pigmentante perlescente
- Nylon-12: poliammide usata per incapsulare altri ingredienti

ANTICELLULITE

Possono svolgere soltanto un'azione coadiuvante contro gli inestetismi della cellulite. La cellulite è considerata come una vera e propria malattia. Il termine non è corretto, in quanto secondo la terminologia medica indicherebbe un'inflammatione delle cellule, che non è affatto ciò che avviene. Una terminologia più esatta per definirla è DERMOPANNICOLOPATIA EDEMATOFIBROSCLEROTICA (PEFS).

Questa patologia interessa il tessuto adiposo sottocutaneo e si estende poi anche al derma.

I fattori predisponenti sono:

- Sesso e razza: si manifesta principalmente nelle donne, mentre negli uomini si ha solo per soggetti che presentano livelli di ormoni femminili superiori alla norma. Anche la razza può essere determinante, in quanto è un fenomeno praticamente assente in quella negroide, mentre è frequente in quella caucasica.
- Squilibri e terapie ormonali
- Alterazioni del microcircolo
- Disordini alimentari
- Eccessiva sedentarietà
- Fattori genetici
- Ipotiroidismo: riduce l'eliminazione dei grassi, la lipolisi
- Disfunzioni epatiche
- Assunzione di farmaci: possono determinare ritenzione idrica come effetto secondario
- Uso di abiti stretti (alterano la circolazione), scarpe scomode e difetti di postura.
- Alcol, stress e fumo.

EZIOPATOGENESI:

E' dovuta a:

- Alterazione del tessuto adiposo, con aumento delle dimensioni degli adipociti, a causa dell'aumentare della lipogenesi e della riduzione della lipolisi (ciò avviene tramite l'attivazione di precisi recettori presenti sulla membrana degli adipociti: gli alfa adrenergici inducono l'inibizione della lipolisi, mentre i beta adrenergici sono in grado di stimolarla). In questo modo aumenta l'accumulo di lipidi e aumenta quindi il volume degli adipociti; ciò determina la generazione una spinta verso l'alto del tessuto, nella direzione del derma, a cui si trova legato tramite fibre di collagene disposte perpendicolarmente e tra le quali si trovano racchiusi gli adipociti. Negli uomini queste fibre sono invece poste trasversalmente e sono capaci di contenere maggiormente il tessuto adiposo, impedendogli quindi di espandersi.
- Alterazione della matrice interstiziale del derma, causata da un'alterazione dei fibroblasti che ne aumenta l'attività e il numero di fibre collagene che circondano gli adipociti. In seguito a questi eventi le fibre sclerotizzano e finiscono per rinchiudere gli adipociti in strutture molto difficili da eliminare, dette micro/macronoduli.
- Aumento della produzione di acido ialuronico: determina aumento della ritenzione idrica e favorisce la formazione di edemi, tipici della cellulite.
- Alterazione del microcircolo: spesso si ha insufficienza venosa, che determina l'aumento dell'accumulo a livello del tessuto adiposo di liquidi e tossine, che ristagnano.
- Fattori ormonali: estrogeni aumentano l'attività dei fibroblasti, agiscono sulla permeabilità dei vasi e aumentano la lipogenesi; insulina stimola la lipogenesi, attivando la lipoproteinlipasi (enzima coinvolto nella sintesi dei trigliceridi); catecolamine stimolano o inibiscono la lipolisi (in base al recettore con cui interagiscono, alfa o beta adrenergico); ormoni tiroidei aumentano la lipolisi, poiché stimolano l'adenilato ciclasi e inibiscono le fosfodiesterasi (quindi il problema della cellulite si ha quando è presente ipotiroidismo); prolattina favorisce la ritenzione idrica.

- Azione delle acquagliceroporine: troviamo le AQP-7, nella membrana degli adipociti. Regolano il passaggio del glicerolo, di cui in condizioni normali favorisce la perdita, riducendo così la sintesi dei trigliceridi e l'accumulo di lipidi.

TIPI DI CELLULITE

In base all'aspetto si distingue in :

- Compatta: si manifesta in persone con buone condizioni fisiche e muscolatura tonica. Sia negli obesi che nei soggetti magri. Anche nel movimento non subisce variazione; si nota soltanto tramite palpazione, che risulta dolorosa.
- Molle: in persone con tessuto ipotonico e portate a dimagrire e ingrassare velocemente. Subisce variazioni in base alla postura e quindi se ne notano le fluttuazioni.
- Edematosa: stato intermedio tra le due forme precedenti. Prevede soprattutto l'accumulo di edemi. Dolorosa alla palpazione e, talvolta anche durante la deambulazione.

ZONE DI FORMAZIONE

- Fianchi: zona più facilmente colpita a cui si associa spesso una caratteristica disposizione del grasso sulle natiche, che assumono un aspetto cadente. A questo si aggiunge anche una ipotrofia dei muscoli dei glutei.
- Parte esterna della coscia: l'abbigliamento inadeguato che impedisce una corretta circolazione è la prima causa di questo tipo di cellulite.
- Parte interna della coscia: generalmente è di tipo molle e non dolorosa. Spesso dovuta ad indumenti stretti, soprattutto quelli che tagliano all'inguine.
- Parte posteriore della coscia: dura o molle, spesso dovuta allo stare a lungo seduti. Aspetto a buccia d'arancia ben evidente.
- Parte posteriore del polpaccio: classico aspetto a buccia d'arancia, si notano anche cuscinetti al ginocchio e alle caviglie.
- Spalle: in età avanzata, si sviluppa come cellulite molle, si presenta come un rigonfiamento all'altezza del collo che sfuma verso il basso.
- Braccia: può interessare sia la zona interna, come infiltrato molle, che in quella esterna, con l'aspetto di una massa un po' più densa.

STADI DELLA CELLULITE

- Stadio I: si ha essenzialmente stasi capillaro-venosa (insufficienza venosa), con sola formazione dell'edema. È la forma più facilmente trattabile, tramite rimozione dell'edema. I massaggi possono essere d'aiuto nel suo trattamento.
- Stadio II: si ha ulteriore formazione di edema e aumento e compattazione delle fibre che avvolgono gli adipociti. Struttura a buccia d'arancia dopo contrazione muscolare
- Stadio III: struttura a buccia d'arancia anche a riposo. Evidenti granuli alla palpazione e dolore. Formazione di micronoduli di adipociti. Inizia la sclerosi del tessuto connettivo del derma.
- Stadio IV: formazione di macronoduli. Dolore al tatto dovuto alla compressione delle fibre nervose. Alterazione del microcircolo

Gli stadi III e IV sono molto difficili da eliminare; è necessario il trattamento medico.

Possono essere usati metodi fisico-meccanici (a parte il primo, sono tutti di competenza del medico dermatologo).

- Massaggio: facilita la rimozione dei liquidi. Risolve solo i primi stadi.
- Ionoforesi: si applica una differenza di potenziale a livello cutaneo, per aumentare la penetrazione delle sostanze che agiscono a livello degli adipociti e delle fibre.
- Ultrasuoni: favoriscono la penetrazione delle sostanze e la lipolisi
- Termoterapia e pressoterapia: svolte con macchinari aventi dei rulli.
- Drenaggio linfatico

- Mesoterapia: dei microaghi sono inseriti a livello dermico per introdurre direttamente il principio attivo.
- Liposuzione
- Lipofilling: si toglie il grasso da alcune aree e lo si reinserisce in altre.
- Laser

Altrimenti si può ricorrere a farmaci di uso orale o topico:

- Diuretici
- Stimolatori della tiroide
- Agonisti beta adrenergici (sono i recettori che inducono la lipolisi) e antagonisti alfa adrenergici (sono i recettori che inibiscono la lipolisi).

Oppure si possono usare i prodotti cosmetici per avere un effetto coadiuvante nel trattamento (Può intervenire solo sugli inestetismi, in particolare sulla fase edematosa promuovendo un corretto equilibrio degli scambi idrici e del metabolismo dei lipidi)

- Sostanze ad azione lipolitica: atte a ridurre il volume degli adipociti.
In passato erano usati anche lo iodio e i suoi derivati come agonisti beta adrenergici e antagonisti alfa adrenergici; oggi sono inseriti in Allegato II.

Oggi vengono usati molti estratti di alghe (fucus, laminaria digitata, Ascophyllum nodosus) Anche le metilxantine sono spesso usate, quella più famosa è la caffeina, che però presenta problemi di solubilità in acqua (bisogna quindi usare concentrazioni massimo 1-2% oppure usare estratti contenenti caffeina e altre xantine, come thè verde, cacao, cola e guaranà).

Queste sostanze inibiscono le fosfodiesterasi, enzimi che distruggono cAMP; in questo modo aumenta nell'organismo la quantità di AMP ciclico presente, che stimola la trigliceride lipasi, determinando l'idrolisi dei trigliceridi in glicerolo e acidi grassi. Il glicerolo viene eliminato tramite le acquagliceroporine e si inibisce così la sintesi di nuovi trigliceridi.

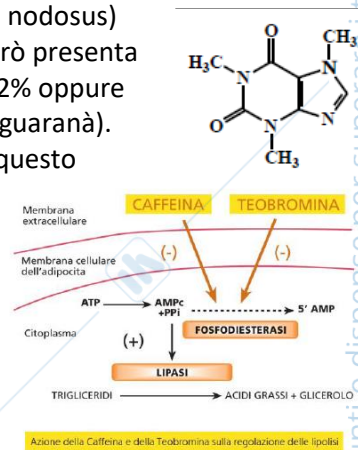
La caffeina è inoltre capace di stimolare il microcircolo; può essere associata alla carnitina o al coenzima A per stimolare la mobilizzazione degli acidi dal citoplasma ai mitocondri, dove avviene la loro distruzione tramite ossidazione.

Non ci sono limitazioni nell'uso della caffeina, ma è necessario usare cautela, in quanto viene assorbita facilmente e si possono avere problemi in soggetti particolarmente sensibili, anche se la quantità presente in questi prodotti è assai inferiore a quella presente in una normale tazzina di caffè.

- Sostanze che stimolano il flusso sanguigno e il drenaggio linfatico:
 - o si usano estratti vegetali contenenti saponine. Molto frequenti sono escina (ippocastano), ederina (edera) e ruscogenina (rusco). Esercitano un'azione antiedema (tramite riassorbimento ed eliminazione dei liquidi) ed agiscono sul primo stadio.
 - o Estratti di centella asiatica e di cola (caffeina)
 - o Estratti di ginkgo biloba (flavonoidi)
 - o Estratti di ananas e papaya: contengono enzimi, rispettivamente bromelina e papaina, che attaccano le fibre che circondano gli adipociti e le di struggono, facilitando la rimozione del liquido.
 - o Estratti di vitis vinifera: contengono tannini cge esercitano azione astringente, determinando vasocostrizione per ridurre la permeabilità capillare.
 - o Estratti di mirtillo (antocianosidi).
 - o Estratti di carciofo (cinarina e flavonoidi)
 - o Estratti di melilato (cumarine)
- Sostanze che ripristinano il derma e il tessuto sottocutaneo:

Enzimi che depolimerizzano i mucopolissaccaridi che formano i micro/macronoduli; ad esempio le ialuronidasi.

 - o Retinolo (vitamina A) serve a compattare il tessuto, che tende ad essere cadente in alcuni stati della cellulite.



- Silicio è un regolatore del metabolismo e della divisione cellulare; protegge le fibre elastiche e quelle del collagene, modula la permeabilità a livello venoso e linfatico e aumenta la sintesi di cAMP che stimola la lipolisi. Si usano soprattutto i silanolo derivati
- Genisteina: ottenuta dalla soia. È una saponina ad azione lipolitica (inibisce la fosfodiesterasi). Inoltre determina ispessimento e rafforzamento cutaneo (dunque si ha maggiore resistenza della pelle al rigonfiamento).

Di seguito vengono riportate delle sostanze che rientrano nella categoria in grado di stimolare il flusso sanguigno e il drenaggio linfatico.

RUSCOGENINA:

È una saponina dalla struttura steroidea presente nel rusco. Ha attività farmacologica astringente, antinfiammatoria e vasoprotettiva. Nei cosmetici è usata come decongestionante, schiarente (per trattamento del rossore dovuto alla dilatazione dei capillari, detto couperose; risolto grazie ad azione astringente) e lenitivo (nei prodotti solari)

SAPONINE TRITERPENICHE DELLA CENTELLA ASIATICA:

hanno attività farmacologica vasoprotettrice, antinfiammatoria e cicatrizzante. Usate in rassodanti, preventivi della formazione delle smagliature, lenitivi e ripristinanti della barriera cutanea.

ESCINA:

Usata come estratto oppure come sostanza singola. Viene ottenuta dai semi di ippocastano. Ha attività antiedema. Deve essere usata con cautela, perché è irritante.

Inoltre è in grado di attivare le acquagliceropoline, determinando in questo modo l'aumento dell'eliminazione del glicerolo. Quest'ultimo è un tipo di azione che presenta anche la DIOSCOREA OPPOSITA (una specie di tubero che cresce nelle regioni asiatiche come Corea e Cina). Essa contiene inoltre la saponina DIOSGENINA , che presenta una struttura simile a quella del progesterone; in questo modo permette di normalizzare il rapporto tra gli estrogeni e i progestinici e quindi l'equilibrio ormonico.

ALFA EDERINA:

è una saponina triterpenica ottenuta dall'edera. Ha azione farmacologica analgesica e astringente (vasocostrittrice).

Migliora il drenaggio venoso e linfatico, facilitando la rimozione dell'edema.

→ Smagliature

**Trattamento cosmetico: riduzione della visibilità
azione preventiva**

**Formazione: predisposizione individuale, fattori ormonali, azione meccanica
di stiramento (dimagrimenti rapidi, gravidanza,
intensa attività fisica)**

Ingredienti:

→ *Stimolazione dei fibroblasti*

- vitamine (A, E, niacina, B5)
- frazioni insaponificabili
- estratti (centella, ginseng, ginko biloba)
- oli/burri vegetali (karitè, mandorle dolci...)

→ *Stimolazione del microcircolo*

- flavonoidi (olivo, vite, cardo....)
- estratti vaso-attivi (rusco, ippocastano...)

SUDORE E DEODORANTI

Appartengono alla categoria dei deodoranti tutti quei prodotti in grado di ridurre, coprire o mascherare gli odori che si sviluppano dalla cute.

La pelle si trova sempre in stretto contatto con l'ossigeno atmosferico tramite meccanismi di scambio chiamati **traspirazione o sudorazione** e ***perspiratio insensibilis***.

La ***perspiratio insensibilis*** rappresenta una secrezione spontanea e costante di liquidi; è sempre presente, indipendentemente dalla temperatura ambientale, dalle condizioni psicologiche e dal grado di attività fisica del soggetto. Grazie al meccanismo della ***perspiratio insensibilis*** il nostro corpo riesce a mantenersi ben umettato. A differenza del sudore, la componente liquida della ***perspiratio*** è formata da minute goccioline d'acqua, dentro le quali si possono ritrovare soluti di ogni genere. Una volta che queste goccioline arrivano a contatto con l'aria, evaporano facilmente causando una perdita quotidiana di circa 500 - 700 grammi d'acqua.

In generale, le maggiori perdite idriche si hanno attraverso il meccanismo della sudorazione. La sudorazione è un processo fisiologico che ha lo scopo di disperdere calore sia nei luoghi caldi che durante l'attività motoria. Grazie alla collaborazione di altri componenti cutanei, come il sebo ed i corneociti, il sudore - oltre a diminuire la temperatura corporea - può fungere da substrato per la formazione di cattivi odori corporei.

Prima di parlare dei prodotti deodoranti è bene descrivere due tipologie di ghiandole, che sono le **ECCRINE**, le **APOCRINE** e le **SEBACEE**.

Le ghiandole eccrine o sudoripare hanno una funzione prevalentemente termoregolatrice. Sono presenti in quasi tutta la superficie corporea, concentrandosi sulla pianta del piede, sul palmo della mano, nel cavo ascellare e sulla fronte. Il loro secreto si presenta inodore ed è principalmente formato da acqua, sali minerali tra cui NaCl, piccole percentuali di urea, acido lattico e glucosio. Il pH di questo sudore varia da un valore attorno a 4 fino ad arrivare al 6. La concentrazione dei componenti del sudore può essere influenzata dallo stato di salute dell'individuo, causando in molti casi delle sintomatologie utilissime per la diagnosi di alcune malattie, come ad esempio il morbo di Cushing. Si ricorda che questo tipo di sudore non va ad alterare l'odore corporeo.

Le ghiandole apocrine hanno una struttura a gomito e sono sempre presenti in corrispondenza dei peli. Sono maggiormente diffuse nel cavo ascellare, nei condotti uditivi, nell'area anogenitale e nell'areola mammaria. Il "sudore" secreto non partecipa all'attività di termoregolazione corporea e presenta un pH molto alcalino. L'attività di queste ghiandole è influenzata da ormoni (adrenalina) e il sudore prodotto ha un aspetto lattescente, con una composizione principalmente lipo-proteica dove abbondano sostanze aromatiche. La produzione di questo sudore è continua, ma se sollecitata da stimoli ormonali ed emozionali può aumentare. Le ghiandole apocrine sono molto sensibili alle variazioni endocrine, perciò iniziano la propria attività produttiva nella pubertà. Da ricordare che le ghiandole apocrine sono meno sviluppate nell'uomo che nella donna, nella quale subiscono delle alterazioni durante il ciclo mestruale.

Il sudore delle ghiandole apocrine può essere attaccato molto facilmente dalla flora batterica, causando la formazione di odori sgradevoli. Il tipico odore ascellare è causato da una miscela di composti butirrici, solfurei e proteici. La componente butirrica è costituita da acidi grassi a corta catena, come per esempio l'acido butirrico o il capronico, mentre la componente sulfurea è formata da mercaptani e quella proteica da ammine e ammoniaca.

Le ghiandole sebacee sono responsabili della formazione del sebo. Sono dislocate su tutta l'area

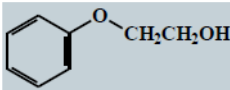
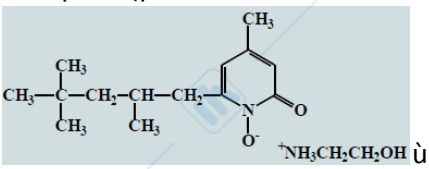
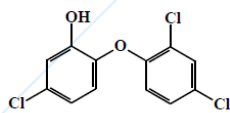
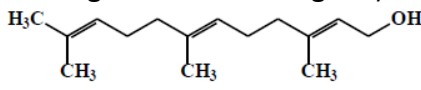
del corpo, esclusa la zona del palmo della mano e della pianta del piede. Le ghiandole sebacee sono a secrezione olocrina, perché il secreto viene formato attraverso la disintegrazione delle stesse cellule che compongono le ghiandole. La composizione del sebo è prevalentemente lipidica; infatti è composto da trigliceridi e da piccole quantità di acidi grassi liberi, colesterolo ecc... Con la liberazione di questi composti sulla cute, il sebo va a formare un'emulsione con altre sostanze, date ad esempio dai prodotti di desquamazione cutanei, formando una miscela definita **lipidi di superficie**.

La secrezione sebacea e il sudore apocrino vanno ad influenzare il body odour, quindi sono i maggiori responsabili della formazione di cattivi odori corporei. Un ruolo essenziale per la genesi dell'odore sgradevole è ricoperto dalla presenza di una flora batterica cutanea. Di per sé, infatti, il sudore non avrebbe un odore sgradevole, ma grazie alla metabolizzazione dei suoi vari componenti da parte della flora batterica tende ad assumere un odore poco gradevole.

Per ridurre lo sviluppo degli odori possiamo:

- Prevenire con una buona igiene quotidiana, per ridurre lo sviluppo della flora microbica
- Usare i deodoranti, come ad esempio:
 - o **Antimicrobici (batteriostatici o battericidi)** → I microrganismi che colonizzano la pele sana non partecipano solamente alla formazione dei cattivi odori, ma ricoprono delle funzioni importantissime contro lo sviluppo della flora batterica patogena. Per ovviare allo sviluppo eccessivo di questi microrganismi si possono utilizzare deodoranti contenenti composti battericidi e/o batteriostatici. I battericidi uccidono i microrganismi, ma se usati per lungo tempo possono compromettere l'equilibrio fisiologico cutaneo. Le concentrazioni di battericidi impiegate nelle formulazioni sono sempre vincolate al testo del Nuovo regolamento sui prodotti cosmetici; se usate in eccesso, infatti, possono pur sempre produrre degli effetti collaterali. Per contro, se usati in dosi opportune, gli antimicrobici sono di notevole importanza per la loro lunga durata d'azione. I batteriostatici sono dei composti in grado di limitare la crescita della flora batterica. Queste sostanze sono da preferire alle precedenti, perché vanno ad evitare uno scompenso troppo marcato della flora batterica residente, riducendo la possibilità che altri batteri patogeni attecchiscano sulla cute. Alcune sostanze vegetali sono in grado di rafforzare l'attività deodorante degli altri composti presenti nella formulazione. Le sostanze naturali, oltre a svolgere una limitata attività batteriostatica, offrono la possibilità di conferire una determinata profumazione al prodotto. Alcune sostanze naturali che possono essere impiegate nella formulazione dei deodoranti sono la salvia, il timo, il rosmarino, la lavanda, il bergamotto, il limone ecc...
 - Queste droghe, in particolare tutte le piante che producono oli essenziali, trovano impiego non solo nei deodoranti, ma anche in prodotti detergenti, vista la loro blanda proprietà batteriostatica.

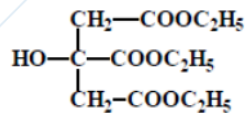
BATTERICIDI	BATTERIOSTATICI (hanno anche azione promufante 50%-50%)
Acido undecilenico (usato per i piedi o per l'igiene intima) $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$	Oli essenziali come i fenoli Terpeni con azione antimicrobica (farnesolo: con gruppo alcolico attivo; non più usato da solo perchè presente

<p>Fenosietanolo</p>  <p>Octopirox (per deodoranti e antiforfora)</p>  <p>Triclosan</p>  <p>Imidazolidinil urea (igiene intima) Cloresidina (incompatibile per formulazioni in stick perchè sono a base di stearato di sodio che la inibiscono) Zinco piritione (deodorante, antiforfora)</p>	<p>in allegato 3 come allergene)</p> 
--	--

- **Astringenti detti anche sudoripari o antitraspiranti (OTC in USA)** → Diminuire la sudorazione è di per sé è un atto contro natura, che se non adeguatamente equilibrato può provocare dei seri danni al nostro organismo. Le sostanze utilizzate in questi deodoranti antitraspiranti sono principalmente i sali di alluminio (alluminio cloridrato, alluminio dicloridrato). Il loro meccanismo d'azione non è del tutto chiaro, perciò vengono prese in considerazione due diverse ipotesi. La prima consiste in un'occlusione del dotto escretore della ghiandola sudoripara: tale occlusione avviene attraverso la precipitazione delle proteine cellulari, originando una sorta di tappo sul dotto escretore. Il secondo meccanismo d'azione ipotizzato consiste nell'induzione, da parte dei sali di alluminio, di uno stimolo irritativo a livello del dotto escretore, con formazione di un edema locale: questo accumulo di liquidi causa un rigonfiamento che occlude il dotto escretore, con conseguente riduzione della secrezione sudoripara. Oltre ai sali di alluminio possono essere impiegati anche altre sostanze, come zirconio (che è un sale. Vietato dagli anni '80. Presente in allegato 3), cloridrossilattato, citrato di alluminio e sostanze naturali che contengono tannini dotati di proprietà astringenti. Tra le numerose piante che contengono tannini ricordiamo l'amamelide virginiana, la ratania e l'arnica.
- **Antienzimatici** → per limitare la formazione dei cattivi odori utilizzano delle sostanze enzimatiche che inducono gli enzimi batterici a degradarle al posto delle componenti del sebo, interrompendo così la sequenza nella formazione degli odori. La sostanza antienzimatica maggiormente impiegata nei deodoranti è il trietilcitrato. Si tratta di un olio che penetra nel follicolo, dove viene degradato dai batteri al posto del sebo. Dalla degradazione della molecola di trietilcitrato originano alcol etilico ed acido citrico. L'alcol etilico limita la crescita dei batteri (funzione batteriostatica), mentre l'acido citrico abbassa il pH della zona impedendo la formazione di acidi grassi a corta catena (come butirrico, caprico, caprinico, caprilico), responsabili del cattivo odore.

I deodoranti antienzimatici presentano delle caratteristiche specifiche, come la miglior azione deodorante, l'assenza di sensibilizzazione e l'innocuità per la flora batterica cutanea residente.

- **Trietilcittrato(estere):** attaccato dalle esterasi batteriche e si libera acido citrico che determina un abbassamento del pH responsabile dell'inibizione dell'attività del microrganismo. Azione temporanea. Non perturba la flora microbica. Limitazione negli stick perchè lo stearato dà azione alcalina e neutralizza l'acido che si libera non dando l'azione. Si usa in emulsione o soluzione idroalcolica



- **Adsorbenti** → I principi attivi adsorbenti sono in grado di catturare gli odori volatili formati dall'ossidazione degli acidi grassi, agendo da chelanti o sequestranti di odori. Le sostanze chelanti maggiormente impiegate nella formulazione di deodoranti adsorbenti sono lo zinco ricinoleato, lo zinco glicinato, lo zinco carbonato e l'ossido di zinco, di calcio e di magnesio (formano legami di coordinazione). Lo zinco ricinoleato è quello maggiormente utilizzato nella formulazione di prodotti cosmetici. Tuttavia, per quanto la sua attività sia prolungata nel tempo, non è in grado di svolgere un'azione antiodorante molto efficiente. È stato anche sperimentato a concentrazioni molto basse nei dentifrici e nei saponi. Utilizzate anche le ciclodestrine, con struttura tronco-conica, che inglobano le sostanza odorante all'interno della cavità. Sono molecole naturali derivate dal glucosio. Nella pubblicità la frase "più sudi più profumi" si ha perchè all'interno delle ciclodestrine viene incorporata una sostanza profumata che in presenza della sostanza maleodorante viene scacciata e lascia fuoriuscire la sostanza profumata.
- **Antiossidanti** → Gli antiossidanti sono delle sostanze che impediscono i processi ossidativi delle sostanze contenute nel sebo e nel sudore, da parte delle ossidasi prodotte dai microrganismi. Con il blocco di questi processi ossidativi si arresta anche la produzione di quei composti responsabili della formazione del cattivo odore. L'effetto antiossidante migliore si ottiene con una miscela di prodotti naturali, come vitamina E (tocoferolo) ed acido citrico, e sintetici, come il BHT ed il BHA.

Le forme cosmetiche dei deodoranti possono essere:

- Soluzioni: alcoliche, idroalcoliche, acquose
- Stick a base di stearato
- Gel a base di polimeri come la cellulosa
- Emulsioni fluide A/silicone
- Emulsioni consistenti (creme)
- Polveri (talchi)

La valutazione dei deodorati può essere di tipo qualitativo o quantitativo:

- Qualitativo (sniff test): valuta l'intensità dell'odore di tamponi applicati sotto le ascelle prima e dopo l'uso del deodorante. Abbiamo dei soggetti detti "nasi" che valutano se il prodotto funziona o no: sniffano le ascelle o i tamponi sui cui è stato posto il secreto.
- Quantitativo: si misura la quantità di secrezione raccogliendo in appositi tamponi il sudore

DENTRIFRICI (paste idratate)

Il dentifricio rientra nella categoria dei cosmetici usati per la detersione del cavo orale.

Lo scopo dei dentifrici è quello di mantenere il più a lungo possibile la bocca e i denti igienizzati, eliminando i possibili detriti alimentari accumulati durante i pasti, prevenendo l'insorgere di carie, alitosi, gengiviti e parodontopatie.

Caratteristiche di un dentifricio:

- Possedere un ottimo potere detergente capace di allontanare detriti alimentari, placca batterica ed altri materiali esterni dalla superficie dentale
- Effettuare un'azione levigante/lucidante sulla superficie dei denti
- Essere facilmente risciacquabile
- Rispettare il pH del cavo orale
- Lasciare nella bocca una sensazione di fresco e di pulito e combattere l'eventuale alitosi
- Essere di aspetto uniforme, gradevole e facile all'uso
- Non avere effetti irritanti su mucose e pseudomucose
- Possedere un buon potere remineralizzante, anticarie, antiplacca, desensibilizzante, antitartaro, sbiancante
- Stendibilità e permanenza sullo spazzolino
- Facile erogazione
- Reologia adeguata al contenitore

I dentifrici sono composti da:

- Acqua
- Sostanze abrasive → sono dei sali che non devono essere solubili all'interno della formulazione. Di solito, nei dentifrici queste sostanze sono presenti con una percentuale che varia dal 30 al 60%. Le sostanze abrasive permettono alla formulazione dentifricia di rimuovere la placca ed eventuali residui alimentari. L'effetto abrasivo è conferito dalla forma, dalla grandezza (compresa da 15 e 20 μm) e dalla durezza del cristallo. L'effetto non deve essere troppo marcato perché a fronte di un maggior effetto sbiancante c'è la possibilità di danneggiare lo smalto dai denti. I sali maggiormente impiegati sono quelli derivati da calcio, alluminio, silicio e magnesio, come per esempio
 - $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$
 - CaHPO_4 (calcio idrogeno fosfato; più costoso; dentifrici a reazione debolmente acida, pH 6)
 - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 - CaSO_4
 - Al_2O_3
 - SiO_2
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (idrossido di alluminio)
 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 - CaCO_3 (carbonato di calcio; più economico; dentifrici a reazione debolmente alcalina, pH 8)
- Leganti → servono a mantenere insieme tutti i vari componenti della formulazione; allo stesso tempo conferiscono al dentifricio una certa consistenza e viscosità. Nei dentifrici le sostanze leganti più impiegate sono le cellulose, ad esempio l'idrossimetilcellulosa (HMC) e la carbossimetilcellulosa (CMC). Queste sostanze, una volta poste in acqua, rigonfiano e conferiscono alla formulazione una certa viscosità.
- Umettanti → queste sostanze sono tipicamente presenti in una percentuale che varia dal 20 al 30%. Le sostanze umidificanti per eccellenza sono i polialcoli, come la glicerina, glicole propilenico e sorbitolo. Queste sostanze, legandosi all'acqua presente all'interno della formulazione mediante i loro gruppi ossidrilici -OH, consentono di evitare il processo di evaporazione e disidratazione del prodotto mantenendolo ad un certo grado di umidità.

- **Dolcificanti** → Le sostanze dolcificanti sono presenti nelle formulazioni in percentuali molto basse, che si aggirano attorno allo 0,1 %. Come sostanza dolcificante standard si utilizza la SACCARINA, ma possono essere utilizzati anche altri dolcificanti acariogeni.
- **Agenti schiumogeni** → La schiuma in un dentifricio ha una funzione ben precisa, che è quella di abbassare la tensione superficiale e raggiungere le sedi della cavità boccale dove lo spazzolino non arriva. Per la formazione della schiuma vengono utilizzati dei tensioattivi anionici come gli alchilsolfati, tensioattivi non ionici come le ammidi degli acidi grassi, tensioattivi anfoteri come le alchilamidopropilbetaine. Sono innocui e insapori
- **Conservanti** → Le sostanze maggiormente impiegate nei dentifrici per evitare possibili alterazioni o contaminazioni batteriche, sono: parabeni, sodio benzoato, benzalconio cloruro, triclosan, alcol benzilico e sorbitolo.
- **Coloranti** →
- **Tutte queste sostanze** - che hanno la funzione di conferire alla formulazione una colorazione gradevole - sono incluse nell'allegato III della legge 713/86. Naturalmente, il produttore deve attenersi strettamente alla legge, impiegando solamente coloranti ammessi nella formulazione di prodotti cosmetici. I coloranti possono classificarsi in:
 - Idrosolubili, solubilizzabili in un mezzo acquoso o in uno affine;
 - Pigmenti, solubilizzabili in un mezzo oleoso o in un grasso.

Stabili alla temperatura e stabili sotto condizioni acide e alcaline

- **Lubrificanti** → servono a facilitare l'estrusione del prodotto dal tubetto. Una sostanza lubrificante che può essere impiegata è l'olio di vaselina.
- **Aromatizzanti** → conferiscono alla preparazione un sapore gradevole. Gli aromatizzanti per eccellenza sono il mentolo e l'eucaliptolo, ma possono essere impiegati anche la cannella, il timo e l'anice.
- **Sostanze attive**
 - Composti fluorurati (sodio monofluorofosfato, sodio fluoruro). Prevengono le carie
 - Riminerallizzanti (calcio glicerofosfato, calcio idrogenofosfato)
 - Sostanze lenitive per le gengive (allantoina, pantenolo, estratti di salvia, camomilla, aloe)
 - Sostanze che riducono i depositi batterici (citrato di zinco, triclosan)
 - Desensibilizzanti (cloruro di stronzio, fluoruro stannoso)
 - Sbiancanti (perossidi). Rilasciano ossigeno

MOLECOLE ODOROSE

L'odore costituisce una delle proprietà di una molecola.

la descrizione di un odore può essere fatta in base al tipo o all'intensità. Quest'ultima può essere intesa in modo grossolano (forte, media, debole) oppure come un valore numerico di concentrazione, detto soglia olfattiva, cioè la minima concentrazione che permette la percezione. Regole con odori forti presentano una soglia generalmente espressa in ppb.

Sistema olfattivo

I primi recettori olfattivi sono stati identificati nei primi anni 90, anche se l'esistenza di interazione di tipo recettoriale era già nota negli anni 80. La molecola odorosa interagisce con dendriti presenti al livello delle ciglia olfattive presenti nella mucosa nasale. I geni codificanti per le proteine di questi recettori vennero identificati da Axel e Buck, che ricevettero per questo il premio Nobel nel 2004.

Inizialmente si credeva che nell'uomo il numero di recettori olfattivi fosse pari a quello delle molecole odorose percepibili, mentre oggi sappiamo che è solo molto meno (circa 300-400) e che alcuni odori risultano percepibili tramite l'attivazione di più recettori diversi.

Dal neurone lo stimolo passa al bulbo olfattivo (cioè il secondo punto di integrazione dell'informazione), dove si ipotizza che avvenga la discriminazione di odori diversi, in quanto sono presenti numerose connessioni con neuroni diversi, che dovrebbero ampliare lo stimolo in diverse regioni del sistema nervoso centrale.

Bisogna tenere conto che queste molecole presentano un rapporto struttura/odore analogo a quello struttura/attività dei farmaci. La differenza tra le due classi nel fatto che per i farmaci prima sono stati identificati sistemi recettoriali, permettendo di arrivare o ha la sintesi delle molecole con attività farmacologica, mentre per i profumi prima si sono sintetizzate le molecole, per poi arrivare a capire come queste potessero interagire con i recettori e quindi a determinare la natura di quest'ultimi.

Le molecole odorose attivano sistemi recettoriali, composti da sette domini transmembrana a struttura elicoidale, associati a delle proteine G particolari (esistono solo in questo tessuto e sono dette Golf), che attivano o l'adenilato ciclasi o la fosfolipasi C, che a loro volta attivano le cascate dei secondi messaggeri. Questi due sistemi matematici non sono mai attivi contemporaneamente; si è riscontrato che molecole più lipofile attivano preferibilmente l'adenilato ciclasi.

Importanti sono le proteine OBP (odorant binding protein). Inizialmente si riteneva che esse fossero i recettori, fino a quando non è stata dimostrata la loro aspecificità verso le molecole odorose. In verità solo dei carrier (infatti presentano una sequenza di aminoacidi molto simile a quella di altri carrier) per facilitare il trasporto delle molecole (perlopiù di natura lipofila) attraverso la mucosa olfattiva (idrofila). Inoltre si ritiene che siano in grado di rimuovere tali molecole dai loro recettori, per consentire una nuova stimolazione e quindi il perdurare della percezione.

prima della scoperta dei recettori si ipotizzò che la percezione degli odori funzionasse in modo simile a quella dei colori (tramite combinazione di colori fondamentali), ovvero per combinazione di più molecole base, definiti odori primari, per le quali esistono recettori specifici. Di questi vi rientrano l'odore di dolce, sperma (pirroldiina), pesce (trietilammina), urina (androsterone) e menta (mentolo).

La conferma dell'esistenza di questi elementi di base sia ottenuta grazie alle differenze di percettività che si hanno in base alle specifiche caratteristiche genetiche di ogni individuo. Se con questo concetto è possibile identificare soggetti:

- Normosmici: presentano percezione normale degli odori
- Iperosmici: capacità olfattiva più sviluppata
- Iposmici
- Anosmici: presentano mancanza di percezione verso uno o più degli odori primari, per mancanza del recettore specifico, dovuta a motivi genetici. Molto frequente è l'anosmia nei confronti

dell'androsterone. Comunque, a elevate concentrazioni delle molecole odorose, anche questi soggetti presentano un minimo di percezione, probabilmente dovuta ad azione del trigemino.

Caratteristiche essenziali degli odori:

- Dimensioni (determinano la volatilità): non ci sono dei limiti minimi, mentre il peso molecolare Massimo è pari a circa 300
- forma (tridimensionale): determina l'adattamento o meno ad un determinato recettore
- gruppi funzionali e la loro posizione: per esempio l'odore di mandorla amara è dato dalla benzaldeide

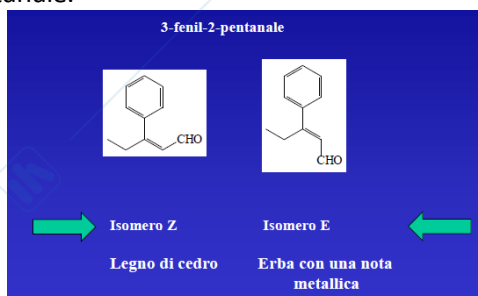
Queste tre caratteristiche costituiscono il profilo orientato della molecola e ci permette di descrivere il tipo di odore e spiegare perché sia proprio quello. Per questo si possono avere molecole strutturalmente simili, ma con odori diversi, ho molecole strutturalmente diverse, ma con odori simili.

Esempi:

Geosmino: molecola biciclica naturale che odora di terra, si libera arando la terra. lo stesso odore si ottiene da molecole con uno dei due cicli aperti.

Canfora: odore presentato da molecole di natura sferica, molecole prive di gruppi funzionali e altre a catena aperta (perchè se sulle dimensioni sembrano molto diverse, invece risultano simili dal punto di vista tridimensionale).

Altro parametro che determina l'odore è la stereoisomeria; infatti isomeri cis e tran hanno generalmente odori diversi. Come il 3-fenil-2-pentonale:



La definizione degli odori è affidata a nasi, persone con una predisposizione particolare e un Sistema olfattivo perfetto, con percezione superiore alla norma.

Altre caratteristiche che possono determinare l'odore sono:

- posizione del gruppo funzionale: per esempio il mentolo, un derivato del cicloesano con i tre sostituenti in posizione equatoriale, ma cambiando posizione del gruppo isopropilico (assiale) si ottiene il neoisomentolo, dall'odore di muffa.
- Enantiomeria: limonene, l'isomero levogiro ha odore di limone, il destrogiro di arancia

Monoterpenici aciclici:

- Mircene (verbena)
- Mircenolo (lavanda)
- Citronellolo (floreale tendente alla rosa)
- Geraniolo (floreale)
- Linalolo (floreare come lavanda e bergamotto)

sono tutte sostanze naturali presenti nell'elenco degli allergeni

Monoterpenici ciclici:

- Limonene, un idrocarburo
- Mentolo; un alcol
- Mentone

Monoterpenici biciclici:

- Pineni (alfa e beta)
- Canfora

- Borneolo

Sesquiterpeni a catena aperta:

- Farnesolo, usato anche per attività antimicrobica

Sesquiterpeni monociclici

- Bisanololo, usato per lo più per la sua attività lenitiva

Odore di violetta

- Iononi (alfa, beta e gamma)

Odore verde (erba tagliata)

- Derivati esenolici

Odore legnoso

- Cedrolo
- Patchoulolo

Odore floreali:

- Rosa: dato da molecole come linalolo, alcol beta-fenilico e ossido di rosa
- Gelsomino: dato da gismone e metil giasmonato
- Mughetto: molto difficile da produrre per sintesi, in quanto l'analisi cromatografica non ha permesso di riconoscere sostanze fondamentali per tale odore. Si ritiene che sia dovuta in sede di più sostanza gente su recettori diversi.

PROFUMI

Il profumo è una creazione artistica originale. il profumiere deve essere un naso in grado di distinguere tutti gli odori e deve conoscerne perfettamente tipologia, intensità, volatilità, antagonismi/affinità. richiede un lungo periodo di apprendimento, più esperienza decennale

Creazione del profumo

operazione molto lunga. La formulazione può essere composta e ricomposta anche 200-300 volte. Inoltre si richiede il profumiere di avere un input artistico in più rispetto al semplice naso, che si occupa solamente della valutazione delle molecole odorose. Il numero di componenti inserito nella formulazione molto elevato (possono arrivare anche a duecento). Il profumiere deve avere in mente il risultato finale che vuole ottenere per sapere quali sostanze deve miscelare e in che rapporto. Per la creazione vengono rispettate tre principi fondamentali, che insieme costituiscono la piramide olfattiva:

- Note di testa: sono le fragranze che si percepiscono subito, perché sono le più volatili. Possono essere agrumatiche, marine, aromatiche.....
- Note di corpo o di cuore: si sviluppano dopo le prime ore perdurano per qualche ora. Tra questi odori si ha rosa, mughetto, fruttato
- Note di fondo: si percepiscono per ultime, essendole meno volatili, e possono durare per giorni. Sono anche detti fissatori, in quanto capaci di ridurre la volatilità di altre componenti e quindi prolungano il tempo di percezione. Si hanno ambrate, legnose, vanigliate, muschiate,, Vi possono essere anche composizioni di essenze.

alla fine della produzione si testa la sostantività del prodotto, cioè si determina la permanenza dell'essenza del tempo.

la valutazione dell'odore può essere:

- Quantitativa: prevede il calcolo di due parametri fondamentali
 - o soglia olfattiva di percezione: minima concentrazione percepita rispetto ad un bianco
 - o soglia olfattiva di riconoscimento: minima concentrazione che permette il riconoscimento del tipo di odore
- il metodo di analisi prevede che la sostanza odorosa venga dispersa in un solvente, che può essere acqua oppure di natura organica (prevalentemente ftalati). Solventi diversi determinano soglie diverse. In acqua la sostanza, essendo lipofila, si dispone sulla superficie e si allontana più velocemente, negli ftalati invece avviene più lentamente, a causa della maggiore affinità tra

sostanza e solvente. Requisito fondamentale della sostanza in analisi quali-quantitativa e la purezza, in quanto bastano tracce minime di impurezze a determinare l'errore nella valutazione. La misura avviene tramite strumenti detti olfattometri (fusione tra un gas cromatografo e un aerosol, sistema che trasporta la sostanza odorosa tramite gas inerte fino ad una maschera perso sulla faccia dell'operatore) o tramite diluizione con solventi.

Si può usare anche il metodo CG sniffing, in cui si usa una colonna di vita sul fondo in due parti, una che permette l'eliminazione delle sostanze contaminate possibilmente presenti, l'altro per il trasporto della sostanza odorosa sempre tramite gas inerte.

un naso di valutazione prevede che i campioni a concentrazioni diverse possono essere presentati in ordine di concentrazione crescente o decrescente, ma risultano essere i sistemi più suscettibili ad errori, per questo si predilige un metodo random.

per le valutazioni lo strumento più efficace è il naso umano, ma sono stati messi a punto a nasi artificiali, con sensori capaci di captare le molecole, in grado di riconoscere sofisticazioni alimentari, ma che non hanno ancora la sensibilità necessaria per l'analisi di profumi prodotti simili.

Un altro metodo di analisi molto usato è quello che prevede la valutazione della concentrazione lo spazio di testa: si ha una fase gassosa in equilibrio con una fase liquida in cui è dispersa la sostanza odorante, quest'ultima avviene volatilizzata per farle occupare il restante spazio a disposizione, in cui sono presenti delle sonde (che sono di fatto delle fibre) in grado di assorbire la fase gassosa e renderla analizzabile in gascromatografia.

- Qualitativa: tipo di odore. È importante l'analisi per verificare la riproducibilità degli odori naturali. Essa viene svolta facendo scegliere dei valutatori 10 note a cui devono attribuire un punteggio in base alla loro percezione. I dati ricavati vengono elaborati al computer e si ricavano dei grafici. Infine si valutano i grafici di sostanze diverse e si confronta quanto sono sovrapponibili tra di loro. Tanto più che i grafici sono sovrapponibili, tanto maggiore la somiglianza dell'odore. È possibile valutare la sostanza diluita partendo dalla sostanza concentrata e usando delle apposite cartine (strips), che devono essere prive di colla (può influenzare la qualità della sostanza) e lunghe almeno 18 cm (per tenere abbastanza lontano la mano del valutatore così da impedire che il suo calore influenzi la volatilità della sostanza). Tale esame deve essere condotto in ambiente controllato.

Termini tecnici usati in profumeria

- Aldeidico: note tipiche di aldeidi a lunga catena. Presentano una nota floreale
- Animalizzato: odore di derivazione animale (castoro, muschio, zibetto). Oggi si possono usare solamente derivati di sintesi
- Agrumato
- Terroso
- Floreale
- Verde
- Erbaceo: odore che può avere una pianta medicinale di uso fitoterapico; è pungente
- Muschiato: Miss sottratte al rosso, verde e erbaceo.
- Speziato
- Fungaceo: tendente alla muffa
- Legnoso

né sull'etichetta né sul fascicolo informativo si trova la composizione del profumo, al massimo l'indirizzo del profumiere per eventuali controlli.

FONTI DELLE SOSTANZE ODOROSE

La derivazione può essere naturale, sintetica o biotecnologica.

Tra le naturali abbiamo le origini:

- animale, oggi ottenute anche per sintesi. Derivano principalmente da secrezioni
- vegetali: oli essenziali

- Le sostanze sintetiche possono riprodurre odori dei prodotti naturali o svilupparne di completamente nuovi. Sostanze di derivazione sono ottenute tramite biotecnologie, principalmente per sopperire il problema della sempre maggiore richiesta di prodotti naturali e della scarsa disponibilità di questi (costo maggiore).

Odori animali:

- Ambra: ancora usabile anche quello naturale perché per raccogliarlo non si fa male all'animale, in quanto si tratta di una situazione patologica di citarsi, probabilmente un calcolo o un derivato della digestione che si deposita sulle spiagge, formando degli agglomerati di diverse colorazioni. La componente principale è l'ambrelina, di per sé inodore; l'odore si sviluppa per ossidazione e rottura della molecola da parte dell'azione dell'area della luce solare, per cui si originano due eteri ciclici responsabili dell'odore. Esiste anche un derivato sintetico, l'amroxol, molto simile a quello naturale.
- Muschio: ottenuto dalle secrezioni di due animali, il cervo muschiato e dal topo muschiato.
- Zibetto: dalla secrezione ghiandola dello zibetto. La molecola principale è un chetone monociclico insaturo detto civettone, che presenta odore diverso in base alla concentrazione.
- Castoreo: da secreto oleoso della ghiandola inguinale del castoreo. Ha odore fenolico, cioè simile a quello del cuoio e delle concerie, Mass ed usato in modo opportuno da sfumature che vanno sul muschiato

questi odori possono essere usate per produrre tinture o infusioni. può essere necessario un periodo di maturazione per liberare la soluzione alcolica da quelle sostanze che sono meno solubili in essa.

Oli essenziali:

sono estraibili da tutte le parti della pianta. Dalla stessa pianta si possono ottenere oli essenziali diversi per qualità e quantità. Ai fini dell'estrazione è essenziale valutare il tempo balsamico in cui sia la resa migliore dell'estrazione. L'estrazione può essere:

- meccanica: sfruttata principalmente per le essenze contenute nella buccia degli agrumi. In origine usata la pratica della spugnatura, processo umano per cui si sprema la buccia all'interno di una spugna che assorbe l'essenza.
- per distillazione: si può fare sia su materiali essiccati e freschi. Può essere a fuoco diretto (droga posta a contatto con acqua) o in corrente di vapore. Questi due metodi sono rischiosi in quanto le alte temperature si raggiungono possono degradare le essenze. Allora si preferisce il metodo pressione ridotta. il limite della distillazione sono rappresentati dal fatto che tale processo non è in grado di riprodurre esattamente l'orizzontale della pianta e determina modifiche strutturali come idrolisi, ossidazione e resinificazione.
- Con solventi: possono essere usati grassi di origine animale o vegetale e necessariamente in odori. Il loro utilizzo è ormai scarso. Vi rientra la tecnica dell'enfleurage, per l'estrazione delle essenze dalle parti più delicate delle piante. Da questo processo si ottiene il pommade, cioè il grasso saturo di essenza. altri metodi sono la digestione a caldo e l'uso di spray di grasso fuso. oppure si possono usare dei solventi organici abbastanza volatili, ma con il problema dell'eliminazione completa la fine del processo. Tramite il loro uso si estraggono anche altre componenti come cere e acidi grassi. si ottiene un prodotto iniziale detto concreta che può essere purificata trattando con alcol che allontana l'essenza, a questo punto sia la tintura che può essere trattata per ottenere l'essenza pura tramite evaporazione del solvente ottenendo quello che viene chiamata assoluta. spesso questo tipo di estrazione richiede dei processi di rettificazione al fine di migliorare la solubilità la qualità.

caratteristiche degli oli essenziali:

- Lipofili
- Liquidi (eccezione per menta e canfora)
- Varie colorazioni
- Sapori acri e piccanti
- Infiammabili
- Densità inferiore a quella dell'acqua

- Proprietà otticamente attive
- Poco solubili in acqua, miscibili in alcol e solubili in solventi organici

alterazione della stabilità dovuta a:

- Attacchi enzimatici
- Ossidazione
- Idrolisi
- Esterificazione
- Polimerizzazione e resinificazione

quindi per prevenire lo svilupparsi di alterazioni è necessario agire su precisi fattori come il materiale del recipiente che conterrà il prodotto, l'umidità, la temperatura, la luce, l'ossigeno e l'invecchiamento.

Funzionalità cosmetiche degli oli essenziali:

- azione profumante
- azione aromatizzante: riguarda i prodotti delle labbra (0,5-1%) e prodotti per l'igiene del cavo orale (uno-3%). Le fragranze più usate sono menta, eucalipto, quelle fruttate.
- Azione lenitiva: nei prodotti dopo sole, in presenza di eritema o leggera infiammazione della pelle
- azione stimolante del microcircolo. Olio di canfora, eucalipto e rosmarino
- azione deodorante e dermopurificante: anche in quanto alcuni di essi presentano attività batteriostatica, che limita la produzione di odori sgradevoli
- azione antimicrobica: in prodotti per la pelle affetta da me come coadiuvante del trattamento o al fine di prevenirne la comparsa. In genere sostanze fenoliche.

Preparazione biotecnologica della vanillina naturale

La vanillina ha una grande richiesta in quanto usata nei campi alimentare, cosmetico farmaceutico, ma le risorse naturali non bastano a soddisfare il fabbisogno, infatti una vacca di vaniglia contiene circa il 2% di vanillina.

il substrato di partenza della reazione è generalmente rappresentato dall'acido ferulico (molecola antiossidante ricavata da riso e altre piante). Da questo o direttamente o in più passaggi si ottiene la vanillina come prodotto finale. come substrati di partenza possono essere usati anche l'eugenolo o la lignina. Però sono meno usati, in quanto il primo a attività antimicrobica e può disattivare i microrganismi che forniscono agli enzimi per la reazione.

La forma cosmetica di preferenza in cui sono presenti gli oli essenziali è rappresentata dagli alcoliti. Tra questi esistono vari tipi di prodotti, diversi tra loro per la quantità di componente profumata presente:

- acqua di colonia: due-5% essenza
- acqua di toletta: quattro-8% essenza
- acqua di profumo: 15-50% essenza
- profumi: 40-50% essenza
- dopobarba: 40-50% alcol
- lozioni per capelli: 40-60% alcol

ingredienti dei profumi alcolici

- alcol denaturato: addizionata piccole percentuali di alcol isopropilico
- olio essenziale
- acqua
- filtri solari: per proteggere la preparazione dalla degradazione e della luce solare
- antiossidanti e sequestranti
- coloranti
- solubilizzanti

profumi non alcolici

- profumi solidi: cioè lipogel, costituiti generalmente da essenze gelificate o da miscele di essenze e una minima quantità di olio e poi gelificate
- creme profumo: emulsione con una quantità più elevata di componente profumata

- oli profumati: costituiti dalle 50% di olio 50% di profumo

Le preparazioni profumate possono essere usate anche all'interno di altri prodotti cosmetici come:

- prodotti detergenti: non si ha difficoltà di inserimento del profumo in quanto la solubilizzazione è garantita dai tensioattivi presenti. si possono avere difficoltà per i saponi in pari, in quanto il profumo deve essere mantenuto per tutto il periodo di utilizzo, è quindi necessario inserire nella formulazione delle sostanze che siano in grado di dare sostantività e di rallentare il tempo di diffusione del profumo
- prodotti per la detergenza intima: vengono usati dosaggi bassi di profumo in quanto possono essere irritanti. sono necessarie composizioni testate per l'applicazione sulle mucose
- sali da bagno: difficili da profumare per incompatibilità tra essenze Sali
- prodotti per capelli: shampoo e lacche non hanno problemi, in quanto contengono rispettivamente tensioattivi propellenti che consentono la solubilizzazione. nei coloranti è molto difficile l'inserimento dei profumi in quanto sono attaccati dall'acqua ossigenata. Per balsami in forma di lozione si predilige l'uso di note fresche che non si fissino troppo sul capello
- prodotti skin care: si differenziano per contenuto di profumo. Si hanno creme, tonici e latti detergenti che presentano percentuali tra 0,2 0,5, mentre la body lotion hanno percentuali tra una 3%
- prodotti solari: è consigliato non usar essenze fruttate o floreali in quanto possono richiamare insetti
- prodotti per la depilazione: l'inserimento difficile in quanto il pH determina degradazione delle essenze
- prodotti per make-up: generalmente in polvere quindi offrono elevata superficie di evaporazione sono facilmente esposte all'azione ossidante dell'aria
- prodotti applicati nella zona oculare: è consigliato non profumarli per evitare fenomeni di sensibilizzazione
- deodorante: non si hanno problemi perché le emulsioni contengono stearato e solubili.

SOSTANTIVITA' E SUO MIGLIORAMENTO

Riguarda i prodotti per la pelle, ma anche per la profumazione di altri materiali (ex prodotti per il lavaggio dei tessuti). È influenzata dai seguenti parametri:

- tensione di vapore: legata alla volatilità. Tanto più essere minore, tanto maggiore sarà la durata della profumazione nel tempo
- soglia olfattiva: per esempio sostanze che legano molto la pelle ma che hanno bassa soglia olfattiva sono percepibili facilmente
- solubilità in acqua: soprattutto nei prodotti di lavaggio per tessuti. Non devono essere troppo solubili perché così non legherebbero in maniera sufficiente il substrato
- fattore matrice: interazione che si creano tra le componenti della formulazione profumata e altri ingredienti del prodotto. Possono limitare la volatilità e quindi aumentare la sostantività.

La sostantività della pelle è influenzata da:

- pH: pur essendo variabile, anche in base alla zona, da cinque a 6,5 non influenza significativamente tale proprietà
- lipidi: il profumo è lipofilo quindi la diffusione risulta maggiore in pelli più secche
- Tewl (perdita di acqua transcutanea): non influenza in modo significativo il parametro
- Rugosità: una pelle rugosa presenta una tentata superficie di evaporazione quindi il profumo si allontana più velocemente.

La valutazione della sostantività può avvenire in vivo tramite l'uso di apparecchi specifici; su un avambraccio posto sotto una cupola di vetro viene applicata la sostanza profumata che evaporando, tramite tubicini di fibre, viene convogliata fino a un gascromatografo per l'analisi quali-quantitativa. Tali processi sono molto semplici da eseguire su ciocche di capelli o frammenti di tessuto.

Per aumentare la sostantività dei profumi si può usare la tecnica dell'incapsulamento, anche al fine di migliorare la stabilità. Le molecole più usate nell'ambito dei profumi sono le ciclodestrine, sistemi naturali di oligosaccaridi ciclici ottenuti per legami di tipo alfa 1,4 tra molecole di glucosio. Sono dette alfa, beta e gamma in base al numero di molecole di glucosio presenti (6,7,8). Si possono ottenere per sintesi biotecnologica, tramite degradazione dell'amido da parte degli enzimi ciclodestrina-glucosiltransferasi (CGT). Le ciclodestrine naturali sono praticamente atossiche, soprattutto per l'applicazione topica, in quanto presentano dimensioni tali da renderne impossibile l'assorbimento. Presentano una struttura a tronco di cono. all'interno della cavità si hanno gli atomi di idrogeno e ossigeno dell'anello piranico (ambiente idrofobico), mentre all'esterno ci sono i gruppi ossidrilici, che rendono questa ratio necrofila e la molecola solubile in acqua. questi ossidrili tendono a formare e legami a idrogeno con gruppi di altre molecole. Gli ossidrili primari (-CH₂OH) si trovano al livello del bordo inferiore, mentre secondari si trovano nel margine più ampio del tronco di cono. I primari tendono a costruire la cavità della parte inferiore per l'insaturazione di interazione carbone-carbonio. Quindi le Cd inglobano al loro interno molecole lipofili o le parti più lipofile di molecole miste e prendono il nome di complessi di inclusione. all'interno della cavità si instaurano interazioni deboli e reversibili. La reazione di inclusione si può effettuare Michelandasse con sostanze solide, ma avviene principalmente in ambiente acquoso, in quanto le Cd si solubilizzano o almeno si disperdono.

Regolamentazione delle sostanze odorose

molte sostanze profumate sono presenti in allegato tre. Al momento in esso sono incluse 26 sostanze da riportare in etichetta se la concentrazione supera lo 0,001 nei prodotti per la pelle e lo 0,01 nei prodotti con risciacquo. Al momento il comitato scientifico per la sicurezza del consumatore effettuando degli studi per valutare l'inserimento di altrettanta sostanze profumate all'interno dell'allegato tre. La regolamentazione delle sostanze fa riferimento a due enti che sono:

- IFRA: stile fornisce le raccomandazioni per l'uso e stabilisce gli standard di sicurezza, le concentrazioni ottimali e le precauzioni da seguire per l'applicazione di determinati prodotti
- RIFM: si occupa di controlli dei vari aspetti della sostanza come profilo tossicologico, farmacologico e dermatologico e l'impatto ambientale.

COSMETICO NATURALE E BIOLOGICO

La bio-cosmesi è una produzione che basa la propria filosofia di lavoro esclusivamente sulla funzionalità cosmetica di principi attivi provenienti dal mondo vegetale e ove è reperibile dall'agricoltura biologica, attraverso una metodologia che non altera la struttura di base come presente nella piante.

Le materie prime sono derivate da piante di coltivazione spontanea controllata o coltivazione biologica controllata.

Enti certificatori europei

Cosmos (Cosmetics Organic Standard) è lo standard unico europeo per le certificazioni dei prodotti cosmetici naturali. E' stato fatto un grande passo avanti con l'entrata in vigore di questo disciplinare, che definisce e regola il cosmetico biologico, condiviso e approvato da tutti i principali enti certificatori europei. Se si acquistano prodotti europei fate attenzione dunque che ci sia uno dei loghi di questi enti. In Francia l'ente che certifica sia prodotti naturali che biologici è Ecocert. In Germania l'ultra affidabile BdiH, in Inghilterra c'è la Soil Association, in Belgio opera la Bioforum. Infine in Italia l'ICEA.

Enti certificatori Italia

In Italia i prodotti di bellezza possono essere certificati da ICEA (Istituto per la Certificazione Etica e Ambientale), oppure certificati dal CCPB (Consorzio per il Controllo dei Prodotti Biologici), riconosciuto dal Ministero dell'Agricoltura (il marchio è riportato in basso, con la scritta 'controllo biologico').

Bioagricert certifica l'applicazione da parte delle aziende di standard specifici per la produzione di cosmetici naturali e di cosmetici biologici che prevedono diverse tipologie di conformità.

- È proibito l'uso di materie prime derivate da animali morti (spermaceti, grassi..)
- Le materie prime prodotte da animali devono essere certificate da agricoltura biologica in modo che venga sicuramente il benessere dell'animale. Sono ammessi: lattosio, lanolina, cera d'api, estratti della seta..)
- Ammessi ingredienti naturali. Il talco è proibito
- Ammessi ingredienti di origine marina (alghe)
- Vietato l'uso di:
 - Coloranti sintetici
 - Profumi sintetici
 - Materie prime etossilate
 - Polimeri acrilici
 - Siliconi
 - Derivati del petrolio
- Conservanti ammessi:
 - Naturali specifici
 - Acido benzoico, Sali ed estere etilico
 - Acido salicilico e Sali
 - Acido deidroacetico e Sali
 - Acido sorbico e Sali
 - Acido propionico
 - Acido ascorbico
 - Alcol benzilico
- Solventi consentiti per l'estrazione
 - Alcool bio
 - Li bio
 - Acqua purificata
 - Miele bio
 - Aceto bio

○ Altri certificati bio

Metodi per l'estrazione

Processi fisici	Processi chimici
<ul style="list-style-type: none"> • Macerazione • Centrifugazione • Filtrazione • Estrazione • Spremitura • Aspirazione • Decozione (calda o fredda) • Infusione (calda o fredda) • Fermentazione/digestione microbica • Evaporazione • Liofilizzazione • Percolazione • Sterilizzazione 	<p>Sono autorizzati i processi che presentano minimo impatto ambientale e sicurezza per il consumatore</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alchilazione • Amidazione • Calcinazione • Carbonizzazione • Condensazione/addizione • Esterificazione/transesterificazione • Esterificazione • Fermentazione • Idrolisi • Idrogenazione • Ossidazione/riduzione • Fosforilazione • Solfatazione • saponificazione

Per le materie prime è prevista una classificazione in 5 categorie:

- 1- **Acqua:** contenuta nei cosmetici o contenuta nelle materie prime deve essere: potabile, di sorgente, marina, ottenuta per osmosi, distillata. L'acqua non viene considerata come biologica e quindi non è inserita nel calcolo della percentuale di ingredienti di origine biologica sul prodotto finito
- 2- **minerali ingredienti di origine minerale:** come l'acqua, non vengono considerati biologici, poiché non sono fonte rinnovabile. Vi è una lista di minerali ammessi, puri, presenti in natura e trattati solo con metodi fisici
- 3- **PPAI (physically processed agro-ingredients):** sono gli ingredienti ottenuti da processi fisici prodotti da piante, animali o di origine microbica. Non sono accettati materiale ottenuti dalla soppressione o mutilazione di animali. I solventi ammessi per l'estrazione sono acqua, CO2, glicerina, alcol biologici, oli vegetali. I PPAI entrano nel calcolo della percentuale di prodotto biologico sul prodotto finito
- 4- **CPAI (chemically processed agro-ingredients):** sono gli ingredienti derivati da processi chimici autorizzati ottenendo materie prime di origine vegetale, animale o minerale. Uno degli obiettivi di Cosmos è infatti quello di incentivare la cosiddetta "chimica verde" o "green chemistry", attraverso l'uso di risorse rinnovabili
- 5- **altri ingredienti.** Questo gruppo comprende ingredienti che sono necessari per assicurare la sicurezza del consumatore o l'efficacia del prodotto come conservanti (acido benzoico i suoi sali, acido deidroacetico, alcol benzilico, acido sorbico, acido salicilico), antiossidanti (tocoferolo), chelanti (tetra sodio glutammato diacetato) e viscosizzanti (xanthan gum)

Cosmetico biologico: "cosmos-organic"

Ingredienti: deve contenere almeno il 95% di PPAI biologici. I rimanenti PPAI devono essere naturali. I CPAI devono essere biologici.

Prodotto finito totale: almeno il 20% di ingredienti deve essere biologico, ad eccezione dei prodotti da risciacquo, bagnoschiuma, prodotti acquosi non emulsionati e prodotti con almeno l'80% di minerali ingredienti di origine minerale, per i quali basta il 10%.

Non è richiesta una percentuale determinata di ingredienti biologici. Riguarda invece gli ingredienti ammessi, si rimanda ai singoli organismi certificatori nazionali.

Deve essere indicata la percentuale degli ingredienti naturali.

Possono essere indicati anche quelli di origine biologica con i termini "da agricoltura biologica" per i PPAI e "ottenuto usando ingredienti biologici" per i CPAI.

Per ingredienti biologici può essere indicata la percentuale senza l'acqua le sostanze minerali. Per i prodotti al 100% di origine naturale non è necessario indicare la percentuale.

Natru

In questo caso i criteri da rispettare per un cosmetico naturale comprendono:

- liste positive di sostanze naturali, natural-identiche e natural-simili consentite per l'impiego nei cosmetici naturali
- La descrizione dei processi produttivi ammessi per i cosmetici naturali e per le materie prime naturali, natural-identiche e natural-simili
- i contenuti minimi di sostanze naturali di qualità biologica nonché le percentuali massime di sostanze natural-simili nelle tre categorie previste di "cosmetico naturale", "cosmetico naturale con componenti biologici" e "cosmetico biologico"
- i criteri per il materiale di confezionamento e per taluni materiali di supporto

per poter fruire del marchio Natru per i prodotti cosmetici finiti, si richiede almeno il 75% di tutti i singoli prodotti (nel senso delle formulazioni) di una linea di prodotti riconducibili alla stessa marca (nel senso di un marchio della comunicazione di quel marchio) siano certificati come cosmetici naturali o biologici. Se l'azienda produce prodotti sono certificati con un altro standard possono essere aumentati del 75% per due anni

Sostanze naturali

Sono sostanze di origine vegetale, minerale-un'organica animale (e certi vertebrati morti), o le loro miscele e prodotti di reazione.

Metodi fisici, enzimatici, microbiologici (enzimi microrganismi presenti in natura, prodotti ottenuti identici a quelli naturali).

Nel calcolo della porzione di sostanze naturali nel prodotto finito, l'acqua in tutti i casi è considerato soltanto una sostanza naturale derivata direttamente una fonte vegetale (succhi vegetali ottenuti direttamente).

Sostanze naturali contenenti acqua vengono considerate con le seguenti percentuali in peso:

- succhi vegetali: 100% come sostanza naturale
- concentrati di succhi vegetali: solo il concentrato al 100% (come sostanza naturale), ma non l'acqua di diluizione
- estratti acquosi: solo la componente vegetale
- estratti idroalcolici: la componente vegetale e quell'alcolica (se naturale)

Sostanze natural-identiche

possono essere usate soltanto quando non è possibile ottenerle dalla natura, attraverso opportuni processi tecnici

Sostanze di derivazione naturale

possono essere usate soltanto quando la loro funzione non può essere svolta usando sostanze naturali. Sono sempre tenute da sostanze naturali.

Cosmetici naturali

il contenuto minimo di sostanze naturali e il contenuto massimo di sostanze di derivazione naturale sono stabilite in base al tipo di prodotto

- | | | |
|-------------------------------------|-----------|------------|
| - oli di pulizia e skin care | 90 minimo | 10 massimo |
| - emulsioni O/A e gel skin care | 10 minimo | 20 massimo |
| - emulsioni A/o e lipogel skin care | 30 minimo | 15 massimo |

Cosmetici naturali con componenti biologici

- livelli minimo e massimo
- Le sostanze naturali di origine vegetale e animale contenuto del prodotto provengono almeno per il 70% da fonti biologica controllate e/o da raccolte spontanee controllate certificate da un ente riconosciuto
- Le sostanze di derivazione naturale, prodotto da materiale biologico di origine controllata, la porzione biologica e aggiunta all'ammontare totale biologico

Cosmetici biologici

- livelli minimo al massimo
- Le sostanze naturali di origine vegetale e animale contenuto del prodotto provengono almeno per il 70% da fonti biologica controllate e/o da raccolte spontanee controllate certificate da un ente riconosciuto

Equo e solidale

- un commercio è in questo rivale o semplicemente commercio equo si intende quella forma di attività commerciale, nella quale l'obiettivo primario non è soltanto la massimizzazione del profitto, ma anche la lotta allo sfruttamento e alla povertà legate a cause economiche, politiche o sociali
- si cerca di far crescere aziende economicamente sane e di garantire produttori e dai lavoratori dei paesi in via di sviluppo un trattamento economico sociale con rispettoso
- divieto del lavoro minorile
- impiego di materie prime rinnovabili
- spese per la formazione/scuola
- cooperazione tra produttori
- sostegno alla propria comunità
- creazione, laddove possibile, di un mercato interno dei beni prodotti

MODIFICATORI REOLOGICI

Sono tutte quelle sostanze capaci di modificare le caratteristiche di scorrimento di una fase, al fine di:

- Gelificare sistemi acquosi o oleosi
- Aumentare la viscosità di dispersioni, emulsioni, soluzioni, sospensioni..
- Aumentare la dispersione di corpi ad alto peso specifico, cioè i pigmenti, in mezzi aventi un peso specifico differente
- Svolgere un effetto filmogeno (a fine protettivo sulla pelle o sui capelli)

Tramite tali sostanze si possono ottenere diversi tipi di forme cosmetiche

Gel:

Forma monofasica molto diffusa, sono usati prevalentemente quelli idrofili. Si possono avere gel solidi o gel scorrevoli. I gel solidi sono usati per i deodoranti stick e per prodotti decorativi. Sono composti da:

- Acqua
- Stearato di sodio: sostanza gelificante
- Alcol o glicol
- Profumo
- Colorante
- Principio attivo idrofilo: se fosse lipofilo si solubilizzerebbe in base alla quantità di alcol presente o aggiungendo un solubilizzante.

I gel scorrevoli sono usati per prodotti per mani, viso, contorno occhi, capelli e altro. La composizione presenta:

- Acqua
- Modificatore reologico
- Base neutralizzante: se il modificatore richiede la neutralizzazione per svolgere la sua azione gelificante
- Conservante
- Profumo
- Solubilizzante
- Colorante
- Principio attivo: si inseriscono bene quelli idrofili. Per i lipofili o si aumenta la quantità di solubilizzante oppure si usano sistemi incapsulati

I gel scorrevoli differiscono da quelli solidi per i tipi di gelificanti che possono essere:

- Glicerolato d'amido
- A base cellulosica
- Carbossivinilici
- Siliceo-glicerici (Dentifrici)

Lipogeli

Sono usati per ottenere profumi solidi, lucidalabbra e alcuni stick protettivi solari. Hanno soppiantato gli unguenti, in quanto presentano elevata resistenza alle alte temperature e quindi maggiore stabilità, specialmente nei confronti della fusione. La composizione comprende:

- Oli: sono la sostanza base, spesso presenti come miscele
- Lipogelificanti
- Antiossidanti
- Profumo
- Coloranti
- Principio attivo lipofilo

I modificatori reologici sono in numero inferiore rispetto a quelli per le fasi idrofile. Si hanno:

- Silice pirogenica
- Bentonite quaternarizzata: è un'argilla modificata

REOLOGIA

È la scienza che studia la deformazione dei corpi e le proprietà di scorrimento della materia. Si applica a liquidi puri (acqua), aria, liquidi organici, ceramiche, asfalti, cementi, fanghi, sospensioni, dispersioni, emulsioni, gel e altro. Si basa sulle definizioni di:

- Elasticità: deformazioni reversibili spontaneamente
- Flusso: deformazione irreversibile, in quanto si cambia la proprietà di scorrimento di un sistema

La deformazione elastica viene espressa come tensione, provocata dalla sollecitazione applicata a un materiale. Si esprime come modulo elastico, che dà la valutazione del grado di elasticità del sistema ed è dato dall'equazione

$$\frac{\text{SOLLECITAZIONE}}{\text{TENSIONE}} = \text{MODULO ELASTICO}$$

Riferendosi invece ad un flusso, la sollecitazione applicata è in grado di aumentare la velocità di scorrimento del sistema, ovvero il suo gradiente di velocità. È quindi possibile ottenere la viscosità, cioè la resistenza che un fluido oppone allo scorrimento, dalla seguente equazione

$$\frac{\text{SOLLECITAZIONE}}{\text{GRADIENTE DI VELOCITÀ}} = \eta$$

Nell'ambito del test di stabilità la viscosità dà informazioni relative alla consistenza del sistema, permettendoci di scegliere il processo di produzione migliore e di somministrazione. In uso topico la viscosità influenza la spalmabilità, la biodisponibilità, la stabilità della preparazione e la sua conservazione.

La viscosità dipende da:

- dimensioni delle molecole
- forze tra le molecole
- forma delle molecole
- composizione chimica
- struttura fisica

per determinare la viscosità e il comportamento reologico si usano due parametri:

- gradiente di velocità
- sforzo di taglio

per descriverli viene usato un liquido, costituito da vari strati, di cui quello inferiore sia fissato al piano di appoggio. applicando una forza tangenziale allo strato superiore, esso si sposta, determinando lo spostamento di tutti gli strati sottostanti non fissati, il quale avviene a velocità diverse, proporzionale alla distanza tra il piano considerato e quello fissato al piano.

Il gradiente di velocità esprime la velocità che acquista il fluido, ovvero la variazione di velocità tra due strati separati da una determinata sostanza:

$$D = \frac{dv}{dr} = \text{Gradiente di velocità} \quad \text{“Rate of shear”}$$

lo sforzo di taglio è invece la forza che è necessario applicare per unità di superficie per ottenere uno spostamento in un certo gradiente di velocità:

$$\tau = \frac{F}{A} = \text{Sforzo di taglio} \quad \text{“Shearing stress”}$$

Conoscendo questi parametri è possibile ricavare la viscosità dalla seguente equazione:

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{F/A}{dv/dr}$$

in questo caso si parla di viscosità dinamica o assoluta e viene misurata in poise o in mPas. Il poise esprime lo sforzo di taglio richiesto per produrre un gradiente di velocità in 1 cm/s tra due piani paralleli di liquido aventi ciascuna superficie di 1 cm quadro è distante 1 cm tra di loro. Date queste informazioni è possibile descrivere l'equazione precedente come

$$\eta = \frac{\tau}{D} = \frac{F}{A} \frac{dr}{dv} = \frac{\text{dine}}{\text{cm}^2} \frac{\text{cm}}{\text{cm/sec}} = \text{dine} \cdot \text{sec} \cdot \text{cm}^{-2}$$

dove un dine indica la forza che imprime a 1 g di sostanza l'accelerazione di 1 cm/s quadro.

$$\eta = \frac{\text{g} \cdot \text{cm/sec}^2 \cdot \text{sec}}{\text{cm}^2} = \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Viscosità cinematica:

la viscosità viene messa in correlazione alla densità del liquido

$$\frac{\eta}{d} = \frac{\text{Viscosità assoluta}}{\text{densità del liquido}}$$

viene misurata in stroke o centistroke.

La viscosità è influenzata dalla temperatura. Quindi, al fine di non commettere errori, è necessario riportare la temperatura acquistata con tutta la sua valutazione. La dipendenza dalla temperatura espressa dall'equazione

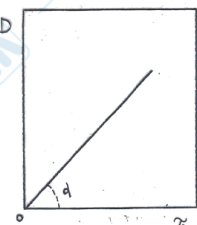
$$\text{Viscosità} = A \cdot e^{\frac{E_v}{RT}}$$

Dove E_v rappresenta l'energia di attivazione richiesta per aumentare il flusso, ovvero per vincere le forze intermolecolari; dipende dalla temperatura, in quanto al suo aumentare l'energia di attivazione richiesta diminuisce. A rappresenta la costante dipendente dal peso molecolare e dal volume molecolare. R è la costante di gas e T è la temperatura assoluta

SISTEMI FLUIDI

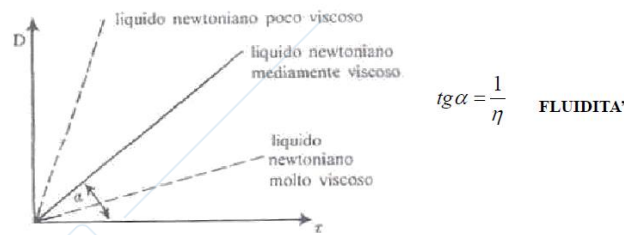
Sistemi newtoniani:

si intendono quei sistemi in cui la variazione della viscosità è nulla, in quanto al aumentare dello sforzo di taglio aumenta, in modo direttamente proporzionale, anche il gradiente di velocità. Tutti i sistemi sono esprimibili tramite la raffigurazione di un diagramma di flusso o reogramma.

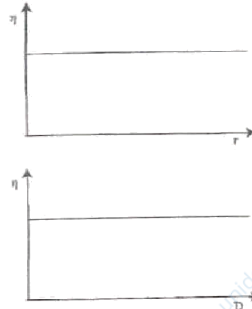


Questi sistemi riguardano in genere sostanze (acqua o alcol), oli minerali, glicerina, sistemi colloidali molto diluiti. La viscosità rimane sempre costante ma può essere maggiore o minore dei diversi sistemi. Il grado di viscosità è valutabile dalla misura dell'angolo alfa che la retta forma con l'asse delle ascisse.

Calcolando la tangente di alfa (che equivale all'inverso della viscosità) si ottiene la fluidità del sistema



Dal reogramma è poi possibile tracciare la curva di viscosità del sistema

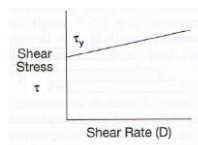


Nei sistemi newtoniani quindi anche effettuando agitazione non si ottiene variazione di viscosità

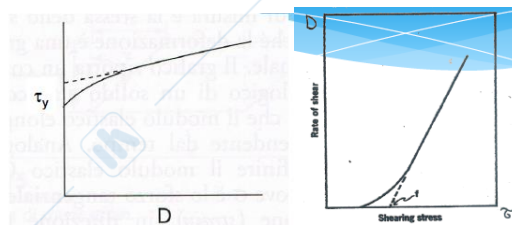
Sistemi non newtoniani:

in questi non sia rapporto di proporzionalità diretta tra il gradiente di velocità e lo sforzo di taglio quindi la viscosità non è costante e se il sistema viene sottoposta sollecitazione. tra questi troviamo:

- flusso plastico: riferiti a sostanze dette corpi di Bingham. Può essere **flusso plastico ideale**

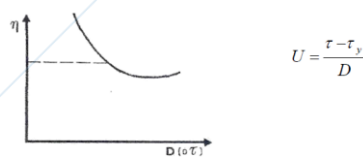


La retta non parte dall'origine, in quanto prima che il fluido comincia scorrere bisogna raggiungere un valore limite discosto di taglio detto limite di scorrimento, con cui s'intende la forza necessaria per rompere le forze intermolecolari. A valori inferiori rispetto a questo parametro il materiale a comportamento elastico, mentre a valori superiori ha assunto un comportamento di flusso, dal momento che si instaura una certa proporzionalità tra sforzi di taglio e gradiente di velocità. Nella realtà si trova solamente il **flusso plastico reale**

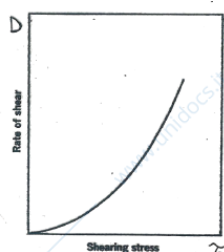


Il raggiungimento del limite di scorrimento non avviene bruscamente come negli ideali, perché sia un progressivo allentamento della struttura. Il limite di scorrimento si ricava tracciando la tangente alla curva fino a farla intercedere con l'asse dove è riportato il valore dello sforzo di taglio. Superato il limite di scorrimento il comportamento del sistema è di tipo newtoniano. In questi sistemi si parla di viscosità plastica. Il suo valore diminuisce fino al limite di scorrimento, dopo il quale a rimane costante.

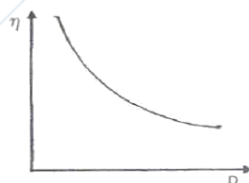
La viscosità plastica si ricava dalla seguente equazione



- Tali comportamenti riguardano in genere i sistemi flocculati o emulsioni molto consistenti
- **flusso pseudoplastico**: riguarda la maggior parte dei sistemi dispersi, come emulsioni, dispersioni polimeriche. Dal reogramma si evince che al aumentare del gradiente di velocità aumenta anche lo sforzo di taglio, ma non nel modo lineare. La viscosità diminuisce con la sollecitazione e per questo tali sistemi sono detti anche shear thinning

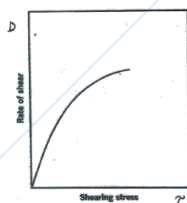


quindi il grafico della viscosità sarà

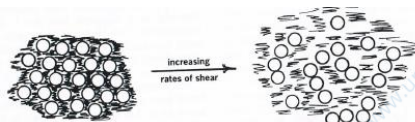


in questi sistemi si parla di viscosità apparente, in quanto essa cambia in ogni punto della curva in base al gradiente di velocità. Si ricava tracciando la tangente alla curva in un punto specifico di interesse. il comportamento del flusso pseudoplastico si genera in conseguenza all'allineamento delle molecole secondo la direzione del flusso, mentre inizialmente essi erano disposti in modo casuale. Infatti quando le molecole si allineano ha una riduzione dell'attrito in quanto si forma un sistema più ordinato che genera meno resistenza

- **flusso dilatante**: è l'opposto del flusso pseudoplastico. Dal reogramma si evince che al aumentare del gradiente di velocità si ha aumento della resistenza al flusso, determinando aumento della viscosità quando il sistema viene sottoposto sollecitazione



sono sistemi poco diffusi, si trovano nelle sospensioni molto concentrate o sospensioni deflocculate. La proprietà di questi sistemi è dovuta al fatto che, da uno stato di riposo in cui sono presenti elevate percentuali di particelle ben impacchettate tra loro e circondate dal liquido, si passa, in seguito sollecitazione, a uno Stato in cui le particelle occupano tutto lo spazio disponibile, ma dove il solvente non è più capace di infiltrarsi completamente tra di loro, determinando la presenza di spazi vuoti che aumentano l'attrito e la viscosità

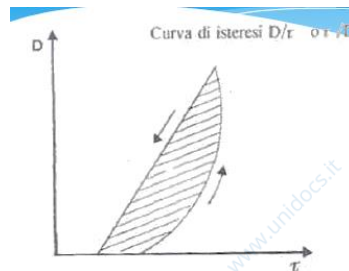


Sistemi tissotropici

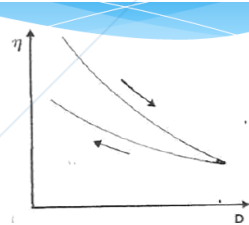
si sfruttano in sistemi confezionati in tubetto. Con la sollecitazione ha riduzione della viscosità, ma appena tale sollecitazione cessa la velocità torna al valore di partenza. Il reogramma in questo caso è formato da due curve

- upcurve quando si ha ricava sollecitazione ed indica l'abbassamento della viscosità
- downcurve: quando la sollecitazione cessa e indica l'abbassamento del gradiente di velocità. Il sistema tende riacquistare le condizioni originali ma la curva discendente è leggermente spostata a sinistra, quindi le condizioni che vengono raggiunte non sono del tutto simili a quelle iniziali

la tissotropia è una proprietà dipendente dal tempo. Dal reogramma del sistema tissotropico è possibile ricavare l'area di isteresi, che serve a confrontare sistemi diversi con questo tipo di comportamento, oltre che a calcolare la tissotropia



dal grafico della viscosità si evince che parte della viscosità iniziale viene recuperata ma non del tutto



Misurazione viscosità:

viene effettuata attraverso i viscosimetri, che possono essere in grado di effettuare la misura di un solo punto oppure in più punti. Il viscosimetro a punto singolo non è applicabile ai non newtoniani in quanto quell'unico. Non dà informazioni sull'andamento del flusso, in quanto negli pseudoplastici la viscosità è diversa in ogni punto, mentre per i plastici è necessario ricavare il limite di scorrimento, per cui è necessario tracciare la tangente, la quale a sua volta richiede la conoscenza della curva e non di un singolo punto.

VISCOSOMETRI

Viscosimetro capillare di Ostwald:

può essere usato per determinare la viscosità dei soli sistemi newtoniani. Sfrutta la legge di Poiseuille sui fluidi, per calcolare il tempo necessario per far passare il liquido in esame tra due delimitazioni dello strumento, ovvero la velocità di flusso. La velocità del flusso può essere ricavata dalla seguente equazione

$$\eta = \frac{P \cdot r^4 \cdot \pi \cdot t}{8 \cdot l \cdot V}$$

r = raggio del capillare
 l = lunghezza del capillare
 V = volume del liquido che fluisce nel tempo t $P = h \cdot g \cdot d$

$$\eta = \frac{g \cdot h \cdot r^4 \cdot \pi}{8 \cdot l \cdot V} dt \quad \eta = kdt$$

la determinazione con tale strumento deve essere ripetuta almeno 10 volte per poter essere accurata.

Viscosimetro di Hopper a caduta di sfera

usato sempre per i sistemi newtoniani. Con esso si valuta il tempo che viene mitigato da una sfera di vetro acciaio per scendere in un tubo verticale contenente il fluido da esaminare. Presenta una camicia esterna

per mantenere la temperatura costante. affinché si abbiano misure attendibili e riproducibili è necessario che il tempo di discesa non sia inferiore ai 30 secondi

$$\eta = t(d_b - d_f) B$$

t = sec

d_b = densità sfera

d_f = densità liquido

B = cost. per sfera

Viscosometri rotativi

sono usati per la determinazione nei sistemi newtoniani e non. Sono costruiti secondo modello "cup and bob", che prevede la presenza di un contenitore cilindrico, in cui viene inserito nel campione, è un cilindro interno di varie dimensioni, detto girante. La rotazione tanto più difficile quanto maggiore è la viscosità del fluido, ovvero la forza torcente risulta direttamente proporzionale alla viscosità

$$\eta = \frac{1}{\omega} \left(\frac{M}{4\pi h} \right) \left(\frac{1}{R_A^2} - \frac{1}{R_B^2} \right)$$