



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"  
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

# **APPLICAZIONE DELLE NANOPARTICELLE IN COSMETICA**

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

[MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT](mailto:MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT)

# Nanotecnologie nella cosmetica

- I nanomateriali utilizzati in cosmetica sono dei materiali solidi insolubili, **resistenti a contaminazione biologiche**.
- Quasi tutti i produttori di cosmetica utilizzano nanomateriali nei loro prodotti. La Commissione Europea nel 2006 ha stimato **che il 5 % dei cosmetici contengono nanomateriali**.
- Nell'industria cosmetica i nanomateriali consistono essenzialmente in nanoparticelle utilizzate per svariate applicazioni, di cui le principali sono: in **emulsioni per la cura della pelle** (creme, lozioni e latte detergente), nelle **creme solari** per l'assorbimento dei raggi UV e nei **make-up** come coloranti.

# Applicazione di nanomateriali in cosmetica

- Nel campo delle **emulsioni**, la tendenza è quella di rendere le dimensioni delle emulsioni sempre più piccole, appunto nanometriche, per migliorare la loro apparenza ed utilizzabilità.
- Per le **creme solari** si tratta di combinare meglio la protezione dai raggi UV e la riduzione di ogni effetto negativo sulla ossidazione del derma, utilizzando ossidi di titanio e di zinco con un pellicola esterna polimerica.
- Per l'uso nei **make-up**, il futuro sono la produzione di nanoparticelle composite, cioè costituite da diversi materiali su strati successivi con funzionalità che garantiscono prestazioni superiori nelle loro applicazioni. Ad esempio, ponendo uno strato di ossido di zinco su un cuore di biossido di titanio è possibile disporre di un nano materiale che fornisce ai make-up, ottime proprietà ottiche, ma anche una maggiore persistenza nel tempo.

# Le emulsioni

- Nella preparazione di lozioni, latte detergente e creme vengono applicate **tecnologie di emulsificazione e solubilizzazione**.
- Cambiando la sequenze delle operazioni o la pressione nella produzione di emulsioni acqua – olio, è possibile cambiare la **dimensioni da pochi micron sino a quelle nanometriche**.
- Le tecnologie di emulsificazione si possono distinguere in chimiche e meccaniche.
- Un esempio di **tecnologia chimica** che porta alla produzione di emulsioni di dimensioni nanometriche ( $\sim 50$  nm) è quella basata sulla solubilizzazione a caldo di una miscela di un tensioattivo, acqua ed olio, ed in un raffreddamento rapido sino alla temperatura ambiente.
- Le **tecnologie meccaniche** fanno uso di macchine che agiscono con forze di taglio, tra esse figurano quelle ad alta velocità ed elevato sforzo di taglio, omogeneizzatori, emulsificanti ad ultrasuoni, etc.

# Effetto del tipo di macchina emulsionante

Caso di una **miscela acqua – olio** che si presenta **inizialmente opaca**.

	(a)	(b)	(c)
Emulsified particle diameter	1-10 $\mu\text{m}$	120 nm	30 nm(0.03 $\mu\text{m}$ )
Viscosity	1020 mPa · s	18 mPa · s	10 mPa · s
Preparation condition	Homogenizing mixer	High pressure homogenizer	High pressure homogenizer



(a)

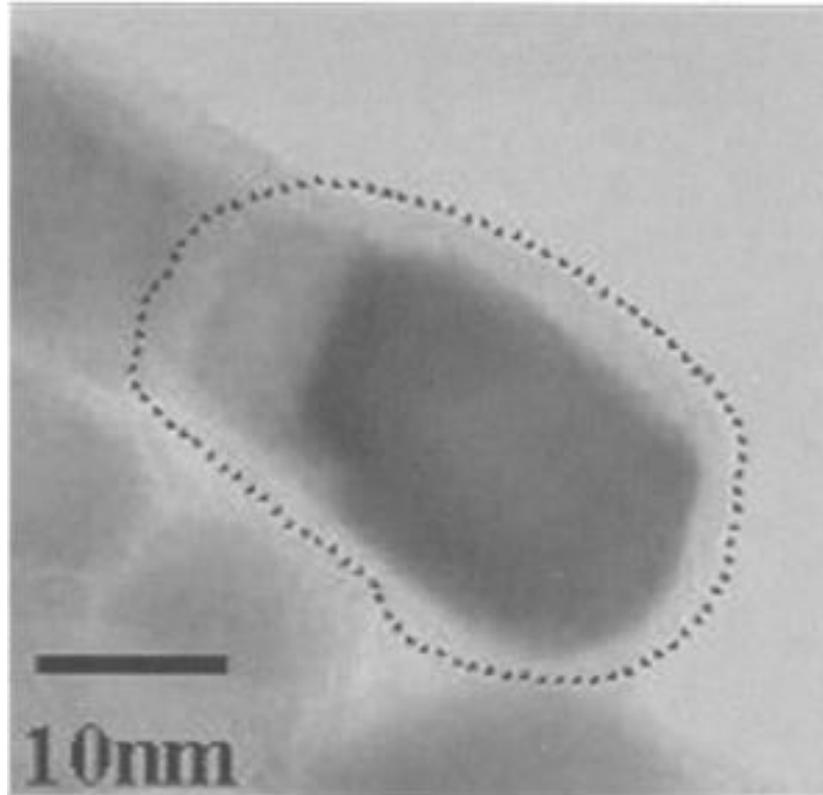
(b)

(c)

# Nanoparticelle per la cura della pelle

- Uno degli usi più diffusi di nanoparticelle in cosmetica è il loro utilizzo in **creme** dette “**skin care**” usate in dermatologia. Queste particelle svolgono la **funzione di adsorbire e deattivare l'enzima urochinasi** che induce l'essiccamento della pelle.
- Nanoparticelle composite vengono utilizzate a questo scopo . Esse sono costituite da **particelle di ossido di zinco della dimensione di 30 nm, con un coating di ossido di silicio di 2-3 nm.**
- Queste particelle hanno un effetto molto superiore di quelle che potrebbero pervenire dai singoli componenti, questo in quanto **l'ossido di silicio** superficiale ha una ottima funzione **adsorbente dell'urochinasi** e **l'ossido di zinco** è molto efficace nella fase di **disattivazione di questo enzima.**

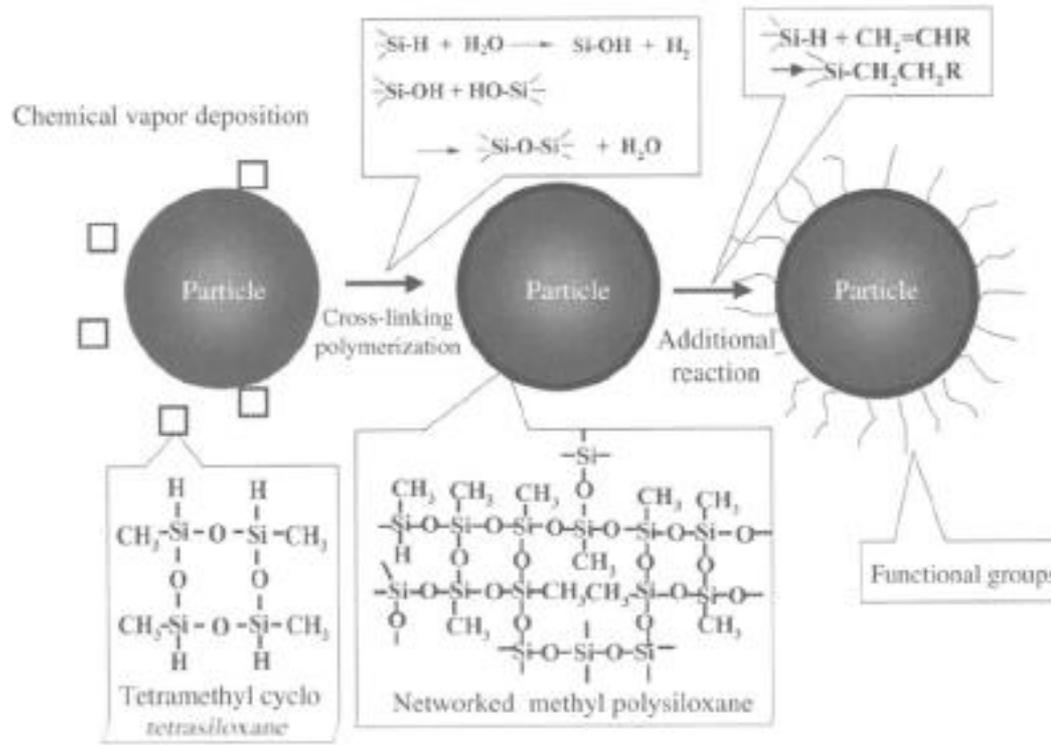
# Particella Skin Care al SEM



# Nanorivestimenti funzionalizzanti

- L'attività catalitica è presente in varie particelle come quelle acide, basiche, ossidanti e riducenti, e ci possono essere casi in cui si deteriorano i profumi o gli oli se sono presenti insieme.
- È molto importante quindi disattivare questa attività catalitica sulla superficie, soprattutto quando nanoparticelle con una grande superficie specifica vengono inserite nei cosmetici.
- Un nanorivestimento funzionale prodotto da deposizione chimica del vapore (CVD), usato per la formazione di pellicole sottili di semiconduttori, è ideale per il trattamento superficiale di queste nanoparticelle.
- La nanorivestimento funzionale più usato è quello del silicone ciclico, che entrare in contatto con la superficie delle particelle in fase vapore formando così sulla superficie una pellicola di silicone a forma di maglia molto fitto, con uno spessore di 1 nm o meno.

# Nanorivestimenti funzionalizzanti



- Il nanorivestimento disattiva l'attività catalitica delle nanoparticelle impedendo così il deterioramento della fragranza, degli oli e degli agenti. I gruppi Si-H promuovono la formazione del silicone in maglia.
- Gruppi funzionali come gruppi idrofili, idrofobi o gruppi alchilici migliorano la dispersione nell'olio del pigmento, usato ad esempio per la preparazione di rossetti dalla tonalità forte.

# Controindicazione nell'uso di nanoparticelle

- A fronte delle **preoccupazione dei consumatori**, i produttori agiscono con forte responsabilità per evitare inconvenienti.
- Per fare un esempio, le nanoparticelle di biossido di titanio e/o biossido di zinco sono prodotte con una dimensioni intorno ai 100 nm, proprio per evitare la loro **penetrazione nel derma**, cosa più probabile al livello di 20-30 nm.
- Prima dell'immissione in commercio delle creme stesse esse vengono attentamente testate per valutarne la loro efficace schermante, ma anche il trascurabile **effetto ossidante sulla pelle** degli ossidi utilizzati come schermanti.
- In conclusione, le **verifiche** vengono fatte **all'origine** direttamente da parte dei produttori in maniera da evitare effetti indesiderabili ai consumatori.

# La normativa REACH

- In questo momento per i nanomateriali usati in cosmetica esiste la **normativa di tipo generale valida per i prodotti chimici** che va sotto il nome di REACH. A tale normativa i produttori devono attenersi, dimostrando la sicurezza di tutti gli ingredienti, compresi i nanomateriali, presenti nei cosmetici.
- Recentemente, è stata costituita presso la Unione Europea una **Commissione per i rischi sulla salute** che sta definendo quali sono i nanomateriali usati in cosmetica e quali devono essere le **precauzioni per evitare rischi**. Secondo la Commissione i produttori nel prossimo futuro dovranno dare comunicazione delle caratteristiche dei prodotti che mettono in commercio sei mesi prima della loro collocazione sul mercato, specificando i materiali utilizzati e la loro sicurezza. Inoltre nella lista degli ingredienti bisognerà **specificare i componenti presenti sotto forma di nanomateriali** ponendo accanto al nome del componente il termine **“nano”** tra parentesi.

# NP per creme solari

- **Le radiazioni ultraviolette (UV) provenienti dal sole sono dannose per la pelle umana e un'esposizione eccessiva causa scottature, macchie e un aumento del rischio di tumori della pelle. Questi effetti sono attribuiti principalmente ai raggi UV nell'intervallo di lunghezza delle onde di 280-320 nm, indicati come UVB (la gamma di onde UVA è 320-400 nm).**
- **Le particelle inorganiche ultra fini sono molto utili nella formulazione di creme per la protezione solare a causa dell'elevata sicurezza e stabilità. Le particelle inorganiche più utilizzate per la protezione UVB sono il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>).**
- **Vengono utilizzate anche nanoparticelle di ZnO, in particolare in Germania.**

# TiO<sub>2</sub> per uso in creme solari

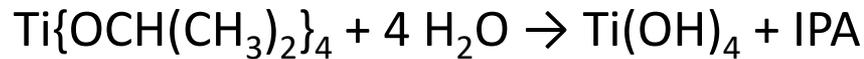
- **Un requisito è quello di produrre TiO<sub>2</sub> nella gamma di dimensioni ottimale e in una sospensione stabile da utilizzare per i filtri solari.**
- **È noto che la massima efficienza della dispersione della luce è quella delle particelle con dimensioni simili rispetto alla lunghezza d'onda incidente. Pertanto, le nanoparticelle TiO<sub>2</sub> molto piccole sono svantaggiose sia perché penetrano più facilmente nel derma oppure mostrano una minore efficienza di dispersione.**
- **La dimensione ottimale per le particelle sferiche di biossido di titanio è considerata uniforme, da 50 nanometri per la radiazione UV a 0.3 micrometri, a 120 nanometri per la radiazione UV a 0.4 micrometri (Stamatakis, 2004)**
- **Nelle industrie cosmetiche, il fattore di protezione solare (SPF) viene spesso utilizzato per valutare la capacità di assorbimento UV del prodotto.**

# PRODUZIONE DELLA TiO<sub>2</sub>

È stato fatto un lavoro sperimentale per confrontare le prestazioni di due creme solari utilizzando, rispettivamente, una polvere TiO<sub>2</sub> commerciale e la sospensione in titania fatta in laboratorio Sapienza.

## Preparazione

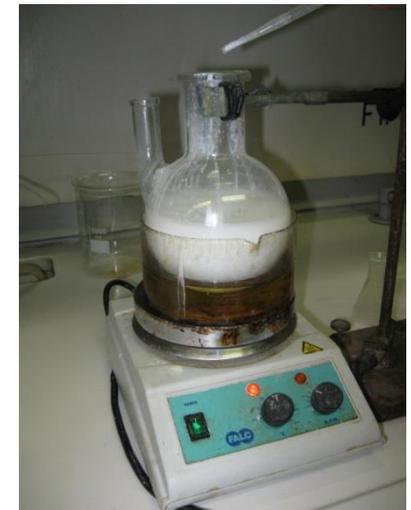
- Reazione e precipitazione sol-gel:



- Condizioni operative:

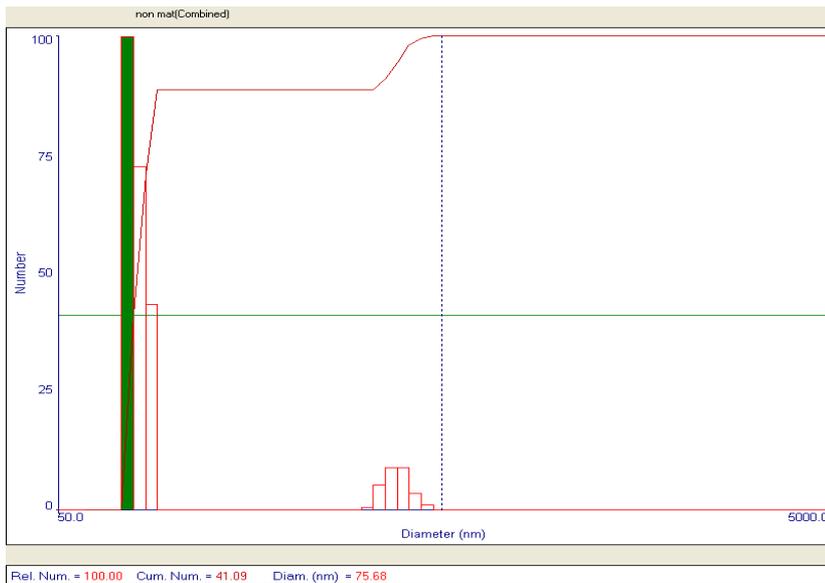
$$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}, \quad t = 8 \text{ h}$$

- Aggiunta di acido citrico come anti-agglomerante
- Evaporazione di solvente fino ad un contenuto in TiO<sub>2</sub> pari al 13 % in peso
- pH 3,0 → 4,7

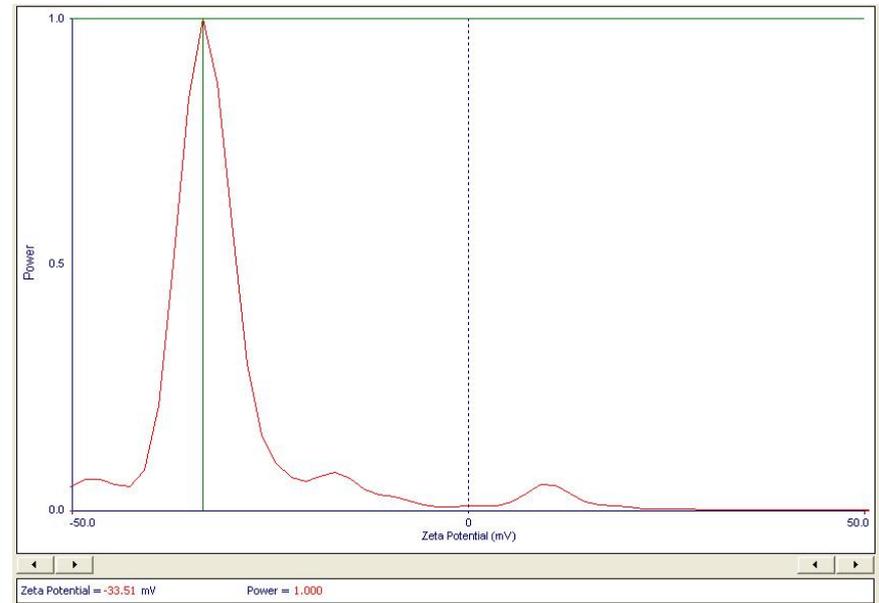


# RISULTATI OTTENUTI

- Le misure sono stte eseguite con uno strumento DLS:



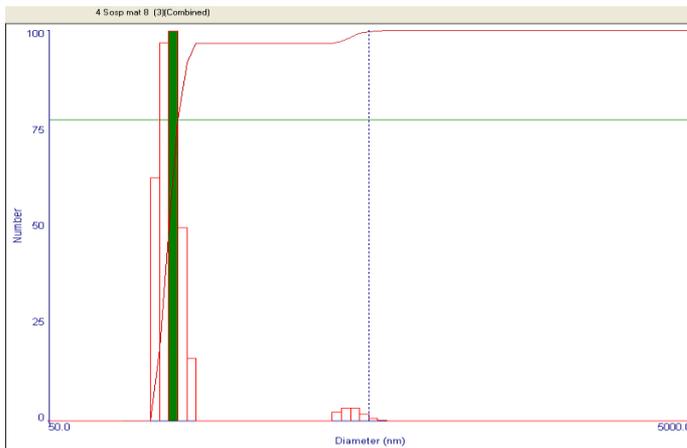
Diametro modale 75 nm



Z potenziale = -33,1 → sospensione stabile

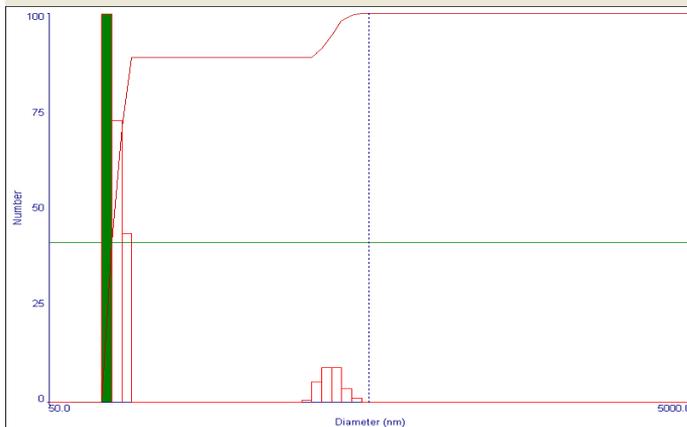
# AGEING MEDIANTE TRATTAMENTO IDROTERMALE

- L'ageing è stato eseguito a 200 ° C in un reattore che ha cambiato la CSD per via del ripening.



Dopo 8 h,  $D = 122$

Rel. Num. = 100.00 Cum. Num. = 77.20 Diam. (nm) = 121.81  
non-mat(Combined)



Sospensione iniziale,  $D = 75$

Rel. Num. = 100.00 Cum. Num. = 41.09 Diam. (nm) = 75.68

# LA CREMA SOLARE PRODOTTA

- Emulsione con polvere di TiO<sub>2</sub> commerciale: contiene l'1% della polvere di biossido di titanio (Eusolex T-AVO di Merck) ed è stata arricchita con nanofibrile di chitina. Il biossido di titanio è di tipo rutilo.
- Emulsione con le sospensioni TiO<sub>2</sub> prodotte: contiene il 7,7% di una sospensione di biossido di titanio pre-disperso al 13%, ed è stata arricchita con nanofibrile di chitina. Il biossido di titanio pre-disperso è stato aggiunto a 60-65°C, mentre il processo di emulsione è stato eseguito durante il raffreddamento, alla temperatura di 40°C.

# REAZIONI EPIDERMICHE

L'eritema è il fenomeno cutaneo più comune derivante da stress irritante. Può essere evocato sperimentalmente da diversi tipi di stimoli.

La radiazione UV è particolarmente efficace nell'indurre reazioni che variano in estensione e intensità.

L'eritema può essere quantificato con grande precisione da strumenti (colorimetri) che misurano il rossore della superficie cutanea.

Per gli effetti delle reazioni indotte dai raggi UV dipendono:

Sensibilità cutanea alle radiazioni UV

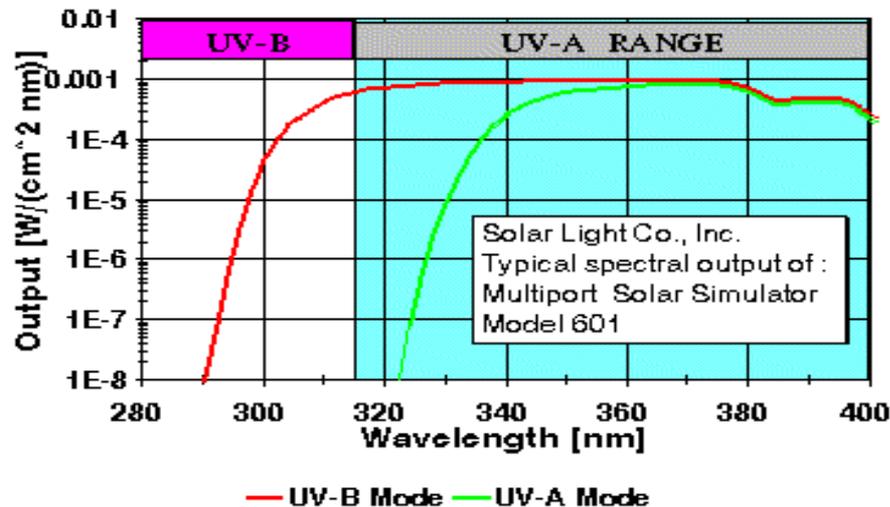
Capacità degli agenti antiossidanti di prevenire danni fotolitici

Efficacia degli ingredienti antinfiammatori nella formulazione

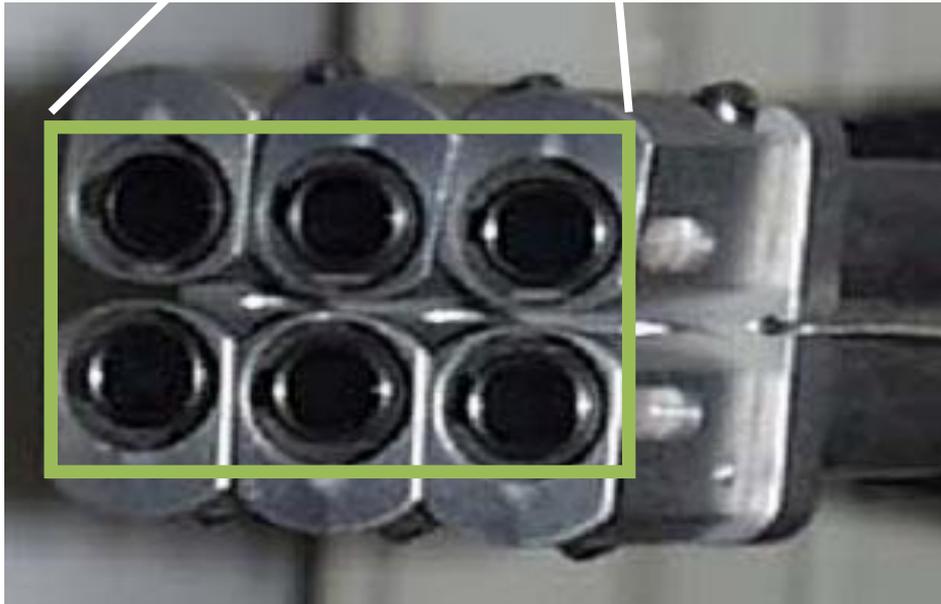
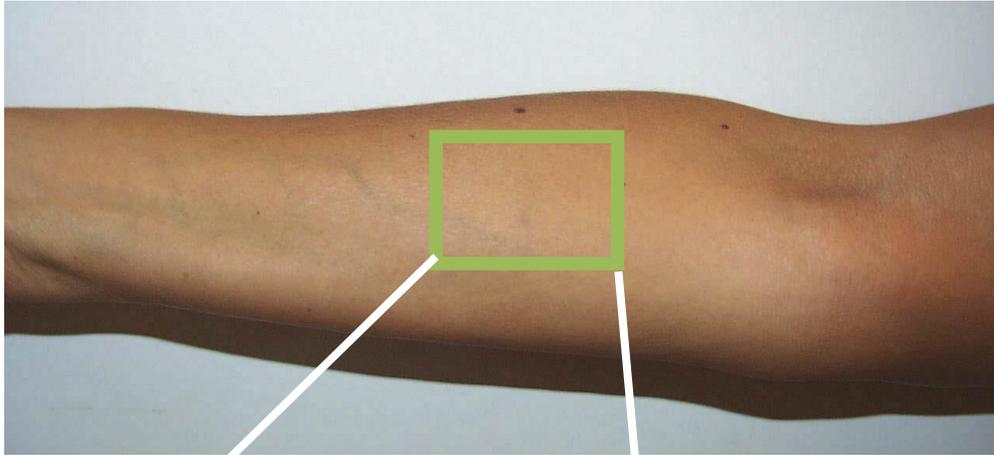
Si possono valutare sulla base della valutazione del fattore di protezione solare (COLIPA)

# STRUMENTI PERA VALUTAZIONE

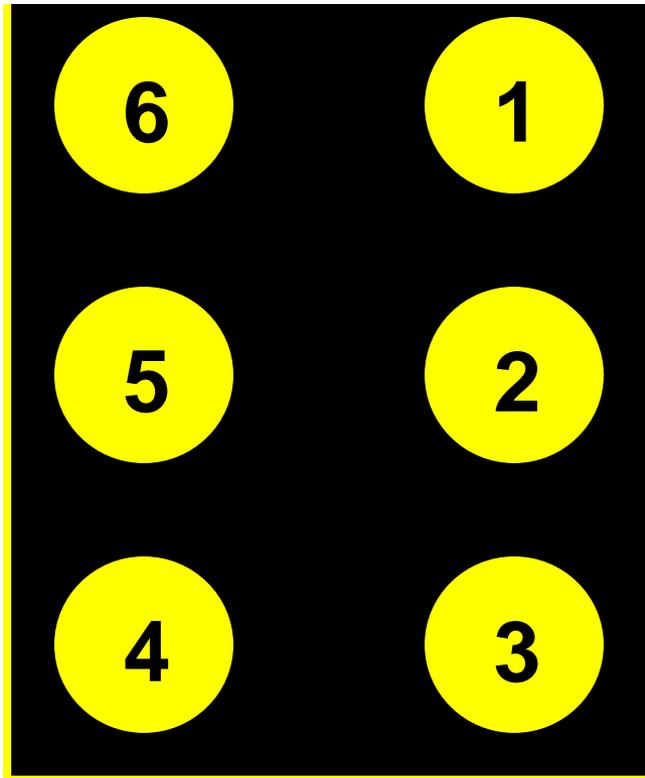
- **Solar Simulator:** Il Multiport 601 è un simulatore a 6 uscite di radiazioni UV solari in una regione 290-400 nm. Produce radiazioni da 15 a 20 volte più forti di quelle del sole a media latitudine. La sorgente luminosa è una lampada xeno da 150 Watt, la cui uscita spettrale segue la distribuzione della luce solare da 290 a 400 nm.



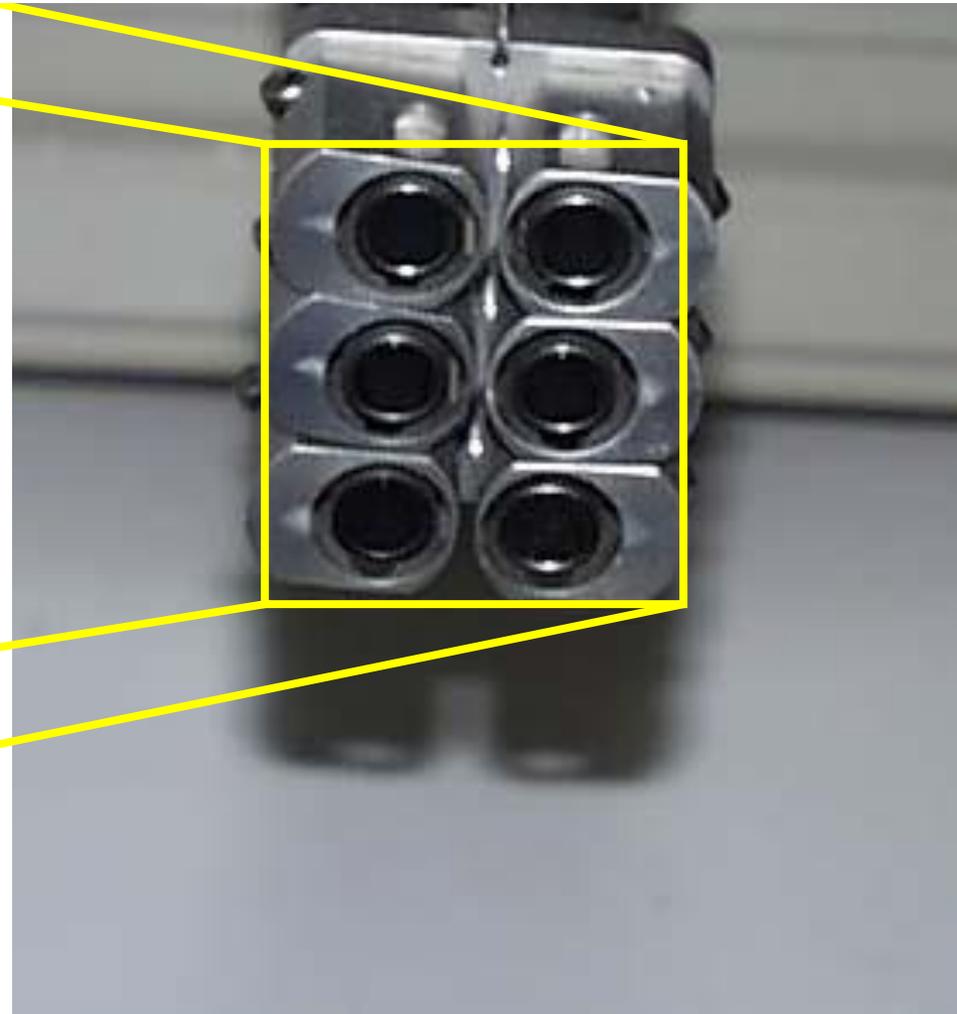
Il Solar Simulator è dotato di sei fibre ottiche che forniscono la luce ultravioletta direttamente alla pelle.



La finestra di ogni collettore può essere regolata per produrre una serie di livelli crescenti UV.



1



# VALUTAZIONE

- Un'area del corpo viene irradiata per 120 sec.
- La valutazione dell'intensità dell'eritema si basa su un'intensità denominata Minimal Erythema Dose (MED).



# VALUTAZIONE

L'eritema può essere facilmente quantificato mediante misurazione colorimetrica.



Minolta CR 200 Chroma Meter contiene una lampada allo xeno come fonte di luce, fotorivelatori, un microcomputer e filtri colorati che corrispondono strettamente alle curve dello standard colorimetrico del CIE.

**La testa di misura di Chroma Meter deve essere  
posizionata ortogonale mente sulla superficie  
cutanea, senza comprimere la pelle**



# SPF

Lo studio è stato condotto su 2 preparati, rispettivamente contenenti

- TiO<sub>2</sub> in polvere commerciale
- TiO<sub>2</sub> pre-disperso fatto in laboratorio Sapienza

dove la concentrazione del principio attivo (TiO<sub>2</sub>) doveva fornire un valore SPF di circa 7-8 per entrambi i prodotti considerati.

L'indagine è stata condotta secondo la tecnica della European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association (COLIPA), in linea con altre tecniche.

# PROCEDURA

- Studio su una popolazione di 10 soggetti
- Età: 20-42 anni
- Fototipi: I-III (selezionato in base alla loro storia e alla valutazione del colore della pelle)
- Determinazione di MEDu : Le aree cutanee corrispondenti alla sezione di uscita UV (cm 2 x 3) sono state delimitate opportunamente. Per ogni soggetto, uno dei siti selezionati è stato esposto ai raggi UV, al fine di determinare il MEDu (dose minima di eritema di pelle non protetta)
- Determinazione del MEDp : Dopo aver determinato il valore di MEDu, altre due aree dello stesso soggetto sono state trattate con i due prodotti (dose: 2 mg/cm<sup>2</sup>) e irradiate con dosi 7 volte superiori a quelle utilizzate per MEDu

## SPF – PRODOTTO COMMERCIALE

Subject	Phototype	Pigmentation	SPF
1	III	intermediate	7,2
2	III	Intermediate	10,2
3	I	fair	8
4	III	intermediate	6,5
5	I	fair	5,7
6	II	fair	5
7	III	intermediate	6,4
8	II	fair	5,4
9	II	fair	8,8
10	III	intermediate	5,1
<b>SPF = 6,8</b>		<b>SD=1,72</b>	

## SPF – PRODOTTO FATTO IN LABORATORIO

Subject	Phototype	Pigmentation	SPF
1	III	intermediate	5,8
2	III	intermediate	9,5
3	I	fair	7,2
4	III	intermediate	6,7
5	I	fair	5,1
6	II	fair	4,5
7	III	intermediate	6,2
8	II	fair	5,1
9	II	fair	7,2
10	III	intermediate	6,2
<b>SPF=6,3</b>		<b>SD=1,42</b>	

# CONCLUSIONI

- Le sospensioni TiO<sub>2</sub> prodotte con l'aggiunta di acido citrico a 80 gradi centigradi erano stabili e presentavano nanoparticelle ceramiche nella gamma delle dimensioni richieste.
- È possibile modificare opportunamente il CSD delle nanoparticelle di titania mediante un processo idrotermale.
- La determinazione del fattore di protezione solare sui due prodotti esaminati presentano valori molto vicini. Pertanto, entrambi gli ingredienti sono in grado di un'azione protettiva verso i raggi UV.