



Archeocosmesi

Realizzazione di formulati cosmetici secondo antiche ricette medioevali

IX Scuola Nazionale di Didattica della Chimica “Giuseppe Del Re”
Scuola Nazionale di Ricerca Educativa e Didattica Chimica “Ulderico Segre”

Abano Terme, 10 – 13 novembre 2024

Fabio Capuano

IIS A. Pacinotti - Venezia

Anna Maria Madaio

IIS B. Focaccia - Salerno



Prodotti cosmetici



Regolamento (CE) n. 1223/2009 – art. 2

“I **prodotti cosmetici** sono sostanze o miscele di sostanze destinate ad essere applicate sulle superfici esterne del corpo umano (epidermide, sistema pilifero, unghie, ecc.), oppure sui denti e 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.”



I cosmetici



Da un punto di vista merceologico:

I cosmetici non sono solo il makeup o le creme antirughe, ma anche i **detergenti**, i **saponi**, le **creme da barba**, gli **shampoo**, i **profumi**, i **dentifrici**, i **talchi**, i **detergenti intimi**, ecc...

I cosmetici **NON** comprendono preparazioni a scopo terapeutico, ma possono essere utili complementi a cure farmacologiche di alcune patologie (come per esempio dell'acne).



Medicamenti e cosmetici antichi

Da scavi archeologici nell'antica Babilonia è stato rinvenuto un materiale simile al sapone conservato in cilindri di terracotta datati all'incirca 2800 a.C.



Un arbusto di **cassia**

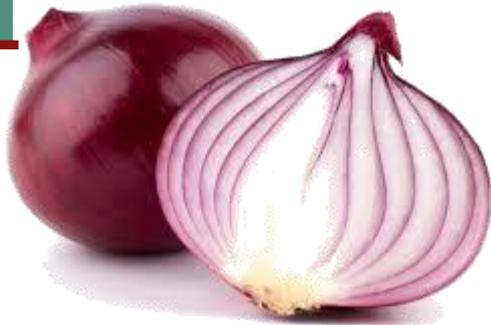
Una tavoletta Sumera del 2200 a.C. descrive un 'sapone' di acqua, alcali e olio di cassia.

Medicamenti e cosmetici antichi

Papiro di Ebers - Egitto

fine della XVIII dinastia: 1550 a.C.

- ✿ *“Qui inizia il libro sulla preparazione di medicine per tutte le parti del corpo umano”*
- ✿ *Mezza cipolla e la schiuma della birra erano considerati “un delizioso rimedio contro la morte”*
- ✿ *“Per l'evacuazione del ventre: latte di vacca, grano, miele; ridurre in poltiglia, setacciare e cuocere, assumere in quattro volte”*
- ✿ *“Un rimedio per le viscere: meliloto, datteri; cuocere in olio; ungere la parte malata”*



meliloto

Medicamenti e cosmetici antichi

Papiro di Ebers - Egitto

fine della XVIII dinastia: 1550 a.C.

Il **papiro di Ebers** descrive, inoltre, la procedura per produrre un sapone realizzato con grassi animali o vegetali e con un minerale, il **trona**, un carbonato-bicarbonato di sodio biidrato.



Papiro di Ebers



Trona: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Cosmesi nella storia

Profeta Geremia (~650 a.C.)

Antico Testamento - Ger 11.22

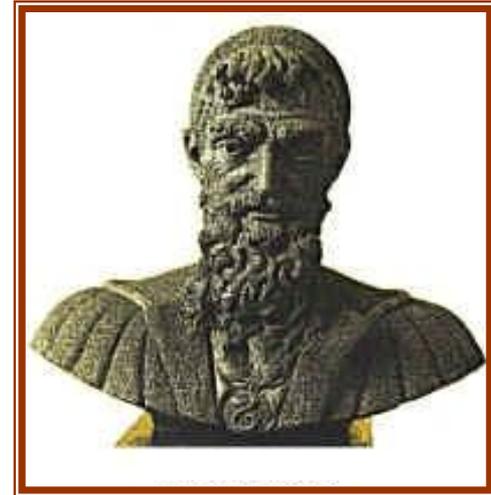


“... per quanto tu ti lavi con del **natron** e per quanto tu prenda molto **sapone** la tua iniquità è ugualmente segnata davanti a me...”

La galenica

Il medico greco **Galeno**, che visse e operò nel II secolo d.C., mescolò **acque aromatiche**, **olio di oliva** e **cera d'api**.

Questa preparazione costituisce una categoria particolare di emulsione a base lipofila tra le più antiche esistenti: Il **Ceratum refrigerans Galeni**, che costituisce una prima forma di “*Cold Cream*”



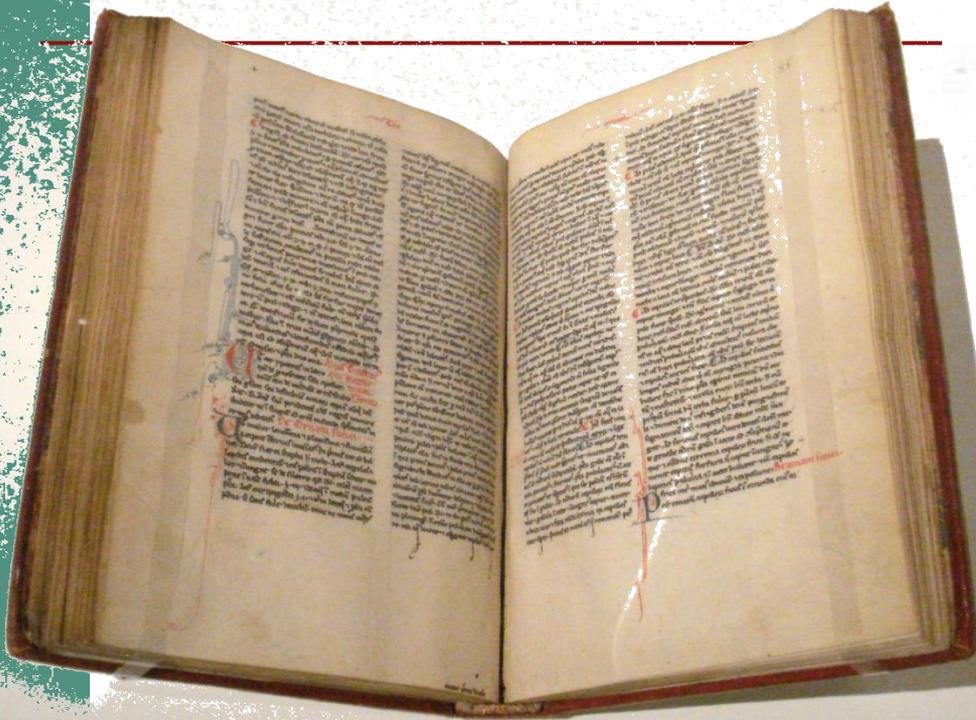
I Giardini della Minerva e la **Scuola Medica Salernitana**





La città di Salerno, nel IX secolo capitale dell'omonimo principato longobardo, fu sede della **Scuola Medica Salernitana**, la prima istituzione medica d'Europa.

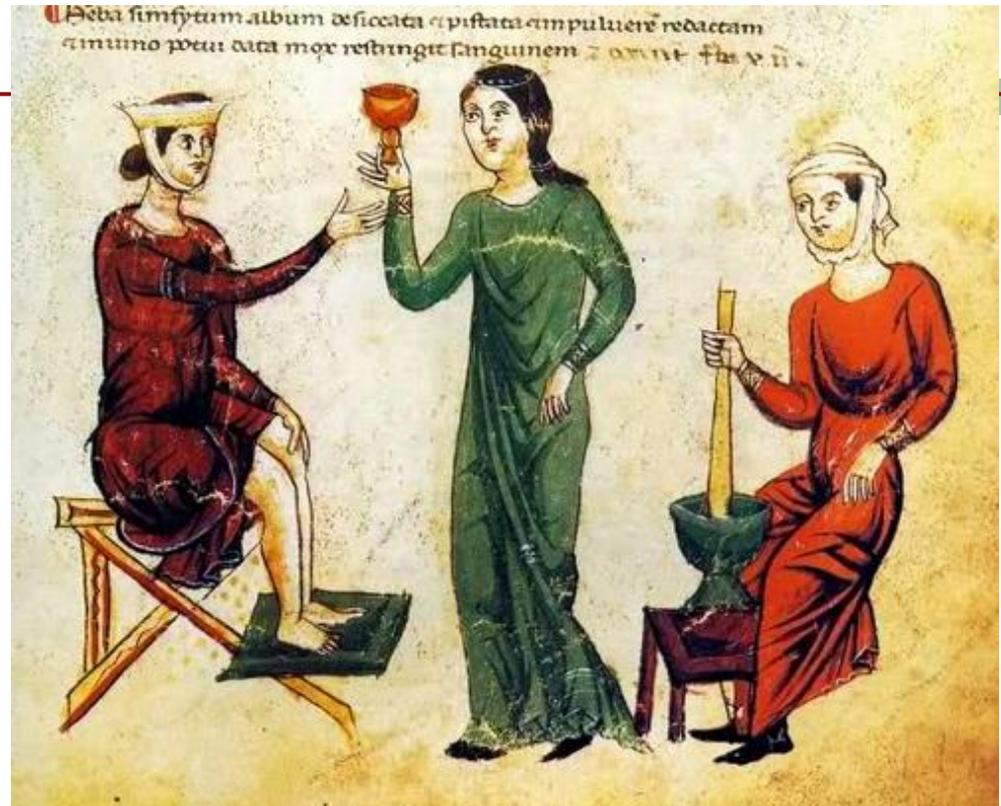
Trotula De Ruggiero (XI sec.)



De passionibus mulierum ante in et post partum
Parigi, Biblioteca Nazionale

TROTULA,
Sage-femme de l'École de Salerne,
au XI^e siècle.
(Biographie des sages-femmes célèbres.)

II *De ornatu mulierum*



È l'ultimo capitolo del *De passionibus mulierum*.

La cosmetica non è una pratica frivola: al contrario, la bellezza è espressione di un corpo sano e in armonia con l'universo.

Cosmesi nella storia

Trotula de Ruggiero in *De mulierum passionibus*

«C'è un unguento, utile in caso di ustioni da sole e per qualsiasi screpolatura, specialmente per quelle causate dal vento, ed è ottima contro pustole e macchie causate dall'aria e contro escoriazioni del volto, di cui si servono le donne di Salerno. Prendi un'oncia di radice di giglio, due di biacca, mezza dracma di lentisco e d'olibano, una dracma di canfora, un'oncia di grasso e acqua di rose quanto basta.

[...] E così con questo unguento la paziente dovrebbe ungere se stessa la sera davanti al fuoco, sì che la mattina e per tutta la giornata rimanga protetta dai disturbi anzidetti, vale a dire da scottature e screpolature e pustole e cose di questo genere causate dall'aria o dal calore del sole.»

biacca: $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$



H360	Può nuocere alla fertilità o al feto.
H332	Nocivo se inalato.
H302	Nocivo per ingestione.
H373	Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o r
H410	Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

canfora:



Indicazioni di pericolo

H228	Solido infiammabile
H315	Provoca irritazione cutanea
H318	Provoca gravi lesioni oculari
H332	Nocivo se inalato
H371	Può provocare danni agli organi



Cosmesi nella storia

Trotula de Ruggiero in *De mulierum passionibus*

“Le donne di Salerno mettono radice di viticella e di brionia nel miele e con questo si ungono il viso, che assume un bel colorito roseo. Oppure truccano il volto e labbra con miele depurato, cui aggiungono un po’ di brionia, di viticchi o di cocomero selvatico e acqua di rose”



Viticella

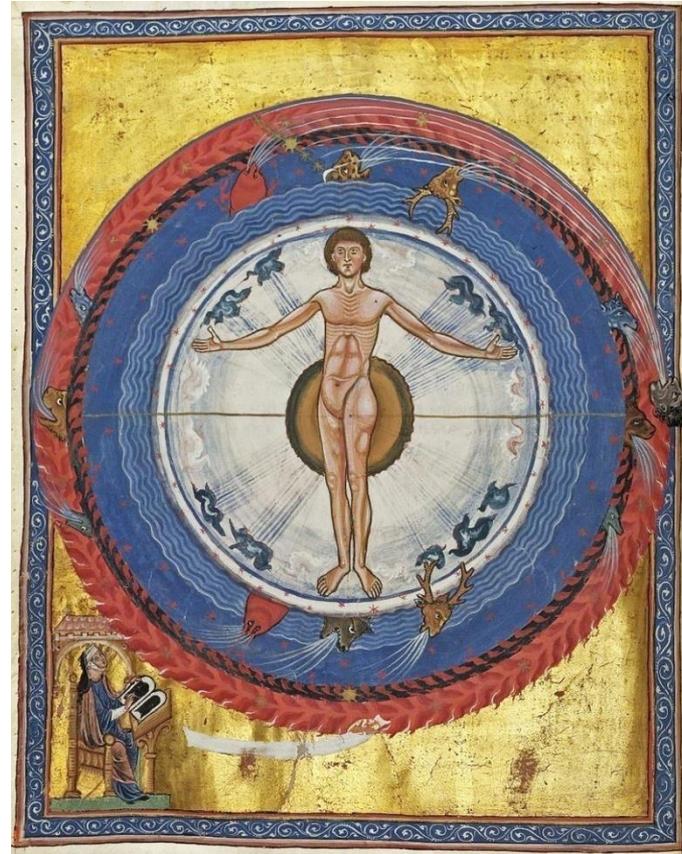


Brionia



Ildegarda di Bingen (1098 - 1179)

Dottore della Chiesa



Liber subtilitatum diversarum naturarum creaturarum

Cosmesi nella storia

Ildegarda di Bingen in **Liber subtilitatum** :

“Al mattino prendi un petalo di rosa e mettilo sugli occhi: ne fa uscire l’umore e li schiarisce. Chi ha sul corpo delle piccole ferite, metta sopra dei petali di rosa e ne farà uscire l’umore livido. La rosa è utile come ingrediente per pozioni unguenti e per tutte le preparazioni medicinali...”



Caterina Sforza (1463 ~ 1509)
signora di Imola e contessa di Forlì



Esperimenti della eccellentissima signora Caterina da Forlì
(471 ricette che illustrano dei procedimenti per combattere
le malattie e per conservare la bellezza)



Cosmesi nella storia

Caterina Sforza in “*Experimenti*”

“A far la faccia bianchissima piglia delle radice delli **fenochij** et cocili in **acqua rosa** et come son cotti pistale con le radice de **giglio bianco** et mista con seuo de castrone et destempera et desoluto colalo con vno panno de lino et adopera che è perfettissimo”



Grazie per l'attenzione



Abbaye Notre-Dame de Sénanque ~ Provence, France



Classificazione delle sostanze odorose in profumeria

La combinazione dei tre gruppi di note costituisce la **Piramide Olfattiva**, che serve a descrivere i profumi, e ha lo scopo di orientare l'acquirente



Gli oli essenziali

Sono composti organici volatili (VOC) ottenuti da materiale vegetale per estrazione.

Vengono chiamati “oli”, perché hanno la caratteristica di essere solubili nei lipidi.

Metodi di estrazione degli oli essenziali:

- Estrazione per distillazione in corrente di vapore
- Estrazione per spremitura

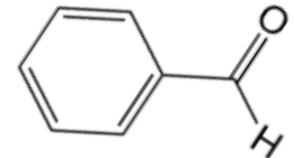
Altri metodi per ottenere “estratti”

- Estrazione con solventi
- Estrazione Soxhlet

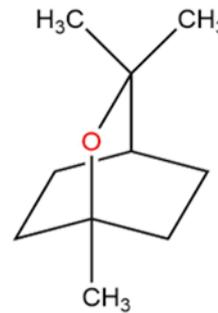
Composizione degli oli essenziali

Gli oli essenziali sono composti tipicamente da decine o centinaia di sostanze diverse:

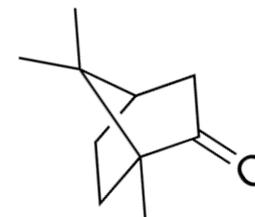
- Idrocarburi alifatici: alcani ; alcheni; dieni coniugati
- Idrocarburi aromatici
- Idrocarburi terpenici aciclici e ciclici
- Acidi (-COOH)
- Alcoli (-OH)
- Aldeidi alifatiche, aromatiche, terpenoidiche (-CHO)
- Chetoni (-CO-)
- Esteri (-OCOR)
- Fenoli (Ar-OH)
- Eteri (-O-)
- Composti azotati
- Composti solforati



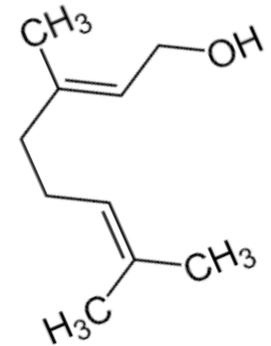
benzaldeide



eucaliptolo



canfora



eugenolo

Bioattività degli oli essenziali

- ✿ Gli oli essenziali sono particolarmente bioattivi, contengono sostanze che possono agevolmente superare le barriere cutanea ed emato-encefalica
- ✿ Potenziale attività terapeutica
- ✿ **basso valore del rapporto tra dose terapeutica e dose tossica**

Usi

- Aromatizzanti e profumanti: profumeria, cosmesi, liquoristica
- Antimicrobici: bassa concentrazione battericida verso un gamma relativamente alta di microorganismi batteri, funghi, lieviti
- Solventi e permeabilizzanti: uso come carrier nei cosmetici.

Gli allergeni

Sono state individuate 26 sostanze, sintetiche e naturali, particolarmente allergizzanti.

Devono essere indicate in etichetta quando entrano nella composizione del cosmetico oltre una certa concentrazione

Non occorre inserire alcuna raccomandazione se la concentrazione non supera i seguenti valori:

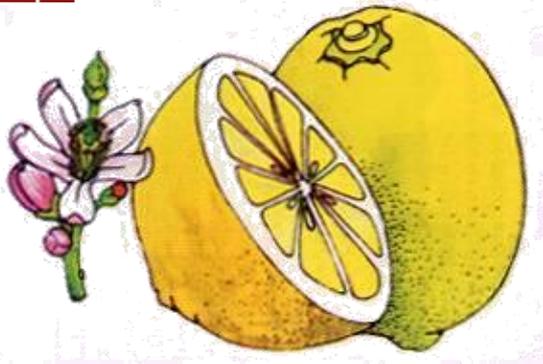
- 0,01% nei prodotti *rinse-off* (prodotti da risciacquo)
- 0,001% nei prodotti *leave-on* (prodotti che permangono sulla cute)



Gli allergeni: nomenclatura INCI



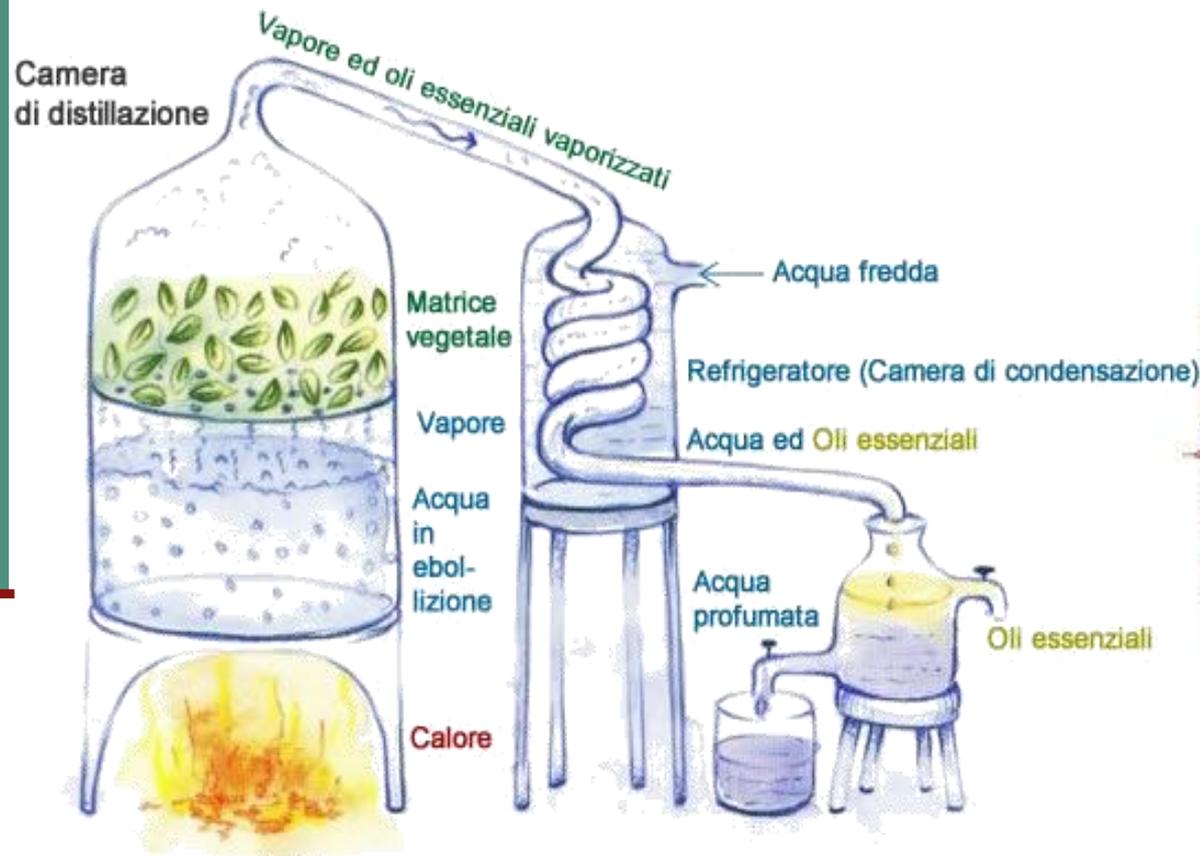
- ⓐ Benzyl alcohol
- ⓐ Cinnamyl alcohol
- ⓐ Citral
- ⓐ Eugenol
- ⓐ Hydroxy-citronellal
- ⓐ Isoeugenol
- ⓐ Benzyl salicylate
- ⓐ Cinnamal
- ⓐ Coumarin
- ⓐ Geraniol
- ⓐ Farnesol
- ⓐ Linalool
- ⓐ Limonene
- ⓐ Propionaldehyde



Precauzioni per l'uso degli oli essenziali

- ✿ Via orale non raccomandato. Uso percutaneo (massaggio rispetto all'organo interessato) o inalazioni (3-5 gocce per L di acqua in ebollizione) o diffusione in ambienti tramite diffusore
- ✿ Non usare in donne in gravidanza e bambini sotto i 3 anni
- ✿ Non raccomandato per asmatici in caso di alto contenuto di 1,8- cineolo
- ✿ Irritante ad alte dosi, diluire sempre bene per l'applicazione cutanea (nei preparati cosmetici dose di impiego max 2%)
- ✿ Come regola generale, esegui sempre un'applicazione di prova della tua preparazione, nella piega del gomito, almeno 48 ore prima di usarla
- ✿ Mentolo e canfora non debbono essere applicati sotto il naso

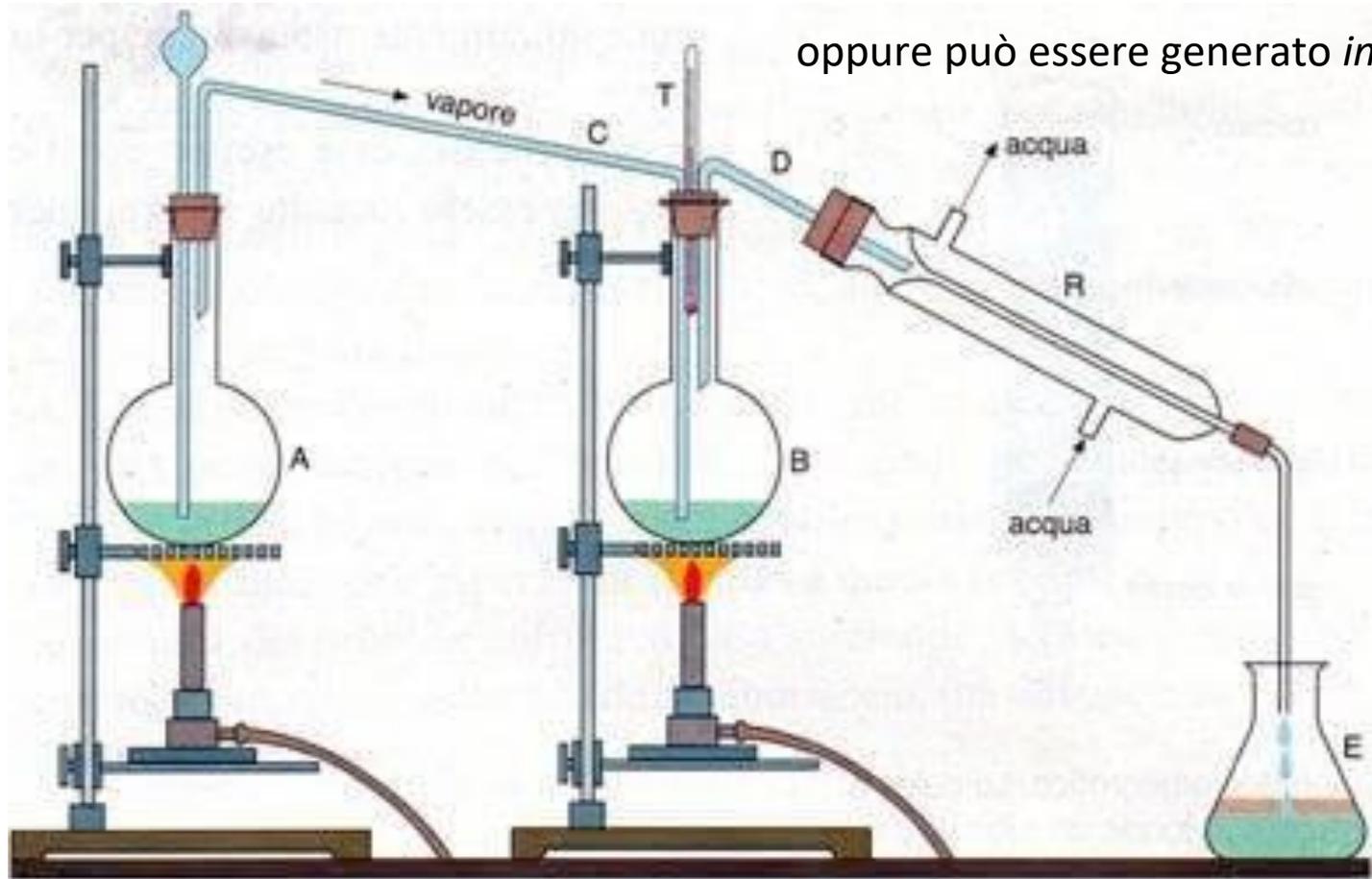
Estrazione in corrente di vapore



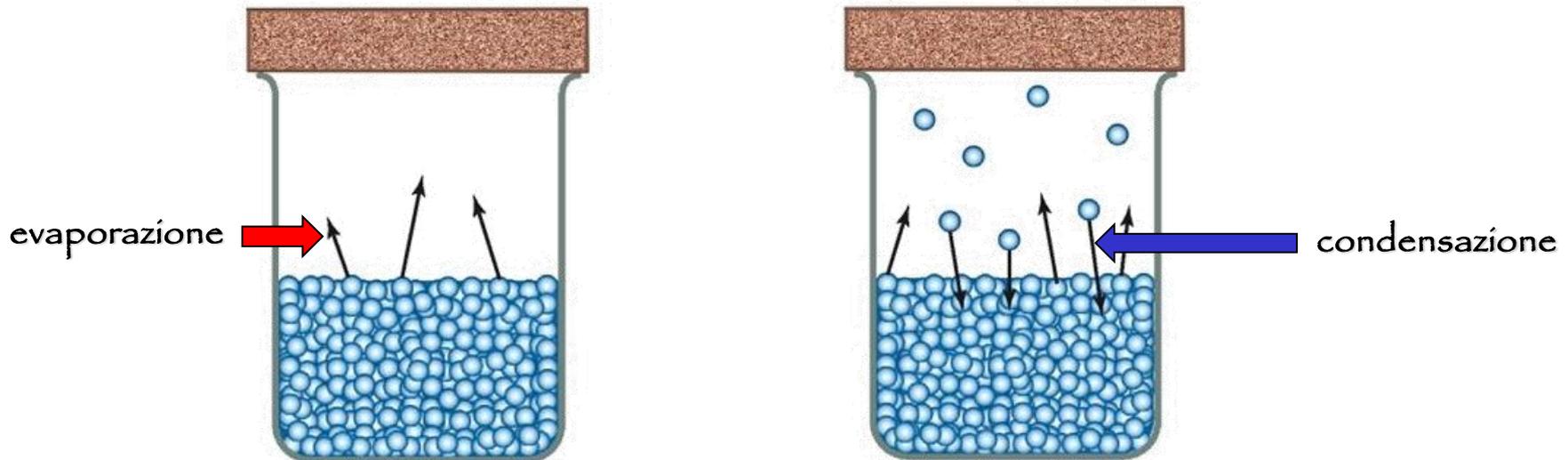
Estrazione in corrente di vapore

Apparecchiatura da laboratorio didattico

Rispetto al pallone B contenente il materiale vegetale, il vapore può provenire dall'esterno (pallone A) oppure può essere generato *in situ*



La tensione di vapore



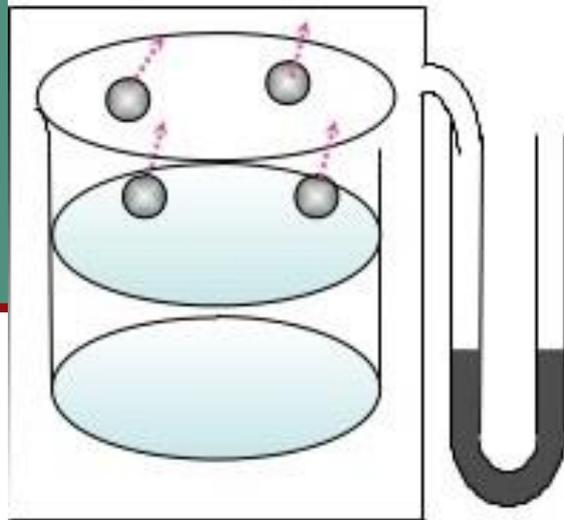
Quando la velocità di evaporazione dalla superficie del liquido è uguale alla velocità di condensazione della fase vapore, liquido e vapore raggiungono un equilibrio dinamico.

La **tensione di vapore** misura la tendenza all'evaporazione di una fase condensata, ed è uguale alla pressione esercitata dal vapore sulla fase condensata con cui è all'equilibrio

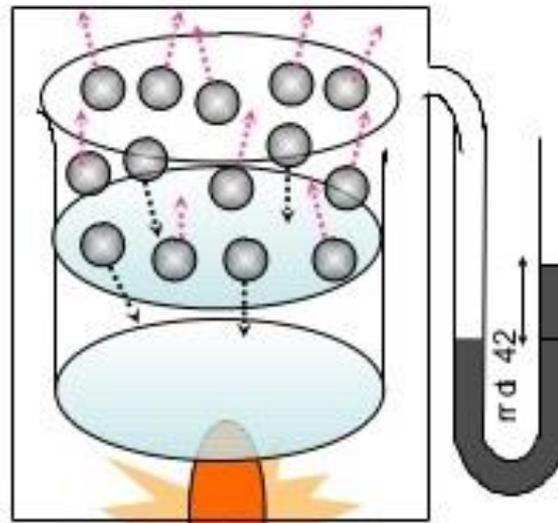
La tensione di vapore

La **tensione di vapore** aumenta con la temperatura

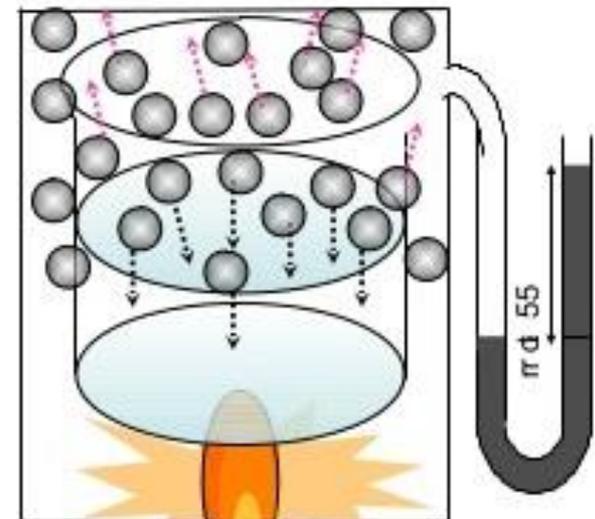
Situazione iniziale



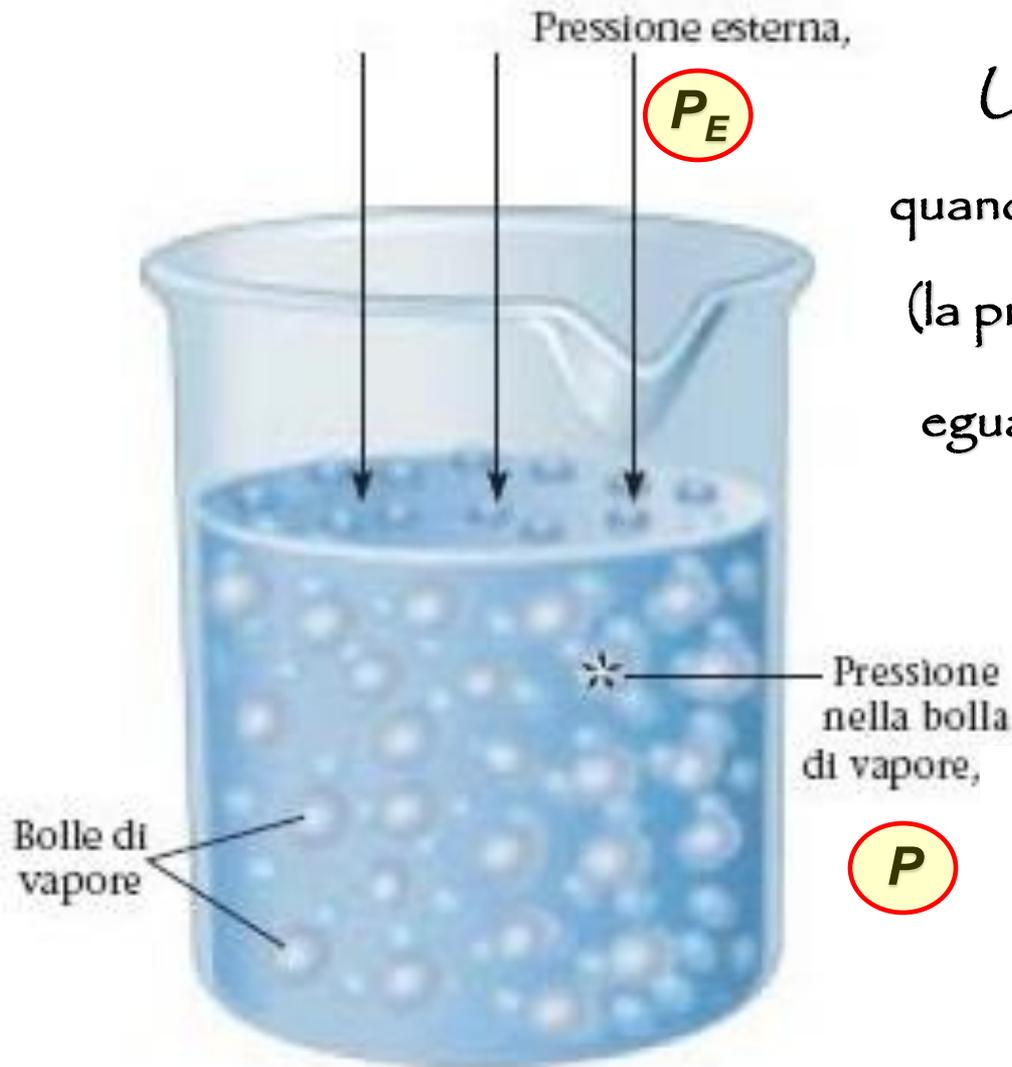
Equilibrio a 25°C



Equilibrio a 40°C



La tensione di vapore



Un liquido va in **ebollizione** quando la sua tensione di vapore P (la pressione nelle bolle di vapore) eguaglia la pressione esterna P_E

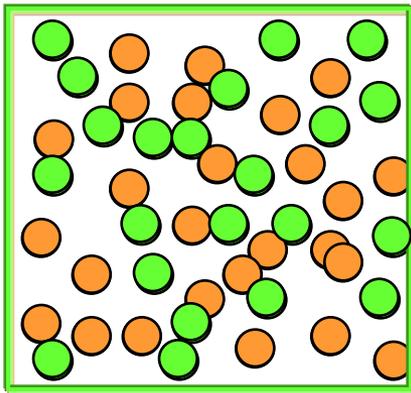
$$P = P_E$$

Estrazione in corrente di vapore

Legge di Dalton

In una miscela di gas a comportamento ideale, la pressione totale esercitata dalla miscela è la somma delle pressioni parziali dei gas costituenti la miscela

$$P = P_A + P_B$$

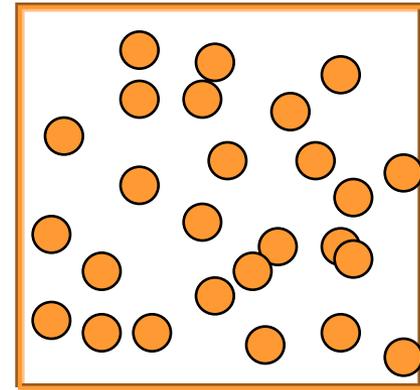
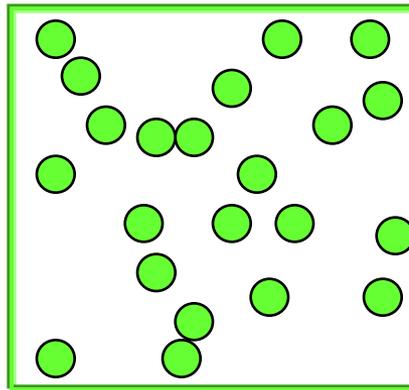
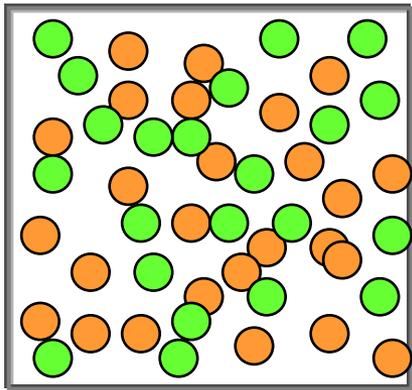


Estrazione in corrente di vapore

Legge di Dalton

In una miscela di gas a comportamento ideale, la pressione totale esercitata dalla miscela è la somma delle pressioni parziali dei gas costituenti la miscela

$$P = P_A + P_B$$



Estrazione in corrente di vapore

Legge di Dalton

In una miscela di gas a comportamento ideale, la pressione totale esercitata dalla miscela è la somma delle pressioni parziali dei gas costituenti la miscela

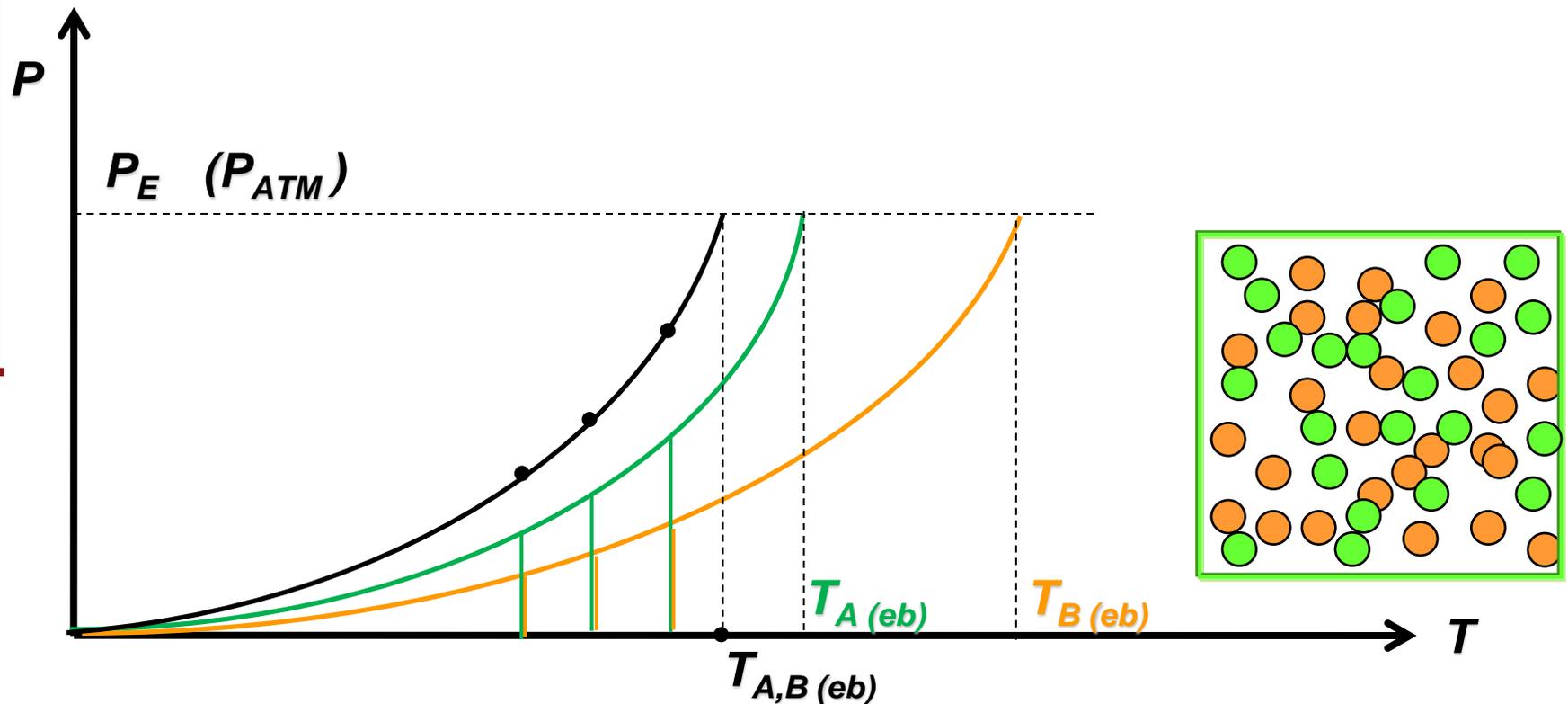
$$P = P_A + P_B = P_E$$

Quando un sistema di liquidi immiscibili viene scaldato, la tensione di vapore aumenta. La miscela bolle quando la tensione di vapore totale P raggiunge la pressione atmosferica P_E

Estrazione in corrente di vapore

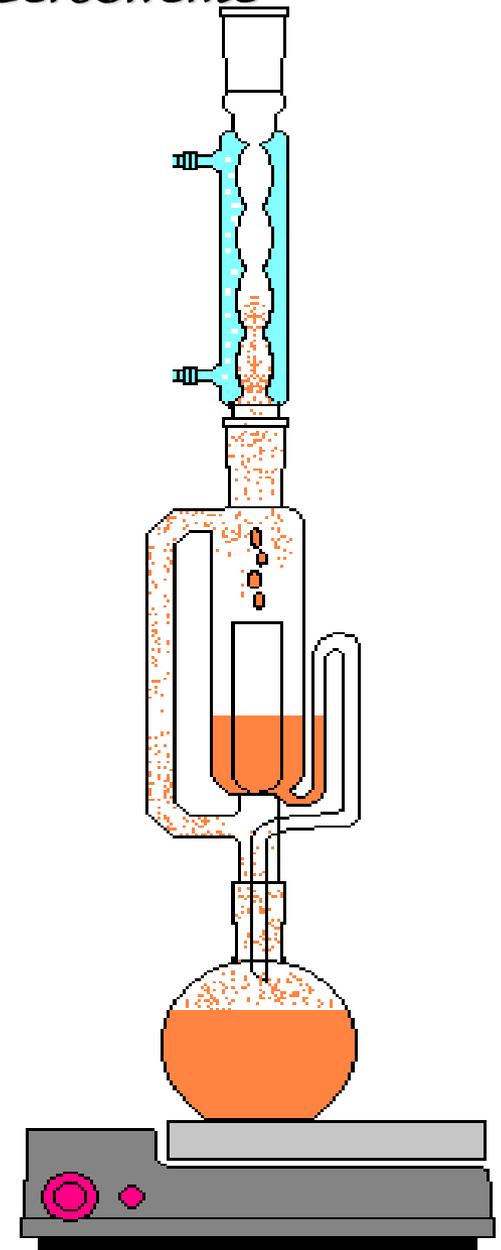
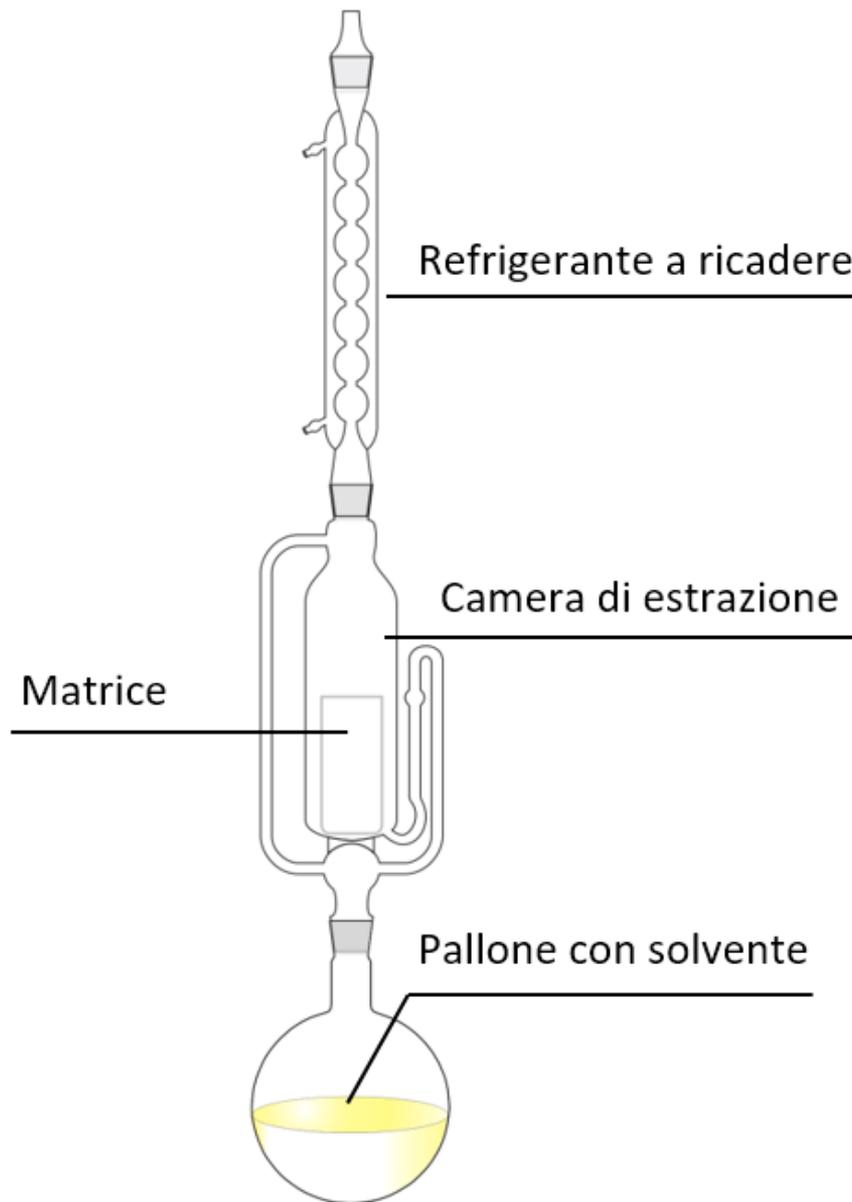
Legge di Dalton

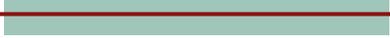
In una miscela di gas a comportamento ideale, la pressione totale esercitata dalla miscela è la somma delle pressioni parziali dei gas costituenti la miscela



Estrazione Soxhlet

Consente ripetuti cicli di estrazione con rigenerazione del solvente





Cosmesi e galenica delle preparazioni topiche

Preparato Galenico D.Lgs n. 219/06:



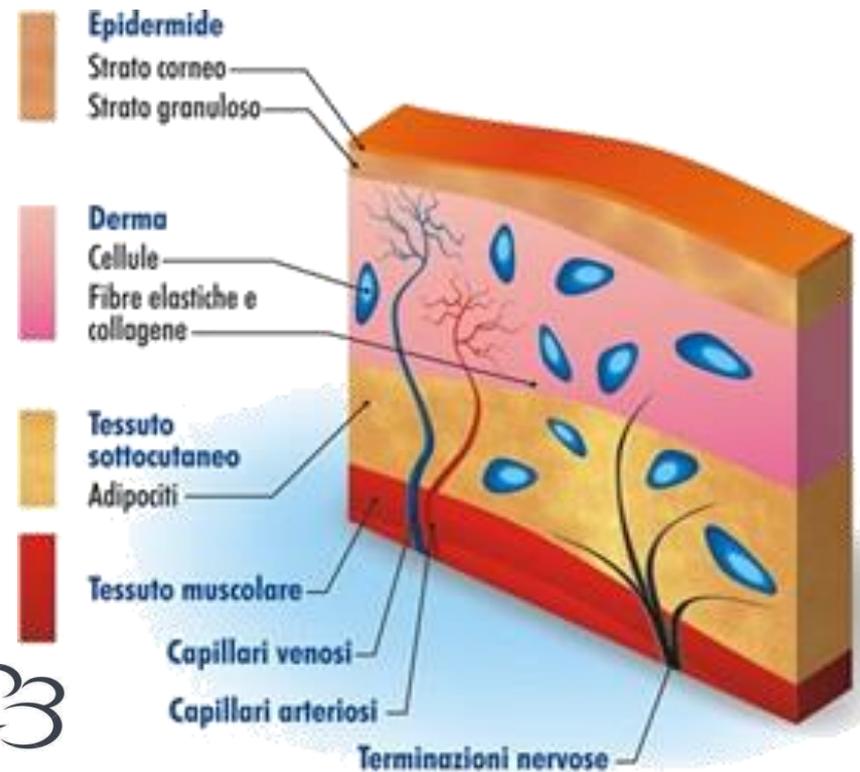
■ preparato officinale: medicinale preparato in farmacia in base alle indicazioni della F.U.I. e destinato ad essere fornito direttamente ai pazienti serviti da tale farmacia (art.3, c. 1, lett. b)

■ preparato magistrale: medicinale preparato in farmacia in base ad una prescrizione medica destinata ad un determinato paziente (art 3, c. 1, lett. a)

La cute

Funzioni:

- ✦ Protezione dal freddo, dal caldo dalle radiazioni
- ✦ Protezione dalla pressione e dall'abrasione
- ✦ Protezione dalle sostanze chimiche
- ✦ Protezione da microorganismi
- ✦ Termoregolazione corporea
- ✦ Funzione secretoria
- ✦ Funzione barriera ed assorbimento
- ✦ Percezione tattile



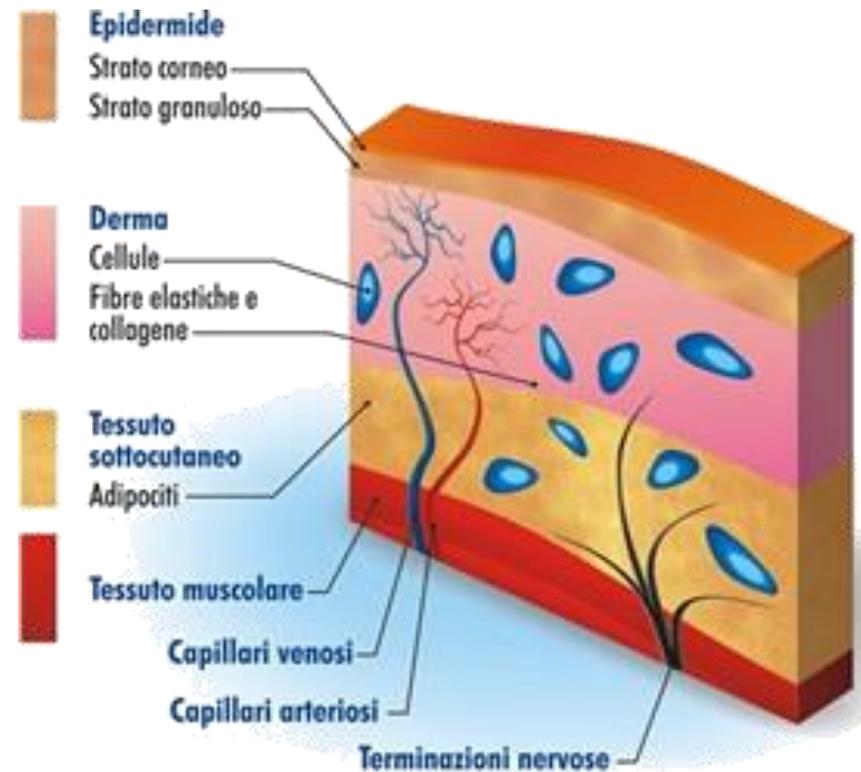
La cute

Costituzione della pelle:

⊕ Epidermide

⊕ Derma

⊕ Ipoderma (Tessuto sottocutaneo)



Il derma

Il derma è lo strato della cute posto sotto l'epidermide, riccamente vascolarizzato e innervato. Il derma, inoltre, dona alla cute le caratteristiche di consistenza e resistenza, grazie alle abbondanti fibre di **collagene** ed **elastina** e all'**acido ialuronico**. Costituisce uno strato molto elastico, che resiste anche a forti trazioni, ma non al taglio.

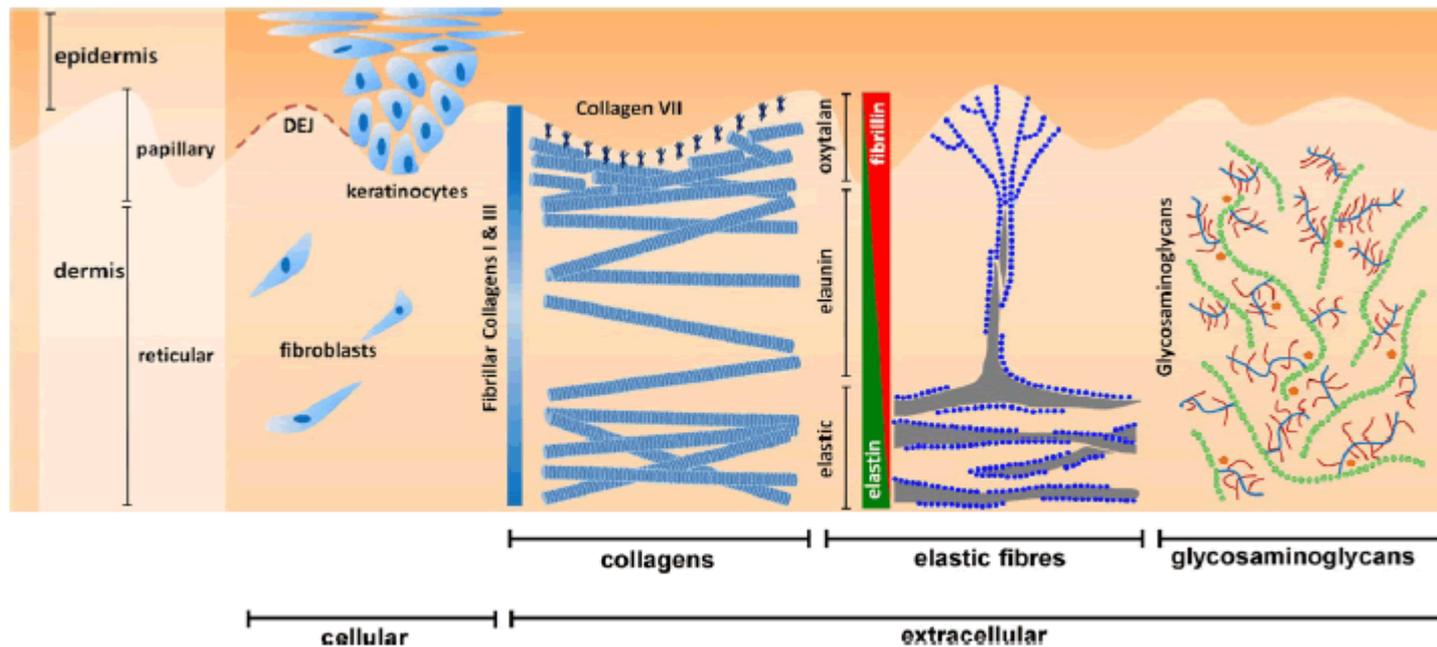
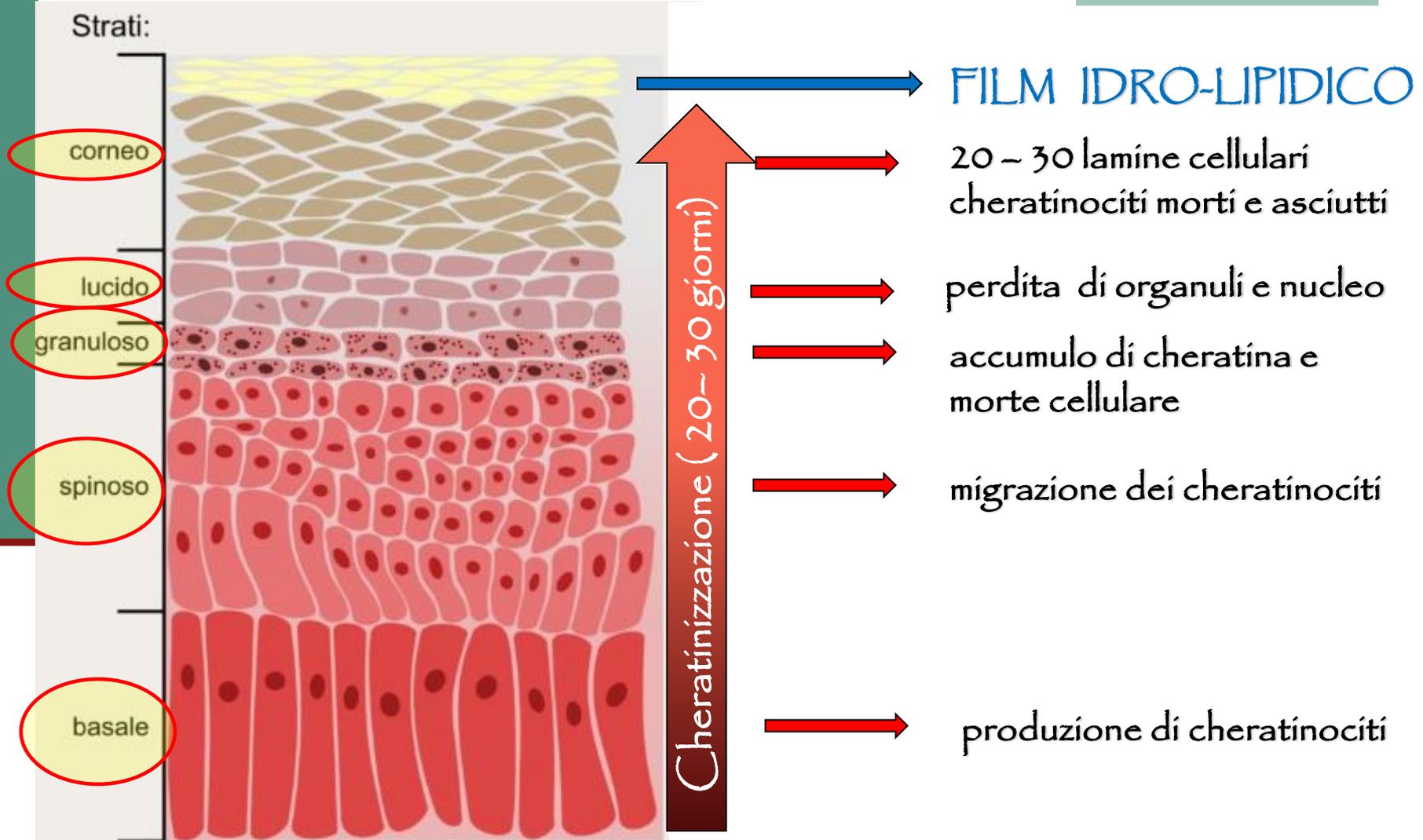


Fig.4 Componenti del derma

L'epidermide

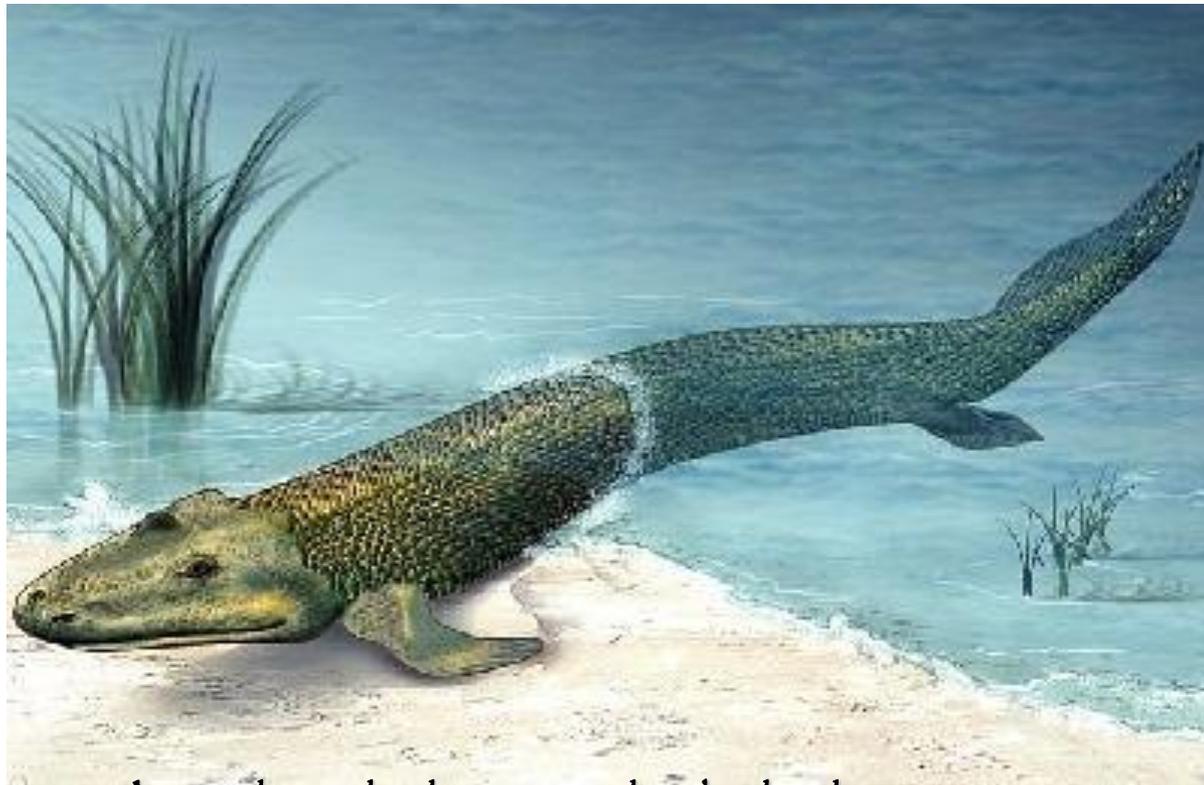
L'epidermide è costituito da diversi **strati**:



L'epidermide

L'epidermide è impermeabile all'acqua?

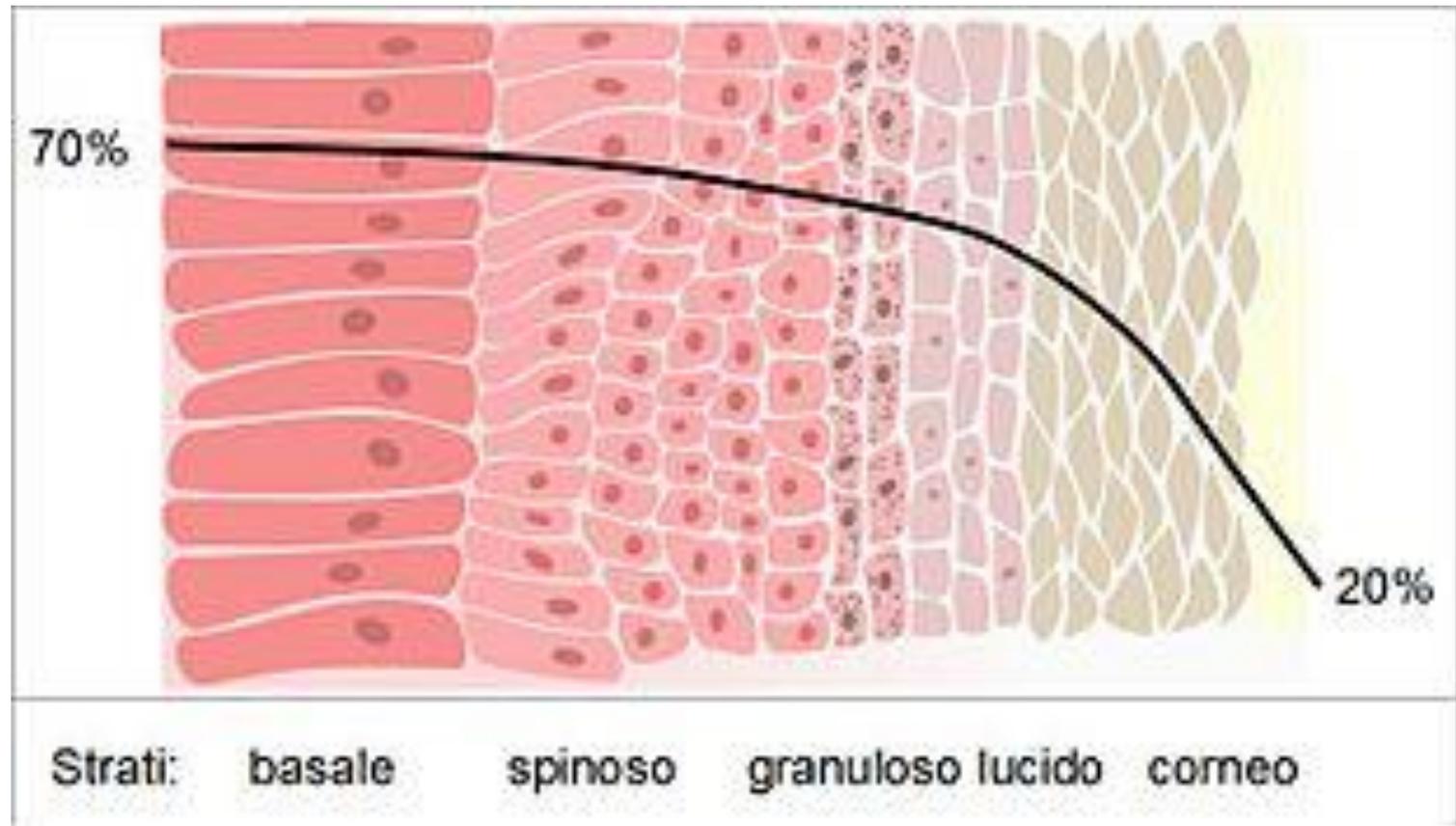
400 000 000 di anni fa, i primi TETRAPODI,
cominciarono a “conquistare” le terre emerse...



L'epidermide deve impedire la disidratazione

L'epidermide

Gradiente idrico dell'epidermide:



Interazione pelle ~ cosmetico/preparato uso topico

L'epidermide è un ottimo sistema di protezione:

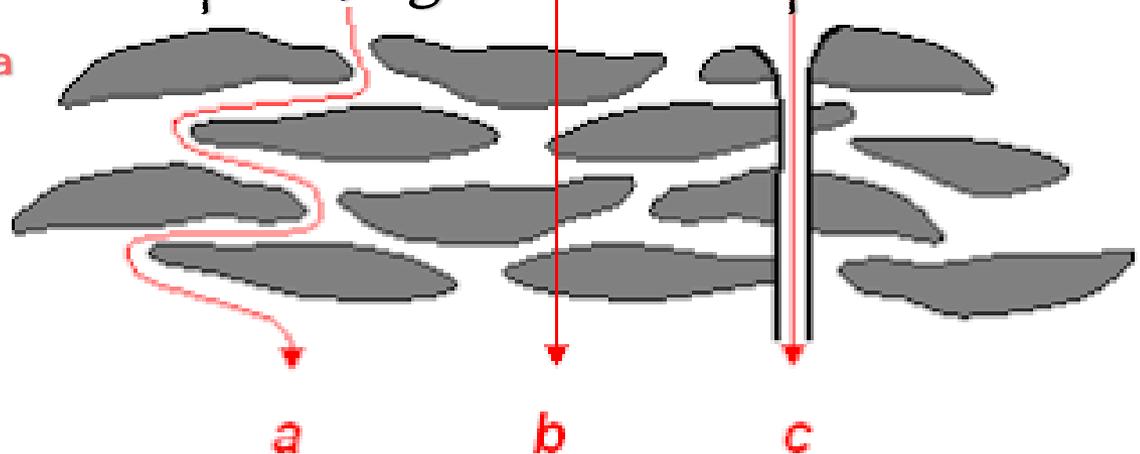
è solo scarsamente permeabile all'acqua

La pelle è un organo permeabile ad un ristretto numero di sostanze, attraverso lo strato corneo, tramite un meccanismo di diffusione passiva.

a: penetrazione tra le cellule (**transcellulare**)

b: penetrazione attraverso le cellule (**intercellulare**)

c: penetrazione attraverso i follicoli piliferi, le ghiandole sudoripare o sebacee, la **via pilosebacea**



Interazione pelle ~ cosmetico/preparato uso topico

La penetrazione delle sostanze attraverso la pelle dipende dalla natura delle molecole: liposolubilità, basso peso molecolare, limitato ingombro sterico

Esempi di sostanze più o meno penetranti:

- Alcool e polialcool
- Solventi
- Oli essenziali



Esempi di sostanze non penetranti:

- ✗ Lipidi
 - ✗ Biopolimeri come **collagene** ed **elastina** e **acido ialuronico**
- molecole grosse ad alto peso molecolare



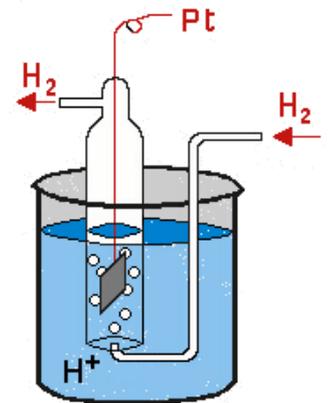
Qual è il pH della pelle ?



Qual è il pH della pelle ?

- Le teorie sul pH della pelle partirono dagli esperimenti di Schade and Marchionini [1] (1928), che introdussero un elettrodo a gas adattato per la pelle. I due autori misurarono valori compresi tra 5.0 e 3.0.
- L'ipotesi che avanzarono fu che il sudore ricoprirebbe la pelle con una soluzione molto diluita di acidi e che quest'ultima, una volta evaporata, lascerebbe un "mantello di acidi" più concentrato a cui venivano attribuite diverse funzioni fisiologiche, tra cui la protezione da microorganismi.

[1] Schade H, Marchionini A: Der Säuremantel der Haut (nach Gaskettenmessung). Klin Wochenschr 1928; 7: 12-14





Qual è il pH della pelle ?

- Sulla base di differenti esperimenti Tronnier [2] valutò un range molto meno acido (pH 6.4-6.5).
- Zlotogorski [3] riporta valori del pH compresi tra 4.0 e 4.9.
- La misura del pH della pelle rimane comunque sul piano congetturale, diversi modelli sono stati proposti, la valutazione [4] di pubblicazioni generalmente riconosciute (review), suggerisce un valore di pH superficiale della pelle umana (avambraccio di un maschio bianco adulto sano) di 5,4-5,9.



[2] Tronnier A: Seifen und Syndets in der Hautpflege und Therapie. *Ärztl Kosmetol* 1985; 15:19-30

[3] Zlotogorski A: Distribution of skin surface pH on the forehead and cheek of adults. *Arch Dermatol.Res* 1987; 398-401.

[4] Braun-Falco O, Korting HC: Der normale pHWertder Haut. *Hautarzt* 1986; 37: 126-129.



La scala di pH

Rinfreschiamoci la memoria...

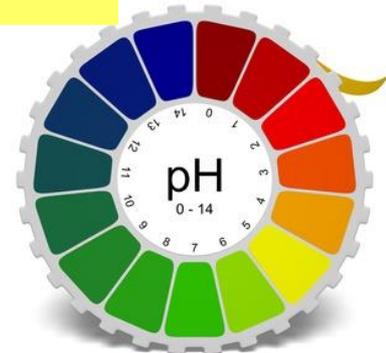
A 25 °C, la costante di autoprotolisi dell'**ACQUA** è:



Per soluzioni neutre $pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w = 7$

La scala di pH, come la conosciamo, è valida finché $pK_w = 14$

cioè **SOLO IN SISTEMI ACQUOSI DILUITI!!!**

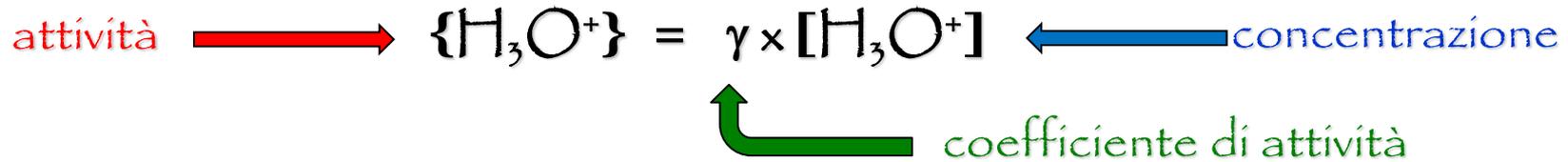




La scala di pH

Rinfreschiamoci la memoria...

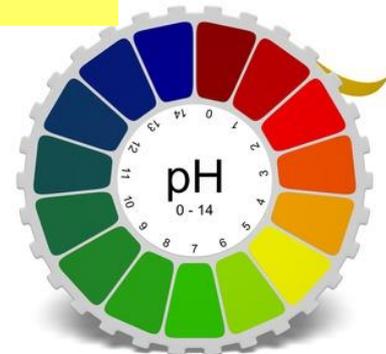
$$\text{pH} = -\log \{H_3O^+\}$$



$\gamma \approx 1 \text{ L} \times \text{mol}^{-1}$ solo in sistemi acquosi diluiti

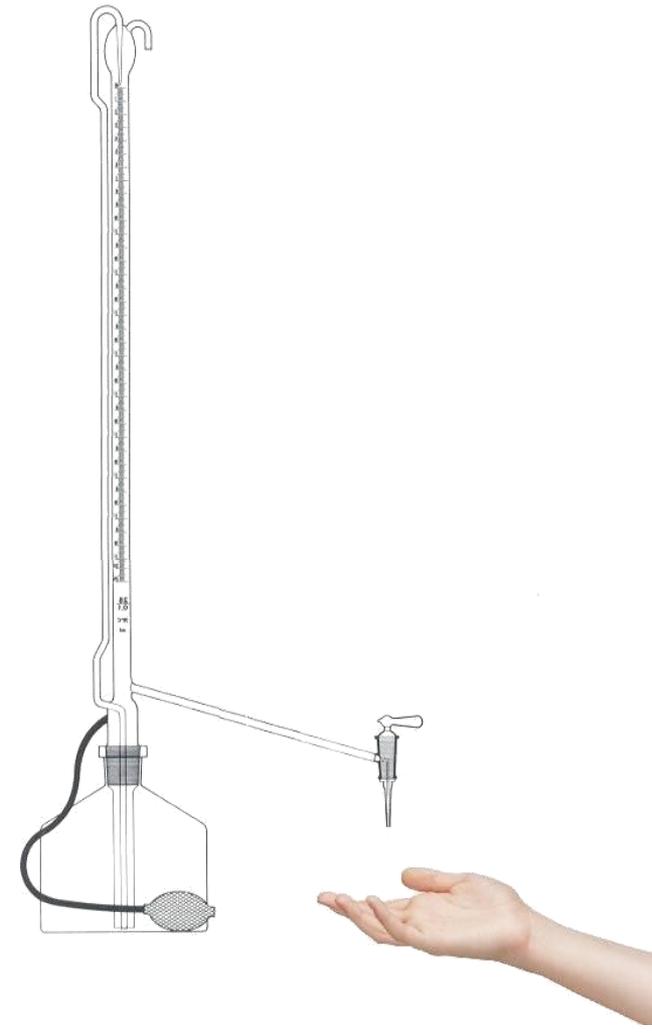
Dunque $\text{pH} \approx -\log [H_3O^+]$

SOLO IN SISTEMI ACQUOSI DILUITI !!!



Qual è il pH della pelle?

Ha senso definire un pH per un sistema eterogeneo e non acquoso come la pelle?





Le forme cosmetiche

- Sistemi lipidici anidri (unguenti, lipogeli, paste, sticks)
- Soluzioni (acquose, idroalcoliche, silico-alcoliche, oleose)
- Tensioliti o Detergenti (sistemi fluidi, semifluidi, solidi)
- Geli acquosi, glicolici, alcolici (fluidi, semisolidi, solidi)
- Paste (acquose, idrogliceriche)
- Emulsioni (O/A, A/O iperfluide, fluide, consistenti)
- Sistemi solidi (polveri e sali)
- Spray



Cosa contengono i cosmetici?



- Lipidi
- Tensioattivi (o sostanze lavanti)
- Emulsionanti
- Gelificanti
- Profumi
- Antiossidanti
- Umettanti
- Conservanti
- Coloranti

E i cosmetici “naturali”?

Cos'è un cosmetico “naturale”?

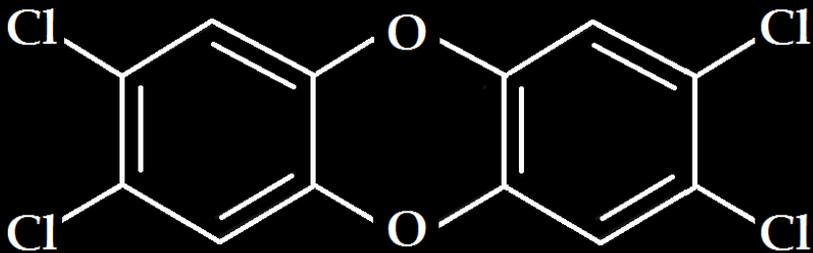


Segmenti emozionali di mercato



Aconitum Paniculatum Lam ~ *Racines (BZ)*, agosto 2014

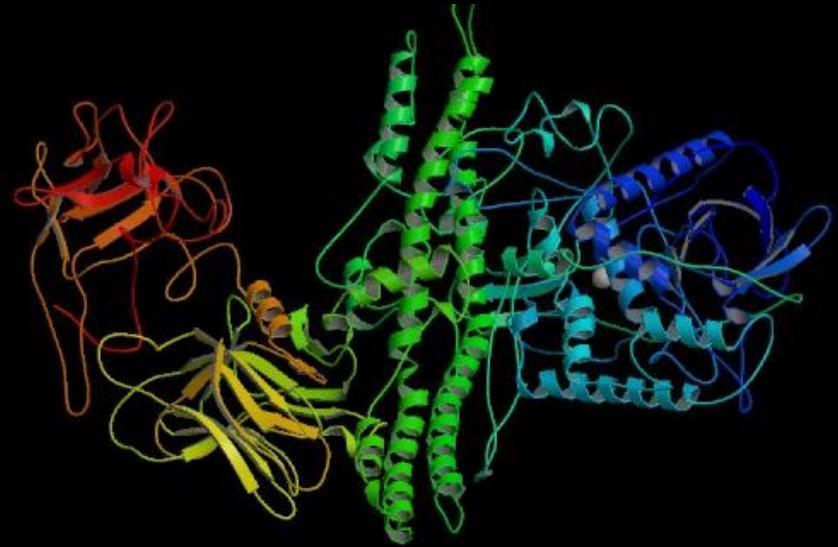
Segmenti emozionali di mercato



**2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina
(TCDD)**

*La molecola più tossica
creata dall'uomo*

LD50 \approx 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$



Tossina A del botulino

*La molecola più tossica
esistente in natura*

LD50 \approx 0,002 $\mu\text{g}/\text{kg}$

*diecimila volte più tossica della
TCDD*