

TEST
STRUMENTALI
PER LA
VALUTAZIONE
DELLE PROPRIETÀ
APPLICATIVE
DI STICK LABBRA

di GIOVANNI TAFURO¹, ALESSIA COSTANTINI², JESSICA DE PRÀ³,
GIULIA GALIZIA², ALESSANDRA SEMENZATO¹

¹Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università di Padova, Padova

²Unired, Spin-off Università di Padova, Padova

³Unifarco, Santa Giustina (BL)

giovanni.tafuro@unipd.it • alessandra.semenzato@unipd.it

L'abitudine di usare quotidianamente un cosmetico,

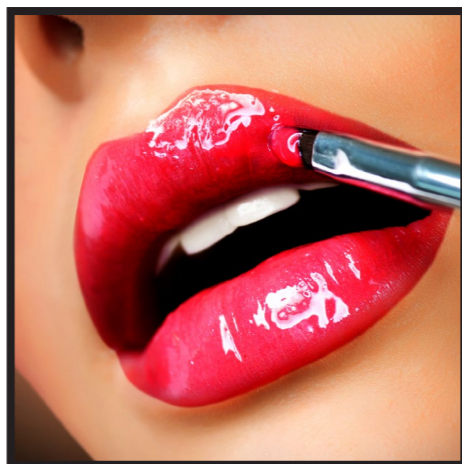
dal detergente al prodotto per il makeup, contribuisce a creare una piacevole esperienza di "me-time"; un'esperienza multisensoriale essenziale per migliorare lo stato di benessere psico-fisico della persona e in grado di influenzare la sfera emotiva individuale, ma anche il rapporto con gli altri. In quest'ottica, il mondo del *personal care* nasce da un percorso complesso, da uno studio approfondito di tutti gli elementi che andranno a costituire il prodotto finito e da una valutazione complessiva, in cui gli aspetti funzionali hanno la stessa importanza di quelli sensoriali (1). Sempre più, quindi, il fine ultimo della ricerca in campo cosmetico, compreso il makeup, è quello di creare prodotti innovativi e di successo, cercando di andare il più possibile incontro alle aspettative estetiche e sensoriali del consumatore.

Il rossetto è il cosmetico più acquistato tra i prodotti destinati al makeup, con più di 900 milioni di unità all'anno vendute nel mondo, un terzo delle quali solo in Europa (2) (dati riferiti agli ultimi 2-3 anni), con aumenti riscontrati anche in tempi di crisi economica (3), determinando quello che viene universalmente conosciuto come *lipstick effect* (4). Il successo di questo prodotto è destinato ad aumentare nei prossimi anni: si stima una crescita annuale del 5,9% fino al 2025, e questo è dovuto alla tendenza dell'industria cosmetica a essere sempre più inclusiva (5). Lo dimostrano, infatti, la diffusione di prodotti personalizzati adatti a ogni esigenza e a ogni tipo di pelle, l'evoluzione dei prodotti a connotazione etnica e la crescente attenzione alla cosmesi *genderless*, in accordo con l'idea di una bellezza che non è più questione di genere, ma di stile.

Il rossetto è un prodotto dall'*appeal* senza tempo e la preferenza dei consumatori per le caratteristiche quali colore o brillantezza variano da persona a persona e in base alla moda del momento, mentre il desiderio di una facile applicazione, di una copertura omogenea e di confortevolezza durante l'uso è universale (6). Il burro cacao è invece un prodotto multifunzione, in cui l'aspetto estetico deve coniugarsi con elevati livelli di protezione dalle comuni aggressioni ambientali (freddo, raggi UV, agenti inquinanti, ecc.), fattori che nel tempo hanno acquisito sempre più importanza per i consumatori.

Sia per i rossetti sia per i *lipstick* protettivi, le proprietà della *texture* (morbidezza, scorrevolezza, levigatezza e appiccicosità) risultano quindi cruciali per la scelta di acquisto ripetuto e strategiche per la fidelizzazione del consumatore (7).

Dal punto di vista tecnologico esistono standard di qualità a cui un buon *stick*, dal rossetto al burro di cacao, deve sempre rispondere: sicurezza dermatologica, stabilità alla temperatura e in condizioni di umidità, lunga *shelf-life*, assenza di difetti (come fratture o essudati, sapore e odore piacevoli), facile applicazione e buona scorrevolezza, ovvero deve ammorbidirsi alla temperatura fisiologica



**900
Milioni**
Rossetti venduti
all'anno



delle labbra (32°C). La combinazione degli ingredienti lipidici strutturati sottoforma di *stick* deve essere in grado di generare proprietà meccaniche capaci di resistere allo stress derivante dall'applicazione sulle labbra senza cedimenti, rotture e fratture, ma anche di rilasciare un film sottile e omogeneo di prodotto in seguito alla variazione di temperatura che si genera applicandolo (8). La scelta degli ingredienti risulta quindi decisiva per le proprietà meccaniche e di *texture* del prodotto, e poiché le combinazioni possibili di sostanze emollienti sono infinite, smisurati sono i profili sensoriali che si possono ottenere. La sfida principale nello sviluppo di formulazioni *stick* è dunque quella di ottimizzare, in parallelo con stabilità fisica e resistenza meccanica, le proprietà sensoriali del prodotto, che sono di fondamentale importanza nel definire il grado di accettazione da parte del consumatore.

Le proprietà sensoriali e le performance durante l'uso sono generalmente valutate tramite test *in vivo*, mediante l'uso di *panel* di esperti, i quali possiedono un idoneo vocabolario ed elaborano uno schema di riferimento adatto a fornire informazioni dettagliate sui fattori che incidono sul gradimento. Tuttavia, queste metodiche di valutazione sensoriale, pur essendo utili ed efficaci, necessitano di periodi di tempo piuttosto lunghi per la formazione del *panel* specializzato e richiedono anche costi elevati (9).

È per questo che, nella prima fase di ricerca e sviluppo, risulta più opportuno avvalersi di misurazioni strumentali in grado di prevedere velocemente la stabilità, lo *skin-feeling* e ottenere dati oggettivi in merito alle caratteristiche di *texture* e alle proprietà applicative.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di elaborare una procedura strumentale basata su due tecniche che forniscono informazioni tra loro diverse e complementari per caratterizzare le proprietà applicative degli *stick*: la Differential Scanning Calorimetry (DSC), che permette di misurare le proprietà chimico fisiche al variare della temperatura, e la Texture Analysis (TA), in grado di misurare le proprietà fisico-meccaniche di prodotti finiti.

Nello specifico sono stati analizzati 2 *stick* labbra protettivi e 2 rossetti, tutti venduti nel canale farmacia, evidenziandone le differenze riguardo i loro profili di fusione e le loro proprietà di *texture*, tra cui durezza, consistenza e scorrevolezza.

I risultati hanno mostrato come l'uso combinato delle due tecniche strumentali si sia rivelato un valido strumento per la caratterizzazione di rossetti per le labbra e per ottenere dati oggettivi sulla qualità del prodotto durante l'uso.

Texture Analysis

L'analisi di *texture*, comunemente utilizzata nell'industria alimentare (10), è stata recentemente introdotta in campo cosmetico per studiare le proprietà meccaniche e di struttura di sistemi semisolidi come gel, emulsioni, burri, ma anche polveri e *stick*. Essa ha l'obiettivo di oggettivare e quantificare le proprietà di *texture* del prodotto. Nonostante la gran parte della letteratura scientifica a riguardo sia stata prodotta in campo alimentare, il numero di studi applicati ai cosmetici è sufficiente per affermare l'esistenza di una correlazione tra i dati forniti dallo strumento e le analisi sensoriali (11). Il termine *texture* include un gruppo di proprietà sensoriali e fisiche percepite dall'individuo e legate alle interazioni molecolari tra i costituenti del prodotto. Si tratta di un fenomeno multifattoriale che deriva direttamente dalla sinergia tra i diversi sensi. Lo strumento usato per effettuare questo tipo di misure è il Texture Analyzer, dotato di sonde di diversa geometria che permette di effettuare sia test di penetrazione sia di compressione sui campioni, misurando la forza, la distanza e il tempo. Esso è in grado di fornire valori numerici oggettivi che sono correlati ad alcuni parametri di *texture*, quali ad esempio la durezza e la solidità del campione, la "fratturabilità" (grado di omogeneità della struttura cristallina) e la consistenza, ovvero la resistenza che il campione oppone alla penetrazione della sonda. In questo studio è stato utilizzato il Texture Analyzer TMS-Pro di Food Technology Corporation (Sterling, Virginia, USA) dotato di una sonda cilindrica dal diametro di 2 mm. Un test di penetrazione è stato condotto a temperatura ambiente: attraverso un movimento verticale, la sonda penetra nello *stick* fino a raggiungere una profondità di 10 mm a una velocità di 2,5 mm/sec, per poi ritornare in posizione iniziale. Il software Texture Lab Pro ha permesso di elaborare i dati e di visualizzare una curva nel grafico costituito dagli assi forza (N) vs spostamento (mm), da cui si possono ricavare i seguenti parametri: *Hardness* (durezza) è il picco positivo e si riferisce al valore massimo di forza ed è espressa in Newton; *Consistency* (consistenza) è l'area sottesa alla curva positiva.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

L'analisi termica si è rivelata particolarmente utile quando applicata allo sviluppo e all'analisi di *stick* labbra. Nello specifico, l'analisi DSC fornisce, in tempi ridotti, informazioni che possono essere sfruttate nel controllo qualità e per prevedere la stabilità del prodotto. Attraverso una tecnica di *fingerprinting*, essa permette di comparare e differenziare gli *stick* in base al loro comportamento all'aumentare della temperatura. È possibile valutare alcune caratteristiche applicative del prodotto, come stendibilità e scorrevolezza, in base alla temperatura di fusione dei grassi e degli oli che sono i componenti principali degli *stick*. Queste sostanze, infatti, risultano facilmente caratterizzabili mediante analisi termica, poiché mostrano comportamenti peculiari, vale a dire cambiamenti di stato caratteristici in funzione della temperatura. Grazie a questa tecnica strumentale, il formulatore può, variando il contenuto di cere e oli, creare diversi tipi di *lipstick* e raggiungere gli obiettivi sensoriali desiderati. In generale, il *melting point* (punto di fusione) ideale dei *lipstick* si aggira intorno ai 55-75°C. Lo *stick* si deve ammorbidire sulle labbra all'inizio dell'applicazione e il film depositato deve mantenere la sua integrità strutturale nel tempo, in modo da aderire perfettamente e non richiedere applicazioni ulteriori a distanza di poche ore. Inoltre, il prodotto deve essere stabile durante lo stoccaggio e il trasporto e mantenere la sua struttura anche quando sottoposto ad alte temperature, ad esempio in estate. Ecco perché un intervallo di fusione ampio e graduale, come precedentemente affermato, è preferibile (8). Per fare ciò, il formulatore dovrà ricorrere a un mix di oli e burri con bassi punti di fusione combinati con cere alto fondenti che assicurino una struttura e una copertura prolungata sulle labbra. È relativamente facile caratterizzare con la DSC il profilo di fusione

delle materie prime pure, come le cere in quanto tali, perché presentano picchi di fusione specifici. Al contrario, nelle miscele che si trovano in formule *stick* risulta difficile attribuire i cambiamenti termici ai singoli ingredienti: i picchi visualizzati non vengono assegnati a transizioni specifiche, ma in generale la loro forma, dimensione e temperatura caratteristica possono essere indicatori della stabilità e performance durante l'uso.

Per la caratterizzazione termica degli *stick* labbra oggetto di questo studio è stato utilizzato un calorimetro a scansione differenziale di METTLER TOLEDO e i risultati ottenuti sono stati elaborati con il software STAR^e. Circa 5-6 mg di campione sono stati caricati in un crogiolo di alluminio da 40 µL con coperchio perforato. Come riferimento è stato utilizzato un crogiolo vuoto. Le misure sono state realizzate da +25 °C a +125 °C a una velocità di riscaldamento di 10 k/min. Il principio di funzionamento di questa tecnica termoanalitica si basa sull'uguaglianza tra le temperature del riferimento e del campione. Qualunque variazione di temperatura è dovuta a fenomeni che si verificano nel campione da analizzare, il quale può andare incontro a cambiamenti e transizioni di fase; in tal caso verrà fornito calore all'alloggiamento che ha la temperatura più bassa (il riferimento), in modo che le loro temperature rimangano uguali. Un sistema di termocoppie registra i dati relativi alla variazione di temperatura e li invia ad un elaboratore che genera il termogramma differenziale, con la temperatura sull'asse delle ascisse e la differenza di calore sull'asse delle ordinate. In generale, una reazione endotermica come la fusione (che genera nel termogramma un picco rivolto verso il basso) richiede ulteriore energia sotto forma di calore affinché avvenga la reazione e vengano mantenute costanti le temperature nelle due celle.



Risultati

Lo schema formulativo del prodotto e la valutazione delle sue proprietà fisiche è di fondamentale importanza per ottenere uno *stick* con buone proprietà meccaniche, applicative e sensoriali. Diversi studi si sono focalizzati sulle proprietà meccaniche e termiche di *lipstick* in relazione agli aspetti formulativi (12-14). In particolare, punto di fusione e durezza (intesa come resistenza alla deformazione) sono le principali proprietà fisiche utili per valutare la qualità e prevedere la stabilità dello *stick* durante le fasi di utilizzo e di trasporto. Gli *stick* labbra sono sistemi anidri formati, in linea di massima, da miscele complesse di oli (50-60%), cere e burri (10-20%), ma anche pigmenti, sostanze antiossidanti, preservanti, fragranze e ingredienti texturizzanti come silice e ossido di titanio (15). Le cere più utilizzate sono la cera d'api e la cera carnauba composte da un mix di idrocarburi, esteri di alcoli e acidi grassi a lunga catena (C₁₈-C₃₂), con spiccate proprietà emollienti e idratanti ma anche strutturanti e stabilizzanti, in quanto solidi a temperatura ambiente. Gli oli (tra cui i più comuni sono olio di ricino, olio di jojoba, olio d'oliva e olio di cocco) facilitano la dispersione dei pigmenti, hanno proprietà emollienti e nutrienti e sono i principali responsabili delle proprietà sensoriali del rossetto, in quanto influiscono sulla stendibilità. I grassi, come burro di karité e lanolina, vengono usati principalmente come plasticizzanti.

Stick labbra protettivi

Dal punto di vista formulativo, i due *stick* sono composti da un mix di burri e cere che ne definiscono le caratteristiche applicative e sensoriali: lo *STICK A*, prodotto appartenente

a una linea *beauty* di makeup, contiene *Synthetic beeswax* con basso punto di fusione e una miscela di filtri chimici che conferiscono allo *stick* un SPF 15; lo *STICK B*, prodotto dermatologico destinato a labbra secche e molto secche, contiene una miscela di *Synthetic wax* di *Microcrystalline wax*, una cera alto-fondente. In generale, uno *stick* che presenta una bassa temperatura di fusione risulta più facile da far scorrere sulle labbra, mentre se i picchi di fusione si trovano a temperature maggiori, lo *stick* avrà una capacità di permanenza maggiore sulle labbra (16). Esiste quindi per i *lipstick* una sorta di “paradosso cosmetico”, secondo cui all’aumentare della scorrevolezza si perdono le proprietà filmogene del prodotto. Di conseguenza, è necessario ottimizzare di volta in volta la formulazione per raggiungere il miglior compromesso possibile tra scorrevolezza e “vestibilità”, e mantenere così un buon profilo sensoriale che soddisfi le aspettative del consumatore. Il confronto tra le curve ottenute dall’analisi DSC dei due *stick* protettivi è riportato nel grafico in *Figura 1*. Lo *STICK A* mostra un picco endotermico di fusione a temperature leggermente più basse (tra i 55 e i 60°C), mentre lo *STICK B* mostra un picco endotermico di fusione che si colloca tra i 60 e i 70°C, con due minimi distinti correlabili alla presenza di un mix di cere con diverse temperature di fusione. In accordo con i dati di letteratura, la miscela lipidica dello *STICK A* favorisce la scorrevolezza, mentre quella dello

STICK B promuove una maggiore permanenza sulle labbra e proprietà filmogene. Le proprietà applicative riscontrate risultano coerenti con il posizionamento dei prodotti. L’analisi delle *texture* e i relativi valori di durezza e consistenza (**Fig.2**) evidenziano le differenze strutturali tra i campioni sottoposti alla deformazione irreversibile effettuata mediante la penetrazione di una sonda cilindrica. Lo *STICK A* mostra una maggiore durezza e consistenza rispetto allo *STICK B*. Infatti, la curva possiede un picco positivo (durezza) maggiore e un’area sotto la curva (consistenza) più ampia. Questo vuol dire che lo *STICK A* si presenta più duro e solido e mostra una resistenza maggiore alla deformazione, quindi la sonda avrà bisogno di una forza maggiore per penetrare nel campione. Lo *STICK B*, al contrario, risulta più morbido e facilmente deformabile, poiché ha parametri di *texture* minori.

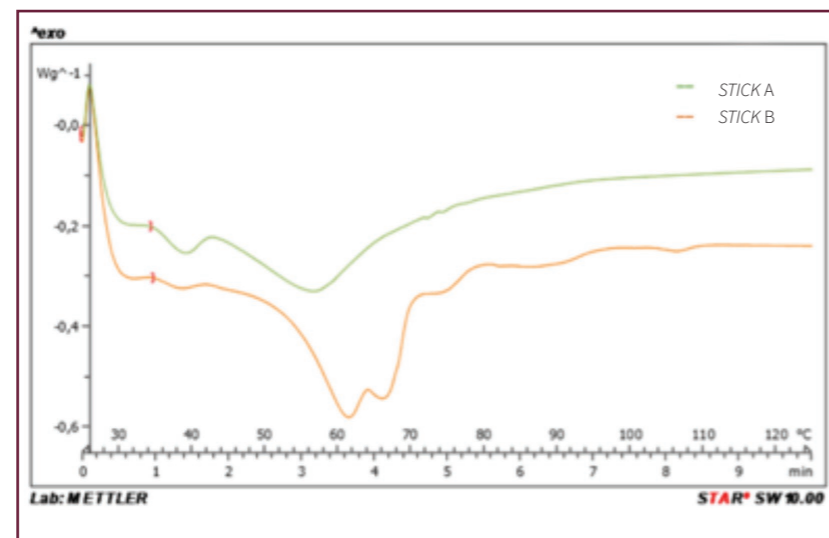


Figura 1 - Curve ottenute dalle analisi DSC dei campioni *STICK A* e *STICK B*

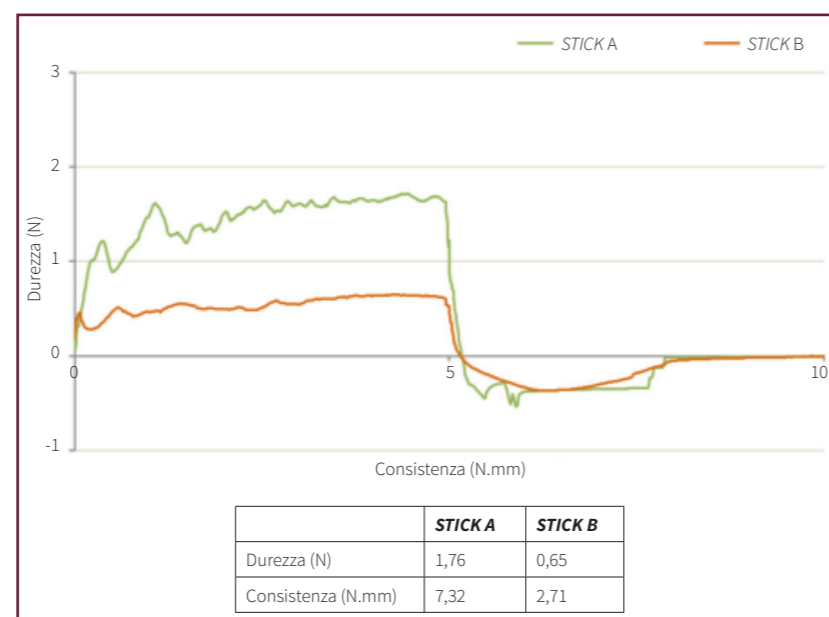


Figura 2 - Confronto tra le curve ottenute dall’analisi di *texture* di *STICK A* e *STICK B*

Anche l’andamento della curva, omogeneo per *STICK B* e irregolare per *STICK A* che sta a indicare una più alta “fratturabilità”, conferma che tra i due prodotti lo *STICK A* ha caratteristiche solide più spiccate. Lo *STICK A* risulta quindi più duro e consistente dello *STICK B*, ma a contatto con la temperatura delle labbra è in grado di fondere e scorrere più facilmente. Lo *STICK B*, al contrario, risulta più morbido (durezza e consistenza bassa), ma con una migliore capacità di persistenza sulle labbra.

Rossetti

I rossetti analizzati in questo studio appartengono alla stessa linea di makeup e presentano due tonalità diverse di colore rosso. Entrambi sono composti da una miscela lipidica complessa di trigliceridi, burri e cere; lo *STICK C*, inoltre, è arricchito di polimeri strutturanti inorganici (*Ozokerite*, *Kaoline* e *Stearalkonium hectorite*).

I profili termici dei rossetti *stick C* e *STICK D* analizzati mediante DSC mostrano delle differenze significative (**Fig.3**).

Lo *STICK C* mostra un picco endotermico di fusione a 50-53°C e una spalla a circa 70°C: questo andamento irregolare potrebbe essere riferito alla presenza di un mix di cere con punti di fusione molto differenti tra loro. Questa evidenza si traduce in fase applicativa in un film meno aderente alle labbra e quindi meno persistente. Lo *STICK D*, invece, mostra un picco endotermico ampio tra i 70 e i

75°C. Questo profilo termico è tipico di rossetti con una buona tenuta, che si ammorbidiscono quando applicati, ma che mantengono l’integrità strutturale del film sulle labbra per un tempo maggiore.

Anche i risultati delle analisi di *texture* e i valori di durezza e consistenza calcolati per i due campioni *STICK C* e *STICK D* mostrano differenze importanti (**Fig.4**).

Lo *STICK C* mostra una durezza e una consistenza maggiori rispetto allo *STICK D*. Il maggior grado di strutturazione del sistema che caratterizza lo *STICK C* è confermato anche dall’andamento irregolare della curva di *texture*, che presenta numerosi picchi che indicano una frattura progressiva durante la penetrazione.

Dai risultati ottenuti si può affermare che lo *STICK C* risulta più duro e consistente rispetto allo *STICK D*, che al contrario risulta più morbido e con migliori proprietà filmogene.

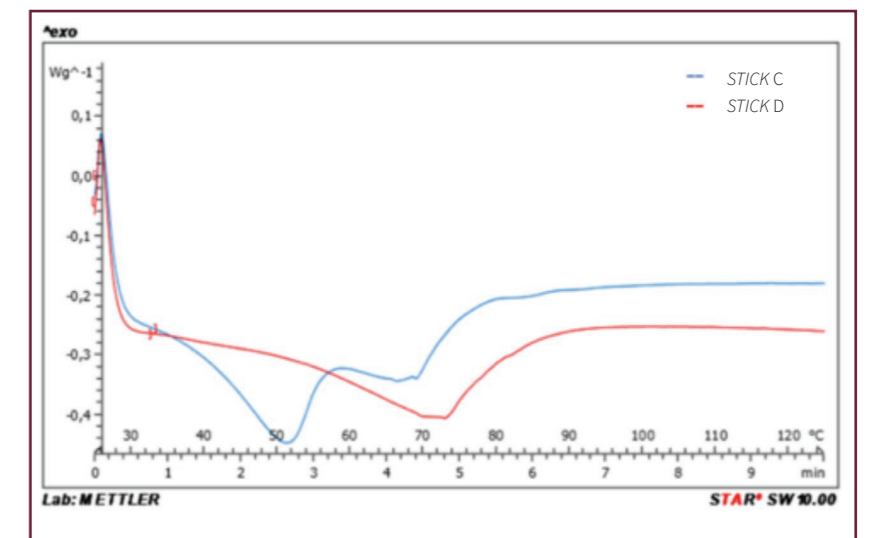


Figura 3 - Curve ottenute dalle analisi DSC dei campioni *STICK C* e *STICK D*

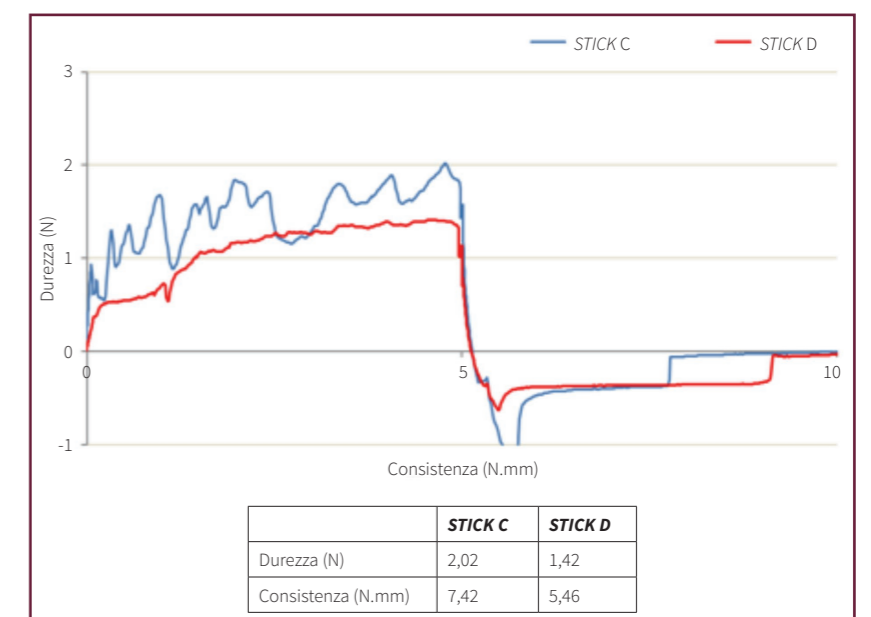


Figura 4 - Confronto tra i risultati ottenuti dall’analisi di *texture* di *STICK C* e *STICK D*

Conclusioni

La formulazione di cosmetici per le labbra in forma *stick* prevede requisiti tecnici specifici idonei a garantirne la stabilità nel tempo, dall'industrializzazione alle operazioni di trasporto e stoccaggio, fino all'utilizzatore finale. Durante l'applicazione sulle labbra, un rossetto o uno *stick* protettivo deve soddisfare alcune aspettative, che per il consumatore sono di fondamentale importanza nella fase di scelta e acquisto del prodotto, riconducibili alle proprietà meccaniche e di *texture* del prodotto.

I dati ottenuti da questo studio evidenziano come le tecniche strumentali di caratterizzazione fisica dei cosmetici (Texture Analysis e DSC) possano essere utilizzate con successo per ottenere, in modo semplice e veloce, dati oggettivi in merito alle proprietà applicative del prodotto cosmetico.

Questo approccio, di tipo *problem solving*, fornisce rapidamente informazioni utili al formulatore, che hanno ricadute importanti in tutte le fasi dello schema formulativo del prodotto: dalla scelta delle materie prime alla definizione della formula e dei prototipi che meglio permettono di raggiungere gli obiettivi di funzionalità e sensorialità specifici. Esso può essere, inoltre, un valido supporto scientifico per le industrie cosmetiche, anche nel confronto con i *benchmark* di mercato e/o a supporto di *claim* di marketing per nuove strategie di comunicazione.

Bibliografia

1. Umbach W (1990) Development, Production and Use. *Cosm & Toil* (Ellis Horwood Series in Applied Science and Industrial Technology): 40-41
2. ConsoGlobePlanetoscope–Statistiques: ventes mondiales de rouges à lèvres, www.planetoscope.com/hygiene-beaute/1302-nombre-de-rouge-a-levres-vendus-en-europe.html
3. Schaefer K (2008) Hard times, but your lips look great. *The New York Times*, online
4. Hill SE, Rodeheffer CD, Griskevicius V et al (2013) Boosting beauty in an economic decline: matting, spending, and the lipstick effect. *J Pers Soc Psychol* 2:275-291
5. Wiseguy Reports (2018) Global lip balm market: key vendors, trends, analysis, segmentation, forecast to 2018-2023, www.marketwatch.com/press-release/global-lip-balm-market-key-vendors-trends-analysis-segmentation-forecast-to-2018-2023-2018-06-07
6. Rafferty DW, Dupin L, Zellia J et al (2018) Predicting lipstick sensory properties with laboratory tests. *Int J Cosmetic Sci* 40: 450-460
7. Abou-Dahech M, Baki G (2018) The evolution of lipstick. *H&PC Today* 13(6)
8. Pan S, Germann N (2019) Thermal and mechanical properties of industrial benchmark lipstick prototypes. *Thermochimica Acta* 679:178332
9. Gilbert L, Savary G, Grisel M et al (2013) Predicting sensory texture properties of cosmetic emulsions by physical measurements. *Chemom Intell Lab Syst* 124:21-31
10. Liu H, Xu XM, Guo SD (2007) Rheological, texture and sensory properties of low-fat mayonnaise with different fat mimetics. *LWT – Food Sci Tech* 40: 946-954
11. Lukic M, Jaksic I, Krstonosic V et al (2013) Effect of small change in oil phase composition on rheological and textural properties of w/o emulsion. *J Texture Stud* 44:34-44
12. Savary G, Grisel M, Picard C (2013) Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: a combined sensory and instrumental characterization. *Colloid Surface B* 102:371-378
13. de Clermont-Gallerande H, Abish S, Lauer A et al (2018) Relations between the sensory properties and fat ingredients of lipsticks. *OCL* 25(5) D502
14. Kasparviciene G, Savickas A, Kalveniene Z (2016) Evaluation of beeswax influence on physical properties of lipsticks using instrumental and sensory methods. *Evid-Based Compl Alt* doi:10.1155/2016/3816460
15. Baki G, Alexander KS (2015) *Introduction to Cosmetic Formulation and Technology (Lip Make up Products)*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.
16. Mettler Toledo, Caratterizzazione dei rossetti tramite analisi termica, www.mt.com/it/it/home/campaigns/product-organizations/ana/GLEN/LAB_moisture_1704.html