

# La scelta dell'emulsionante nelle formulazioni solari

## Interazioni tra polimero ed emulsionante anionico

Erika Beghelli  
Luisa Dian  
Raffaella Rizzi

Eurotrading  
Laboratorio@eurotradingonline.it

### Parole chiave

Solari, Emulsionanti anionici, Interazioni negative, Polimeri

### *How to choose the emulsifier in solar products*

#### *Polymer-anionic emulsifier interactions*

#### Summary

*Sun care products represent a class of complex cosmetic structures as they simultaneously satisfy several needs: stability, protection and sensoriality.*

*In complex structures such as sun care formulations, it is commonly believed that the emulsifier is only meant to combine the two phases, overlooking the possible interactions of the emulsifier and polymeric matrices on the stability of the system, as well as on the crystallization of filters.*

*Sometimes, it is the method of preparation of the emulsion itself that plays a key role*

## Riassunto

Per formulare prodotti solari è fondamentale considerare i filtri e la loro solubilità nella fase grassa, senza tralasciare le interazioni possibili tra emulsionanti e polimeri, che al giorno d'oggi vengono ampiamente utilizzati per migliorare le caratteristiche sensoriali, e la spalmabilità. Altro fattore non trascurabile è la metodica di preparazione del formulato, che può influenzare in modo significativo l'espressione funzionale dei singoli componenti, intervenendo sulla stabilità finale del sistema.

Il prodotto solare rappresenta una classe di strutture cosmetiche complesse che contemporaneamente devono soddisfare differenti necessità: stabilità, protezione e sensorialità.

All'interno della formulazione solare è presente una concentrazione più o meno alta di molecole attive, i filtri solari, che impegnano una porzione importante della fase lipidica.

Questa condizione induce il formulatore a studiare una combinazione di olii disperdenti e solubilizzanti ottimali per prevenire la cristallizzazione dei filtri e che diano anche una buona sensorialità all'emulsione, trascurando spesso quello che potrebbe essere il ruolo dell'emulsionante e del polimero gelificante sul sistema (1).

In strutture complesse come le formulazioni solari, si ha quindi la tendenza a pensare che l'emulsionante abbia il solo ruolo di unire le due fasi, non considerando possibili interazioni della matrice emulsionante e polimerica sulla stabilità del sistema e anche sulla cristallizzazione dei filtri. Talvolta è anche il metodo stesso di preparazione dell'emulsione ad avere un ruolo chiave.

## Materiali e Metodi

La formulazione analizzata è costituita come segue, utilizzando come emulsionante primario Eumulgin® SG (INCI: Sodium Stearoyl Glutamate), emulsionante anionico O/A, di origine naturale, approvato Ecocert, appartenente alla classe degli acilglutammati (2).

L'emulsionante anionico è stato abbinato ad un polimero emulsionante/gelificante, Cosmedia® SP (INCI: Sodium Polyacrylate).

In questo studio le proprietà del Sodium Stearoyl Glutammate sono state messe a confronto con altri emulsionanti anionici, valutandone differenti proprietà (3), quali:

- a la capacità emulsionante, quindi la stabilità del prodotto ottenuto;
- b l'influenza apportata dall'emulsionante sulla sensorialità del prodotto finito;
- c l'aspetto dell'emulsione ottenuta;
- d la reologia del prodotto.

Ogni formulazione è stata analizzata e confrontata al microscopio ottico, ed è stata misurata la viscosità.

Gli emulsionanti di confronto presi in esame sono stati i seguenti:

- Lanette®E GR  
(INCI: Sodium Cetearyl Sulfate)
- Eumulgin®Prisma  
(INCI: Disodium Cetearyl Sulfosuccinate)
- Amphisol®K  
(INCI: Potassium Cetyl Phosphate)

Per poter confrontare le loro proprietà è stata messa a punto la medesima formulazione di siero solare illustrata in precedenza, in cui l'unica variabile è l'emulsionante.

È stata successivamente misurata la viscosità delle emulsioni ottenute con le due metodiche, attraverso viscosimetro Brookfield RV.

Ogni formulazione è stata testata dal punto di vista della stabilità chimico-fisica, in stufa a 40°C per 3 mesi e a temperatura ambiente, valutandone l'aspetto visivo, il colore e la stabilità. È stata eseguita anche la stabilità accelerata in centrifuga, 3 cicli a 3000 RPM per 10 minuti ogni ciclo. Le formulazioni sono state poi valutate dal punto di vista microscopico, attraverso microscopio ottico (ottica 200x) e dal punto di vista sensoriale.

Nella pagina seguente sono illustrate due immagini ottenute al microscopio ottico di un siero solare, con medesimo scheletro formulativo ma ottenute con diverso metodo produttivo (4).

Di seguito le due metodiche utilizzate:

- *Metodica 1*: unire la fase olio e scaldarla fino a 75°C, disperdere all'interno emulsionante e polimero; a parte preparare la fase acqua e portarla alla stessa temperatura; quindi unire le due fasi sotto turboemulsore miscelando per qualche minuto fino a completa omogeneità.

SIERO SOLARE composizione			
FASE I 24.8%	Cetiol® B	Dibutyl Adipate	7%
	Cetiol® Sensoft	Propylheptyl Caprylate	3%
	Uvinul® A Plus B	Ethylhexyl Methoxycinnamate, Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate	10.5%
	Uvinul® T 150	Ethylhexyl Triazone	2%
	Cosmedia® SP	Sodium Polyacrylate	0.8%
	<b>Emulsionante</b>		<b>1.5%</b>
FASE II 71.2%	Acqua demineralizzata	Aqua	70.5%
	Zemea Propanediol®	Propanediol	2%
	Glicerina	Glycerin	2%
	Euxyl PE9010®	Phenoxyethanol, Ethylhexylglycerin	0.7%

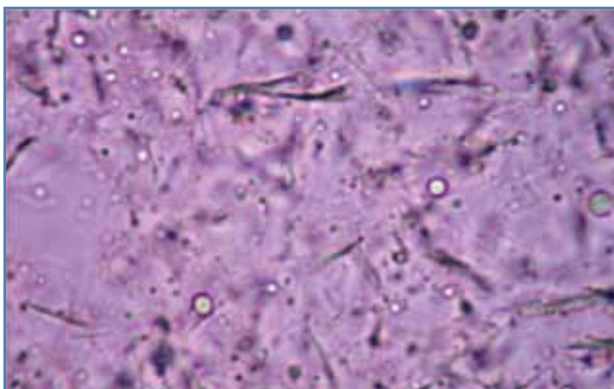
- *Metodica 2*: allestire la fase olio e portare a 75°C; prelevare circa il 30% di questa fase in cui disperdere il polimero; nella restante disperdere l'emulsionante. Separatamente preparare la fase acqua e portarla alla stessa temperatura. Le tre fasi vengono quindi unite miscelando prima l'acqua con la fase olio contenente l'emulsionante e dopo alcuni minuti aggiungendo la fase contenente il polimero; in questa procedura la temperatura delle fasi è mantenuta a 75°C per evitare repentini sfavorevoli raffreddamenti.

Con questa seconda metodica, il polimero e l'emulsionante vengono dispersi in porzioni separate di fase olio, per consentire ad entrambi di esprimere completamente la propria funzionalità e in maniera omogenea.

Nelle immagini relative alla prima metodica di preparazione con **Sodium Stearoyl Glutamate**, è possibile notare formazioni aghiformi (**Fig 1**). Si può considerare che tali formazioni siano dovute ad una interazione tra l'emulsionante anionico ed il polimero. Si notano precipitati aghiformi di emulsionante anionico e zone in cui la strutturazione del polimero non è avvenuta in modo completo.

Tale ipotesi viene confermata se si cambia la metodica di preparazione e si analizza il prodotto al microscopio ottico (**Fig 2**).

Questo secondo metodo di preparazione ha mostrato un aumento importante della viscosità, confermando la competizione positiva dei due sistemi anfifilici (emulsionante-polimero) che può far prevedere una riduzione quantitativa del polimero, con conseguente riduzione del costo formula del prodotto (5).



**Figura 1** Siero solare con Sodium Stearoyl Glutamate al microscopio ottico ottenuto con la *metodica 2* di preparazione

Quello che si può osservare dalle immagini al microscopio ottico di prodotti ottenuti con il metodo 2 di preparazione, è una riduzione dei fenomeni di precipitazione ed una scarsa dispersione del polimero. Le goccioline di fase interna sono caratterizzate da dimensioni piccole, uniformi e da una omogenea distribuzione.

Queste evidenze lasciano prevedere una maggior stabilità del formulato e la miglior garanzia di solubizzazione ottimale di filtri cristallini (6).

## Risultati

### Stabilità chimico-fisica

Siero solare con **Sodium Stearoyl Glutamate**

**Stufa 3 mesi a 45°C: stabile**

Centrifuga: 3000 RPM per 10 min per 3 cicli, stabile

Aspetto: emulsione gialla

Viscosità (Brookfield RV): s04; 30RPM; 3360 cP

pH: 5.9

Siero solare con **Disodium Cetearyl Sulfosuccinate**

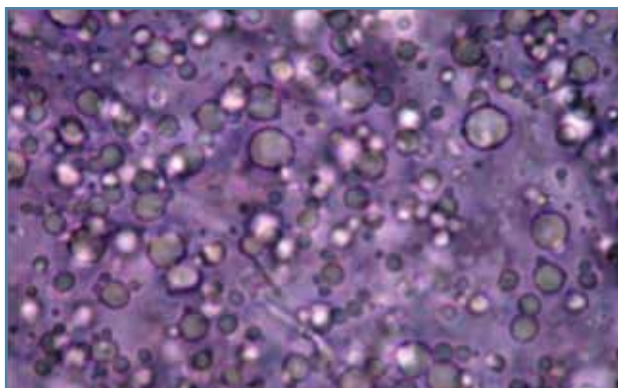
**Stufa 3 mesi a 45°C: separa**

Centrifuga: 3000 RPM per 10 min per 3 cicli, stabile

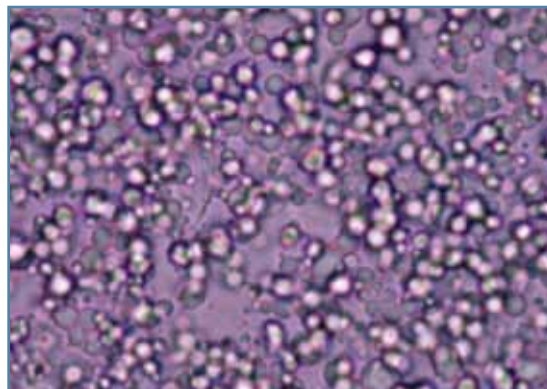
Aspetto: emulsione fluida gialla

Viscosità (Brookfield RV): s03, 30RPM, 1850 cP

pH 5.9



**Figura 3** Siero solare con Disodium Cetearyl Sulfosuccinate al microscopio ottico ottenuto con la *metodica 1* di preparazione



**Figura 2** Siero solare con Sodium Stearoyl Glutamate al microscopio ottico ottenuto con la *metodica 1* di preparazione

Siero solare con **Sodium Cetearyl Sulfate**

**Stufa 3 mesi a 45°C: separa**

Centrifuga: 3000 RPM per 10 min per 3 cicli, stabile

Aspetto: emulsione fluida gialla

Viscosità (Brookfield RV): s05, 60RPM, 3000 cP

pH 5.9

Siero solare con **Potassium Cetyl Phosphate**

**Stufa 3 mesi a 45°C: separa**

Centrifuga: 3000 RPM per 10 min per 3 cicli, stabile

Aspetto: emulsione fluida gialla

Viscosità (Brookfield RV): s04, 30RPM, 3360 cP

pH 5.9

### Analisi microscopica

La valutazione al microscopio è di grande utilità nel settore cosmetico. Questo tipo di analisi concede la possibilità di caratterizzare morfologicamente la struttura del prodotto cosmetico, mettendo in evidenza la dispersione della fase interna dell'emulsione, la dimensione ed il numero di goccioline di olio, ed eventuali fenomeni di instabilità chimico-fisica (7).

In questo lavoro le formulazioni sono state osservate al microscopio ottico permettendoci di valutare la distribuzione delle due fasi all'interno dell'emulsione, prevederne la stabilità e considerare le differenze tra i quattro emulsionanti analizzati.

All'analisi al microscopio ottico della formulazione con **Disodium Cetearyl Sulfosuccinate** (Fig 3) si nota una certa disomogeneità in tutte e tre le formulazioni sia nel diametro delle goccioline, sia nella disposizione nello spazio delle stesse; tale situazione è indice di instabilità e porterà in effetti il prodotto a separarsi.

Nella formulazione del siero solare con **Sodium Cetearyl Sulfate** (Fig 4), si evidenzia al microscopio ottico una distribuzione della fase interna disomogenea, con goccioline di diametri diversi fra loro, dalla quale si può stimare l'instabilità del prodotto nel tempo.

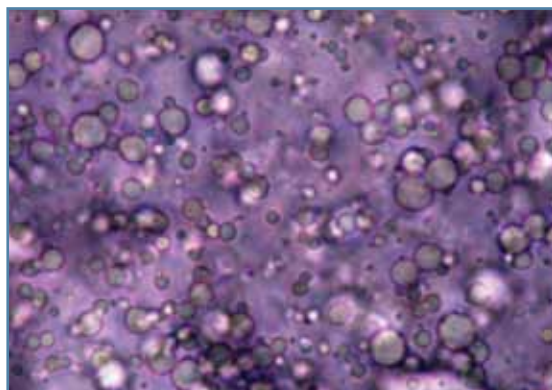


Figura 4 Siero solare con Sodium Cetearyl Sulfate al microscopio ottico ottenuto con la metodica 1 di preparazione

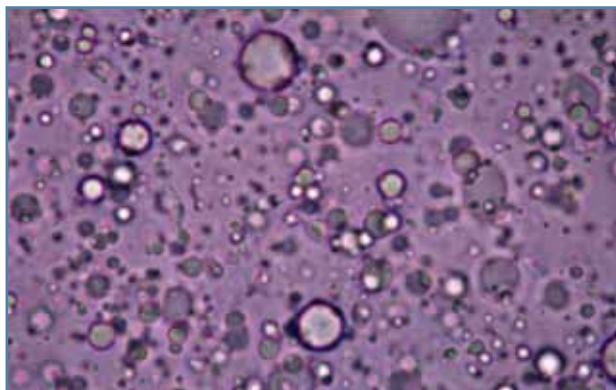


Figura 5 Siero solare con Potassium Cetyl Phosphate al microscopio ottico ottenuto con la metodica 1 di preparazione

La struttura interna del siero solare con **Potassium Cetyl Phosphate** (Fig 5) si presenta con goccioline interne distribuite in maniera irregolare, distanziate in maniera significativa tra loro. Tale situazione presuppone una certa instabilità del prodotto ed è possibile ipotizzare che nel tempo questo tipo di formulazione si separi.

### Analisi sensoriale (8)

L'analisi sensoriale è una disciplina scientifica utilizzata per identificare, misurare ed interpretare gli stimoli evocati da un prodotto e trasmessi ai nostri organi di senso.

Un prodotto cosmetico viene sottoposto fin dalle sue prime fasi di sviluppo a numerosi controlli strumentali che permettono di verificare la corrispondenza con i requisiti di qualità prefissati. Queste informazioni però non sono sufficienti a rendere un prodotto cosmetico gradito al consumatore, il quale giudicherà la qualità del prodotto acquistato principalmente su percezioni sensoriali; solo se gratificato sarà infatti portato a credere di aver raggiunto benefici che possono anche non essere completamente reali.

In questo tipo di valutazione la vista, l'olfatto e il tatto, rappresentano gli strumenti che l'analisi sensoriale impiega. Quando i nostri sensi entrano in contatto con uno stimolo, questo viene trasportato come segnale nervoso al cervello, dove le sensazioni vengono elaborate e trasformate in percezioni coscienti; le informazioni vengono poi riunite in un messaggio globale, la risposta sensoriale, in cui è possibile differenziare due componenti: una edonistica-soggettiva legata alla persona stessa ed una sensoriale-oggettiva correlata all'intensità e alla qualità della sensazione percepita.

Nell'analisi sensoriale si possono prendere in considerazione entrambe le componenti a seconda dello scopo prefissato. In questo caso

l'obiettivo è stato quello di valutare le differenze e l'intensità di queste, apportate dall'emulsionante in ogni formulazione, creando così un vero e proprio profilo sensoriale di ciascun prodotto.

Pertanto, l'interesse si focalizza sulle sensazioni oggettive che il prodotto evoca valutando le differenze attraverso test descrittivi e discriminativi.

Il test comprende tre fasi operative:

- Analisi del campione prima dell'applicazione
- Analisi durante l'applicazione
- Analisi dopo l'applicazione

## Conclusioni

Analizzando la stabilità chimico-fisica in stufa 45°C per 3 mesi, le formulazioni con Disodium Cetearyl Sulfosuccinate e Sodium Cetearyl Sulfate sono risultate essere instabili in breve tempo. Inoltre, dal punto di vista sensoriale, entrambe non hanno mostrato caratteristiche interessanti; in particolare il Sodium Cetearyl Sulfate presenta un carattere saponoso troppo evidente. Quindi non si è proceduto oltre nell'approfondire lo studio.

Di particolare interesse è risultata essere invece la formulazione con **Sodium Stearoyl Glutamate** per la sua ottima stabilità e sensorialità.

L'analisi sensoriale per i prodotti ottenuti con Sodium Stearoyl Glutamate riporta buoni valori per ogni campo di analisi (Fig 6). Interessante è il confronto con Potassium Cetyl Phosphate, un emulsionante anionico molto utilizzato in ambito cosmetico.

I due prodotti hanno mostrato capacità emulsionanti diverse: la versione con Potassium Cetyl Phosphate separa in stufa mentre nel caso del siero solare con Sodium Stearoyl Glutamate l'emulsione ha completato il periodo di stabilità in stufa a 45°C.

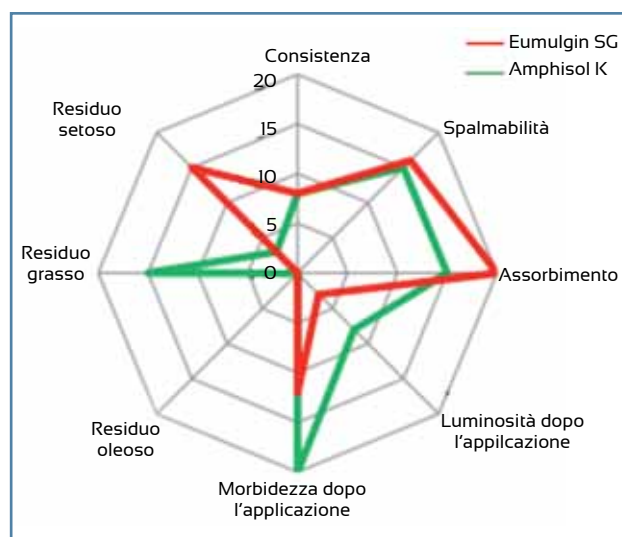
Dal punto di vista sensoriale (**Fig 6**), sono emerse *differenze durante l'applicazione* di formulazioni analoghe con i due prodotti: nel caso del Sodium Stearoyl Glutamate si percepisce una sensazione avvolgente e rotonda, che non emerge nel caso del Potassium Cetyl Phosphate.

Inoltre la morbidezza della pelle *dopo l'applicazione* risulta essere ottimale e maggiormente percepibile nel caso del Sodium Stearoyl Glutamate rispetto al Potassium Cetyl Phosphate.

Visto il costante aumento di interesse dei consumatori verso l'ambito naturale, un altro parametro da tenere in considerazione nella scelta delle materie prime è l'origine della stessa: Sodium Stearoyl Glutamate è di origine naturale ed eco-compatibile, approvato Ecocert®; mentre Potassium Cetyl Phosphate è di origine sintetica.

Il siero solare con Sodium Stearoyl Glutamate si presenta come una formulazione fluida, ha una buona spalmabilità e viene assorbito velocemente. Tali caratteristiche permettono al prodotto di essere applicato con facilità e quotidianamente. Una volta applicato lascia la pelle morbida, non appiccicosa o unta, ma con un leggero residuo grasso che conferisce sensazione di protezione e nutrimento.

In seguito all'utilizzo dell'abbinata Sodium Stearoyl Glutamate e Sodium Polyacrylate, è emersa la necessità di porre particolare attenzione alla metodica di produzione quando si associa un polimero in polvere, 100% attivo, con un emulsionante forte. In virtù delle ca-



**Figura 6** Confronto sensoriale tra Sodium Stearoyl Glutamate e Potassium Cetyl Phosphate

ratteristiche chimiche, è sempre meglio concedere ad ogni singolo elemento di interagire da solo nel processo di emulsione, favorendo l'interazione emulsionante/acqua/olio piuttosto che emulsionante/polimero; nel primo caso si ha infatti un miglioramento della stabilità del prodotto finale, nel secondo caso l'interazione porta ad un indebolimento della stabilità del sistema.

In particolare è necessario prestare attenzione nel caso in cui la formulazione preveda la presenza di filtri cristallini.

Un'interazione negativa emulsionante/polimero potrebbe sfavorire la solubilità del filtro, portando a cristallizzazione dello stesso con relativi problemi dell'assorbimento UV, sensorialità o stabilità del sistema.

## Bibliografia

- 1 Celleno L (2008)  
Gli emulsionanti in generale  
*Dermatol Cosm* 32-35; 66-67
- 2 Proserpio G, Ambreck B, Ceoloni M (2001)  
Gli emulsionanti anionici teoria  
*Prontuario del Cosmetologo Chimica Tecnica Legislazione* 475-479
- 3 Rolim Baby A, Santoro DM, Robles Velasco MV et al (2008)  
Emulsified systems based on glyceryl monostearate and potassium cetyl phosphate  
*Int J Pharm* 361 99-103
- 4 D'Agostinis G, Mignini E (2007)  
La microscopia  
*Manuale del Cosmetologo* 789-792
- 5 D'Agostinis G, Mignini E (2007)  
La reologia  
*Manuale del Cosmetologo* 539-566
- 6 Mao Y, McClements DJ (2012)  
Modulation of emulsion rheology through electrostatic heteroaggregation of oppositely charged lipid droplet  
*J Coll Interf Sci* 380 60-66
- 7 Capek I (2004)  
Degradation of Kinetically-Stable Olio in aqua emulsion  
*Adv Colloid and Interf Science* 107 125-155
- 8 D'Agostinis G, Mignini E (2007)  
La valutazione sensoriale  
*Manuale del Cosmetologo* 475-479