

Scarti industriali della lavorazione del Tè nero

Da sottoprodotti a ingredienti preziosi in cosmetica

Elena Ghedini¹, Michela Signoretto¹, Federica Menegazzo¹, Silvia Tabasso², Giorgio Grillo³

¹CATMAT e VeNice, *spin off* dell'Università Ca' Foscari, Mestre-Venezia

²Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Torino, Torino

³Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università degli Studi di Torino, Torino

gelena@unive.it

Parole chiave

Biomassa, Tè nero, Nanotecnologia, Anti-Age

Riassunto

Il presente articolo tratta l'utilizzo di sottoprodotti della lavorazione del tè nero per applicazioni cosmetiche. Sostenibilità, nanotecnologie, innovazione e condivisione delle competenze sono i comuni denominatori dell'intero progetto; dall'approccio di estrazione alla formulazione del prodotto cosmetico finale. La presente ricerca costituisce un ulteriore esempio di come la scelta di utilizzo di materie prime alternative non possa prescindere da ricerca e tecnologia, in quanto rappresenta un'eccellente opportunità di innovazione.

Introduzione

Oggi uno dei *driver* di qualsiasi settore produttivo è il passaggio dalla tradizionale economia lineare all'economia circolare. Quest'ultima è definita come: "Un'economia dove il valore dei prodotti, dei materiali e delle risorse è mantenuto nel sistema economico il più a lungo possibile, attraverso efficienza e attività di prevenzione, riuso, raccolta e riciclo dei rifiuti" (1). Si tratta di una delle principali strategie di sviluppo della Commissione Europea e sono numerose le azioni istituzionali finalizzate alla sua promozione. Come evidenziato dal *Rapporto sull'economia circolare in Italia 2019*, il nostro Paese risulta estremamente attivo in questo senso ed è in testa alle classifiche seguito da Regno Unito, Germania e Francia (2). Sono infatti tantissime le aziende che hanno aderito al *Framework ReSOLVE: Regenerate-Share-Optimise-Loop-Virtualise-Exchange* (3). Quest'ultimo riassume i principi fon-

Industrial waste from the manufacturing process of black Tea: from by-products to valuable cosmetic ingredients

Summary

The paper describes the use of by-products of the black tea processing for cosmetic applications. Sustainability, nanotechnology, innovation and skill sharing are the common denominators of the whole project; from the extraction approach to the formulation of the final cosmetic product. This research represents a further example of how the choice of using alternative raw materials cannot be separated from research and technology being an excellent innovation opportunity.

danti dell'economia circolare che rappresentano, peraltro, un'ottima opportunità d'innovazione a 360 gradi:

- Innovazione di prodotto: strategie di *Ecodesign & LifeCycle Thinking* (LCT, LCA, ecc.), riciclabilità, durabilità, scelta materiali ecc.; impiego di nanomateriali, biomateriali, materiali riciclati; sostituzione di materie prime critiche e pericolose.
- Innovazione di sistema: simbiosi industriale, *sharing economy*, rigenerazione/riuso/prodotti di seconda mano, riuso/riparazione/riciclo.
- Innovazione di processo: tecnologie pulite, basso consumo di risorse e di energia, basse emissioni.

È in questa direzione che si sta ovviamente muovendo anche il settore cosmetico, a partire dai grandi *players*.

Pioniere è stata L'Oréal che nel 2013 ha lanciato il programma *Sharing Beauty with All* che identifica gli impegni del

Gruppo per il 2020 nell'ambito della sostenibilità e si struttura in quattro pilastri fondamentali: innovazione sostenibile, produzione sostenibile, consumo sostenibile e sviluppo sostenibile (4). Estée Lauder ha invece annunciato l'obiettivo di far sì che, entro il 2025, il 75-100% dei propri imballaggi sia riciclabile, riutilizzabile o recuperabile. Per raggiungere più velocemente i propri obiettivi in materia di economia circolare, l'azienda statunitense è inoltre diventata membro del programma *Circular Economy 100* (CE100) della *Ellen MacArthur Foundation* (3).

La formulazione di prodotti cosmetici sostenibili a 360 gradi coinvolge non solo l'impiego di un packaging riciclabile, ma anche la scelta oculata delle materie prime e dei parametri di processo. In quest'ottica, l'utilizzo di ingredienti facilmente reperibili e/o derivati dalla valorizzazione degli scarti è sicuramente strategico, oltre che virtuoso ed etico.

In questo contesto, i residui agroalimentari (biomassa agroalimentare) e i sottoprodotti dell'industria alimentare possono diventare una fonte preziosa di ingredienti da impiegare in cosmetica. Questi settori, infatti, generano numerose quantità di scarti che possono diventare un grave problema ambientale di difficile smaltimento e che, secondo la recente normativa, non sono rifiuti ma sottoprodotti, e quindi possono essere soggetti a riuso (5). Tali residui, dunque, trovano nuova vita trasformandosi in cosmetici, tessuti e altri prodotti per l'uso quotidiano. Per passare dalla biomassa al prodotto finito è necessaria la sinergia di competenze diversificate e soprattutto l'impiego di approcci tecnologici avanzati (ad esempio la nanotecnologia), in grado di valorizzare al meglio la materia prima per trasformarla in un prodotto finito performante e innovativo. In questo lavoro vogliamo mostrare come scarti derivanti dalla lavorazione del tè nero possono diventare preziosi ingredienti per la formulazione di cosmetici *anti-ageing* Hi-Tech. Il progetto nasce dalla collaborazione tra il gruppo CATMAT del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Ca' Foscari, i Dipartimenti di Chimica e di Scienza e Tecnologia del Farmaco (gruppo BRAF, Dr.ssa Silvia Tabasso e Dr. Giorgio Grillo, rispettivamente) dell'Università di Torino, insieme alla start up innovativa e *spin off* Ca' Foscario VeNice.

Gli scarti del Tè nero

Il tè nero è composto dalle foglie della pianta *Camellia sinensis* (o *Thea sinensis*), la stessa da cui viene preparato il tè verde tramite un diverso processo di lavorazione delle foglie; queste ultime, dopo essere state raccolte e fatte macerare, vengono essiccate, arrotolate e tritate, liberando

enzimi e polifenoli. Segue una breve fase di fermentazione a temperature elevate, a cui succede, infine, un nuovo essiccamento. Questo complesso insieme di passaggi porta all'ossidazione del tè; reazione che invece non avviene nel processo di lavorazione del tè verde, ad esempio, e fa sì che il tè abbia il caratteristico colore più scuro, il sapore più intenso e il contenuto più alto di caffeina (una tazza di tè nero ne contiene da 40 a 100 mg, mentre un caffè espresso ne contiene circa 80 mg). Negli ultimi anni, la presenza e l'utilizzo della caffeina nei prodotti cosmetici è aumentata sempre di più, a causa delle numerose e diverse azioni biologiche che questa molecola esplica nella cute umana. Nello specifico, questo alcaloide presenta sia un'azione lipolitica sia un interessante potere antiossidante. Un'elevata attività antiossidante, unitamente a una antinfiammatoria, è svolta anche da altri componenti del tè nero, quali catechine e tannini (6). Questi componenti rendono il tè nero estremamente attraente per una sua applicazione in cosmesi.

Il processo di lavorazione precedentemente descritto comporta numerosi passaggi, e di conseguenza la produzione di un'elevata quantità di scarti; basti pensare che, in genere, per ogni tonnellata di prodotto finito si generano 50 tonnellate di residui (6). Sono proprio i sottoprodotti della lavorazione industriale del tè nero (varietà Ceylon Orange) che sono stati impiegati per ottenere estratti da impiegare per la preparazione di *anti-ageing*.

Le metodiche di estrazione convenzionali prevedono l'utilizzo di solventi organici come cloroformio, cloruro di metilene e acetato di etile accanto all'impiego di elevate temperature, con un conseguente notevole impatto sia dal punto di vista ambientale sia energetico. Inoltre, non sempre questi approcci sono efficaci in termini di resa finale. In un'ottica di sostenibilità ed economia circolare è necessario pensare a metodologie più sostenibili. Una tecnica di estrazione green e innovativa molto sfruttata oggi è l'estrazione assistita da ultrasuoni; si tratta di onde sonore ad alta potenza, la cui frequenza varia da 20 kHz a 80 kHz. Tali onde vengono trasmesse all'interno di una camera di estrazione, dove è presente la materia prima vegetale immersa in un solvente, come ad esempio l'acqua, che permette alle onde di propagarsi verso la matrice vegetale. Nel solvente si formano delle microbolle d'aria che crescono sempre di più fino a implodere con grande forza, provocando così un'onda d'urto. Tale fenomeno prende il nome di "cavitazione" e si manifesta in qualsiasi punto della biomassa, alterandone la morfologia fino a causare la rottura delle pareti cellulari. Tramite queste modifiche, la matrice vegetale incomincia a rilasciare i principi attivi che vengono rapidamente solubilizzati nel mezzo

estraente grazie all'intimo contatto biomassa/solvente. La tecnica di estrazione mediante ultrasuoni, oltre che innovativa e sostenibile, presenta innumerevoli vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali. Essa permette, infatti, di ridurre i tempi di processo, in quanto la cavitazione, andando a rompere le pareti cellulari, diminuisce i tempi di trasferimento dei principi attivi dal materiale vegetale al solvente. Inoltre, garantisce una maggior riproducibilità e purezza dei prodotti finali, riducendo, al contempo, il consumo di solventi e permettendo l'eliminazione del trattamento delle acque reflue (7).

Tale tecnica è stata utilizzata nei laboratori del Dipartimento di Scienza e Tecnologia Chimica dell'Università di Torino per ottenere gli estratti dalla biomassa residuale di tè nero. I prodotti sono stati caratterizzati tramite analisi Folin-Ciocalteu per ottenere il TPC (*Total Phenolic Compounds*) e tramite cromatografia liquida per l'identificazione dei principali metaboliti presenti. L'estratto ottenuto possiede un TPC pari a 47,7 mg/g (acido gallico equivalente), mentre le molecole presenti in maggiore abbondanza sono risultate essere (Fig.1):

- caffeina, presente in maggior quantità;
- catechine (composti appartenenti ai flavanoli);
- acido gallico (un acido idrossibenzoico);
- acido paracumarico e l'acido clorogenico (due acidi idrossicinnamici);
- quercetin-3-glucoside (un flavonolo).

Gli estratti sono stati quindi impiegati per la valorizzazione di una base cosmetica brevettata (8) dalle ricercatrici del Dipartimento di Scienze Molecolari dell'Università Ca' Foscari Venezia.

La formulazione di un *anti-age* con estratti di Tè nero

Gli estratti sono stati usati come ingredienti attivi per la formulazione di un cosmetico *anti-age*. L'impiego di mate-

rie prime derivate da biomassa in ambito cosmetico, come noto e precedentemente evidenziato, risulta essere una via estremamente attraente, oltre che virtuosa, ma comporta numerose problematiche legate alla natura degli estratti stessi. Infatti, questi ultimi presentano proprietà chimico-fisiche, proprietà sensoriali (ad esempio colore e odore) e *texture* molto differenti rispetto a principi funzionali d'origine sintetica, e spesso rispetto anche a ingredienti di derivazione naturale, ma non ottenuti dalla lavorazione di sottoprodotti.

All'interno di un singolo estratto sono infatti presenti un elevato numero di componenti, nel nostro caso specifico di molecole antiossidanti, che possono interagire in modo diversificato sia tra loro sia con eventuali veicoli. Inoltre, le polveri degli estratti presentano odore e colore che non sempre si adattano a un formulato cosmetico, con il rischio di comprometterne le proprietà sensoriali, oltre che la stabilità.

Per superare questi limiti è stata impiegata una tecnologia brevettata per la preparazione di nanogel a matrice ibrida, in grado di controllare il rilascio degli attivi in esso contenuti. L'elevata porosità e la possibilità di modularne le proprietà superficiali li rende estremamente versatili. La modulazione delle proprietà strutturali (forma e dimensione del reticolo polimerico) e delle proprietà chimico-fisiche superficiali permette di controllare il rilascio degli attivi prolungandone l'azione e modulando il grado di penetrazione nella zona target. L'approccio sintetico, oltre a essere versatile, è molto semplice, sostenibile (temperatura ambiente e pressione atmosferica) e facilmente scalabile (8).

L'introduzione dell'estratto nel nanogel ha richiesto un accorto lavoro di ottimizzazione che ha portato alla formulazione di un gel omogeneo dall'odore gradevole, *texture* leggera e ottima stabilità termica, meccanica e microbiologica (Fig.2).

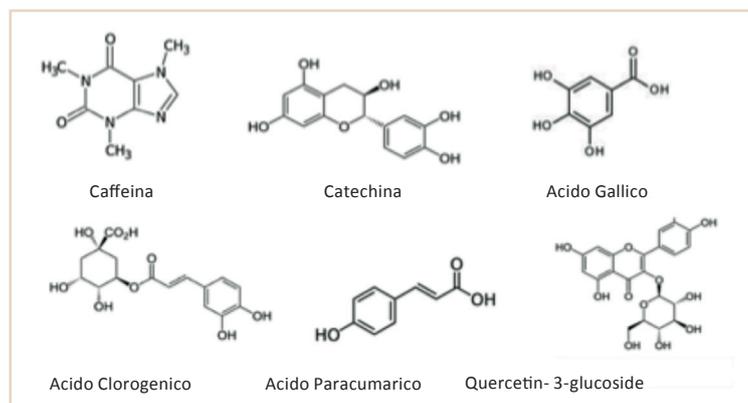


Figura 1 - Strutture dei differenti antiossidanti presenti all'interno dell'estratto di tè nero



Figura 2 - Gel a base di estratto di Tè nero

Efficacia

Al fine di valutare la potenziale efficacia del formulato, è stato innanzitutto effettuato un test per determinare il potere antiossidante dell'estratto, prima e dopo l'introduzione dello stesso nel gel. Tale parametro è stato valutato tramite il test di DPPH (9).

Nel saggio del DPPH si monitora, mediante l'utilizzo di uno spettrofotometro, la diminuzione di assorbanza (alla lunghezza d'onda di 515 nm) di una soluzione del radicale DPPH quando reagisce con sostanze donatrici di atomi di idrogeno o elettroni, in questo specifico caso quando reagisce con gli antiossidanti presenti nell'estratto di tè.

Il potere antiossidante viene espresso attraverso il parametro EC50 (mg/mL), definito come la concentrazione necessaria di prodotto per dimezzare la quantità dei radicali generati dal DPPH: minore è il valore di EC50 e maggiore sarà l'effetto antiossidante. Il potere antiossidante dell'estratto dopo l'introduzione nel formulato è rimasto praticamente invariato, dimostrando l'efficacia dell'approccio formulativo e garantendo l'efficacia del formulato nel contrastare l'invecchiamento cutaneo attraverso l'azione di *radical scavenging*.

È stato inoltre effettuato un test di *tape stripping*, con l'ausilio di una cella a diffusione verticale di Franz, per valutare l'efficacia della matrice nel veicolare la penetrazione degli attivi nei primi strati cutanei, ovvero lo strato corneo, l'epidermide e il derma. La caffeina è stata scelta come molecola di riferimento, in quanto presente in maggiore quantità nell'estratto. Per effettuare il test sono state utilizzate membrane *ex vivo* ottenute dalle orecchie di maiale, preparate e conservate seguendo il protocollo riportato da Ansari *et al* (10). Il grafico riportato in *Figura 3* mostra il risultato ottenuto.

L'andamento in marrone rappresenta la quantità di attivo presente nello strato più superficiale della membrana, ovvero lo strato corneo, mentre l'andamento in arancione rappresenta la quantità di attivo presente nell'epidermide e nel derma.

Si può osservare che la caffeina è presente sia sullo strato più superficiale della membrana, ovvero lo strato corneo, sia negli strati più profondi, ovvero l'epidermide e il derma, inoltre la caffeina è stata rilasciata in modo graduale e controllato nel tempo.

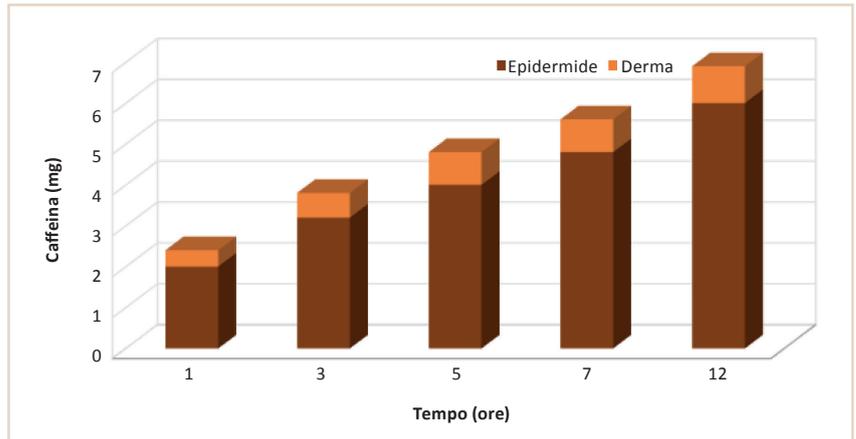


Figura 3 - Istogramma relativo alla quantità di caffeina penetrata nei primi strati cutanei

Conclusioni

Il progetto descritto mostra come ricerca, competenze diversificate e impiego oculato della tecnologia nell'ottica della sostenibilità possano diventare gli elementi chiave per innovare in modo sostenibile, nel rispetto dei paradigmi dell'economia circolare.

Bibliografia

- VCI & Deloitte (2017) European Commission, Closing the loop- An EU action plan for the Circular Economy. Federchimica
- <https://www.economicircolare.com/latlante/>
- Ellen MacArthur Foundation (2015) Growth within: a circular economy vision for a competitive Europe.
- <https://www.loreal.com/loreal-sharing-beauty-with-all>
- <https://www.sfridoo.com/2018/01/31/economia-circolare/residui-agroalimentari-verso-nuova-filiera/>; <http://www.reteambiente.it/news/33905/tracciabilita-rifuti-istituito-dal-13-2-2019-il>
- Sayar NA, Şam SD, Pinar O *et al* (2019) Techno-economic analysis of caffeine and catechins production from black tea waste. Food Bioprod Process 118:1-12; <http://www.teaboard.gov.in/>
- Chemat F, Zill-e-Huma, Khan MK (2011) Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. Ultrason Sonochem 18(4):813-835
- Domanda internazionale di brevetto, n. PCT/IB2019/053710 depositata in data 07/05/2019, Formulato cosmetico a rilascio controllato di principi attivi, inventrici Michela Signoretto, Elena Ghedini, Federica Menegazzo, depositata da Ca' Foscari
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset CLWT (1995) Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT-Food Sci Tech 28:25-30
- Dogaheh MA, Kazemipour M, Aklamli M (2007) The study of drug permeation through natural membranes. Int Journal of Pharmaceut 327(1-2):6-11