Foto di Facundo Pramparo

I capelli racchiudono uno strato interno, il midollo, e uno strato intermedio, la corteccia

Polimeri naturali per capelli sani

L'obiettivo principale della nanotecnologia e delle nanoparticelle è di trasportare i principi attivi rilasciandoli ai relativi tessuti, nella dose e nel tempo previsto.Le nanoparticelle, infatti, a causa delle loro dimensioni ridotte e dell'elevato rapporto superficie/ peso, risultano possedere proprietà fisico-chimiche esaltate, rispetto alle loro controparti classiche.
I capelli, come gli altri tessuti, possono trarre indubbio beneficio dall'implementazione di tali tecnologie nei moderni prodotti cosmetici.

***Pierfrancesco Morganti**
****Gianluca Morganti**

Introduzione: vita e struttura dei capelli

I capelli, che rappresentano la femminilità per le donne ed un simbolo arcaico di mascolinità per gli uomini, sono posti sotto la superficie della pelle e costituiti da bio-materiale cheratinico, ormone-dipendente (1). Nati come un'appendice cutanea, vengono prodotti da cellule specializzate del follicolo pilifero, assumendo la forma di un filamento, ricoperto da diversi strati di squame che racchiudono piu fibre (fig.1). Infatti il capello è circondato da una guaina formata da strati di cellule piatte(cuticole) che, con uno spessore medio di 0, 5, millimicron, un diametro di 1-6 ed una lunghezza di 40-60 e organizzate, imbricate e sovrapposte come le tegole di un tetto, si sviluppano lentamente a partire dal follicolo, al ritmo di 0, 2-03 mm al giorno(fig 2) (2, 3). Questa struttura composta essenzialmente di cuticole cheratiniche, ha uno spessore variabile da 20 a 180 micron ed una lunghezza che può raggiungere i 90 centimetri. Organizzati all'esterno come una struttura compatta a tegole, i capelli racchiudono uno strato interno chiamato midollo e uno strato intermedio chiamato corteccia. Inoltre questa struttura, continuamente lubrificata sulla superficie da acidi grassi costituiti principalmente dall'acido 18-metil-eicosanoico (18-MEA) (fig 3), è rivestita da una mem-

brana lipoproteica idrofoba(epicuticola) dello spessore di 10-14 nanometri(nm), necessaria per proteggerne la parte esterna dalle aggressioni ambientali, come l'esposizione ai nanoparticolati dell'aria e ai raggi UV (4).

Al di sotto dell'epicuticola, è presente lo strato corticale che, composto da numerosi fasci di fibre (macrofibrille), è costituito dal cosiddetto strato A, caratterizzato da un alto contenuto di cistina dello spessore di 50-100 nm, dall'esocuticola anch'essa ricca di cistina e con uno spessore di 50-100 nm, e dall'endocuticola a basso contenuto di cistina con uno spessore da 50 a 300 nm. Le macrofibrille a loro volta sono costituite da polimeri di cheratina composta da 18 diversi aminoacidi tra i quali prevale la cistina, responsabile della resistenza chimica e strutturale dei capelli.Il loro grado di estensibilita', infatti, sembra essere legato alle molecole di questo aminoacido piu che alla funzione propria delle cuticole (fig 4) (5) .Cosi, qualsiasi trattamento, chimico in grado di alterare la funzione della cistina, puo' causare danni significativi alle fibre del capello modificandone profondamente non solo le sue proprieta' di tensione ma la sua intera struttura (6). È interessante anche ricordare come le cellule corticali (corteccia)del capello siano divise in diverse porzioni denominate rispettivamente ortocortex, paracortex e mesocortex che ne determinano il grado di flessibilità e curvatura. In modo particolare, i capelli lisci tendono ad avere una distribuzione simmetrica dell'ortocortex e del paracortex, mentre i capelli arricciati tendono ad averla asimmetrica (.Così, mentre cuticola e lipidi determinano la lucentezza dei capelli rappresentandone la porzione visibile in grado di ridurre anche l'attrito interfibrillare, le sottostanti cellule corticali sono responsabili della loro elasticità .

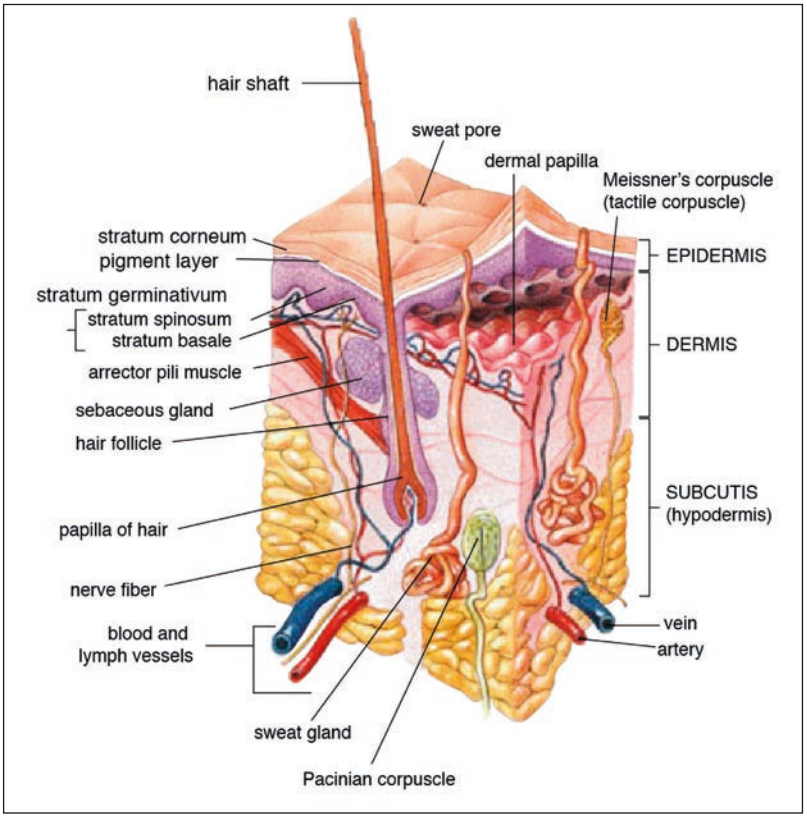


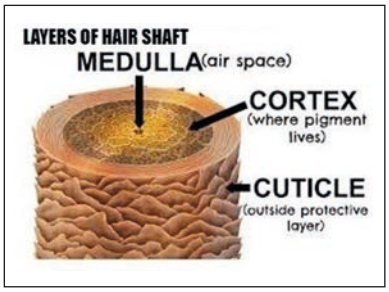
Fig 1. I capelli quale appendice cutanea

Riguardo il problema del loro sviluppo, i capelli vivono in base a cicli particolari di crescita sincronizzati in tre fasi (fig 5): anagen o fase di crescita che dura circa tre anni e coinvolge il 90-95% dei capelli; catagen, che ne coinvolge quotidianamente il 13% e rappresenta la fase quiescente durante la quale il bulbo si assottiglia e perde la sua connessione con la papilla; e la fase telogen o di caduta, durante la quale i nuovi capelli in crescita spingono fuori quelli vecchi(2, 3).è interessante ricordare come durante la fase telogen si rinnovi circa l'1% dei capelli cosicchè i soggetti sani possono perdere circa 100/200 capelli al giorno.

Comunque, sia le aggressioni ambientali che i diversi trattamenti cosmetici, come l'eccessivo uso di pettini, spazzole e phon, come pure la permanente e la decolorazione dei capelli, provocano un importante depauporamento del 18-MEA oltre che danni continui alla struttura della cheratina , a livello dei ponti cisteina-cistina (4). Viene, infatti, aumentato il coefficiente di attrito tra le fibre con la conseguente formazione di fessurazioni che, apparendo sia lungo la superficie che sull'estremità dei capelli (tricloclasie longitudinali e terminali) (fig 6 e7) (6), sono causa di rugosità e secchezza , accompagnate dal conseguente fenomeno di impettinabilità. Come già riportato, è necessario anche ricordare come la maggior parte dei danni ai capelli siano direttamente o indirettamente correlati alla chimica della cistina ed ai numerosi legati idrogeno, responsabili sia della stabilità della struttura che della resistenza alla trazione delle proprie fibre (fig. 8).

I capelli umani, infatti, sono composti da oltre il 90% di cheratina caratterizzata da un alto

Fig 2. Struttura esterna del capello con la sua cuticola



contenuto di legami disolfuro (S-S) che, propri dall'aminoacido cistina, conferiscono stabilità alla struttura della cheratina Quando questi legami vengono danneggiati o rotti si perde la flessibilità caratteristica delle fibre che diventano fragili e sfilacciate. Da qui l'uso di prodotti cosmetici specifici, come maschere e balsami, basati ad esempio sull'utilizzazione di polimeri polisaccaridici, quali chitina, suoi derivati e complessi, risultati efficaci per proteggere e rinforzare la struttura delle fibre dei capelli.

Soprattutto se utilizzati nella loro dimensione micro/nanometrica, polimeri naturali, quali la chitina, sembrano i n grado di reticolare le molecole di cheratina, riparandone i ponti disolfuri rotti e ripristinando i diversi legami idrogeno. La chitina, infatti, ha una struttura organizzativa simile alla cheratina che le permette di intervenire nelle alterazione provocate da danni ambientali e chimici provocati alle fibre dei capelli (fig 9).Cosi è interessante ricordare come recentemente è stato evidenziato sia il probabile meccanismo d'azione della nanochitina nel proteggere e riparare la struttura dei capelli dalle aggressioni esterne, sia la sua supposta efficacia nella ricrescita dei capelli, perchè probabilmente in grado di agire direttamente a livello delle cellule staminali (fig10), come descritto in seguito.

Struttura e danno dei capelli

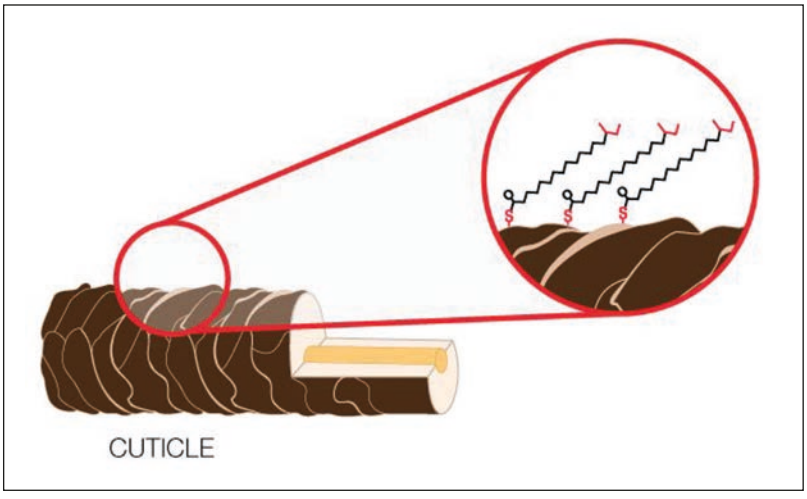
Come precedentemente riportato, qualsiasi trattamento chimico, in grado di alterare la funzione della cheratina dei capelli, può causare danni significativi alle sue fibre, modificando profondamente non solo le loro proprietà di tensione ma anche la loro intera struttura (6-8).
Molti di questi trattamenti, infatti, rendendo idrofile le fibre idrofobe, modificano la superficie del capello, attraverso l'introduzione di cariche negative provocate dall'ossidazione della cistina in acido cisteico. Come conseguenza i capelli, legando un maggior numero di molecole di acqua, diventano più difficili da pettinare e più fragili.Inoltre, come gia riportato, i danni possono esser provocati da altre cause ambientali e fisiche, come i raggi ultravioletti(UV) e le nanoparticelle chimiche presenti nell'ambiente e nell'aria calda degli asciugacapelli. Così da una parte, gli UV provocando la scissione foto-ossidativa dei legami cisteici e generando la formazione di radicali liberi, risultano dannosi per la matrice proteica, aumentando la porosità della cuticola e abbassando la resistenza alla trazione dei capelli.

D'altra parte il calore e il particolato presente sia nell'ambiente esterno che all'interno delle case (fig 11) ne possono denaturare il contenuto proteico.Inoltre, le strutture cheratiniche dei capelli sono molto sensibili alle variazioni di umidità in modo tale che quando il contenuto di umidità dell'aria risulti troppo elevato, perdono sia la loro corposita' che le caratteristiche di tenuta, mentre quando è troppo basso, diventano secchi e fragili (6). Infatti l'accumularsi dei diversi danni, provocati da agenti chimici presenti nell'ambiente o in alcuni prodotti cosmetici , riduce o annulla la presenza delle squame cheratiniche con comparsa di tricloclasie sia longitudinali che terminali, come precedentemente riportato (fig. 6, 7)(6).

Trattamenti cosmetici per la cura dei capelli

Numerosi e svariati sono i cosmetici presenti sul mercato per il trattamento, la protezione e la riparazione dei capelli alterati per cause ambientali o perché sottoposti a trattamenti troppo aggressivi (7). Pertanto, è necessario evitare di danneggiarli cercando anche di migliorarne struttura ed aspetto mediante l'uso dei giusti prodotti cosmetici, formulati possibilmente con l'uso di ingredienti naturali dei quali, rispettosi dell'ambiente, ne sia stata controllata l'efficacia, verificandone le proprietà sul comportamento dei capelli

Fig 3. Membrana lipoproteica legata in superfice con MEA



prima, durante e dopo i diversi trattamenti cosmetici (8). In ogni caso, i giusti trattamenti possono proteggere la struttura delle fibre cheratiniche dalle aggressioni ambientali dei raggi UV e del particolato atmosferico, avendo anche la possibilità di stimolare la normale ricrescita di questo importante annesso cutaneo.

In conclusione, i capelli sono un importante componente di bellezza di tutto il corpo e insieme alla pelle rappresentano una barriera fondamentale che oltre a regolare l'interscambio d'acqua con l'ambiente, preserva l'organismo dall'ingresso di microrganismi patogeni. Per tutti questi motivi, donne e uomini cercano di mantenere una pelle priva di rughe con capel-

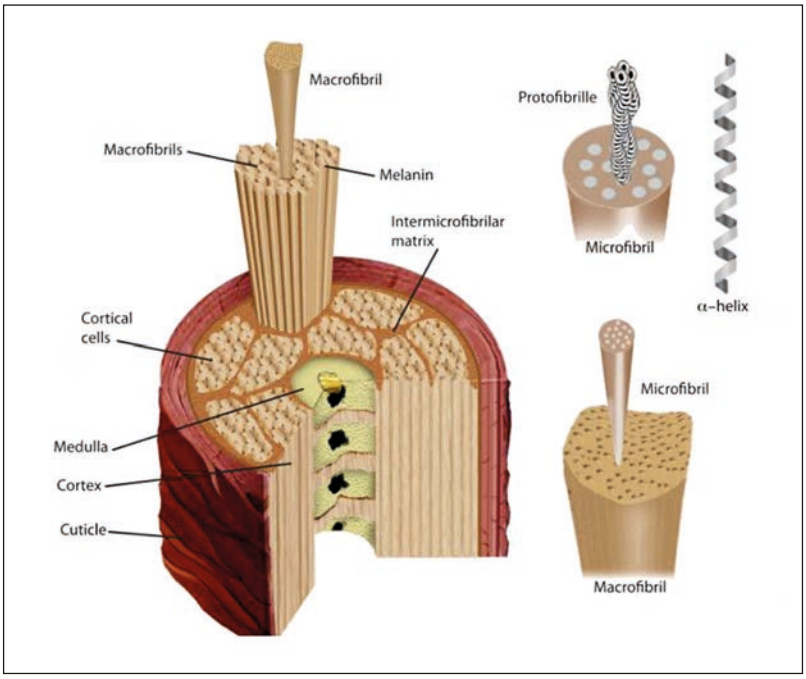


Fig 4. Struttura generale del capello

Sitarama®
Via Michelucci, 9
50028 Barberino Tavarnelle (FI)

presenta **Hennè Color:**
una gamma completa di colorazioni naturali a base di henné, pianta tintoria conosciuta per le sue proprietà benefiche e coloranti. Senza ossidanti, ammoniaca, acqua ossigenata: composta da 6 linee di prodotti:

- **Polvere Henné Color**
  riflessanti naturali, di erbe tintorie, disponibile in 7 colorazioni
- **Polvere naturale NON colorante fortificante**
  Neutro
- **Crema Colorante Henné Nuance**
  colorazione dolce pronta all'uso, per uso frequente, disponibile in 12 colorazioni
- **Hair Mascara** per un ritocco rapido del colore; disponibile in 7 colorazioni
- **Shampo Henné mantenimento del colore**
  disponibile in 7 colorazioni oltre al neutro
- **Balsamo Henné Ristrutturante**
  doppio utilizzo: aggiunto nella preparazione fissa il colore e dopo la tinta rimuove le particelle dalla radice dei capelli lasciandoli morbidi e lucenti.

www.sitarama.com

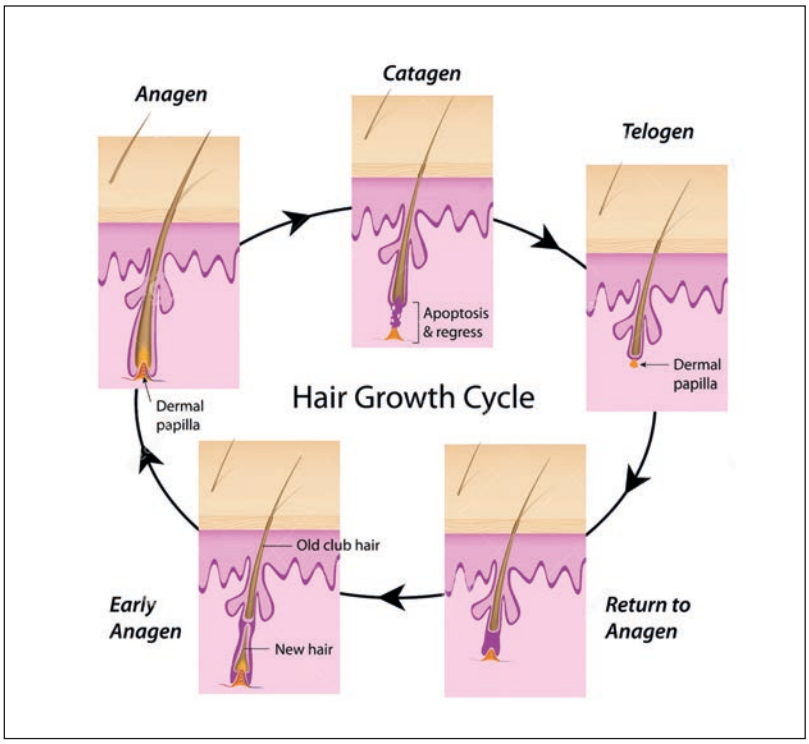


Fig 5. Cicli di vita del capello

che di tutti i materiali naturali utilizzati per formulare i diversi trattamenti dei capelli, che di verificarne la sicurezza e efficacia (10, 11).

Fibre naturali per capelli naturali

Le fibre naturali rappresentano una categoria di polimeri che , avendo una struttura simile alle fibre dei capelli, possono essere ricavate da piante, animali e siti geologici con l'uso di tecnologie sostenibili.Questi polimeri rappresentano un'alternativa necessaria per sostituire i derivati del petrolio, preservando la nostra salute e l'ambiente. I biomateriali, ottenuti come prodotti di scarto da diverse biomasse naturali risultano biodegradate dalle azioni enzimatiche di funghi e batteri, e sono anche in grado di assorbire facilmente l'acqua (6). Inoltre, il loro uso è considerato indispensabile per preservare le materie prime naturali per le future generazioni e ridurre le emissioni di gas serra (GHG), mantenendo anche la biodiversità del nostro Pianeta (9-12).Tra le molte fibre naturali, presenti in natura in grande quantita piu utilizzate sono rappresentate dai polisaccaridi tra cui cellulosa, emicellulosa, lignina , chitina e suoi derivati.Tutti questi polimeri sono ottenuti da scarti animale o vegetale, quali i sottoprodot-

Fig 6. Tricloclasia longitudinale al fusto del capello al SEM

li, morbidi e sani, per apparire sempre in forma ed in piena salute. A tale scopo lucentezza, morbidezza e facile pettinabilità dei capelli sono considerati parametri importanti e necessari per proteggerne la struttura dal degrado, mantenendo cosi un aspetto sano e gradevole. Per questo motivo, la realizzazione di cosmetici sempre più efficaci e intelligenti, in grado di evitare danni ai capelli migliorandone anche la qualità, è diventata una pressante richiesta della nostra società. Comunque, i prodotti, dovrebbero essere realizzati con ingredienti naturali, ottenibili con materiali di scarto e realizzati da tecnologie sostenibili (9, 10). Di conseguenza, nasce la necessità sia di standardizzare le caratteristiche fisico-chimi-

Fig 7. Tricloclasia terminale al fusto del capello al SEM

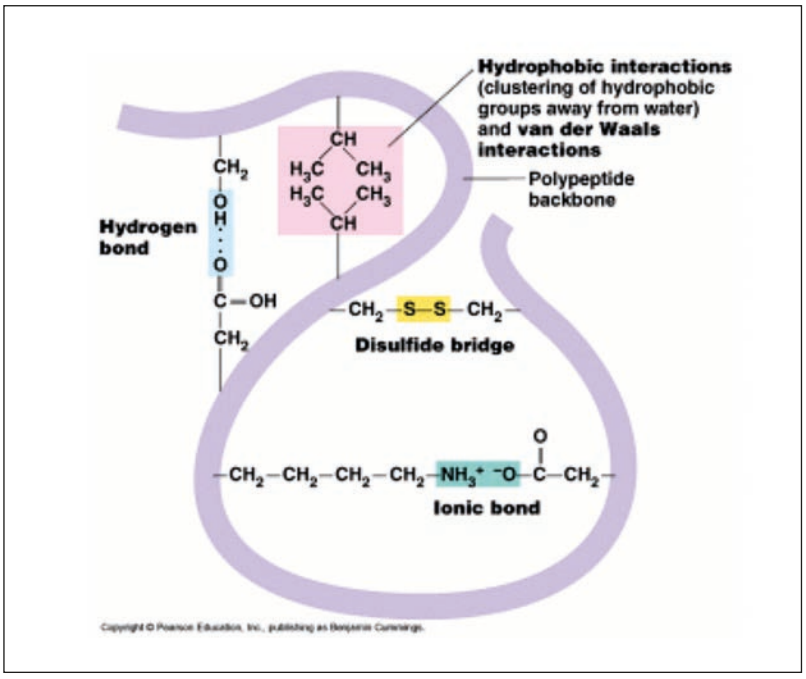


Fig 8. Cistina con I suoi legami S-S ed idrogeno

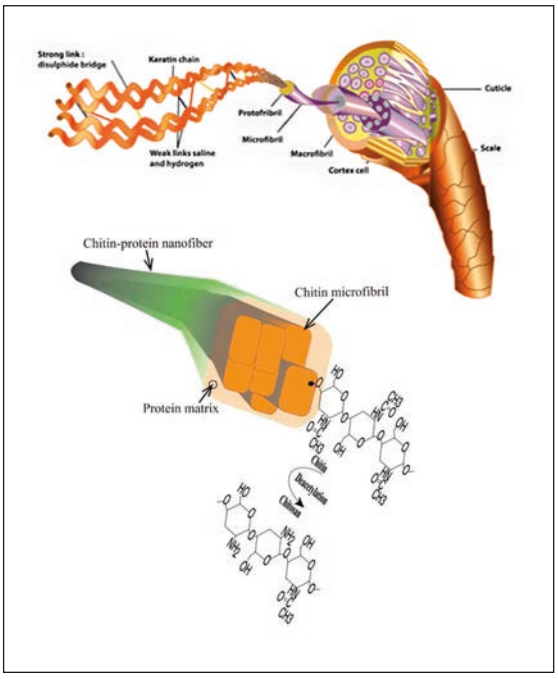


Fig 9. Struttura della cheratina e della chitina confronto

ti della pesca e della biomassa agricola per una produzione annua pari a circa 300 miliardi di tonnellate, delle quali ne viene utilizzato soltanto il 20% per produrre energia e, purtroppo, merci di bassa qualità (12).

Polisaccaridi

I polisaccaridi (13), che rappresentano la maggior parte delle fibre naturali, sono oligosaccaridi o chitooligosaccaridi polimerici, ottenuti dai sottoprodotti agricoli o della pesca, come ricordato . Questi polimeri simili allo zucchero hanno recentemente attirato l'attenzione soprattutto per la loro, efficacia e sicurezza nell'uso. Costituiti da biomateriali a basso costo, che rappresentano il 75% della biomassa terrestre, non presentano alcun effetto tossico e sono facilmente degradati sia dagli enzimi umani che dell'ambiente. Così, mentre da un lato, la maggior parte del materiale di scarto disponibile è rappresentato da cellulosa , lignina e chitina/chitosano, come precedentemente riportato (14-16). D'altro lato , è da ricordare come un terzo di tutto il cibo prodotto per il consumo umano nel mondo (~ 1, 3 miliardi di tonnellate!) viene perso, sprecato e sotto utilizzato, creando un impatto ambientale significativo con la produzione che è stimata di circa 3, 3 gigatonnellate di gas serra (17).

Comunque, si ritiene utile sottolineare come questi polimeri naturali possano svolgere una interessante attività a livello cutaneo, considerandone le proprietà fisico-chimiche, la loro facile solubilità in solventi acquosi, le ridotte dimensioni molecolari, la stabilità, nonché la morfologia fisica e le cariche superficiali che ne ricoprono le loro molecole, caratterizzandole. La loro efficacia, infatti, dipende essenzialmente dalle micro/nano strutture e organizzazione che le particelle assumono durante i processi produttivi, i quali possono influire sull'attività farmacocinetica del prodotto realizzato.Ad esempio, le particelle caricate positivamente, che caratterizzano e nano-fibrille di chitina, possono creare interazioni elettrostatiche con alcuni polimeri a carica negativa presenti nella matrice cutanea, quali il collageno e i glicosaminoglicani, evidenziando un loro ruolo specifico di adesione nelle interazioni cellula-cellula, cellula- capillare, cellula-tessuto, ecc. Inoltre, sia il cuoio capelluto, che le tegole cheratiniche e le fibre corticali del capello sono tutte caratterizzate da una superficie coperta da cariche negative (18).Per questo motivo il cuoio capelluto ed i capelli vengono trattati con prodotti cosmetici contenti ingredienti a carica positiva, specialmente se danneggiati da aggressioni ambientali, eccessiva pettinatura o trattamenti chimici, che aumentano la formazione di cariche negative. D'altra parte, il pH alcalino, così

Fig10. Attività di stimolo sulle cellule staminali del complesso chitina-luteina

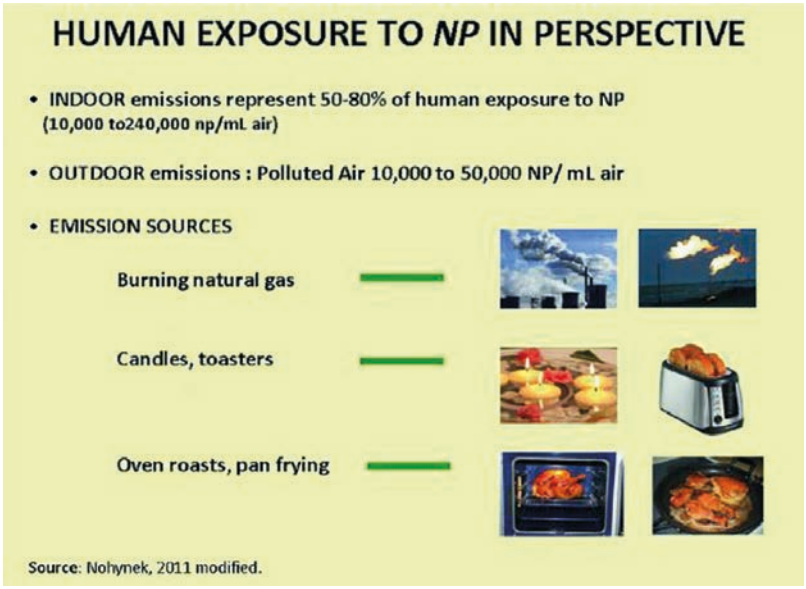


Fig 11. Quantità di nanoparticelle presenti nell'ambiente esterno e in casa che possono aggredire le strutture dei capelli

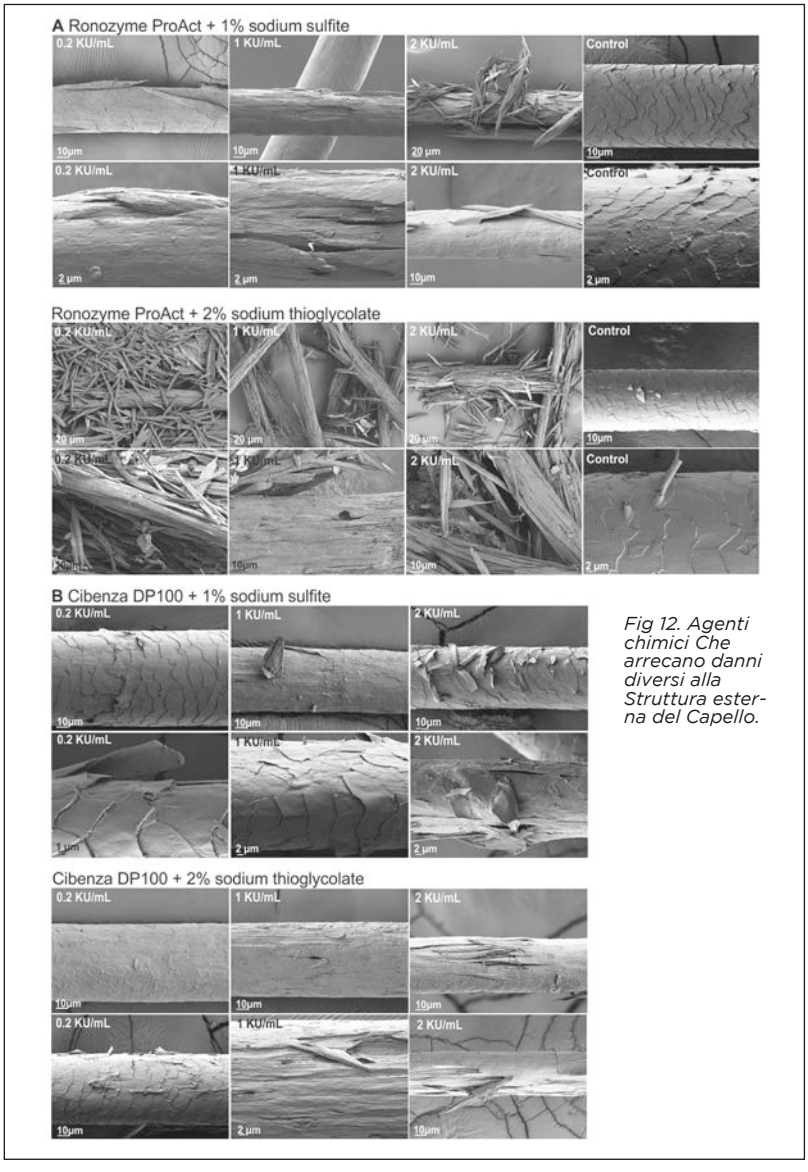


Fig 12. Agenti chimici Che arrecano danni diversi alla Struttura esterna del Capello.

come la spazzolatura eccessiva dei capelli, causando attrito tra le fibre, possono provocate anche danni e rotture della cuticola, come precedentemente riportato (Fig 6, 12)(19).Per questo motivo, la maggior parte dei prodotti per la cura della pelle e dei capelli sono formulati con un pH compreso tra 4 e 6.

Lignina

La lignina, che rappresenta il 15-25% della biomassa vegetale, è presente in quantità significativa in tutte le piante. Di qui i processi industriali per estrarla dalle materie prime che, residuate dalla lavorazione della biomassa lignocellulosica sono stimate globalmente in oltre 150 miliardi di tonnellate/anno (20). Pertanto, il mercato globale della lignina, con un valore stimato nel 2015 a 732, 7 milioni di dollari, dovrebbe superare un fatturato di 6, 2 miliardi di dollari entro il 2022 con un valore in Europa di oltre 1, 6 miliardi di dollari e una produzione compresa tra 50 e 89 miliardi di tonnellate annue(21). La maggior parte della lignina, ottenuta come sottoprodotto della lavorazione di cellulosa e carta, viene utilizzata per produrre energia, mentre soltanto una piccola parte è utilizzata per realizzare beni di uso generale e salutistico (22). La lignina, infatti, anche se non ben definita nella sua struttura chimica, è un polietere eterogeneo , ramificato e di natura polimerica, caratterizzato dalla presenza nella sua molecola di monomeri antiossidanti derivati da acido idrossi-cinnamico ed altre unità, collegate tramite legami aromatici e alifatici (Fig 13) (23).La caratteristica peculiare di questo polimero ecosostenibile è quella di offrire il potenziale per produrre beni di alto potere protettivo.Infatti, ha la capacità di ritardare e inibire le reazioni ossidative e assorbire i raggi UV ; inoltre, per la

sua resistenza al decadimento e agli attacchi biologici, possiede un'elevata rigidità e proprietà barriera, specialmente se utilizzata nella di sua dimensione nano(24, 25).è stato dimostrato, ad esempio, che il valore SPF dei filtri solari aumenta con la diminuzione delle dimensioni della lignina (26). Inoltre, svolge anche un'interessante attività antimicrobica, dovuta ai danni che provoca alla membrana cellulare con successiva lisi batterica (27, 28).Di qui, l'interesse nell'usare la nanolignina (NL) per la cura della pelle e dei capelli, specialmente se complessata con nanofibrille di chitina. Questo complesso caricato con diversi ingredienti attivi ha dimostrato di possedere particolare efficacia nel riparare i capelli danneggiati, proteggendoli anche dagli inquinanti ambientali, pur rispettando i canoni della chimica verde (dati in progress non riportati).

Chitina

La chitina è l'unico polisaccaride contenente azoto, presente in natura che, presente come supporto strutturale dei crostacei e come esoscheletro degli insetti, costituisce anche la parete cellulare di funghi e lieviti(29).In natura questo polimero esiste prevalentemente come materiale composito che, costituito da ordinate microfibrille cristalline altamente idratate ed incorporate in una matrice di proteine e minerali, è caratterizzato per la sua eccellente biocompatibilità e biodegradabilità (fig 14)(30).

Il chitosano, composto da D-glu-

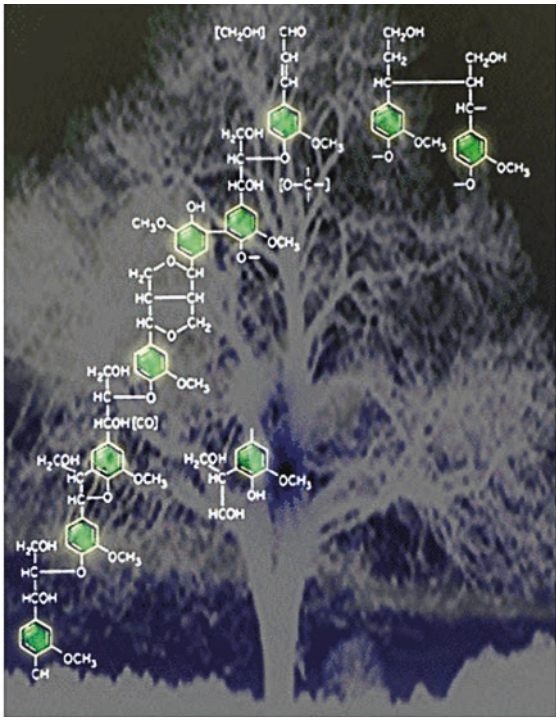


Fig 13. Struttura Della lignina e dei suoi gruppi fenolici

A. MINARDI & FIGLI S.R.L.

Via Boncellino 32 - 48012 Bagnacavallo (Ra)

90 anni di esperienza
nella lavorazione e nel commercio all'ingrosso
delle piante officinali

Tel. (0545) 61460 – Fax (0545) 60686 – http: www.minardierbe.it – e-mail: info@minardierbe.it

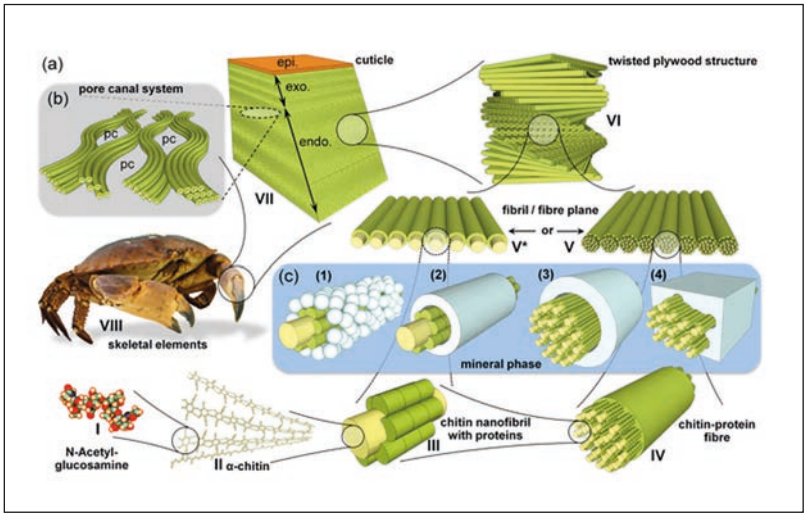


Fig 14. Struttura organizzativa delle microfibrille di chitina

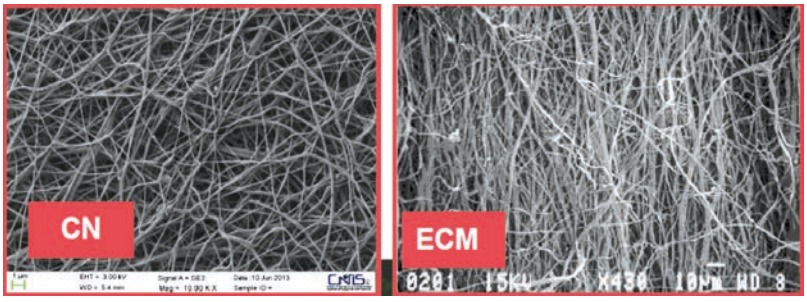
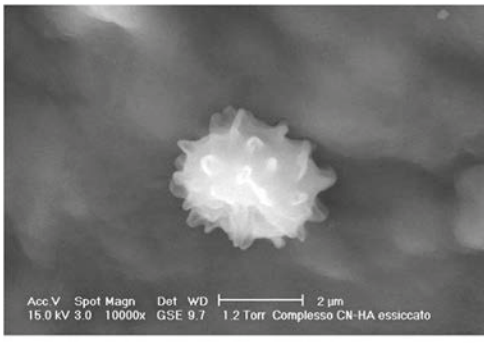


Fig 15. Struttura Delle Nanofibrille di chitina (CN) elettrofilate a confronto con la matrice extracellulare (ECM)del derma



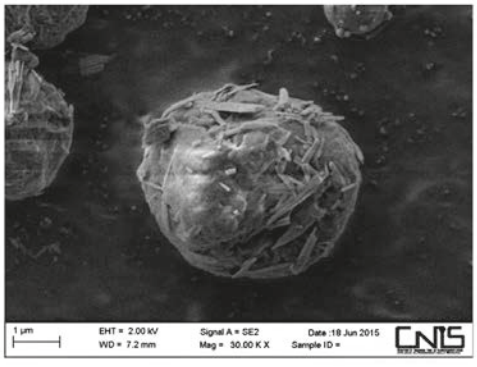


Fig 16. Complesso di Nanofibrille di chitina con acido ialuronico (in alto) e con lignina (in basso)

cosamina e N-acetil-D- glucosamina reticolati in posizionee beta-(1-4), è il polisaccaride lineare che si ottiene dalla deacetilazione parziale della chitina (31). Quando il rapporto tra acetile e gruppo amminico è superiore a 1:1 il polimero viene definito chitosano, anche se le nanofibrille di chitina prodotte industrialmente mantengono circa il 60% dei gruppi amminici (31).La maggior quantita' di chitina viene ottenuta fondamentalmente attraverso la lavorazione dei crostacei, la cui biomassa di scarto è rappresentata da circa la metà del peso totale dei molluschi (32, 33) Secondo la FAO (34), infatti, la produzione stimata di gamberi solo nei paesi asiatici è di 2, 5 milioni di tonnellate, generando il 35-45% di rifiuti (35, 36). Se non utilizzata, questa biomassa ha un impatto negativo, rappresentando una potenziale fonte di pericoli soprattutto per gli ambienti costieri (34-36). Tuttavia, sia la chitina che il chitosano e i suoi derivati, per la loro atossicità, bassa allergenicità, elevata eco-compatibilità e caratteristiche favorevoli per la pelle, hanno mostrato di possedere un interessante potenziale biologico che può essere utilizzato per una vasta gamma di applicazioni in campo cosmetico e medico, oltre che in altri settori industriali (37). Infatti, la natura cationica di questi polimeri naturali consente loro di formare complessi elettrostatici e strutture multistrato con altri polimeri naturali a carica negativa di origine sia animale che vegetale, quali ad esempio l'acido ialuronico o la lignina (37, 38). Pertanto, i diversi polimeri ettronegativi possono essere utilizzati mediante tecniche di bio- ingegneria, per rigenerare il tessuto cutaneo, realizzando scaffold polimerici con le nanofibrille di chitinana(CN) che, elettrofilate, a ssumono una struttura simile alla matrice extracellulare (ECM(del derma) (fig. 15). Pertanto, la dimensione nanometrica ne aumenta notevolmente l'utilizzo e l'efficacia (38-40). Inoltre, CN e i suoi derivati hanno dimostrato di possedere importanti attivita'antiinfiammatoria, antiossidante, antimicrobica, immunomodulante e riparatrice della pelle (40-43).Questi polimeri naturali, infatti, mentre da una parte sembrano in grado di provocare sia la lisi cellulare che la rottura della barriera citoplasmatica della membrana dei microrganismi, dall'altra parte attivano i macrofagi umani attraverso la produzione di citochine prodotte dai linfociti intraepiteliali (44).

Complessi di nanochitina-nanolignina

È interessante sottolineare come, nella loro dimensione mi-

cro/nano, sia le nanofibrille di chitina (CN) che le nanoparticelle di lignina (NL) e i loro complessi (CN-NL) (Fig16), caricati con gli ingredienti attivi selezionati, sembrano in grado di trasportarli e cederli ai designati siti di azione, nei tempi stabiliti. Ne viene così massimizzata ed ottimizzata l'efficacia (40-43).
Il corretto utilizzo delle micro/nanoparticelle CN-NL risulterebbe quindi utile, non soltanto per risolvere il problema del sicuro trasporto di ingredienti attivi con veicoli naturali e sicuri, ma anche per garantire una loro maggiore efficacia biologica.Come precedentemente riportato, infatti, le nanofibrille di chitina e le loro nanoparticelle polimeriche hanno dimostrato di possedere efficacia antimicrobica, antiossidante, anti- infiammatoria e immuno-protettiva (37-43).Tali attività vengono potenziate quando CN viene complessata con la lignina, in grado di svolgere anche un'attività foto protettiva (22-28). Pertanto, sia, CN che NL possono essere considerati biomateriali attivi e intelligenti da utilizzare soprattutto nel settore farmaceutico, cosmetico ed agroalimentare.Infatti, hanno dimostrato di possedere caratteristiche bio-imitative come vettori in grado di caricare e trasportare efficacemente gli ingredienti attivi, rilasciandoli nei diversi strati della pelle e dei capelli, essendo inoltre facilmente integrabili nei tessuti ingegnerizzati e biodegradabili sia dall'organismo umano che dall'ambiente(44).
A tale scopo, è anche interessante ricordare ancora una volta le caratteristiche bio-imitative strutturali esistenti tra i capelli e la nano-fibrille chitosano-chitina, come già descritto(45). Tuttavia, è bene ricordare come l'attività di queste micro /nanoparticelle dipenda non soltanto dalla loro forma e dimensione, ma anche dalla quantità e qualità degli ingredienti attivi legati internamente alla struttura delle fibre o sulla loro superficie, oltre che da modalità'e tempi del ciclo di produzione (46, 47). Naturalmente, la sicurezza e l'efficacia della formula finale dipenderanno anche dal veicolo prescelto per trasportare le nanoparticelle che potrà essere rappresentato da emulsioni, geli, film o tessuti. (fig 17)(47-50).

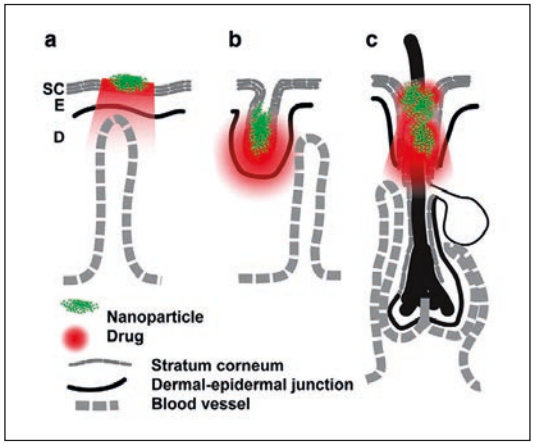


Fig 17. La via di penetrazione transfollicolare permette alle nanoparticelle di svolgere la loro funzione nelle strutture dei capello in fasi successive (a, b, c)

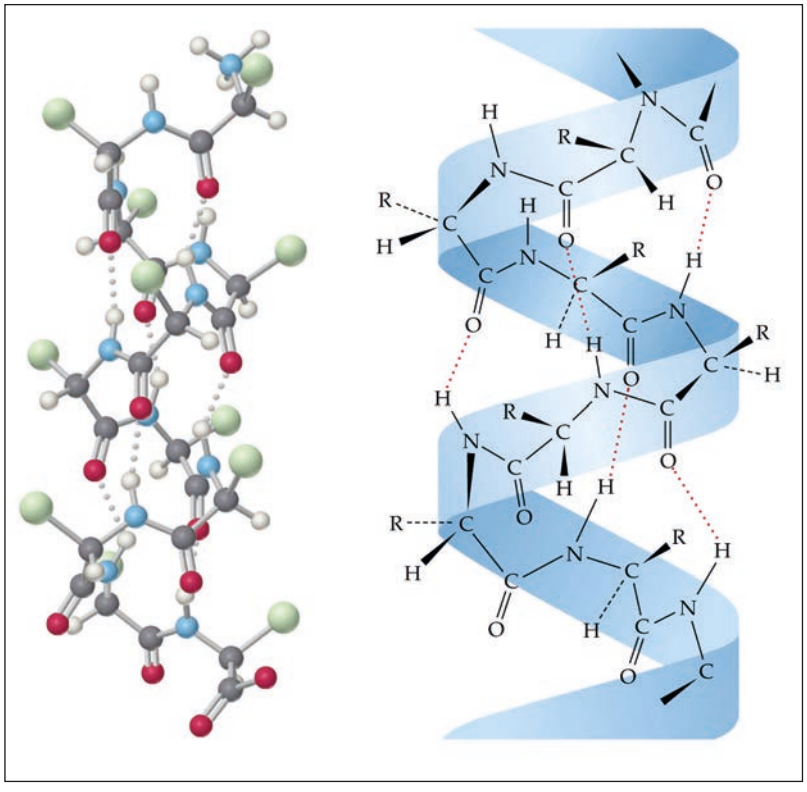


Fig 18. Polipeptidi della cheratina organizzati ad un'alfa elica stabilizzata da legami idrogeno

Chitina e capelli: considerazioni finali

In conclusione dagli ingredienti attivi selezionati e dal veicolo prescelto dipenderà l'efficacia finale e la mancanza di effetti collaterali che caratterizzeranno il prodotto cosmeceutico o farmaceutico progettato che dovrà penetrare attraverso la via transfollicolsre pe poter svolgere la sua funzione sulla struttura del capello
Come riportato, l'obiettivo principale della nanotecnologia e delle nanoparticelle è di trasportare i principi attivi rilasciandoli ai relativi tessuti, nella dose e nel tempo previsto.Le nanoparticelle, infatti, a causa delle loro dimensioni ridotte e dell'elevato rapporto superficie/peso, risultano possedere pro-

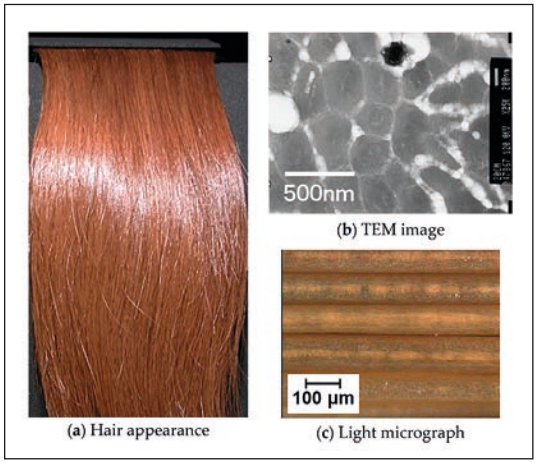


Fig 19. La lucentezza dei capelli è controllabile con sistemi foto ottici

prietà fisico-chimiche esaltate, rispetto alle loro controparti classiche. Come conseguenza sono in grado di penetrare più facilmente attraverso strutture della pelle e dei capelli, risultando così più efficaci .Infatti, il prodotto cosmetico, applicato per esempio sulla superficie dei capelli, deve poter penetrare fino dentro l'area corticale per essere efficace nella sua attività riparativa dei danni o per ridare il giusto colore ai capelli (fig 17). La relativa penetrazione però dipende non soltanto dalla porosità della sua cuticola ma anche e soprattutto dalle dimensioni dei principi attivi e dei veicoli utilizzati. La nano dimensione, quindi, può creare l'opportunità per una maggiore penetrazione e interazion e con le strutture biologiche dei capelli, costituite fondamentalmente da lunghe e parallele catene di polipeptidi ripiegate su se stesse e collegate da legami crociati più o meno resistenti (Fig 18). Inserire nella struttura della cheratina, gruppi -NH2 e -OH presenti rispettivamente nella nanochitina e nanolignina, può favorire la reticolazione delle molecole di cheratina vicine tra di loro, riparando i ponti disolfuro alterati e ricostituendo i legami idrogeno, eliminati da trattamenti aggressivi .In questo modo potra' essere ripristinata la struttura dei capelli danneggiati, ai quali verrà restituita l'elasticità e la lucentezza originale che potranno essere controllate con apposite metodologie (Fig 19).
Pertanto il trattamento dei capelli con strutture naturali assimilabili alle cheratine, come CN, NL e i loro complessi, può essere di aiuto per migliorare e rendere più efficaci le diverse formulazioni utilizzate. Infatti, queste nanostrutture intelligenti sembrano in grado di migliorare la struttura e l'aspetto esteriore dei capelli.Favorendo così la penetrazione degli ingredienti attivi selezionati, questi cosmeceutici innovativi verranno potenziati nella loro efficacia, come richiesto dai consumatori alla ricerca di prodotti per la cura della persona che utilizzino ingredienti naturali e nuove tecnologie (51).
Questo è il motivo per cui le bio- nanotecnologie risultano essere l'area di ricerca in più rapido sviluppo perché in grado di estrarre con tecniche innovative ed utilizzare in modo intelligente nuove sostanze naturali in grado di interreagire con i diversi sistemi in modo analogo con quanto descritto per la nanochitina e la nanolignina.
Come ampiamente riconosciuto, infatti, l'unicità della chitina e dei suoi derivati e complessi dipende principalmente dai numerosi gruppi -NH2 e -OH che presenti numerosi nelle loro strutture, li configura quasi sempre come polimeri policationici naturali a pH acido. D'altra parte, l'attività della lignina dipende prevalentemente dai numerosi gruppi fenolici, che ne caratterizzano la molecola.

Come conseguenza delle loro particolari e specifiche caratteristiche fisico-chimiche e biologiche, le nanofibrille di chitina, il chitosano, la lignina e i loro complessi, risultano efficaci per proteggere i capelli dalle aggressioni ambientali e dalle sostanze chimiche comunemente utilizzate per ondulazione permanente, stiratura e decolorazione dei capelli.
Così, da una parte questi trattamenti estetici effettuati con sostanze chimiche aggressive provocano un forte impoverimento dei lipidi che ricoprono la superficie dei capelli, recando danni sia alle squame protettive

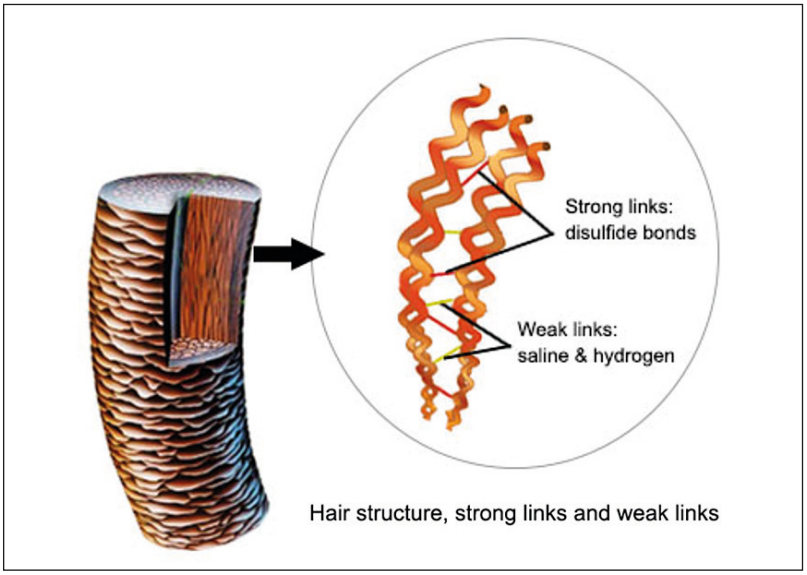


Fig 20. I polimeri cheratinici formano eliche collegate tra loro da forti legami disolfuro e labili legami idrogeno

che alle fibre della corteccia. Dall'altra parte i polimeri naturali descritti sono in grado di penetrare dentro la struttura intima dei capelli, interferendo con i complessi meccanismi, legati all'attività svolta dai numerosi legami idrogeno che collegano tra loro i diversi aminoacidi che compongono le fibre.Un particolare riferimento va rivolto all'attività ossido-riduttiva che si svolge a livello, dei ponti, cistina-cisteina che legano tra loro i diversi polimeri che compongono le fibre del capello.

Meccanismo interfibrillare

Per meglio comprendere il meccanismo di attività che si potrebbe svolgere dentro la struttura di ogni singolo capello, è bene ricordare in breve l'organizzazione che regola in parte la struttura dei capelli.

I capelli, come precedentemente riportato, sono una struttura composita costituita da cellule corticali fusiformi circondate da una guaina formata da diversi strati di cellule (cuticole) piatte sovrapposte l'una all'altra (53). Come riportato in precedenza, le cellule corticali contengono catene di cheratina alfa-elicoidale (fig 20) che, composte da molti aminoacidi legati insieme da legami di cistina, rappresentano il 21% della loro totalità.Questa complessa struttura di cellule, incorporata in una matrice amorfa di proteine associate alla cheratina, risulta quindi fondamentale per mantenere le proprietà meccaniche dei capelli.A questo proposito, è interessante ricordare come la maggior parte dei danni subiti ai capelli siano, direttamente o indirettamente, correlati alla chimica della cistina (54).Infatti, la capacità di questo aminoacido di stabilire legami disolfuro è responsabile dell'alto grado di reticolazione delle fibre che, con legami idrogeno, realizzano un ponte tra gli atomi di ossigeno dei carbonili e i gruppi amminici della catena vicina degli altri amminoacidi. La temporanea rottura chimica dei ponti disolfuro e dei legami idrogeno porta a deformazioni temporanee dei capelli, modificandone l'aspetto. In particolare, la rottura dei legami di cistina e la loro successiva ricomposizione, in una nuova posizione, è il processo che consente la deformazione permanente del capello (55).Sulla modifica degli stessi legami si basa anche la chimica del decolorante, necessario per ossidare i pigmenti di melanina e decolorare parzialmente o totalmente i capelli.Infatti, i trattamenti cosmetici di decolorazione e colorazione dei capelli sono legati all'uso di particolari processi di ossido- riduzione .Le sostanze ossidanti utilizzate, sono basate su (55), una serie di reazioni chimiche che coinvolgono non solo il pigmento destinato ad essere schiarito o modificato, ma anche la stessa fibra di cheratina (55).

Così le catene polipeptidiche (laterali) della cheratina (Fig.18

e 20) e i legami che le legano insieme vengono completamente modificati. Inoltre, risulta utile ricordare, come durante l'operazione di colorazione permanente dei capelli, anche se tutte le procedure vengono effettuate secondo le regole, possono residuare sul cuoio capello piccole quantità di colorante, metalli pesanti e precursori del colore. Se queste sostanze attraversano la barriera cutanea, possono apparire forme di allergia, sensibilizzazione allergica, o fenomeni tossici sistemici, con rischio per la salute (55). Pertanto, risulta utile trattare capelli e cuoio capelluto con appositi ingredienti naturali che, modulando i numerosi trattamenti per capelli, siano in grado di ridurre quest i rischi, complessando ed eliminando i residui chimici rimasti sul cuoio capelluto, per esempio, dopo la colorazione permanente.A tal fine, si sono dimostrati utili sia CN che i suoi derivati a causa della loro elevata capacità di complessare, ad esempio, metalli pesanti e molecole a basso peso molecolare (residui tossici) mediante i loro, gruppi -NH2 e -OH, eliminandoli cosi dal contatto con la cute ed evitando la loro possibile penetrazione trans follicolare (56, 57). Inoltre, oltre a migliorare struttura, morbidezza e lucentezza dei capelli agendo in modo temporaneo sulla loro struttura fibrillare, questi polimeri naturali hanno dimostrato di promuovere la crescita dei capelli, aumentando il fattore di crescita dei fibroblasti attraverso, una stimolazione particolare sui follicoli piliferi (58), forse agendo sulle cellule staminali della papilla pilifera, come riportato anni fa dal nostro gruppo (fig 10) (59).Il nostro attuale obiettivo è di proseguire gli studi su questi interessanti polimeri con l'intenzione di approfondirne i meccanismi d'azione per poterli utilizzare con maggiore consapevolezza nel settore medico, alimentare e cosmetico. Questi studi, condotti con la collaborazione di altri gruppi di ricerca Italiani ed esteri, hanno anche lo scopo di utilizzare a pieno la grande massa di rifiuti organici prodotti dall'industria ittica ed agro-alimentare (60), riducedone anche i gas serra emessi.

I capelli vengono prodotti da cellule specializzate del follicolo pilifero, assumendo la forma di un filamento, ricoperto da diversi strati di squame che racchiudono piu fibre

***Accademia di Storia dell'Arte Sanitaria, Roma, Italia e China Medical University, Shenyang, China**

****ISCD Nanoscience Center , Roma, Italia**

La bibliografia dell'articolo è disponibile sul sito www.natural1.it nella sezione "Attualità".