

UNIwersytet PRZYRODniczy w LUBLINIE

Wydział Inżynierii Produkcji

Dyscyplina naukowa: inżynieria mechaniczna

mgr Patrycja Łusiak

*Rozprawa doktorska*

**Wpływ dodatku roślinnych produktów ubocznych na  
wybrane właściwości mechaniczne wyrobów kosmetycznych**

*The effect of the addition of plant by-products on selected  
mechanical properties of cosmetic products*

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Inżynierii i Maszyn  
Spożywczych

Promotor: Prof. dr hab. Paweł Sobczak

Promotor pomocniczy: Dr inż. Monika Wójcik

Lublin, 2026

Załącznik Nr 2

#### Oświadczenie promotora rozprawy doktorskiej

Oświadczam, że niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie stopnia naukowego.

Data 30.06.2026

Podpis promotora ..... *Solwa Paul* .....

#### Oświadczenie autora rozprawy doktorskiej

Świadom/a odpowiedzialności prawnej oświadczam, że:

- niniejsza rozprawa doktorska została przygotowana przeze mnie samodzielnie pod kierunkiem ~~Promotora/~~ Promotorów/ ~~Promotora pomocniczego\*~~ i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.
- przedstawiona rozprawa doktorska nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego.
- niniejsza wersja rozprawy doktorskiej jest tożsama z załączoną na płycie CD wersją elektroniczną.

Data 30.06.2026

Podpis autora ..... *Lewiak Patrycja* .....

\*niepotrzebne skreślić

## CYKL PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Niniejsza rozprawa doktorska ma formę monotematycznego cyklu trzech publikacji naukowych, powiązanych wspólną problematyką badawczą, oraz materiału nieopublikowanego, stanowiącego uzupełnienie rozwiązywanego problemu badawczego. Przedstawione prace koncentrują się na zagadnieniach wykorzystania surowców ubocznych z przetwórstwa spożywczego do celów kosmetycznych, z zachowaniem niezbędnych cech fizyko-chemicznych umożliwiających ich zastosowanie w praktyce.

Wykaz publikacji:

P1 **Łusiak, P.**, Sobczak, P., Mazur, J., Wójcik, M., Romańska, A. „*Use of fruit pomace in the production of selected cosmetics*”. Farm machinery and processes management in sustainable agriculture. XII International Scientific Symposium FMPMSA 2024, Lublin, Poland / edited by Edmund Lorencowicz, Jacek Uziak, Bruno Huyghebaert, Springer.

(20 pkt. MNiSW, IF 2024: 0)

P2 **Łusiak, P.**, Różyło, R., Mazur, J., Sobczak, P., Matwiczuk, A. „*Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry*”. Scientific Reports 2024, 14, 4687.

10.1038/s41598-024-54794-3

(140 pkt. MNiSW, IF 2024: 3,9)

P3 **Łusiak, P.**, Kęska, P., Mazur, J., Wójcik, M., Sobczak, P. „*The quality of lip balm produced with grape pomace addition*”. Sustainability 2025, 17, 6146.

10.3390/su17136146

(100 pkt. MNiSW, IF 2025: 3,3)

Artykuły stanowiące osiągnięcia naukowe przedstawiono w kolejności odpowiadającej głównym celom pracy. Punktację podano według listy czasopism punktowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW), zgodnie z rokiem wydania, a Impact Factor (IF) według Journal Citation Reports.

**Łączna punktacja publikacji naukowych wchodzących w skład**

**rozprawy doktorskiej wynosi 260 pkt. MNiSW, IF 7,2.**

# SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI.....	5
STRESZCZENIE .....	7
SUMMARY .....	9
1. WPROWADZENIE.....	10
2. PRZEGLĄD LITERATURY .....	11
3. CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE.....	14
4. MATERIAŁY I METODY.....	16
4.1 Materiały badawcze.....	16
4.1.1 Szampon w kostce z dodatkiem łupiny orzecha laskowego .....	16
4.1.2 Mydła ługowe z dodatkiem wytlóków marchwiowych i jabłkowych .....	17
4.1.3 Pomadki do ust z dodatkiem wytlóków winogronowych .....	18
4.1.4 Mydła glicerynowe wzbogacone w łupiny orzechów laskowych.....	18
4.2 Plan eksperymentu .....	19
4.3. Przygotowanie materiału do badań .....	20
4.4 Pomiar siły cięcia .....	20
4.5 Pomiar twardości.....	21
4.6 Pomiar siły penetracji .....	21
4.7 Pomiar pracy penetracji .....	21
4.8 Pomiar tarcia dynamicznego .....	22
4.9 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).....	23
4.10 Pomiar parametrów barwy (CIElab).....	24
4.11 Aktywność antyrodnikowa wobec rodnika DPPH· oraz całkowita zawartość związków fenolowych (TPC) .....	24
4.12 Analiza statystyczna .....	25
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA .....	26
5.1 Analiza wyników pomiaru siły cięcia.....	26
5.2 Analiza wyników pomiaru twardości .....	29
5.4 Analiza wyników pomiaru pracy penetracji.....	34
5.5 Analiza wyników pomiaru tarcia dynamicznego.....	36
5.6 Analiza wyników spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) .....	39
5.7 Analiza parametrów barwy .....	41
5.8 Analiza aktywności antyrodnikowej przeciwko rodnikowi DPPH· oraz całkowita zawartości polifenoli (TPC) .....	42
6. WNIOSKI.....	46

**BIBLIOGRAFIA:..... 48**

## STRESZCZENIE

Celem niniejszej pracy jest ocena wpływu dodatków roślinnych pochodzących z produktów ubocznych przemysłu spożywczego na właściwości fizykochemiczne oraz funkcjonalne wybranych wyrobów kosmetycznych. Przeprowadzone badania obejmowały formułacje mydeł ługowych z dodatkiem wyłoków jabłkowych i marchwiowych, mydeł glicerynowych wzbogaconych sproszkowaną łupiną orzecha laskowego, balsamów do ust z dodatkiem wyłoków winogronowych oraz szamponów w kostce zawierających łupinę orzecha laskowego. Analizie poddano parametry mechaniczne i użytkowe produktów, w tym siłę cięcia, twardość, siłę i pracę penetracji oraz tarcie dynamiczne. Dodatkowo wykonano analizę spektroskopową FTIR, ocenę parametrów barwy, aktywności antyoksydacyjnej wobec rodnika DPPH' oraz całkowitej zawartości związków fenolowych.

Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek surowców roślinnych wpływa na właściwości mechaniczne kosmetyków w zależności od rodzaju zastosowanej matrycy. W przypadku mydeł ługowych dodatek wyłoków powoduje obniżenie siły cięcia, twardości oraz pracy penetracji, co wskazuje na osłabienie ciągłości struktury surfaktantowej. W mydłach glicerynowych dodatek łupiny orzecha laskowego nie powoduje istotnych statystycznie zmian twardości, natomiast zwiększa wartość tarcia dynamicznego, nadając produktom potencjalne właściwości peelingujące. Szampony w kostce wzbogacone łupiną orzecha laskowego wykazują większą twardość w porównaniu z recepturą podstawową, co wpływa korzystnie na trwałość użytkową produktu. W przypadku balsamów do ust dodatek wyłoków winogronowych nie wpływa istotnie na siłę penetracji, natomiast powoduje wyraźne zmiany parametrów barwy oraz znaczący wzrost aktywności antyoksydacyjnej i zawartości związków fenolowych wraz ze wzrostem udziału dodatku.

Analiza FTIR potwierdziła zachowanie podstawowej struktury chemicznej badanych kosmetyków po wprowadzeniu dodatków roślinnych, przy jednoczesnych zmianach intensywności wybranych pasm widmowych wynikających z oddziaływań między dodatkami a matrycą produktu. Uzyskane wyniki wskazują, że produkty uboczne przemysłu spożywczego mogą stanowić wartościowe surowce funkcjonalne w formułacjach kosmetycznych, umożliwiając otrzymanie produktów o właściwościach porównywalnych z kosmetykami komercyjnymi. Praca wpisuje się w

konceptję gospodarki o obiegu zamkniętym oraz zrównoważonego rozwoju poprzez zagospodarowanie odpadów roślinnych do produkcji kosmetyków o potencjalnych właściwościach prozdrowotnych i antyoksydacyjnych.

Słowa kluczowe: wyciągi, kosmetyki, przemysł, surowce uboczne

## SUMMARY

The aim of this study is to evaluate the effect of plant additives derived from food industry by-products on the physicochemical and functional properties of selected cosmetic products. The study included formulations of lye soaps containing apple and carrot pomace, glycerin soaps enriched with hazelnut shell powder, lip balms containing grape pomace, and shampoo bars containing hazelnut shell. The mechanical and functional parameters of the products were analyzed, including shear force, hardness, penetration force and work of penetration, and dynamic friction. Additionally, FTIR spectroscopic analysis was performed, along with an assessment of color parameters, antioxidant activity against the DPPH<sup>•</sup> radical, and total phenolic compound content. The obtained results showed that the addition of plant ingredients affected the mechanical properties of the cosmetics depending on the matrix used. In the case of lye soaps, the addition of pomace reduced the shear force, hardness, and work of penetration, indicating a weakening of the surfactant structure. In glycerin soaps, the addition of hazelnut shell did not cause statistically significant changes in hardness, but increased the dynamic friction value, giving the products potential exfoliating properties. Shampoos enriched with hazelnut shells exhibited greater hardness compared to the base formula, which may have a beneficial effect on product shelf life. In the case of lip balms, the addition of grape pomace did not significantly affect penetration power, but did cause significant changes in color parameters and a significant increase in antioxidant activity and phenolic compound content with increasing additive content.

FTIR analysis confirmed the preservation of the basic chemical structure of the tested cosmetics after the introduction of plant additives, with simultaneous changes in the intensity of selected spectral bands resulting from interactions between the additives and the product matrix. The obtained results indicate that food industry by-products can serve as valuable functional raw materials in cosmetic formulations, enabling the production of products with properties comparable to commercial cosmetics. The work fits into the concept of circular economy and sustainable development by utilizing plant waste for the production of cosmetics with potential health-promoting and antioxidant properties.

Keywords: pomace, cosmetics, industry, by-products

# 1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach, w wyniku rosnącej mody na „zdrowe odżywianie” nastąpił wzrost spożycia owoców, warzyw, różnego rodzaju przecierów, musów zbożowo-warzywnych, batonów na bazie orzechów, daktyli i zagęszczonego soku owocowego oraz koktajli typu smoothie. Produkcja tego typu żywności, tj. „żywności zdrowej” czy też „superfoods”, związana jest bezpośrednio z powstawaniem ogromnych ilości wyłoków oraz łupin orzechów. Frakcje te charakteryzują się wysoką zawartością włókna pokarmowego, cukrów, olejów, związków fenolowych, substancji śluzowych, witamin, minerałów, aromatów, barwników, a także fitohormonów. W swoim składzie zawierają również liczne woski, aldehydy, alkohole i kwasy, co czyni je zarówno problemem środowiskowym (składowanie, fermentacja, emisje gazów), jak i potencjalnym surowcem dla gospodarki cyrkularnej [1, 2].

Jednocześnie wraz ze wzrostem zainteresowania prawidłowym, zbilansowanym odżywianiem, uzupełniającym niedobory żywieniowe, wzrosło zainteresowanie kosmetykami wzbogaconymi w składniki lub dodatki pochodzenia naturalnego, będącymi produktami ubocznymi powstałymi na skutek przetwórstwa materiałów organicznych. Na skutek procesów produkcyjnych (tj. przetwarzania), w ogromnych ilościach powstają produkty uważane przez przemysł za uboczne, tj. węgiel aktywny, wyłoki warzywno-owocowe czy też skorupy orzechów [1].

Jednakże, badania jednoznacznie wyraźnie wskazują, iż z uwagi na swoje właściwości mogą być one cennym dodatkiem do wielu produktów kosmetycznych oraz spożywczych [3].

Skala powstawania frakcji ubocznych, tj. wyłoków warzywno-owocowych oraz łupin orzechów jest bardzo dużym problemem w krajach o wysoko rozwiniętym przetwórstwie. W przypadku, gdy nie są one właściwie przetworzone, trafiają na składowiska lub też są utylizowane w sposób niskowartościowy co staje się znacznym problemem środowiskowym i ekonomicznym. Ponowne wykorzystanie tych produktów ubocznych stanowi bardzo poważny problem w przetwórstwie żywności, ponieważ są one surowcem bardzo nietrwałym, zawierającym bardzo duże ilości wody (do 73%), co dodatkowo czyni je podatnymi na rozwój niepożądanego mikroflory [1-3].

## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

Biodopady to odpady żywnościowe, których zbiórka ma katastrofalny wpływ na środowisko, zdrowie ludzi i dziką przyrodę. Niewłaściwie prowadzona zbiórka bioodpadów może prowadzić do emisji gazów cieplarnianych, w tym metanu i podtlenku azotu, a także do powstawania uciążliwości zapachowych i zagrożeń mikrobiologicznych. Składowanie oraz transport w nieodpowiednich warunkach sprzyjają rozwojowi patogenów, przyciąganiu synantropijnych gatunków zwierząt oraz zwiększają ryzyko rozprzestrzeniania się chorób, co może negatywnie wpływać na zdrowie mieszkańców planety. Ponadto, niewłaściwa infrastruktura zbiórki bioodpadów oraz brak zabezpieczeń przed dostępem dzikiej fauny mogą prowadzić do zaburzeń lokalnych ekosystemów i zmian w zachowaniu zwierząt. Z tych względów efektywne i bezpieczne systemy zbiórki bioodpadów wymagają odpowiedniego planowania, kontroli sanitarnej oraz integracji z metodami zagospodarowania minimalizującymi ich negatywne oddziaływanie na środowisko lub ich ponownego zagospodarowania [1-3].

Tarcie dynamiczne definiuje się jako opór powstający w wyniku względnego ruchu dwóch powierzchni pozostających w kontakcie. W kontekście receptur kosmetycznych parametr ten opisuje interakcję pomiędzy warstwą preparatu a powierzchnią skóry podczas jego aplikacji i rozprowadzania. Wartość współczynnika tarcia dynamicznego stanowi istotny wskaźnik właściwości produktu, wpływających na odczucie poślizgu, gładkości oraz wrażeń podczas rozprowadzania preparatu. Siła cięcia odnosi się natomiast do oporu materiału wobec działania sił ścinających prowadzących do jego deformacji strukturalnej lub rozdzielenia wewnętrznej sieci oddziaływań międzycząsteczkowych. Analiza siły cięcia dostarcza informacji na temat odporności produktu na deformację mechaniczną podczas jego użytkowania, przechowywania, pobierania z opakowania oraz aplikacji na skórę, a także pozwala na ocenę stabilności strukturalnej układów dyspersyjnych w warunkach naprężeń mechanicznych. Pomiar penetracji jest jedną z metod instrumentalnych stosowanych do oceny konsystencji oraz właściwości plastycznych materiałów półstałych. W kosmetologii parametr penetracji wykorzystywany jest do charakterystyki miękkości, plastyczności oraz stopnia uporządkowania mikrostruktury preparatów kosmetycznych. Wartości penetracji są ściśle związane

z budową fazy lipidowej, stopniem krystalizacji składników tłuszczowych oraz obecnością struktur sieciowych tworzonych przez emulgatory, zagęstniki i substancje strukturotwórcze. Twardość materiału definiuje się jako miarę odporności na lokalne odkształcenie pod wpływem działania zewnętrznej siły mechanicznej. Parametr ten znajduje szczególne zastosowanie w ocenie właściwości kosmetyków o strukturze stałej lub półstałej, takich jak pomadki ochronne, szampony w kostce, czy mydła. Odpowiedni poziom twardości determinuje zarówno stabilność mechaniczną preparatu, jak i jego funkcjonalność podczas użytkowania. Zbyt wysoka twardość może utrudniać aplikację produktu, natomiast zbyt niska może prowadzić do deformacji struktury oraz pogorszenia właściwości użytkowych, a także do braku stabilności podczas przechowywania w wilgotnym środowisku łazienki. Uzyskane wyniki stanowią istotny element procesu projektowania i optymalizacji formułacji kosmetycznych, pozwalając na kontrolę struktury układu oraz dostosowanie właściwości aplikacyjnych i sensorycznych produktu do wymagań technologicznych oraz oczekiwań konsumentów [4-6].

Niniejsze prace badawcze poprzez zastosowanie w nich ubocznych produktów przemysłu spożywczego wpisują się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ, ang. circular economy) zakładającą odejście od modelu liniowego „weź – wytwórz – zużyj – wyrzuć” na rzecz systemu, w którym wartość surowców, materiałów i produktów jest utrzymywana w obiegu możliwie najdłużej, przy jednoczesnej minimalizacji ilości odpadów i presji na środowisko. GOZ zakłada projektowanie produktów i procesów w taki sposób, aby ograniczyć ilość odpadów już na etapie pozyskiwania surowców, produkcji oraz użytkowania. W przypadku materiałów, które zakończyły pierwotną funkcję, są one traktowane jako zasoby, a nie odpady, i mogą być ponownie wykorzystane, przetworzone lub włączone do nowych cykli produkcyjnych. Produkty uboczne procesów przemysłowych, w tym przemysłu spożywczego, mogą pełnić istotną funkcję cennych surowców wtórnych w innych sektorach, np. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym czy materiałowym, tym samym wydłużając cykl życia produktów przy jednoczesnym zmniejszaniu zapotrzebowania na surowce pierwotne. Tego typu podejście ogranicza oprócz zużycia surowców, również zużycie surowców nieodnawialnych i energii. Jej celem jest zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych, zanieczyszczeń oraz presji na ekosystemy poprzez zamykanie obiegów materiałowych [7].

Rozwiązania technologiczne, jakimi jest dodawanie surowców ubocznych przemysłu spożywczego do kosmetyków, są rozwiązaniami wpisującymi się w powyższe koncepcje, w celu sprostania wymaganiom obowiązującym na terenie Unii Europejskiej, w tym dotyczącym gospodarki o obiegu zamkniętym, minimalizacji odpadów oraz zwiększenia efektywności wykorzystania zasobów, przy jednoczesnym zachowaniu bezpieczeństwa produktów kosmetycznych zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1223/2009 [8].

Dostępna literatura zawiera informacje na temat zastosowania naturalnych surowców ubocznych przemysłu spożywczego, takich jak wytloki owocowe i warzywne czy łupiny orzechów, do wzbogacania receptur kosmetycznych. Takie podejście umożliwia zarówno zwiększenie wartości funkcjonalnej produktów kosmetycznych, jak i ograniczenie odpadów przemysłowych zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym [9]. Przeprowadzone przeze mnie badania stanowią odpowiedź na aktualne luki poznawcze w zakresie kompleksowej waloryzacji ubocznych frakcji przemysłu spożywczego oraz ich bezpiecznego i efektywnego wykorzystania w recepturach kosmetycznych, wpisując się w aktualny stan wiedzy, a jednocześnie rozwijając go poprzez zaproponowanie innowacyjnych rozwiązań technologicznych zgodnych z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym.

Istotnym aspektem przeprowadzonych badań jest również ich wymiar inżyniersko-technologiczny, w szczególności w obszarze inżynierii mechanicznej i procesowej, która odgrywa kluczową rolę w projektowaniu oraz optymalizacji procesów przetwarzania surowców ubocznych do postaci funkcjonalnych komponentów kosmetyków stałych. Zastosowanie narzędzi inżynierii mechanicznej umożliwia modelowanie składów recepturowych kosmetyków. Tym samym, integracja wiedzy z zakresu inżynierii mechanicznej z technologią kosmetyczną stanowi istotny element zapewnienia powtarzalności procesu, bezpieczeństwa użytkowego oraz wysokiej jakości finalnych produktów, szczególnie w przypadku innowacyjnych receptur opartych na surowcach wtórnych przemysłu spożywczego.

### 3. CEL PRACY I HIPOTEZY BADAWCZE

Celem przeprowadzonych badań jest ocena wpływu wybranych roślinnych produktów ubocznych na właściwości fizyczne i wytrzymałościowe wybranych kosmetyków. Dodatek ten ma powodować uzyskanie produktów kosmetycznych o możliwie jak najmniej zmiennych parametrach fizyko-chemicznych w porównaniu do kosmetyków obecnych na rynku. Przy jednoczesnym wzbogaceniu popularnych kosmetyków o właściwości przeciwutleniające.

**Hipoteza 1:** Dodatek roślinny do produktów kosmetycznych wpływa na twardość, siłę penetracji i tarcie dynamiczne i jest zależny od rodzaju matrycy produktu.

**Hipoteza 2** Aktywne związki zawarte w dodatkach roślinnych wpływają na zmianę barwy i cechy fizyko-chemiczne wytworzonych kosmetyków

Uzyskane wyniki pozwolą na ocenę wpływu dodatku roślinnych produktów ubocznych na właściwości fizyczne zaprojektowanych kosmetyków, w tym ich twardość, odporność na penetrację oraz charakterystykę tarcia dynamicznego. Pozwoli to nie tylko na określenie optymalnych ilości i rodzajów dodatków w zależności od matrycy produktu, ale również na sformułowanie zaleceń technologicznych dotyczących projektowania formułacji kosmetycznych o kontrolowanych właściwościach mechanicznych. Ponadto uzyskane wyniki umożliwią pogłębioną analizę struktury materiałowej produktów, co może stanowić podstawę do modelowania właściwości mechanicznych nowych formułacji oraz oceny ich stabilności i funkcjonalności w warunkach użytkowania. Dodatkowo pozwolą na świadome kształtowanie właściwości użytkowych wybranych kosmetyków, w tym ich barwy oraz cech fizykochemicznych.

Problemem naukowym dysertacji jest zależność pomiędzy tradycyjnie opracowaną recepturą kosmetyczną a wprowadzonymi dodatkami roślinnymi w odniesieniu do wybranych właściwości fizyko-chemicznych w aspekcie zrównoważonego rozwoju. Zakłada się, że wprowadzone dodatki pozwolą na polepszenie właściwości antyoksydacyjnych i nie wpłyną znacząco na cechy fizyczne.

Potwierdzenie zaplanowanych hipotez nastąpiło poprzez realizację koncepcji szeregu badań na wybranych wyrobach kosmetycznych, tj. szamponach w kostce,

pomadkach, mydłach z dodatkiem wycisków marchwiowych, winogronowych, jabłkowych oraz rozdrobnionych skorupki orzechów laskowych.

## **4. MATERIAŁY I METODY**

### **4.1 Materiały badawcze**

Badania przeprowadzono na szamponach w kostce – wzbogaconych w rozdrobnione frakcje łupiny orzecha laskowego (P1), pomadkach do ust – z dodatkiem rozdrobnionych wytlóków winogronowych (P3), dwóch rodzajach mydeł – ługowych, wzbogaconych w dodatek wytlóków marchwiowych lub jabłkowych (P2) oraz mydłach glicerynowych – z dodatkiem rozdrobnionej frakcji łupiny orzecha laskowego (materiał nieopublikowany).

Początkowy etap badań polegał na opracowaniu odpowiedniej receptury kosmetyków na podstawie danych literaturowych. Proponowane składy recepturowe zostały poprzedzone badaniami wstępnymi mającymi na celu maksymalizację wykorzystania wytlóków przy jednoczesnym uzyskaniu stabilnej formy kosmetyku.

#### **4.1.1 Szampon w kostce z dodatkiem łupiny orzecha laskowego**

W przypadku szamponów w kostce, pierwszy etap prac polegał na doborze surowców odpowiednich do produkcji szamponów mających właściwości peelingujące, do odpowiedniego nadania im formy stałej.

Na podstawie danych literaturowych do receptury pozwalającej na uzyskanie 60 g szamponu w kostce wybrano następujące składniki:

- Honeyquat – pochodna miodu
- Masło kakaowe (Theobroma Cacao Seed Butter)
- Glukozyd decylowy
- Sproszkowany Sodium Cocoyl Isethionate (SCI)
- Organiczny olej Sacha Inchi
- Alkohol cetylowy
- Glinka kaolin
- Olej palmowy (Cymbopogon Martini)

Składniki suche wyżej wymienionej podstawowej receptury połączono w temperaturze pokojowej oraz wzbogacono o 10 g zmielonych łupin (200 µm) orzechów laskowych i 5 ml olejku palmarozowego. Szampony wytworzono poprzez połączenie w łaźni wodnej składników tłuszczowych oraz kolejno połączenie ich z glinką i SCI. Do tak przygotowanych składników dodano Honeyquat i olejek

palmarozowy. Całość dokładnie wymieszano. Otrzymaną substancję wyjęto ze zlewki i umieszczono w płaskim naczyniu w celu dokładnego połączenia składników. Następnie mieszaninę składników szamponów ugniatano ręcznie. Gotową masę o konsystencji zbliżonej do wilgotnego piasku podzielono na 2 równe części. Jedna część mieszanki stanowiła podstawę receptury szamponu, a druga została wzbogacona o 10 g zmielonych łupin orzechów laskowych. Mieszaninę ponownie wymieszano. Otrzymane masy umieszczono w oddzielnych foremkach i zostawiono do przestygnięcia. Po ostygnięciu przeniesiono je do zamrażarki na 3 godziny, a następnie odstawiono na 2 dni do momentu odparowania wody.

#### **4.1.2 Mydła ługowe z dodatkiem wycieków marchwiowych i jabłkowych**

W przypadku mydeł ługowych z dodatkiem wycieków, w fazie początkowej badań przygotowano kontrolną mieszanekę mydlaną (mydło bazowe) bez żadnych dodatków, stanowiącą 100% surowca. Następnie do całej mieszanki dodano 5%, 10% i 15% wycieków z marchwi lub jabłek. Wycieki uzyskano z marchwi i jabłek za pomocą prototypowej prasy koszowej. Wycieki z jabłek charakteryzowały się zawartością: suchej masy – 80 g/100 g (s.m.), cukru – 1,2 g/100 g (s.m.), błonnika – 6,7 g/100 g (s.m.) i białka – 0,66 g/100 g (s.m.). Z kolei wycieki z marchwi zawierały nieco wyższy udział suchej masy – 80,8 g/100 g (s.m.), około połowy zawartości cukru – 0,68 g/100 g (s.m.), niewielką ilość błonnika pokarmowego – 0,4 g/100 g (s.m.) oraz udział białka pokarmowego – 0,27 g/100 g (s.m.). Przed formowaniem, mieszanekę mydlaną z odpowiednią ilością wycieków mieszano przy jednoczesnym redukowaniu wycieków przez okres 1 min. Skład recepturowy mieszanki bazowej stanowiły:

- Olej słonecznikowy
- Olej kokosowy
- Oliwa z oliwek
- Wosk pszczeli
- Woda destylowana
- NaOH.

Przed przygotowaniem próbek zmierzono wszystkie składniki określone w recepturze. Tłuszcze stałe (olej kokosowy i wosk pszczeli) rozpuszczono w łaźni wodnej. Tłuszcze w postaci płynnej (olej słonecznikowy i oliwa) wlewo do oddzielnego naczynia. Przygotowano roztwór alkaliczny (NaOH w wodzie destylowanej), a następnie go

schłodzone. Po rozpuszczeniu tłuszczów stałych wiano je do naczynia z olejami płynnymi. Następnie dodano NaOH i wytluki oraz dokładnie wymieszano do uzyskania jednolitej konsystencji. Przygotowane mydła wiano do cylindrycznych form silikonowych o średnicy 26 mm ( $\pm 0,1$  mm) i wysokości 12 mm ( $\pm 1$  mm) o masie własnej 5 g ( $\pm 0,5$  g). Następnie chłodzono je przez 24 godziny.

#### **4.1.3 Pomadki do ust z dodatkiem wyluków winogronowych**

W przypadku pomadek do ust, materiał badawczy stanowiły cztery różne receptury balsamów o różnej zawartości rozdrobnionych wyluków winogronowych oraz próba kontrolna – bez dodatku wyluków. Recepturę pomadek wzbogacono mieszanką różnych odmian wyluków winogronowych (Hibernal, Jutrzenka, Muscaris, Seyval Blanc, Marechal Foch, Merlot, Regent i Zweigel), które były produktami ubocznymi powstałymi przy produkcji soku prasą koszową. Dodatek wyluków po wysuszeniu zredukowano do frakcji 200  $\mu\text{m}$ , a następnie wprowadzono do pomadek w udziale 1, 3 oraz 5%. Skład receptury mieszanki bazowej balsamów do ust stanowiły:

- Masło shea
- Masło kakaowe
- Wosk pszczeli
- Olej sezamowy
- Olej kokosowy
- Miód pszczeli
- Olej z pestek moreli.

Balsamy wylukowano poprzez rozpuszczenie składników w kąpeli wodnej i dodanie określonych ilości wyluków winogronowych do poszczególnych próbek (1, 3 lub 5%). Przygotowane próbki wlewano kolejno do specjalnych pojemników na balsamy do ust, wcześniej pokrytych wewnątrz olejem sezamowym (w celu zapewnienia stabilności mikrobiologicznej powstałych balsamów do ust), ciągle mieszając mikserem.

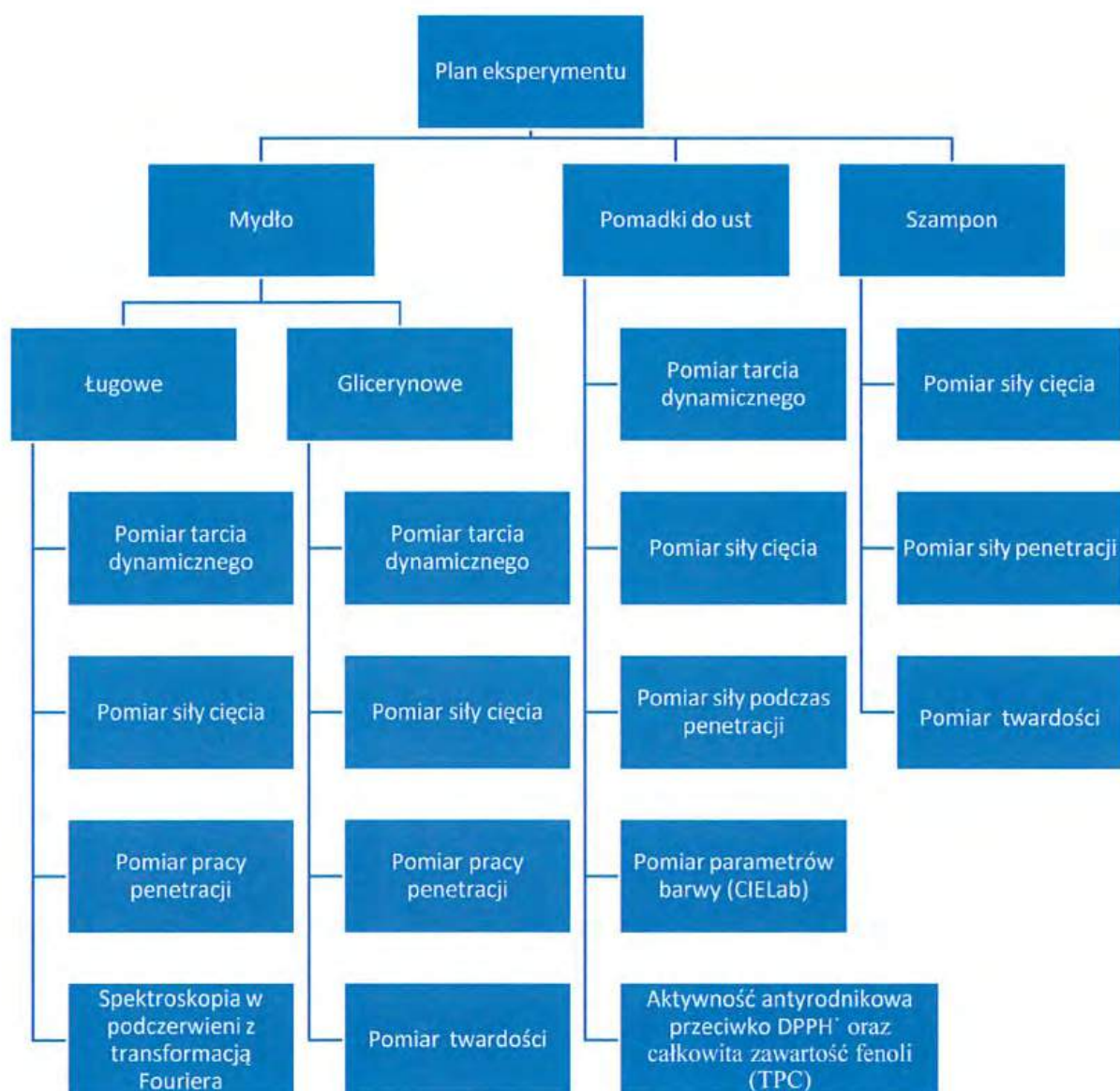
#### **4.1.4 Mydła glicerynowe wzbogacone w lupiny orzechów laskowych**

W przypadku mydeł glicerynowych, surowcem podstawowym była glicerynowa baza mydlana (Aqua, Glycerin, Sodium Stearate, Propylene Glycol,

Sorbitol, Sodium Laurate, Sodium Laureth Sulphate, Disodium Laureth Sulphosuccinate, Stearic Acid, Sodium Chloride, Lauric Acid, Tetrasodium EDTA) roztopiona w kąpeli wodnej przy temperaturze 65°C a dodatek do poszczególnych prób, stanowiły zredukowane do frakcji 200 µm łupiny orzechów laskowych (1, 3 lub 5% względem receptury podstawowej). Tak przygotowane próbki wlewano kolejno do cylindrycznych form silikonowych o średnicy 26 mm (±0,1 mm) i wysokości 12 mm (±1 mm) o masie własnej 5 g (±0,5 g). Następnie poddano je chłodzeniu przez 24 godziny.

## 4.2 Plan eksperymentu

Plan eksperymentu przedstawiono na rysunku nr 1.



Rys 1. Schemat przeprowadzonych badań

W ramach niniejszej pracy doktorskiej analizowano potencjał wykorzystania produktów ubocznych przemysłu spożywczego, w szczególności wytlóków owocowych oraz łupin orzecha laskowego, w przemyśle kosmetycznym. Dotychczasowe badania wykazały, że surowce te charakteryzują się wysoką zawartością składników bioaktywnych i tłuszczu roślinnych, które mogą pełnić funkcję antyoksydacyjną, wygładzającą i nawilżającą oraz peelingującą w produktach kosmetycznych.

W procesie formułowania wzbogaconych kosmetyków znaczenie ma odpowiedni dobór surowców, które zapewniają właściwą konsystencję, właściwości myjące i/lub pielęgnacyjne. Na podstawie danych literaturowych wybrano kombinację składników funkcjonalnych i pomocniczych, które odpowiadają wymaganiom formułacji kosmetycznych.

Plan eksperymentu zakładał ocenę wpływu różnych rodzajów ubocznych produktów przemysłu spożywczego na właściwości mechaniczne kosmetyków, opracowanie optymalnych receptur wykorzystujących surowce uboczne oraz porównanie wzbogaconych kosmetyków z popularnymi kosmetykami powszechnie dostępnymi w drogeriach.

### **4.3. Przygotowanie materiału do badań**

Wytłoki jabłkowe, marchwiowe i winogronowe (wszystkie odmiany dokładnie wymieszano) użyte do badań powstały podczas procesu wytłaczania soku na prasie koszowej. Następnie, poddano je suszeniu w suszarce laboratoryjnej typu SLN 15 STD, wyprodukowanej przez firmę POL-EKO (Wodzisław Śląski, Polska), w temperaturze 40°C przez 1,5 godziny.

Orzechy laskowe myto wodą z kranu, suszono na powietrzu i kruszono ręcznie przed ekstrakcją. Uzyskane łupiny rozdrabniano przez 6 sekund na młynku laboratoryjnym WZ-1 do uzyskania cząstek o średnim wymiarze cząsteczki łupiny orzecha laskowego 0,1778 mm.

### **4.4 Pomiar siły cięcia**

Test cięcia przeprowadzono za pomocą urządzenia Stable Micro Systems TA.XT.Plus (Stable MicroSystems Ltd., Godalming, Surrey, Wielka Brytania) wyposażonego w aparat ścinający Warner-Bratzler o głowicy pomiarowej o sile 500

N. Proces cięcia obejmował cylindryczne próbki o kształcie i wymiarach różnych, w zależności od rodzaju badanego kosmetyku. Do przeprowadzenia testu cięcia, zastosowano nóż o kącie ostrza  $2,5^\circ$ , rozciągający się wzdłuż całej średnicy próbki. Ścinanie przeprowadzono nożem, mierząc prędkość głowicy  $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Podczas testu rejestrowano wartości maksymalnej siły ścinającej, a wyniki odczytano z wykresu siła-przemieszczenie. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia ( $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ), a testy wykonano w 5 powtórzeniach dla obu rodzajów mydeł, 6 powtórzeniach dla szamponów w kostce oraz 10 powtórzeniach dla pomadek do ust.

#### **4.5 Pomiar twardości**

Twardość analizowano za pomocą analizatora tekstury Stable Micro Systems TA.XT Plus. Pomiary wykonano za pomocą testu ściskania na TA.XT Plus z głowicą 500 N. Próby ściskano do 50% ich pierwotnej wysokości przy prędkości głowicy  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Twardość określono jako maksymalną wartość siły zarejestrowaną podczas testu i odczytano z wykresu siła-przemieszczenie. Pomiary wykonywano w temperaturze otoczenia ( $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Testy przeprowadzono w 5 powtórzeniach dla mydeł oraz 6 powtórzeniach dla szamponów.

#### **4.6 Pomiar siły penetracji**

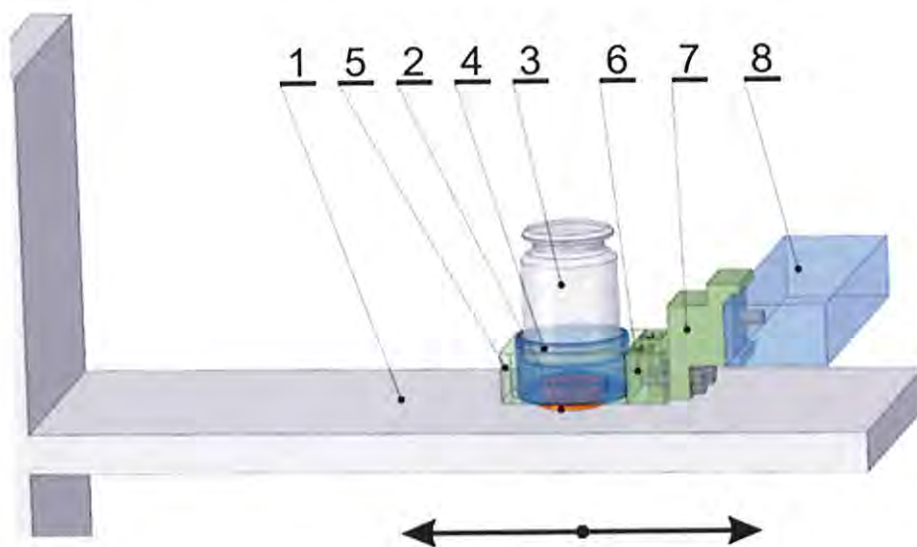
Próbki kosmetyków o wymiarach zależnych od rodzaju badanej próbki, poddano pomiarom siły penetracji (oporu) za pomocą instrumentu TA.XT.Plus (wg. standardu ASTM D1321) wyposażonego w głowicę pomiarową o sile nacisku 500 N i penetrator kołowy o średnicy 2 mm. Prędkość przesuwu penetratora ustawiono na  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ , aby osiągnąć głębokość 5 mm (w przypadku mydeł), 10 mm (w przypadku pomadek do ust i szamponów). Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ), a testy przeprowadzono w 6 powtórzeniach dla szamponów w kostce oraz 10 powtórzeniach dla pomadek do ust.

#### **4.7 Pomiar pracy penetracji**

Testy pomiarowe pracy penetracji wykonane były penetratorem o średnicy 2 mm i zakończeniu płaskim. Szybkość głowicy podczas testu wynosiła  $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  do osiągnięcia głębokości 10 mm.

## 4.8 Pomiar tarcia dynamicznego

Ocenę parametrów tarcia balsamów do ust przeprowadzono z wykorzystaniem cylindrycznych próbek balsamu do ust o średnicy 10 mm ( $\pm 0,1$  mm), wysokości 10 mm ( $\pm 1$  mm) i masie 1,42 g ( $\pm 0,05$  g) oraz próbek mydeł (ługowych i glicerynowych) o średnicy 26 mm ( $\pm 0,1$  mm), wysokości 12 mm ( $\pm 1$  mm) i masie własnej 5 g ( $\pm 0,5$  g). Pomiary siły tarcia dla każdej próbki przeprowadzono na skórze syntetycznej na suchym (dla pomadek do ust) lub zwilżonym 1 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną podłożu (dla mydeł). Obciążenie próbki wynosiło 50g (dla pomadek) lub 200g (dla mydeł). Siła była wyznaczana dynamicznie po przesunięciu próbki o 1 mm. Pomiary przeprowadzono na ścieżce o długości 100 mm z prędkością 2,5 mm/s<sup>-1</sup>. Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze otoczenia ( $22 \pm 1$  °C) i przy wilgotności względnej powietrza 40% ( $\pm 5$ %). Pomiary przeprowadzono na zmodyfikowanym stole ciernym o wzorze użytkowym nr W.130067. Regulacja polegała na zmianie sposobu mocowania i ruchu próbki w celu lepszego dopasowania do wymiarów i kształtu badanych próbek cylindrycznych, przy jednoczesnym zapewnieniu stabilności parametrów podczas pomiarów. Pomiary przeprowadzono na podstawie procedury opracowanej przez Stable Micro Systems: „Pomiar dwukierunkowych właściwości tarcia materiałów z wykorzystaniem poziomego układu tarcia”. Pomiary przeprowadzono w 10 powtórzeniach w przypadku pomadek do ust oraz w 5 powtórzeniach zarówno dla mydeł glicerynowych, jak i mydeł ługowych.



Rys 2. Stanowisko do pomiaru tarcia wg. wzoru użytkowego nr W.130067

1. Podstawa
2. Analizowana próbka
3. Ciężarek dociskający
4. Dolne gniazdo próbki
5. Popychacz
6. Część mocująca popychacz
7. Montaż popychacza
8. Ruchoma wiązka teksturometru z tensometrem

#### **4.9 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)**

W badaniu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) wykorzystano materiały niezbędne do wytworzenia próbek mydeł oraz dodatki roślinne w postaci wyłoków marchwi i jabłek. Materiałem tłuszczowym był rafinowany olej roślinny (spożywczy, bez dodatków konserwujących), stosowany jako substrat w procesie zmydlania. Jako czynnik alkalizujący użyto wodorotlenku sodu (NaOH) o czystości analitycznej (p.a.).

Dodatki roślinne w postaci wyłoków marchwi oraz jabłek pozyskano podczas procesu wyłaczania soku za pomocą prasy koszowej. Materiał roślinny suszono w temperaturze 40–45°C do stałej masy. Tak przygotowane wyłoki przechowywano w warunkach ograniczonego dostępu światła i wilgoci do momentu użycia.

W procesie przygotowania próbek oraz w analizie FTIR stosowano wyłącznie wodę destylowaną.

Widma rejestrowano bezpośrednio dla próbek stałych przy użyciu przystawki ATR z kryształem ZnSe w spektrometrze IRSprit firmy Shimadzu Corporation (Japonia). Zastosowano również przystawkę do osłabionego całkowitego odbicia w postaci kryształu ZnSe. Każde widmo mierzono w zakresie widmowym od 450 do 3800  $\text{cm}^{-1}$ , a rozdzielczość instrumentu ustawiono na 2  $\text{cm}^{-1}$ . Analizę widmową i przygotowanie widm przeprowadzono za pomocą oprogramowania Grams AI firmy Thermo Galactic Industries (USA) oraz Origin Pro 2021 firmy OriginLab Corporation (USA). Oprogramowanie Grams AI wykorzystano również do wstępnej analizy widm, aby zapobiec błędom interpretacyjnym. Wiązało się to z odcięciem linii bazowej i ponownym ustawieniem widm na jednym poziomie odniesienia dla ułatwienia interpretacji. Tło mierzono, a widma uśredniano za pomocą oprogramowania dostarczonego przez producenta. Uzyskane widma nie wymagały dodatkowej obróbki, która mogłaby potencjalnie wpłynąć na interpretację, np. wygładzania. Do prezentacji

widm w podczerwieni zarejestrowanych w niniejszym badaniu wykorzystano oprogramowanie Origin Pro 2021.

#### **4.10 Pomiar parametrów barwy (CIElab)**

Barwę balsamu do ust oceniano za pomocą kolorymetru CR 30–16 (Precise Color Reader, 4Wave, Tychy, Polska) pracującego w przestrzeni barw CIE Lab\*. W systemie tym L\* określa jasność barwy w zakresie od 0 (barwa czarna) do 100 (barwa biała), natomiast współczynnik a\* opisuje udział barwy czerwonej i zielonej, a parametr b\* odpowiada za udział barwy żółtej i niebieskiej. Pomiar barwy wykonano po rozprowadzeniu takiej samej ilości balsamu na gładkiej, białej powierzchni w celu uzyskania jednorodnej warstwy. Całkowitą różnicę barwy ( $\Delta E$ ) wyznaczono między próbą kontrolną a balsamami zawierającymi wyciągi winogronowe. Oznaczenia wykonano w pięciu powtórzeniach.

#### **4.11 Aktywność antyrodnikowa wobec rodnika DPPH· oraz całkowita zawartość związków fenolowych (TPC)**

Aktywność wymiatającą białek i hydrolizatów białkowych wobec rodnika DPPH· przeprowadzono zgodnie z metodą Brand-Williamis'a i in. [10]. Łącznie 0,2 ml próbki zmieszano z 1,8 ml 6  $\mu$ M roztworu rodnika DPPH w 75% metanolu. Absorbancję próbki określono przy długości fali 515 nm po 10 minutach inkubacji (jako ślepą próbę użyto 75% metanolu). Aktywność wymiatającą próbek wyrażono jako procent efektu wymiatającego wolne rodniki, zgodnie z równaniem:

$$\% \text{ wymiatania} = [1 - (A_s/A_c)] \times 100$$

gdzie  $A_s$  – absorbancja próbki, a  $A_c$  – absorbancja kontroli (roztwór DPPH·).

Całkowitą zawartość fenoli oznaczono metodą opracowaną przez Singletona i in. Do 100  $\mu$ l ekstraktu dodano 100  $\mu$ l wody destylowanej i 400  $\mu$ l odczynnika Folina-Ciocalteu (rozcieńczonego wodą w stosunku 1:5). Po trzech minutach dodano 2500  $\mu$ l 10% roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Próbki wymieszano i pozostawiono na 30 minut w temperaturze otoczenia. Po tym czasie zmierzono absorbancję przy długości fali 725 nm. Stężenie związków fenolowych odczytano z krzywej kalibracyjnej opracowanej dla kwasu galusowego. Zawartość polifenoli wyrażono w mg/g suchej masy jako

ekwiwalent kwasu galusowego (GAE). Metoda ta wykazuje zależność liniową w zakresie stężeń 1–500  $\mu\text{g/ml}$  ( $r = 0,992$ ) [11].

#### **4.12 Analiza statystyczna**

Przeprowadzono analizę mocy testu i minimalnej liczebności grupy. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej. Obliczono statystyki podstawowe i przeprowadzono analizę wariancji ANOVA dla czynników. W celu określenia istotności różnic wykonano test Tukeya, przyjmując poziom istotności  $\alpha = 0,05$ .

## 5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

### 5.1 Analiza wyników pomiaru siły cięcia

Wyniki przeprowadzonych analiz, w przypadku sił cięcia pomadek do ust wzbogaconych w wyciąki winogronowe (P3) wskazują, że najwyższą maksymalną siłę ścinającą uzyskano przy testach cięcia próby kontrolnej (bez dodatku wyciąków), wynoszącą 3,61 N, podczas gdy siły ścinające zarejestrowane dla balsamów do ust z wyciąkami wyniosły odpowiednio 3,0 N; 2,43 N i 3,04 N. Przyczyną różnych wartości siły ścinającej w balsamach do ust z różnymi proporcjami dodanych wyciąków może być to, iż ostrze tnące napotkało cząstki wyciąków osadzone w badanym materiale.

Tabela 1. Siła cięcia pomadek do ust z dodatkiem wyciąków winogronowych

	Próba kontrolna	1%	3%	5%
Wynik [N]	3.61 <sup>a</sup>	3.0 <sup>b</sup>	2.43 <sup>c</sup>	3.04 <sup>b</sup>

a, b, c – grupy jednorodnie (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha = 0,05$ ).

Przeprowadzone analizy dotyczące cięcia mydeł ługowych z dodatkiem wyciąków jabłkowych i marchwiowych (P2) przedstawiają najwyższe wartości cięcia dla próbki kontrolnej (14,1 N). Natomiast siły cięcia zarejestrowane dla mydła z wyciąkami jabłkowymi wyniosły 4,9 N, 4,2 N i 3,5 N dla 5, 10 i 15% dodatku wyciąków, podczas gdy siły cięcia dla mydeł z dodatkiem wyciąków z marchwi wyniosły odpowiednio 4,8 N, 3,4 N i 4,4 N (5, 10, 15%). Analiza statystyczna wykazała, że nie zaobserwowano istotnych różnic w sile cięcia między próbkami z domieszką wyciąków jabłek i marchwi. Jednakże wystąpiły statystycznie istotne różnice między próbką kontrolną a mydłami z dodatkiem wyciąków. Istotne jest, że nawet niewielki dodatek wyciąków (5%) spowodował znaczne zmniejszenie wartości siły cięcia. Jednak zwiększenie ilości domieszki wyciąków owocowych z 5 do 15% nie wpływało na dalsze obniżanie wartości sił cięcia. Według publikacji naukowych dotyczących poruszonego tematu, do tej pory nie przeprowadzono testów siły cięcia dla mydeł z różnymi dodatkami wyciąków. Należy zauważyć, że siła cięcia dowolnego materiału zależy od jego właściwości, takich jak twardość, plastyczność lub kruchość. Szczególną uwagę należy zwrócić na to, w jaki sposób wyciąki oddziałują na strukturę matrycy mydła, tj. strukturę surfaktantową. W produktach takich jak mydła, matryca

ma charakter miękki, plastyczny i oparty na układach tłuszczowych lub surfaktantowych. Dodatek wyłoków działa w nich jak faza rozcieńczająca i zaburzająca ciągłość struktury, co prowadzi do obniżenia cięcia. W takich układach cząstki włókniste nie tworzą sieci wzmacniającej, lecz osłabiają spójność struktury.

Tabela 2. Siły cięcia mydeł ługowych z dodatkiem wyłoków marchwiowych i jabłkowych

Zawartość dodatku [%]	Próba kontrolna [N]	5%	10%	15%
Mydło ługowe (wyłoki jabłkowe)	14,1 <sup>a</sup>	4,9 <sup>c</sup>	4,2 <sup>b,c</sup>	3,5 <sup>b</sup>
Mydło ługowe (wyłoki marchwiowe)	14,1 <sup>a</sup>	4,8 <sup>c</sup>	3,4 <sup>b</sup>	4,4 <sup>b,c</sup>

a, b, c – grupy jednorodnie (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ ).

Testy cięcia, dla mydeł glicerynowych z dodatkiem sproszkowanej łupiny orzecha laskowego, dla próby kontrolnej osiągnęły wynik 41,75 N, natomiast po umieszczeniu w rozpuszczonej bazie mydlanej dodatku wyłoków (1, 3 i 5%) uzyskano spadek wartości i wyniki 38,77 N, 38,12 N oraz 38,03 N. Mydła glicerynowe z dodatkiem łupiny orzecha laskowego, zestawiono wraz z popularnymi mydlami dostępnymi w drogeriach tj. mydło glicerynowe bezzapachowe oraz ręcznie robione mydło komercyjne o zapachu mango, w celu ustalenia czy mydło z dodatkiem łupiny orzecha laskowego, może być akceptowalne przez konsumentów. Mydło bezzapachowe w testach cięcia osiągnęło wynik 42,57 N, natomiast mydło o zapachu mango 35,3 N. Uzyskane wyniki nie są istotne statystycznie ( $p>0,05$ ), co może wskazywać, że właściwości mechaniczne badanego mydła są porównywalne z produktami dostępnymi komercyjnie, a tym samym potencjalnie akceptowalne przez konsumentów. Pod względem jakości mydła, mniejsza siła cięcia będzie efektem korzystnym w procesie produkcji, a do jego wytworzenia zużyte zostanie mniej energii. Ponadto twarde mydło, w przeciwieństwie do miękkiego, trudniej rozpuszcza się w wodzie, co sugeruje, że jego struktura mechaniczna może wpływać na wydłużenie czasu użytkowania produktu. Takie właściwości mechaniczne są istotne z

punktu widzenia akceptowalności konsumenckiej, wskazując jednocześnie, że dodatek łupiny orzecha laskowego nie pogarsza funkcjonalności mydła.

Tabela 3. Siły cięcia mydeł glicerynowych z dodatkiem łupiny orzecha laskowego

	Próba kontrolna [N]	1%	3%	5%	Mydło bezzapachowe	Mydło o zapachu mango
Mydło glicerynowe	41,75 <sup>a</sup>	38,77 <sup>a,b</sup>	38,12 <sup>a,b</sup>	38,03 <sup>a,b</sup>	42,57 <sup>a</sup>	35,30 <sup>b</sup>

a, b – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ ).

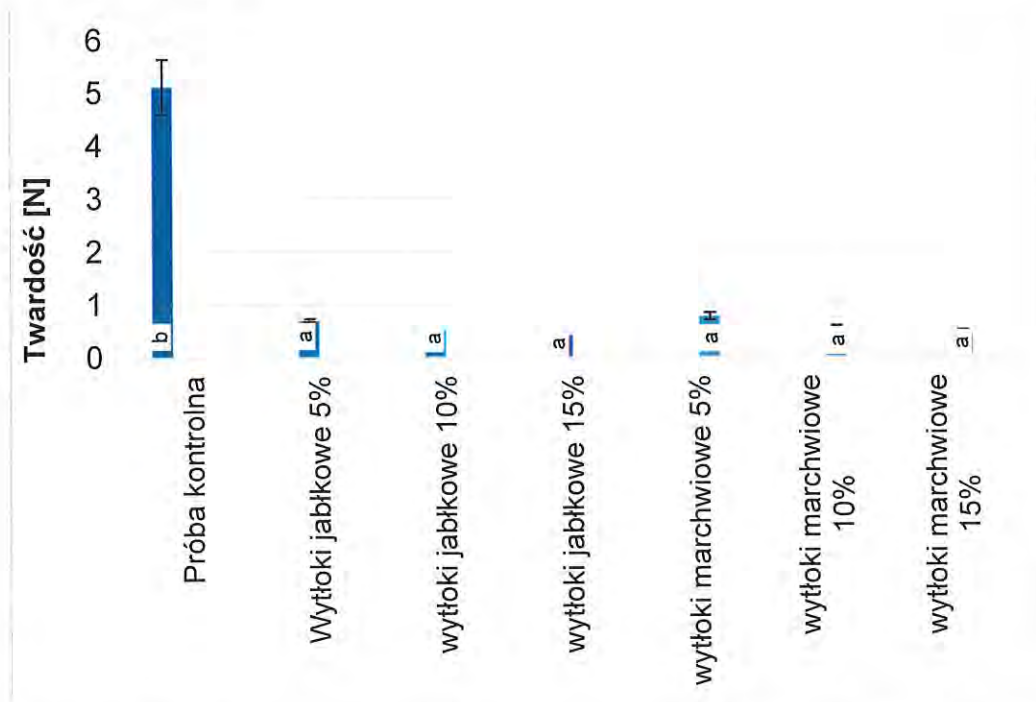
Testy cięcia przeprowadzone na szamponach w kostce (P1), w temperaturze pokojowej 22°C, wskazały, iż najwyższą siłą cięcia charakteryzował się szampon drogeryjny, wynoszącą 90,9 N, natomiast najniższą (16,2 N) odnotowano dla szamponu o zmodyfikowanej formule. Receptura bazowa (próba kontrolna) osiągnęła wynik 18,24 N. Wynik, który uzyskano dla popularnego szamponu drogeryjnego komercyjnego, może wynikać z różnicy w składzie produktu. Zawiera on inne składniki tłuszczowe, w tym olej kokosowy, który charakteryzuje się twardą konsystencją również w temperaturze pokojowej. Mogło to mieć wpływ na twardość kostki szamponu i wyjaśnia konieczność użycia większej siły do jej cięcia. Do chwili obecnej nie zidentyfikowano publikacji naukowych opisujących pomiary siły cięcia szamponów w kostce przy użyciu teksturometru. W związku z tym niniejsze badania stanowią w znacznym stopniu pionierską ocenę właściwości mechanicznych tego typu produktów.

Tabela 4. Zestawienie sił cięcia szamponów w kostce

	Próba kontrolna (receptura bazowa)	Szampon zmodyfikowany	Szampon komercyjny
Siła cięcia [N]	18,2	16,2	90,9

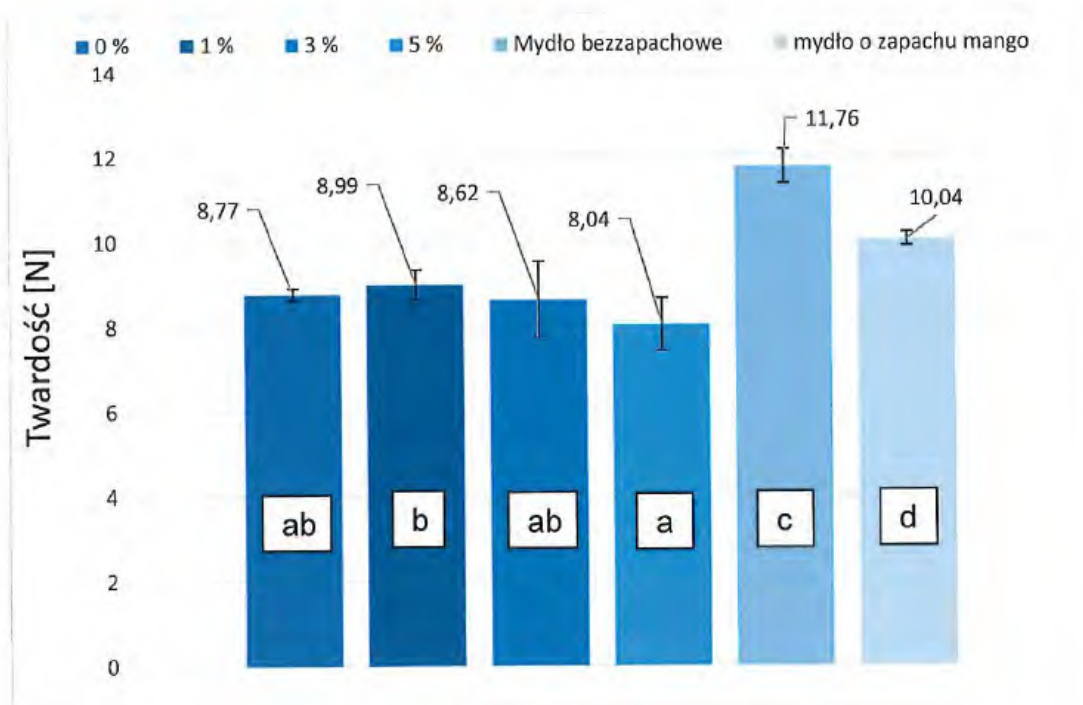
## 5.2 Analiza wyników pomiaru twardości

Analiza twardości w przypadku mydeł ługowych (P2) wykazała, że największym wynikiem pomiaru twardości charakteryzowała się próbka kontrolna, bez dodatku wycieków – 5,1 N.



Rys 3. Wyniki twardości mydeł ługowych z dodatkiem wycieków marchwiowych i jabłkowych. (a, b – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

Próbki mydlane z dodatkiem wycieków jabłkowych (5, 10, 15%) osiągnęły twardość poniżej 1 N (0,7 N dla 5% dodatku, 0,5 N dla 10% oraz 0,4 N dla 15%). Podobne wyniki osiągnięto w przypadku dodatku wycieków marchwiowych, próbki mydlane również osiągnęły wartości twardości poniżej 1 N, jednakże wyniki przedstawiały się następująco: 0,8 N dla 5% dodatku wycieków i 0,5 N zarówno dla 10%, jak i 15% dodatku. Poszczególne wartości siły nie różniły się istotnie statystycznie zarówno pomiędzy mydlami z dodatkiem wycieków jabłkowych i marchwiowych, jak i pomiędzy analizowanymi wariantami w obrębie tych grup. Odnotowano jednak różnicę statystyczną pomiędzy badanymi próbkami, z oboma rodzajami wycieków a grupą kontrolną – bez. Na podstawie przeprowadzonej analizy dostępnej literatury nie zidentyfikowano większej liczby badań dotyczących testów twardości mydeł wzbogaconych w wycieki roślinne.



Rys 4. Twardość mydeł glicerynowych z dodatkiem łupiny orzecha laskowego. (a, b, c, d – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

Analizując wyniki twardości mydeł glicerynowych wzbogaconych w dodatek łupin orzechów laskowych oraz glicerynowych mydeł komercyjnych bezzapachowych a także mydeł o zapachu mango, zaobserwowano, że największą twardością wyróżniało się mydło bezzapachowe – 11,76 N. Niewiele mniejszą wartość – 10,04 N osiągnięto dla mydła glicerynowego o zapachu mango, natomiast wszystkie mydła produkcji własnej osiągnęły wyniki poniżej 9N. 8,77 N dla próby kontrolnej, 8,99 N dla 1% dodatku, 8,62 N dla 3% dodatku i 8,04 N dla 5% dodatku. Taki wynik testu pokazuje, iż mydła produkcji własnej, wyprodukowane na bazie mydlanej, są miększe od tych dostępnych komercyjnie. Analiza statystyczna wykazała istotne różnice pomiędzy mydłami komercyjnymi a próbkami produkcji własnej ( $p<0,05$ ). Pomiedzy poszczególnymi próbkami mydła produkcji własnej, różnice statystyczne zaobserwowano jedynie pomiędzy próbką z 1% a próbką z 5% dodatkiem wyłoków. Wyższa twardość mydeł komercyjnych może wynikać z odmiennej receptury, w szczególności z większej zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, zastosowania utwardzaczy lub niższej zawartości wolnej gliceryny. Uzyskane wartości wskazują, że mydła produkcji własnej charakteryzują się niższą twardością, co może wpływać na

ich szybsze zużycie podczas użytkowania, ale jednocześnie potencjalnie poprawiać właściwości sensoryczne, takie jak łatwość pienia.

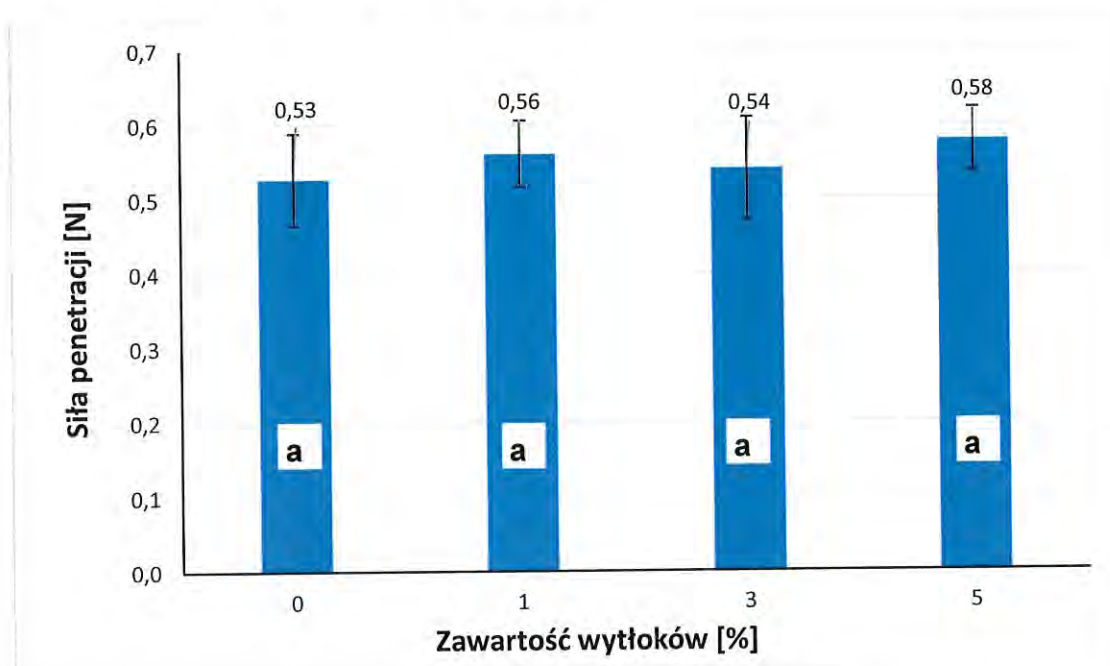
Tabela 5. Twardość szamponu w kostce

	Próba kontrolna (receptura bazowa)	Szampon zmodyfikowany
Twardość [N]	116,2	149,7

Otrzymane wyniki testów twardości na szamponach (P1) w kostce receptury własnej oraz szamponach receptury własnej, wzbogaconych w łupiny orzecha laskowego, przedstawiają różnicę między szamponem podstawowym a szamponem o recepturze zmodyfikowanej. Porównując otrzymane wyniki, teksturometr musiał użyć większej siły w celu kompresji próbki w przypadku szamponu ze wzbogaconą recepturą. Wartość ta wynosiła 149,7 N i była o 28,8% większa od wartości uzyskanej dla szamponu o recepturze podstawowej, co może być związane ze zwiększeniem ilości oleju oraz suchych zmielonych łupin orzecha laskowego w recepturze, co wpłynęło na konsystencję produktu. Zwiększona wartość maksymalnej siły kompresji może wskazywać na większą zwartość struktury matrycy produktu oraz wyższy stopień jej zagęszczenia, wynikający z obecności cząstek stałych pełniących funkcję wypełniacza strukturalnego. Wyższa twardość może przekładać się na większą odporność produktu na uszkodzenia mechaniczne podczas transportu i użytkowania, a także na wolniejsze tempo zużycia w trakcie eksploatacji. De Lima i in. w swoich badaniach dotyczących produkcji szamponu w kostce, wpisującego się w trend zrównoważonego rozwoju (z uwagi na brak wody w składzie), zatwierdzili stabilność, pienie oraz zdolności dokładnego oczyszczania i kondycjonowania włosów, jednakże zaobserwowali ich niską twardość, co wskazuje na potrzebę zmiany stężenia składników formułacji, aby kostki szamponu były bardziej odporne na pękanie w środkach transportu [12]. Być może, dodatek sproszkowanej łupiny orzecha laskowego, może okazać się rozwiązaniem problemu twardości szamponu przy jednoczesnym pozytywnym wpływie na środowisko poprzez sposób na zagospodarowanie odpadu poprodukcyjnego.

### 5.3 Analiza wyników pomiaru siły penetracji

Wartość siły penetracji pomadek do ust wzbogaconych w wytloki winogronowe (P3) wynosiła odpowiednio: 0,53 N dla próby kontrolnej, 0,56 N przy dodatku 1% wytlóków, 0,54N przy dodatku 3% oraz 0,58 N przy dodatku 5%. Stwierdzono jednoznacznie, iż dodatek wytlóków nie ma statystycznie istotnego wpływu na siłę penetracji badanych próbek. Zarówno balsamy do ust bez dodatku wytlóków, jak i te z dodatkiem wytlóków są wyjątkowo miękkie. Twardość balsamów do ust jest zazwyczaj określana przez rodzaj i ilość wosków w formułacji, polarność oleju oraz stosunek oleju do wosku. Kasperaviciene i in. zaobserwowali, iż głębokość penetracji wzrasta wraz ze wzrostem zawartości mieszanki olejowej i maleje wraz ze wzrostem zawartości wosku pszczelego [13].



Rys 5. Siła penetracji pomadek do ust z wytløkami winogronowymi. (a – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

W przypadku szamponów w kostce, również wzbogaconych w łupinę orzecha laskowego, wyniki pomiarów siły penetracji dla wszystkich szamponów wskazały, że największa siła wystąpiła w przypadku szamponu drogerijnego i wyniosła 36 N. Wartość ta jest ponad 5-krotnie wyższa niż wartość uzyskana dla szamponu o wzbogaconej formule. Różnice w składzie produktów mogą powodować rozbieżności w uzyskanych wartościach. Szampon podstawowy i wzbogacony charakteryzowały te same składniki bazowe, oparte na łagodnym proszku

surfaktantowym pochodzącym z oleju kokosowego – Sodium Cocoyl Isethionate (SCI). Natomiast, skład szamponu drogerijnego opierał się na mieszaninie trzech surfaktantów: Sodium Coco Sulfate (SCS), Disodium Lauryl Sulfosuccinate i pomocniczego surfaktantu – Cocamidopropyl Betaine. Użycie większej ilości surowców sproszkowanych, a także substancji tłuszczowych i pomocniczych, mogło wpłynąć na różnice w konsystencji produktów, zwiększając ich twardość, a tym samym powodując uzyskanie pomiarów o znacznym odchyleniu. Pawar i in. opracowali i ocenili poliziołowy szampon w kostce, wyprodukowany przy użyciu kluczowych składników ziołowych tj. *Emblica officinalis* (Amla), *Sapindus Mukorossi* (Orzech mydlany), *Hibiscus rosa-sinensis* (Hibiskus) i aloes, a także minimalną liczbę naturalnych substancji pomocniczych. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie receptury zapewniającej skuteczne oczyszczanie, kondycjonowanie i odżywianie włosów z jednoczesnym ograniczeniem negatywnego wpływu na środowisko [14]. Podobne wnioski w swoich badaniach wysunęli również Kattupalli i in. którzy stworzyli formułację szamponu w kostce z wykorzystaniem proszku szpinakowego, ekstraktu z Reeta, proszku Shikakai, proszku z siemienia lnianego, proszku z tulsii i olejku eterycznego. Tak sformułowany szampon ocenili pod względem właściwości fizykochemicznych. Uzyskano satysfakcjonujący wygląd oraz przyjemny zapach i kolor [15]. Wyniki, które uzyskano, wskazują, że szampony w kostce produkowane z użyciem ziołowych składników również mogą stanowić skuteczną, bezpieczną i zrównoważoną alternatywę dla konwencjonalnych produktów do pielęgnacji włosów.

Tabela 6. Wykres sił penetracji szamponów w kostce

	Próba kontrolna (receptura bazowa)	Szampon zmodyfikowany	Szampon komercyjny
Siła penetracji [N]	7,61	6,86	36,0

## 5.4 Analiza wyników pomiaru pracy penetracji

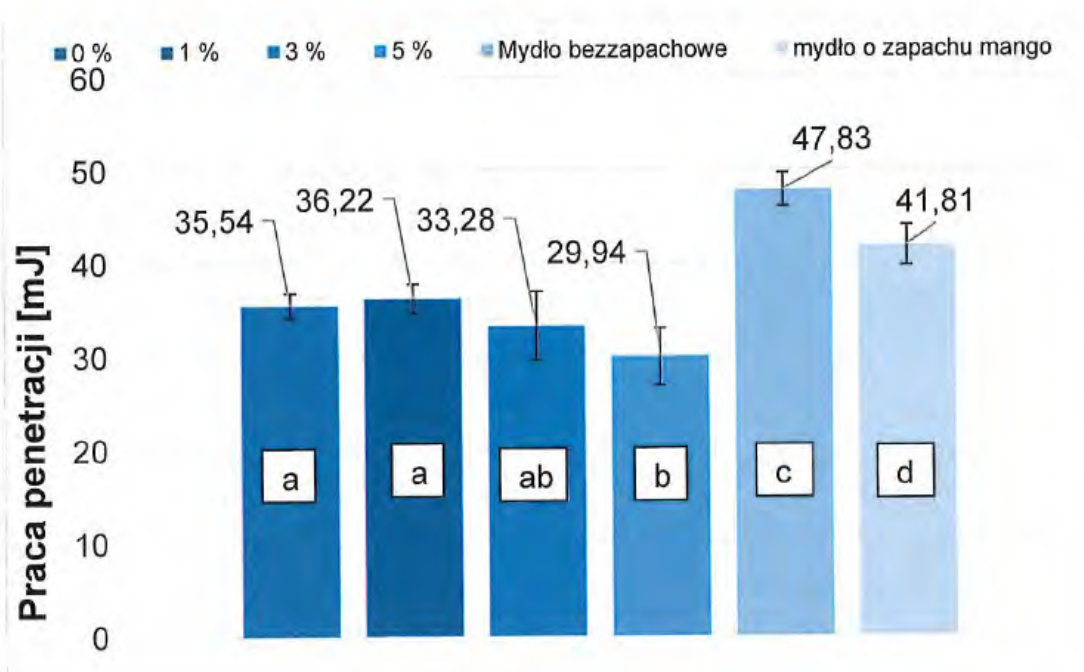
Wyniki uzyskane w przypadku analizy próbek mydeł ługowych powstałych z wykorzystaniem materiałów ubocznych przemysłu (P2), tj. wycieków marchwiowych i jabłkowych, wykazały, iż wyższy udział wycieków w zakresie od 5% do 15% nie spowodował dalszych istotnych zmian w odporności na penetrację mydeł.



Rys 6. Praca penetracji mydeł ługowych z dodatkiem wycieków marchwiowych i jabłkowych. (a, b – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha = 0,05$ )).

W przypadku dodatku wycieków jabłkowych dla kolejno 5%, 10% i 15% praca penetracji wynosiła 2,9; 2,0; 1,7 mJ. W przypadku mydeł z wyciekami marchwiowymi, wynik testów to 3,0; 2,3; 1,8 mJ dla 5, 10 i 15% dodatków. Największa praca penetracji wystąpiła w próbie kontrolnej i wyniosła 18,2 mJ. Poszczególne wyniki testów mydeł z dodatkami nie różniły się statystycznie między sobą, natomiast każdy z poszczególnych wyników był statystycznie różny od wyniku pracy penetracji dla próby kontrolnej, mydła ługowego pozbawionego dodatku. Zupełnie inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku, gdy testom poddano mydła glicerynowe z dodatkiem rozdrobnionej łupiny orzecha laskowego. Wynik testu przeprowadzony na próbie kontrolnej pozwolił uzyskać wynik 35,54 mJ. Następnie, po wzbogaceniu prób

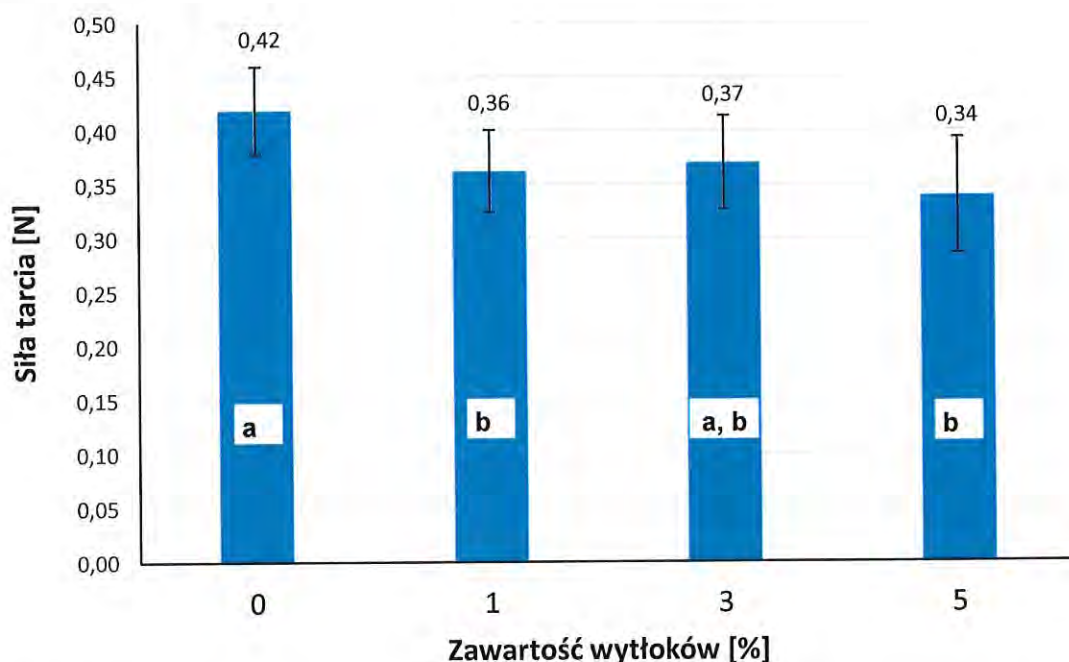
w łupinę orzecha laskowego (1%) wynik osiągnął wartość 36,22 mJ i powoli zaczął spadać (33,28mJ dla 3% dodatku i 29,94mJ dla 5%). Zayed i in. w swoich badaniach nad mydlami również wykorzystali odpady organiczne (tj. skórkę pomarańczową, fusy z kawy oraz olej odpadowy), zarówno mydła z oleju odpadowego jak i wzbogacone w wyciąki, wykazały 100% rozpuszczalność w wodzie, co potwierdza biodegradowalność produktu. Badania te podkreślają nowatorski potencjał włączenia produktów ubocznych, takich jak skórka pomarańczowa, fusy po kawie, wyciąki spożywcze czy też skorupki orzechów i zużyty olej kuchenny, do produkcji mydeł. Takie podejście nie tylko zmniejsza wpływ olejów odpadowych na środowisko, ale także dodaje wartości poprzez tworzenie funkcjonalnych, ekologicznych produktów [16]. Mydła, wzbogacone w uboczne produkty przemysłowe, wykazują potencjalną wartość rynkową i akceptację konsumentów, ponieważ wykazują właściwości fizyczne zbliżone do popularnych mydeł dostępnych w drogeriach.



Rys 7. Praca penetracji mydeł glicerynowych z dodatkiem łupiny orzecha laskowego. (a, b, c, d – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

## 5.5 Analiza wyników pomiaru tarcia dynamicznego

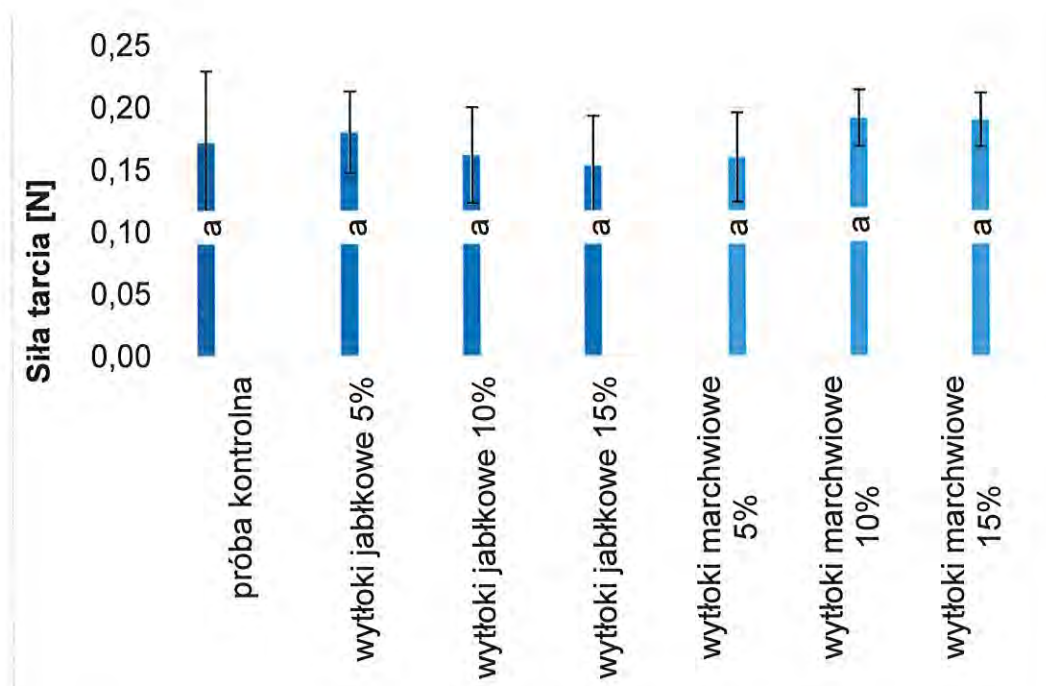
Wyniki pomiarów siły tarcia kinetycznego w przypadku pomadek do ust (P3) wykazały inną wartość siły tarcia próbki bez dodatku wyłoków (0,42 N) i niewielką różnicę między tarciem poszczególnych próbek wzbogaconych dodatkiem wyłoków winogronowych.



Rys 8. Wyniki pomiarów siły tarcia kinetycznego dla poszczególnych próbek balsamów do ust z dodatkiem wyłoków winogronowych w zakresie od 1 do 5%. (a, b – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

Uzyskano następujące wyniki 0,36 N dla 1% dodatku, 0,37 N dla 3% dodatku i 0,34 N dla 5%. W badaniu D. W. Rafferty'ego i in. autorzy analizowali szminki pod kątem ich właściwości sensorycznych. Jednym z wykonanych testów również była analiza tarcia szminki po sztucznej skórze, co imitować miało powierzchnię „ust”. Uzyskane wyniki pokazały, iż spadek wartości tarcia to łatwiejsze rozprowadzanie i mniej „lepiąca” się szminka. Dodatkowo, pomiar tarcia był najlepszym odwzorowaniem tego, w jaki sposób użytkownicy odbierają szminę w kategoriach: gładkość, kleistość, błysk oraz krycie. Na podstawie przytoczonych danych, możemy pokusić się o stwierdzenie, iż dodatek wyłoków winogronowych, które działają jak naturalny emolient, do formułacji pomadki do ust, może modyfikować jej właściwości sensoryczne. Naturalny dodatek wyłoków winogronowych do formułacji balsamów do ust poprawia nie tylko sensorykę, ale również może spełniać funkcje

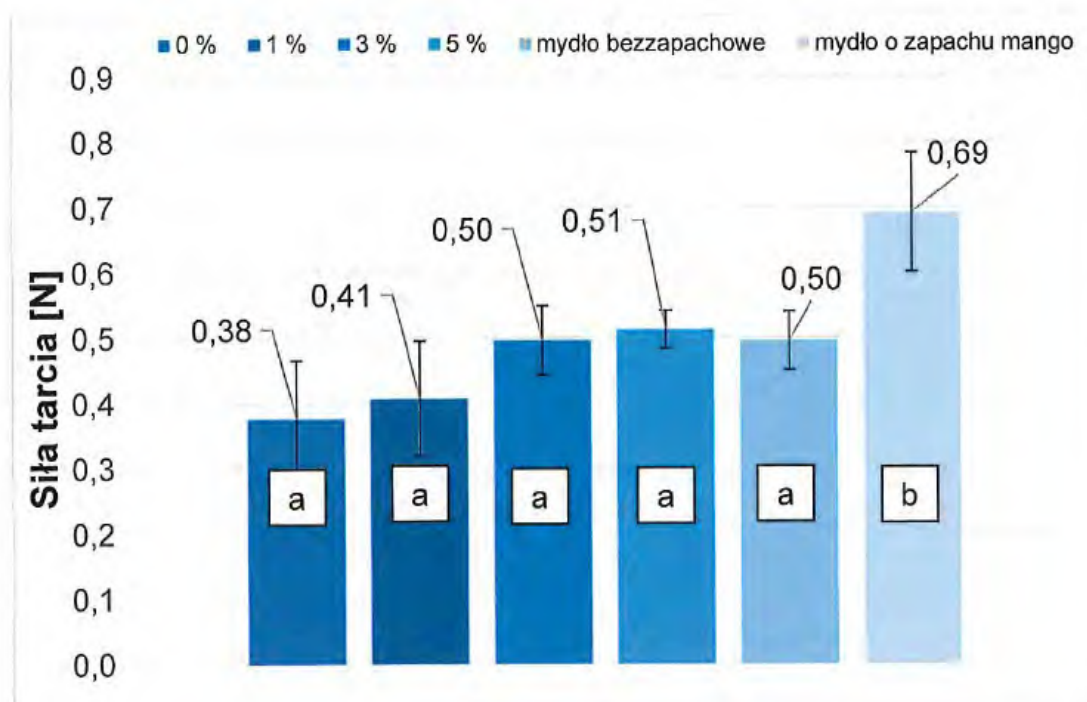
antyoksydacyjne lub pielęgnacyjne, co, oprócz pozytywnego wpływu na środowisko, może stanowić wartość dodaną [17].



Rys 9. Siła tarcia dynamicznego dla poszczególnych próbek mydeł z wyciąków jabłkowych i marchwiowych w badanym zakresie domieszek od 5 do 15%. (a – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha = 0,05$ )).

Wyniki badania tarcia dynamicznego (P2), nie wykazały statystycznie istotnych różnic między próbką kontrolną mydła (0,17 N) a opracowanymi mieszankami mydeł z różną ilością wyciąków jabłkowych (0,18 N dla 5% dodatku, 0,16 N dla 10% i 0,15 N dla 15%) i marchwiowych (0,16 N; 0,19 N; 0,19 N). Obserwowana niska siła tarcia może wynikać z wstępnie zwilżonej powierzchni cierniej oraz specyfiki wytworzonych próbek. Można założyć, że dodatek wyciąków nie miał zauważalnego wpływu na siłę tarcia. Bani-Hani i in. donieśli, że rodzaj i stan powierzchni ciernych mają istotny wpływ na maksymalną siłę tarcia statycznego [18]. Kluczowe czynniki, które mają decydujący wpływ na tarcie materiałów roślinnych, to ciśnienie, rodzaj materiału konstrukcyjnego, chropowatość powierzchni materiałów ciernych, gatunek (odmiana) materiału roślinnego, wilgotność materiału roślinnego oraz orientacja badanego materiału biologicznego względem kierunku jego ruchu [19]. W przypadku tych testów nie uwzględniono wpływu zmiennego ciśnienia na parametry tarcia. Zaobserwowano, że wartości siły tarcia nie różniły się statystycznie między mydłami

z dodatkiem wyłoków spożywczych a mydłami kontrolnymi, tj. bez ich domieszki. Oznacza to, że dodatek nie wpłynął na jakość mydła mierzoną parametrami tarcia [20].



Rys 10. Siła tarcia dynamicznego dla poszczególnych próbek mydeł glicerynowych. (a, b – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

W przypadku tarcia dynamicznego mydła glicerynowego, zaobserwowano, iż parametry stawały się wyższe wraz ze wzrostem ilości dodatku łupiny orzecha laskowego. W przypadku próby kontrolnej wartość tarcia wynosiła 0,38 N, dla 1% dodatku 0,41 N, 0,5 N dla 3% oraz 0,51 N dla 5% dodatku. Mydło glicerynowe bezzapachowe osiągnęło wartość 0,5 N, a więc taką samą wartość jak mydło glicerynowe z 3% dodatkiem łupiny, z kolei mydło o zapachu mango 0,69 N co jest wynikiem najwyższym spośród poddanych testom. Podobne zależności, jeżeli chodzi o wzrost siły tarcia w swoich badaniach zaobserwowali również Mazur i in. przebadali oni tarcie mydła na powierzchniach takich jak: skóra syntetyczna sucha, skóra syntetyczna mokra oraz papier ścierny. Przeprowadzone testy wykazały, że wartość tarcia dynamicznego wzrosła dla mydła z dodatkiem mielonych łupin orzecha w porównaniu z mydłem kontrolnym (bez dodatków). Wzrost ten był szczególnie widoczny na mokrej skórze syntetycznej, co sugeruje większe tarcie podczas użytkowania mydła w warunkach zbliżonych do mycia ciała pod wodą. Mokre powierzchnie ogólnie obniżają tarcie statyczne i dynamiczne w porównaniu do

suchych, ale dzięki dodatkom — szczególnie mielonym łupinom — dynamiczne tarcie może wzrastać. Autorzy wnioskują, że zwiększenie dynamicznego tarcia może być korzystne dla efektywności mycia i usuwania zanieczyszczeń (szczególnie pod większym naciskiem) [21].

Wg. Papatangan i in. wyższe parametry tarcia pozwalają na uzyskanie efektu peelingu, jednakże w przypadku mydeł tradycyjnych ważnym jest aby było ono przyjemne w dotyku i przyjemne podczas użytkowania. Vandorou i in. w swojej pracy naukowej, opisują wytloki jabłkowe jako źródło bioaktywnych związków (polifenole, pektyny, witaminy, enzymatyczne produkty metabolizmu) jako potencjał do zastosowania nie tylko w żywności funkcjonalnej, ale też w kosmetykach [22-23].

Z kolei Tang i in. w swojej recenzji, wspominają o tym, że kwasy owocowe (AHA) mogą zmniejszać spójność komórek warstwy rogowej (*stratum corneum*), co prowadzi do efektywnego i kontrolowanego złuszczenia skóry [24]. Można więc przyjąć, iż mydło glicerynowe z drobkami orzecha laskowego – posiada efekt peelingujący, natomiast miękkie mydła ługowe, mimo, iż pozbawione właściwości ścierających martwy naskórek, dzięki zawartości wytlóków owocowych, bogatych w kwasy owocowe może działać na skórę jak peeling enzymatyczny tzn. zawierają własne enzymy proteolityczne zdolne rozpuszczać martwy naskórek. W literaturze naukowej nie ma standardu ani szeroko przyjętego zakresu wartości tarcia dynamicznego dla mydła na skórze, tak jak ma to miejsce np. w przypadku tarcia w przemyśle materiałowym.

## **5.6 Analiza wyników spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)**

Uzyskane widma wykazały obecność charakterystycznego szkieletu widmowego typowego dla cząsteczek mydła, co wskazuje na zachowanie podstawowej struktury chemicznej we wszystkich analizowanych próbkach. Zaobserwowane różnice dotyczyły przede wszystkim zmian intensywności poszczególnych pasm oraz niewielkich przesunięć, wynikających z obecności dodatków oraz ich oddziaływań z matrycą mydła. W zakresie wysokich liczb falowych ( $\sim 3334 \text{ cm}^{-1}$ ) zarejestrowano szerokie pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grup hydroksylowych –OH. Obecność tych grup wynika zarówno ze struktury mydła, jak i z zawartości wolnej wody oraz składników polarnych obecnych w dodatkach roślinnych. Intensywność oraz niewielkie przesunięcia tego pasma mogą być związane

z tworzeniem wiązań wodorowych, których charakter zależy od powinowactwa cząsteczek do interakcji z komponentami wytlóków. W obszarze 3010–2845  $\text{cm}^{-1}$  zidentyfikowano pasma odpowiadające drganiom rozciągającym  $\text{C-H}$  w grupach  $\text{CH}_3$  i  $\text{-CH}_2$ , należących do długich łańcuchów węglowodorowych frakcji tłuszczowej. Obecność tych pasm jest charakterystyczna dla hydrofobowej części cząsteczek mydła i wynika z dużej liczby alifatycznych grup metylowych i metylenowych w ich strukturze. Zaobserwowano również wyraźne i intensywne pasmo przy  $\sim 1739 \text{ cm}^{-1}$  które, przypisano drganiom rozciągającym grupy karbonylowej  $\text{-C=O}$ . Zaobserwowane poszerzenie w kierunku niższych liczb falowych (maksimum około  $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) może wskazywać na obecność grup karbonylowych uczestniczących w wiązaniach wodorowych lub w oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Widoczność i intensywność tego pasma sugerują znaczną liczbę takich struktur, co może świadczyć o gęstym upakowaniu cząsteczek w badanych próbkach, szczególnie w obecności dodatków roślinnych. Pasma około  $1557 \text{ cm}^{-1}$  przypisano drganiom rozciągającym  $\text{C=C}$  w konfiguracji cis lub asymetrycznym drganiom rozciągającym grupy karboksylanowej  $\text{-COO}^-$ . W zakresie  $1465\text{--}1410 \text{ cm}^{-1}$  zarejestrowano intensywne pasma odpowiadające drganiom odkształcającym grup  $\text{-CH}_2$  oraz symetrycznym drganiom rozciągającym  $\text{-COO}^-$ , charakterystycznym dla hydrofilowej części cząsteczki mydła. W zakresie  $1410\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$  dominowały drgania deformacyjne grup  $\text{-CH}_2$  obecnych w łańcuchach węglowodorowych. Dodatkowo zidentyfikowano pasma przy  $1110 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $1041 \text{ cm}^{-1}$ , które można przypisać drganiom rozciągającym  $\text{C-C}$  oraz drganiom deformacyjnym  $\text{-C-C-C}$  i  $\text{-CH}_2$ . Obszar poniżej  $1000 \text{ cm}^{-1}$  obejmował drgania związane ze strukturami sprzężonymi oraz alikwoty wcześniej opisanych drgań. Charakterystyczne pasmo przy  $921 \text{ cm}^{-1}$  przypisano drganiom rozciągającym  $\text{C-C}$  w obrębie grupy karbonylowej, natomiast sygnały przy  $817 \text{ cm}^{-1}$  oraz w zakresie  $720\text{--}534 \text{ cm}^{-1}$  wiązano z drganiami odkształceniowymi w układzie  $\text{-COO}$  oraz z drganiami grup  $\text{-CH}_3$ . Porównanie widm próbek zawierających wytłoki jabłkowe i marchwiowe wykazało, że dodatek tych komponentów nie powodował istotnych zmian w położeniu pasm charakterystycznych dla struktury mydła. Zaobserwowane różnice dotyczyły głównie zmian intensywności wybranych pasm, zwłaszcza w obszarach około  $2917, 2845, 1557 \text{ cm}^{-1}$  oraz w zakresie  $1465\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ . Jednocześnie odnotowano spadek intensywności pasm poniżej  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . W dostępnych publikacjach Mirghani i in. podkreślili, że intensywność pasm przypisanych grupom karboksylanowym może ulegać zmianom w zależności od

składu próbki oraz obecności dodatkowych komponentów [25]. Analogiczny efekt zaobserwowano w przypadku wzbogaconych mydeł lugowych – dodatek wyłoków jabłkowych i marchwiowych powodował zmiany intensywności wybranych pasm przy jednoczesnym braku istotnych przesunięć ich położenia. Taka zależność wskazuje na modyfikację środowiska molekularnego cząsteczek, bez naruszenia ich pierwotnej struktury chemicznej. Zmiany te związane są ze wzrostem udziału frakcji cukrowych obecnych w dodatkach roślinnych oraz z ilością zastosowanego wyłoku. Brak istotnych przesunięć widmowych sugeruje, że modyfikacja mydła dodatkiem wyłoków nie prowadzi do zaburzenia jego podstawowej struktury chemicznej. Uzyskane wyniki wskazują, że obserwowane zmiany mają charakter ilościowy (zmiany intensywności pasm), a nie jakościowy (zmiana rodzaju wiązań chemicznych).

## 5.7 Analiza parametrów barwy

Dodatek wyłoków winogronowych do pomadek do ust spowodował zmianę ich barwy, powodując ciemnienie i w efekcie obniżenie wartości jasności. Największy spadek jasności ( $L^*$ ) odnotowano dla próbki z dodatkiem wyłoków w udziale 5%, gdzie wartość tego parametru spadła z 75,6 do poziomu 53,3. Ponadto wraz ze wzrostem udziału dodatku wyłoków winogronowych w składzie balsamu do ust wzrosła również wartość współczynnika barwy  $a^*$ . Jednakże odnotowano spadek współrzędnej barwy  $b^*$ . W konsekwencji wartość  $\Delta E$  wzrosła z 1,6 do 25,5. Brudzińska i in. poinformowali, że ekstrakty zawierające antocyjany mogą nadać akceptowalny kolor w lipidowych produktach kosmetycznych, a testy stabilności barwy sugerują, że tego typu naturalne barwniki mogą być stabilne w formulacjach kosmetycznych nawet przez okres ok. 2 lat [26]. Z kolei Sanap i in. skupili się na wzrokowym porównaniu barwy pomadek z dodatkiem naturalnych barwników z produktem referencyjnym (marketowym). Sprawdzone, czy barwa jest jednorodna, czy zapewnia dobre krycie oraz czy balsam prezentuje się na ustach w sposób estetyczny. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazały, iż pomadki powstałe z naturalnych, jadalnych składników, barwione naturalnymi barwnikami, wykazują zbliżone właściwości do formulacji obecnych na rynku i są zgodne ze standardami dla szminek. Charakteryzują się wysoką skutecznością i potencjalnymi korzyściami jak popularne formulacje dostępne w drogeriach. Dodatkowo, zapewniają, iż bazujące na naturalnych składnikach, jadalne szminki wykazują

różnorodne korzyści i w przeciwieństwie do szminek syntetycznych i/lub chemicznych nie powodują skutków ubocznych [27].

Należy zauważyć, że antocyjany (ACN) znajdujące się w owocach winorośli odpowiadają za ich czerwony kolor. Dominujące ACN występujące w wyciekach winogronowych to malwidyna, petunidyna, cyjanidyna, peonidyna i delfinidyna-3-O-glikozydy, których zawartość znacznie różni się w zależności od odmiany winogron, dojrzałości i regionalnych warunków uprawy. Należy również zauważyć, że ACN, między innymi, odgrywają kluczową rolę w ochronie skóry przed wolnymi rodnikami, zapobiegając utlenianiu lipidów cementu międzykomórkowego i korzystnie wpływając na mikrokrążenie w skórze [28].

Tabela 7. Zmiana parametrów koloru pomadek z różnym dodatkiem wycieków winogronowych

Dodatek wycieków (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
0	$7575.6 \pm 1.00^a$	$-1.2 \pm 0.17^a$	$12.9 \pm 0.15^a$	—
1	$7878.3 \pm 0.77^b$	$-1.4 \pm 0.14^b$	$13.4 \pm 0.15^a$	$1.6 \pm 0.05^a$
3	$6666.8 \pm 0.87^c$	$0.2 \pm 0.05^b$	$9.1 \pm 0.09^b$	$13.5 \pm 0.81^c$
5	$5353.3 \pm 1.01^c$	$1.7 \pm 0.02^b$	$4.4 \pm 0.14^b$	$25.5 \pm 0.34^c$

### 5.8 Analiza aktywności antyrodnikowej przeciwko rodnikowi DPPH $\cdot$ oraz całkowita zawartości polifenoli (TPC)

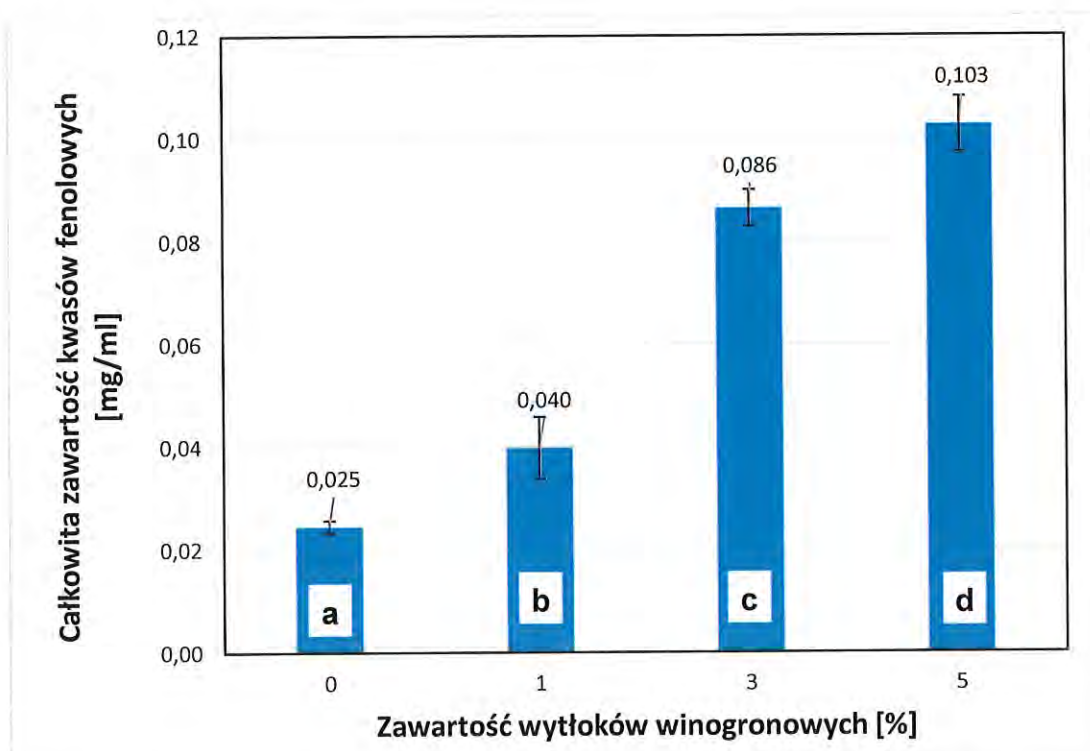
Usta są częścią ciała wrażliwą na wolne rodniki i promieniowanie UV, dlatego wymagają szczególnej ochrony. Jednym ze sposobów ochrony ust jest stosowanie balsamów do ust zawierających przeciwutleniacze. Jednak syntetyczne przeciwutleniacze w kosmetykach mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia, co wymaga stosowania naturalnych alternatyw [29].

Tabela 8. Aktywność antyoksydacyjna wobec syntetycznego rodnika DPPH' pomadek do ust z dodatkiem wyłoków winogronowych.

[%] dodatek wyłoków	Aktywność antyoksydacyjna wobec syntetycznego rodnika DPPH'
Próba kontrolna	20,5%
1%	25,75%
3%	41,77%
5%	64,44%

Aktywność antyoksydacyjna wobec syntetycznego rodnika DPPH (P3), charakteryzowała się najwyższą wartością w przypadku próbki balsamu do ust z 5% dodatkiem wyłoków winogronowych (64,44%). Wartość ta spadała wraz ze spadkiem udziału dodatku wyłoków i wynosiła odpowiednio 41,77% dla 3% dodatku, 25,75% dla 1% dodatku oraz 20,5% dla próbki kontrolnej. Taki wynik testu wynika z obecności odpowiadających za zmiany barwy balsamów - antocyjanów. Posiadają one również zdolność pochłaniania promieniowania ultrafioletowego (UV) (źródło współczynnika ochrony przeciwsłonecznej (SPF)), zdolność zmiatania wolnych rodników przeciwko 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylowi (DPPH) oraz zdolność zapobiegania tworzeniu melaniny poprzez hamowanie tyrozynazy. Pusmarani i in. przeprowadzili podobne badania dotyczące oceny stabilności formułacji balsamów do ust, jednakże ich pomadki zawierały ekstrakt metanolowy ze skórek bananów. W przypadku tym, aktywność antyoksydacyjna wykazała stężenie hamujące na poziomie 50% (IC50) [29]. W badaniu Westfall i in., formułacje balsamów do ust z dodatkiem ACN wykazały zwiększoną absorpcję promieniowania UV w porównaniu z bazą balsamu do ust i, podobnie jak balsamy do ust w niniejszym badaniu, wszystkie receptury, w tym próbka kontrolna, wykazywały wysoką inhibicję wolnych rodników DPPH. Obserwowano te efekty przy stężeniach mikrogramów na miligram podobnych lub niższych niż stężenie kwasu kojowego ( $2,41 \pm 0,06 \mu\text{g}/\text{mg}$ ). Ma to znaczenie fizjologiczne, ponieważ średnie dzienne spożycie szminki wynosi 24 mg [30]. Według Westfall'a i in. związki fenolowe należą do najdokładniej zbadanych naturalnych przeciwutleniaczy. Wykazują one również właściwości przeciwdrobnoustrojowe,

przeciwzapalne i przeciwstarzeniowe oraz są zdolne do przenikania przez barierę skórną [30]. Wytłoki winogronowe zawierają cenne związki fenolowe, a produkty uboczne winogron są powszechnie dostępne i niedrogie [30-31]. Lukman i in. opracowali balsam do ust na bazie ekstraktu z marchwi (*Daucus carota L.*) tworząc formułę balsamu do ust o różnych stężeniach ekstraktu (10%, 15% i 20%) [30]. Balsamy do ust zawierające ekstrakty z marchwi wykazywały dobre właściwości fizyczne, w tym jednorodność, zmienność koloru w zależności od stężenia ekstraktu oraz pH w zakresie odpowiednim dla kosmetyków do ust (4,5–6,5). Testy antyoksydacyjne wykazały, że im wyższe stężenie ekstraktu z marchwi, tym większa aktywność antyoksydacyjna, co potwierdzają wartości IC<sub>50</sub> wynoszące 5,9214 ppm (F1), 3,5381 ppm (F2) i 1,9427 ppm (F3), które są klasyfikowane jako bardzo silne przeciwutleniacze [32].



Rys 11. Całkowita zawartość kwasów fenolowych. (a, b, c, d – grupy jednorodne (te same litery oznaczają przynależność do jednej grupy jednorodnej przy  $\alpha=0,05$ )).

Zgodnie z doniesieniami Westfalla i in. związki fenolowe należą do najlepiej przebadanych, naturalnych przeciwutleniaczy [30]. Wytłoki winogronowe stanowią bogate źródło związków fenolowych, przy czym produkty uboczne przetwórstwa winogron charakteryzują się powszechną dostępnością oraz relatywnie niskim kosztem pozyskania [30-31]. Z perspektywy inżynierii materiałów kosmetycznych

czyni to je atrakcyjnym surowcem funkcjonalnym wpisującym się w koncepcję zagospodarowania produktów odpadowych. Pomadki, z dodatkiem rozdrobnionych wycieków winogronowych w formułacji z 5% dodatkiem wycieków winogronowych, zawierały aż 0,103 mg kwasów fenolowych. Z kolei w próbach z 3% dodatkiem było to 0,086 mg, 1% - 0,04 mg. Próba kontrolna, czyli pomadka bez dodatku wycieków, osiągnęła wartość 0,025 mg. Wraz ze wzrostem udziału wycieków winogronowych w formułacji zaobserwowano systematyczny wzrost całkowitej zawartości fenoli, co wskazuje na bezpośrednią zależność pomiędzy stężeniem surowca roślinnego a poziomem związków bioaktywnych w gotowym produkcie. Uzyskane wyniki sugerują, że wzbogacenie formuły balsamu do ust wyciekami winogronowymi może stanowić efektywną strategię zwiększenia potencjału antyoksydacyjnego preparatu, a tym samym potencjalnie wspierać ochronę delikatnej skóry ust przed stresem oksydacyjnym indukowanym czynnikami środowiskowymi.

W ostatnich dekadach obserwuje się globalny trend ukierunkowany na opracowywanie wysokoefektywnych filtrów przeciwsłonecznych chroniących przed promieniowaniem UV. Równocześnie, w związku ze wzrostem zapadalności na nowotwory skóry, rośnie zainteresowanie naturalnymi związkami bioaktywnymi, które – poza właściwościami antyoksydacyjnymi – wykazują działanie przeciwzapalne oraz immunomodulujące, zapewniając wielokierunkową ochronę przed skutkami ekspozycji na promieniowanie UV [30]. Kwasy fenolowe oraz flawonoidy uznawane są za szczególnie obiecujące składniki fotoochronne ze względu na zdolność do ograniczania stresu oksydacyjnego, redukcji odpowiedzi zapalnej oraz przeciwdziałania immunosupresji indukowanej promieniowaniem. Ich potencjalne zastosowanie obejmuje zarówno preparaty ochronne, jak i produkty do pielęgnacji skóry po ekspozycji na słońce, gdzie miejscowa aplikacja może przyczynić się do ograniczenia rumienia. W tym kontekście winogrona, produkty ich przetwarzania oraz wycieki winogronowe postrzegane są jako perspektywiczne, naturalne źródła związków o potencjale fotoochronnym [30-31].

## 6. WNIOSKI

Postawiona w rozprawie doktorskiej hipoteza badawcza dotycząca wpływu różnych dodatków roślinnych do wyrobów kosmetycznych na właściwości fizyko-chemiczne w zależności od rodzaju matrycy została częściowo potwierdzona. Z przeprowadzonych badań wysunięto w tym kierunku następujące wnioski:

1. Dodatek łupiny orzecha laskowego do mydeł glicerynowych, bez względu na jego procentowy udział, nie powoduje istotnej statystycznie różnicy w pomiarach twardości.
2. Dodatek wyłoków jabłkowych i marchwiowych istotnie obniżył twardość mydła ługowego (nawet o ponad 90%), co sprzyja uzyskaniu produktu o korzystniejszych właściwościach użytkowych.
3. Dodatek wyłoków winogronowych w stosunku do próby kontrolnej nie powoduje różnicy statystycznie istotnej w przypadku sił penetracji.
4. Dodatek wyłoków winogronowych istotnie zmniejszył siłę tarcia pomadek do ust (maksymalnie o około 19%), co może przekładać się na łatwiejszą aplikację i większy komfort użytkowania.
5. Siły tarcia mydła ługowego, zarówno z dodatkiem wyłoków marchwiowych jak i jabłkowych, oraz próba kontrolna (bez dodatku) nie różnią się statystycznie.
6. Mydło glicerynowe w przypadku tarcia dynamicznego pomiędzy próbką kontrolną (bez dodatku łupiny orzecha laskowego), poszczególnymi próbkami z dodatkiem łupiny orzecha laskowego oraz próbką komercyjnego mydła bezzapachowego – nie różni się statystycznie. Różnicę statystycznie istotną zauważono jedynie podczas porównania poszczególnych próbek mydła glicerynowego produkcji własnej i mydła komercyjnego bezzapachowego do popularnego mydła glicerynowego o zapachu mango.

Druga hipoteza badawcza dotycząca wpływu aktywnych związków zawartych we wprowadzonych dodatkach roślinnych do wyrobów kosmetycznych została potwierdzona. Na podstawie badań wysunięto następujące wnioski:

7. Dodatek wyłoków winogronowych istotnie zwiększał aktywność antyrodnikową pomadek do ust – przy 5% udziale dodatku odnotowano wzrost

o ponad 214% w porównaniu z próbą kontrolną, co potwierdza potencjał wyłoków jako naturalnego źródła związków przeciwutleniających.

8. Wzrost udziału wyłoków winogronowych w formulacji istotnie zwiększał całkowitą zawartość związków fenolowych, osiągając przy 5% dodatku wzrost o ponad 300% względem próby kontrolnej, co potwierdza potencjał wyłoków jako źródła bioaktywnych związków.
9. Zastosowanie wyłoków winogronowych wpłynęło na zmianę barwy pomadek do ust, potwierdzając, że dodatki roślinne mogą skutecznie modyfikować właściwości barwne kosmetyków.

Dodatki wyłoków spożywczych lub ekstraktów pochodzących z owoców/warzyw do receptur balsamów do ust mają potencjał jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy, a ich skuteczność rośnie wraz ze wzrostem stężenia ekstraktu. Produkty te mogą stanowić bezpieczną i korzystną naturalną alternatywę kosmetyczną do ochrony ust przed szkodliwym działaniem wolnych rodników.

Przeprowadzone badania laboratoryjne dostarczyły nowych informacji oraz metod, które poszerzają stan wiedzy w zakresie produkcji wyrobów kosmetycznych z poprodukcyjnymi dodatkami roślinnymi. Do najważniejszych wniosków poznawczych należą:

Wzbogacenie formulacji kosmetyków o dodatek surowców ubocznych przemysłu spożywczego nie powoduje, że tak wyprodukowany produkt różni się jakościowo od popularnych kosmetyków dostępnych w drogeriach.

Opracowana koncepcja utylizacji produktów ubocznych z przemysłu spożywczego wpisuje się w technologię obiegu zamkniętego, rozwijając kolejną możliwość ich przetwarzania.

## BIBLIOGRAFIA:

1. Lusiak, P.; Mazur, J.; Sobczak, P.; Zawislak, K.; Panasiewicz, M. The use of carrot and apple pomace in the production of healthy snack bars. *Agricultural Engineering*. **2023**, *27*, 289-300.
2. Rodrigues, R.; Alves, R. C.; Oliveira, M. Exploring Olive Pomace for Skincare Applications: A Review. *Cosmetics*. **2023**, *10(1)*:35.
3. Gracey, P. R.; Tako, E. Apple and grape pomace: emerging upcycled functional ingredients in processed meat products, designed to increase polyphenol and fiber contents. *Sustainable Food Technology*. **2025**, *3(4)*, 861-874.
4. Derler, S.; Gerhardt, L. C. Tribology of Skin: Review and Analysis of Experimental Results for the Friction Coefficient of Human Skin. *Tribology Letters*. **2011**, *45*, 1-27.
5. Vilhena, L.; Ramalho, A. Friction of Human Skin against Different Fabrics for Medical Use. *Lubricants*. **2016**, *4(1)*, 6.
6. Wierzcholski, K.; Gospodarczyk, J. A new research on human skin-lubrication problems. *Quarterly tribologia*. **2023**, *305(3)*, 103-116.
7. Dini, I. "Edible Beauty": The Evolution of Environmentally Friendly Cosmetics and Packaging. *Antioxidants*. **2024**, *13(6)*, 742.
8. Machado, M.; Silva, S.; Costa, E. M. By products as a Sustainable Source of Cosmetic Ingredients. *Applied Sciences*. **2024**, *14(22)*, 10241.
9. Mondello, A.; Salomone, R.; Mondello, G. Exploring circular economy in the cosmetic industry: Insights from a literature review. *Environmental Impact Assessment Review*. **2024**, *105*, 107443.
10. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M. E.; Berset, C. Use of Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Food Sci. Technol*. **1995**, *28*, 25–30.
11. Singleton, V.L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventos, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol*. **1974**, *299*, 152–178.
12. de Lima, L. S.; Illiceto, G. C.; Velasco, M. V. R.; Dario, M. F. Development and evaluation of the effectiveness of a solid shampoo bar. *Biomedical and Biopharmaceutical Research*. **2023**, *20(2)*, 28-42.
13. Kasperaviciene, G.; Savickas, A.; Kalveniene, Z.; Velziene, S.; Kubiliene, L.; Bernatoniene, J. Evaluation of Beeswax Influence on Physical Properties of Lipstick Using Instrumental and Sensory Methods. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. **2016**, 3816460.

14. Pawar, R. S.; Chandakavathe, B. R. A Polyherbal Approach to Hair Care: Development and Evaluation of a Solid Shampoo Bar. *International Journal of Innovative Science and Research Technology*. **2025**, *10(6)*, 2228-2232.
15. Kattupalli, P.; Babu, P. S.; Teja, G. S.; Archana, M.; Rama, P. Formulation and Evaluation of Polyherbal Shampoo Bar. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. **2024**, *16*, 90-96.
16. Zayed, L.; Gablo, N., Kalcakova, L.; Dordevic, S.; Kushkevych, I.; Dordevic, D.; Tremlova, B. Utilizing Used Cooking Oil and Organic Waste: A Sustainable Approach to Soap Production. *Processes*. **2024**, *12(6)*, 1279.
17. Rafferty, D.W.; Dupin, L.; Zellia, J.; Giovannitti-Jensen, A. Predicting lipstick sensory properties with laboratory tests. *Int. J.Cosmet. Sci.* **2018**, *40*, 451–460.
18. Bani-Hani, E. H.; Lopez, J.; Mohanan, G. Data on the coefficient of static friction between surfaces coated with different sizes of rubber granules produced from used tires. *Data in Brief*. **2019**, *22*, 940–945.
19. Stropek, Z. Methods of description and interpretation of impact tests results of fruit and vegetables. *Agricultural Engineering*. **2020**, *24(4)*, 95-104.
20. Tarko, T.; Duda-Chodak, A.; Bebak, A. Aktywność biologiczna wybranych wyłoków owocowych oraz warzywnych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. **2012**, *4*, 55-65.
21. Mazur, J., Wójcik, M.; Różyło, R.; Sobczak, P.; Panasiewicz, M.; Obidziński, S. Frictional Properties of Soaps with the Addition of Ground Hazelnut Shells. *Materials*. **2024**, *17(12)*, 2966.
22. Paputungan, F.; Momuat, L. I.; Suryanto, E. Kualitas dan Aktivitas Antioksidan dari Sabun Mandi Scrubdengan Penambahan Serbuk Eucheuma spinosum. *Research and Technology*. **2023**, *23(1)*, 55-64.
23. Vandorou, M.; Plakidis, C.; Tsompanidou, I. M.; Adamantidi, T.; Panagopoulou, E. A.; Tsoupras, A. A Review on Apple Pomace Bioactives for Natural Functional Food and Cosmetic Products with Therapeutic Health-Promoting Properties. *Int J Mol Sci*. **2024**, *9;25(19)*, 10856.
24. Tang, S. C.; Yang, J. H. Dual Effects of Alpha-Hydroxy Acids on the Skin. *Molecules*. **2018**, *23(4)*, 863.
25. Mirghani, M. E. S.; Che Man, Y. B.; Jinap, S.; Baharin, B. S.; Bakar, J. FTIR Spectroscopic Determination of Soap in Refined Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. **2002**, *79(2)*, 111-116.
26. Brudzyńska, P.; Sionkowska, A.; Grisel, M. Plant-Derived Colorants for Food, Cosmetic and Textile Industries: A Review. *Materials*. **2021**, *14(13)*, 3484.

27. Sanap, S. C.; Pawar, S. B.; Gore, A. A.; Salve, M. T. Formulation And Evaluation Of Functional Herbal Edible Lipsticks Using Natural Coloring Ingredients. *International journal of pharmaceutical sciences*. **2024**, *2(5)*, 378-383.
28. Oborska, A. Kosmetyczne zastosowanie winorośli. *Chem. Rev.* **2015**, *9(10)*, 18–20.
29. Pusmarani, J. Formulation and Antioxidant Activity of Lip Balm Containing Banana Peel (*Musa paradisiaca* var. *Sapientum*) Methanol Extract. *Indonesian Journal of Pharmaceutical Science and Technology*. **2023**, *5(1)*.
30. Westfall, A.; Sigurdson, G. T.; Giusti, M. M. Antioxidant, UV Protection, and Antiphotaging Properties of Anthocyanin-Pigmented Lipstick Formulations. *J. Cosmet. Sci.* **2019**, *70*, 63–76.
31. Soto, M. L.; Falque, E.; Dominguez, H. Relevance of Natural Phenolics from Grape and Derivative Products in the Formulation of Cosmetics. *Cosmetics*. **2015**, *2*, 259–276.
32. Lukman, H.; Shofia, V.; Salsabila, S. N.; Maysaroh, T. Antioxidant Activity Evaluation of Carrot (*Daucus carota* L.) Extract-Enriched Lip Balm: A Natural Approach for Lip Protection. *Indonesian Journal of Science and Pharmacy*. **2024**, *2(2)*, 65-69.

**KOPIE OPUBLIKOWANYCH PRAC WCHODZĄCYCH W  
SKŁAD CYKLU PUBLIKACJI**

P1 Łusiak, P., Sobczak, P., Mazur, J., Wójcik, M., Romańska, A. „Use of fruit pomace in the production of selected cosmetics”. Farm machinery and processes management in sustainable agriculture. XII International Scientific Symposium FMPMSA 2024, Lublin, Poland / edited by Edmund Lorencowicz, Jacek Uziak, Bruno Huyghebaert, Springer.

**(20 pkt. MNiSW, IF 2024: 0)**

# Use of Fruit Pomace in the Production of Selected Cosmetics

Patrycja Łusiak , Paweł Sobczak <sup>(✉)</sup> , Jacek Mazur , Monika Wójcik ,  
and Adrianna Romańska

Department of Food Engineering and Machines, University of Life Sciences, Głęboka 28,  
20-612 Lublin, Poland  
pawel.sobczak@up.lublin.pl

**Abstract.** Constantly developing branches of the food industry, increasing environmental pollution as well as the fashion for smart-, novel- and superfoods, which appeared some time ago - force modern scientists to constantly look for new, more creative solutions for effective management of waste as additives to food, or functional food. What is regarded as waste in one factory may be a valuable raw material with high nutritional value in another. The current goal of food producers is completely waste-free production, using post-production waste as an enriching raw material for popular, widely available food products, and being used for new food sources (e.g. edible insects), which can be used both as food - in itself, as well as a valuable feed additive.

**Keywords:** Sustainability · Production · Utilization · Pomace · Cosmetology · Shampoo

## 1 Introduction

Shampoo is an essential product for keeping scalp and hair clean. Products dedicated to scalp and hair care have been one of the largest segments of the cosmetics industry for years. The cosmetics market offers shampoos in a variety of forms, usually the liquid form or the solid form, like shampoos in bars that have increasingly gained popularity. Shampoo was developed to replace soap in cleansing the scalp and hair by removing unwanted impurities. Most of the impurities in daily life, including sebum produced by the sebaceous glands of the scalp, are insoluble in water, so it is extremely difficult to remove them from the surface of the skin and the hair shaft. It is, therefore, necessary to use a product that will help remove these impurities to cleanse the skin and hair, give freshness, and improve the visual effect of the hairstyle [1].

The cosmetics market is constantly evolving and adapting to current trends. One of these is the waterless trend, an eco-friendly approach to products and care. It responds to environmental changes caused by the overexploitation of naturally occurring bodies of water. The term “waterless” refers primarily to the reduction in water consumption and applies not only to the production of cosmetics (waterless formulations) but also to packaging and the subsequent use of cosmetics. The increase in popularity of this

type of products and the trend that is still prevailing was observed in Europe already in 2015. The reduction of water in cosmetics was supposed to benefit the active ingredients by increasing their concentration in the product and thus achieving more effective formulations. Today, waterless cosmetics combine aspects of conscious care, sustainable production, as well as concern for the environment and natural resources. Growing consumer awareness of sustainability means that natural products are steadily gaining in popularity because they are safe for the environment and for human health [1, 2].

Shampoo can be defined as a cosmetic preparation, packed in a convenient form for use, used to cleanse the scalp and hair of dirt, residues of hair styling products, and environmental pollutants. The main objectives of shampoo include: maintaining the physiological balance of the skin and essential components of the hair and making hair shiny for beautification and improved aesthetics. It is worth noting that shampoo is selected according to the needs of the scalp. The shampoo should be easy to remove by rinsing with water and produce sufficient lather to meet the users' needs, and it should also be non-toxic and non-irritating to the hair and scalp to avoid side effects as well as skin and eye irritation [3, 4].

On the cosmetics market, one can find products for daily care of the scalp and hair that differ primarily in their properties and composition. Among the commercial shampoos, in addition to the standard cleaning and conditioning shampoos, there are "specific" shampoos referred to as *specialised*. In their composition, there are additional functional ingredients that address, for example, scalp problems. Nowadays, shampoo is not just a product to keep the skin clean but a product that is able to sustain the effects of a scalp and hair treatment in specific disease states. Specialised shampoos contain antibacterial agents, natural essential oils, or extracts effective in the treatment of dandruff, dermatitis, as well as other hair diseases. Balancing good hair cleansing and beautifying is an art achieved by mixing different ingredients in the right proportions in a formulation. Modern advances in chemistry and technology have made it possible to replace soap bases with complex formulations that contain cleansing agents and conditioning agents along with functional additives, preservatives, aesthetic additives, and sometimes even medically active ingredients [1, 2].

Shampoos in a bar form are relatively new products in the cosmetics industry. Such shampoos fit in with current trends in the cosmetics market. Consumers are looking for products with the shortest composition, if possible natural, consisting of quality constituents, and with desirable application properties. The prevailing climate crisis has made it necessary to take care of the environment. As a result, cosmetics manufacturers are introducing new ideas already in the formulation stage. Currently, the most popular ones in the cosmetics industry include:

- the zero waste concept, which aims to minimise waste generation,
- the waterless concept, which focuses on conserving water resources
- the plasticless concept, which pertains to the reduction of plastic use
- the eco-friendly concept, which refers to the use of completely safe and environmentally friendly ingredients, e.g. raw plant-based materials must come from certified cultivation.

Analysing the composition of shampoo bars, it can be seen that they fit in with the above ideas. The main difference between traditional shampoos and bar shampoos is the

water content of the composition. Traditional shampoos contain around 90% of water, whereas the content of water in shampoo bars is only around 15%. The surfactant in solid form is the most abundant constituent and accounts for about 40–50% of the formulation. It has cleansing and foaming properties, which contribute to the effective washing of the scalp and hair [5–7].

The aim and methodological scope of the study were to design a solid-state shampoo recipe and modify it by adding crushed hazelnut shells, make the shampoos under laboratory conditions, and assess their quality. The shampoos obtained were compared with shampoo bars available in the drugstore.

The quality of the shampoo was assessed by measuring its cut and penetration resistance, as well as hardness.

## 2 Material and Methods

The first stage of the work consisted of selecting raw materials appropriate for the production of a solid shampoo. Based on the literature data, the following ingredients were chosen for the formulation.

Ingredients for 60 g shampoo bar with cocoa butter for dry hair:

- 18 g Honeyquat – honey derivative
- 23.4 g Theobroma Cacao Seed Butter
- 18 g Decyl Glucoside
- 180 g Sodium Cocoyl Isethionate (SCI) powder
- 30.6 g Sacha Inchi organic oil
- 10.8 g Cetyl alcohol
- 77.4 g Kaolin Clay
- 1.8 g Cymbopogon Martini (Palmarosa) Oil

The recipe was modified by adding 10 g of ground hazelnut shells (particle size of 200  $\mu\text{m}$ ) and 5 ml of palmarosa oil.

Method of production:

1. Two glass beakers, of 100 ml and 500 ml, and a laboratory balance were prepared. In the 100 ml beaker, cocoa seed butter, decyl glucoside, Sacha Inchi oil and cetyl alcohol were weighed out using the balance. In the 500 ml beaker, clay and SCI were weighed out.
2. A water bath was prepared. A container was filled with boiling water to  $\frac{3}{4}$  of its height and placed on a burner. The beaker containing cocoa butter, decyl glucoside, and Sacha Inchi oil was put into the water bath and heated until the ingredients dissolved and combined.
3. The beaker was removed from the water bath once the ingredients were dissolved. The entire mixture was poured into the second beaker of larger capacity, which contained clay and SCI.
4. Finally, honeyquat and palmarosa essential oil were added. The entire mixture was blended.
5. The resulting substance was removed from the beaker and placed in a flat dish for thorough mixing. The mixture for the shampoos was kneaded with hands.

6. The finished mass, of consistency similar to wet sand, was divided into 2 equal parts.
7. One part of the mixture was the basic recipe of the shampoo, while the other was enriched by adding 10 g of ground hazelnut shells and 5 ml of palmarosa oil. The mixture was blended again.
8. The resulting masses were placed in separate moulds.
9. Once cooled, they were transferred to a freezer for 3 h and then set aside to dry for 2 days.
10. Assessment of the quality of the obtained shampoos included testing penetrator force and work, cutting force and work, and crushing resistance (hardness) in a Micro Stable Pro TA.XT PLUS texture analyser.
11. Tests were performed on samples at room temperature. Shampoo samples were subjected to penetration (piercing), cutting and hardness measurement, respectively, in a horizontal stacking position. The way in which samples were placed is shown in Fig. 1.

The figures below show a schematic drawing of the test bench used to measure the cutting process. By replacing the texture analyser testing head, further parameters, such as hardness and penetration force, were determined on the same bench.

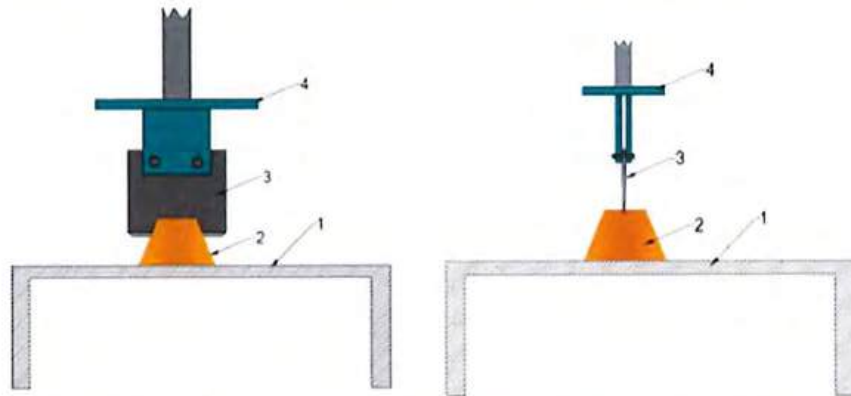


Fig. 1. The process of cutting shampoo horizontally [own elaboration].

1. Texturometer base
2. Shampoo
3. Texturometer blade
4. Texturometer arm

The hardness measurement was carried out on the bench shown above, by selecting the appropriate measurement parameters: distance 6.5 mm, sample diameter 27 mm, and sample height 13 mm. The measurement was carried out at a speed of 1 mm/s, with a cylinder having a 35 mm diameter. The cut resistance test was carried out at a speed of 5 mm/s, with a knife thickness of 2.5 mm and with a distance of 18 mm. The diameter of the samples was 27 mm for the basic and modified versions of the shampoo and 25 mm for the drugstore shampoo sample. The sample height was 13 mm for the basic and modified versions and 10 mm for the drugstore sample. In the case of penetration forces,

the measurements were carried out at a speed of 1 mm/s and a needle thickness of 2 mm. The diameter and height of the basic and modified formulation shampoo samples were 27 mm and 13 mm, respectively, while for the drugstore sample, they equalled 25 mm and 10 mm, respectively. All tests were carried out in six repetitions.

### 3 Research Results and Discussion

The following figures present the results of the quality assessment of the shampoos that were produced.

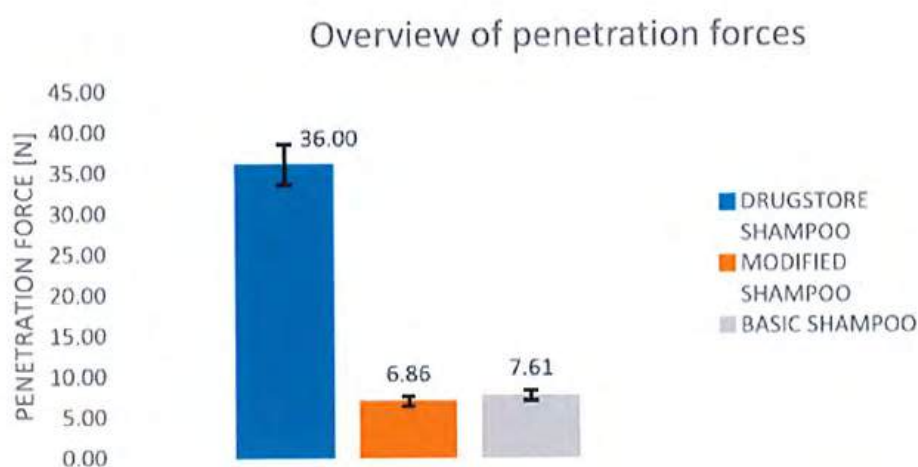


Fig. 2. Overview of penetration forces of shampoo bars [own elaboration].

The obtained results for penetration force measurements for all shampoos indicate that the highest one occurred in the case of the drugstore shampoo and equalled 36 N. This value is more than 5 times higher than the value obtained for the shampoo with the modified formulation. The differences in the composition of the products may cause the disparity in values obtained. The basic and modified shampoo had the same base ingredients, based on a mild surfactant powder derived from coconut oil - Sodium Cocoyl Isethionate (SCI). The composition of the drugstore shampoo was based on a mixture of three surfactants: Sodium Coco Sulfate (SCS), Disodium Lauryl Sulfosuccinate, and the auxiliary surfactant - Cocamidopropyl Betaine. Using more powdered raw materials as well as fatty and auxiliary substances may have influenced the differences in consistency of the products, increasing the hardness and thus resulting in obtaining the measurements in significant deviation, as shown in Fig. 2.

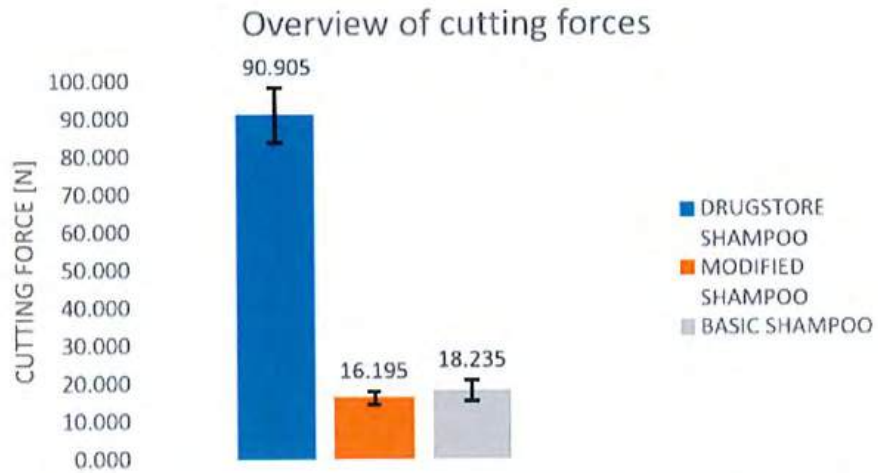


Fig. 3. Overview of the cutting forces of shampoo bars [own elaboration].

The measurements of the cutting force values of the shampoos, recorded at room temperature of 22 °C, are shown in Fig. 3. All three samples subject to the cutting process were placed horizontally relative to the texturometer. The graph shows that the highest cutting force characterised the drugstore shampoo and equalled 90.9 N, while the lowest was recorded for the shampoo with the modified formulation. The result obtained for the drugstore shampoo may be caused by the difference in the formulation of the product, as it contained other fatty components, including coconut oil, which is characterised by hard consistency at room temperature. This might have influenced the hardness of the shampoo bar and explains the need to use more force to cut it.

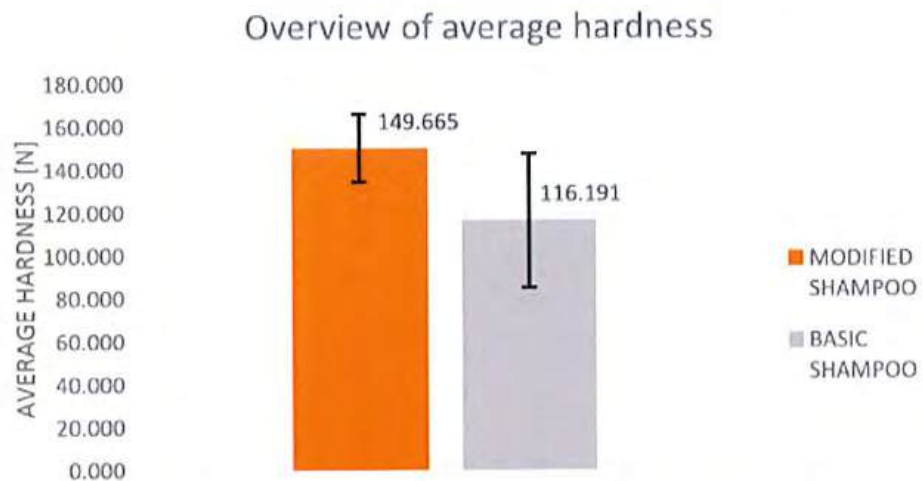


Fig. 4. Overview of average hardness of shampoo bars [own elaboration].

As shown in Fig. 4, the results reveal the difference in hardness between the basic shampoo and the shampoo with the modified formulation. By comparing the values obtained, one can see that the texture analyser had to use a higher force to compress the sample with the modified formulation. The value measured was 149.6 N and was 28.7% higher than the value obtained for the shampoo with the basic formulation. This may be related to the addition of more oil and dry ground hazelnut shells, which affected the consistency of the product by increasing its hardness. The hardness of the drugstore shampoo was not determined due to its high hardness exceeding the measurement range.

#### 4 Conclusions

The shampoos designed and made under this research were subject to evaluation concerning the penetration force and work, cutting force and work, as well as hardness. The results obtained for the shampoo bars were compared to those obtained for the drugstore shampoo in the same form. The tests carried out made it possible to evaluate the final products and to conclude that the most important aspect in the case of shampoo bars is the correct composition of the formulation and selection of raw materials. The composition of raw materials has a major impact on the durability characteristics of shampoo bars. Adding natural raw materials to the recipe to improve the consistency and thus influence the hardness of the bar will increase the performance of the product. This, in turn, will make it more resistant to moisture and temperature when the cosmetic is kept in a bathroom.

#### References

1. Zhang, Y., Alsop, R.J., Soomro, A., Yang, F.C., Rheinstadter, M.C.: Effect of shampoo, conditioner and permanent waving on the molecular structure of human hair. *Peer J.* 1296 (2015)
2. Bhushan, B.: Introduction – human hair, skin and hair care products. *Biological and Medical Physics. Biomedical Engineering*, 1–19 (2010)
3. Robbins, C.: *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*. Chemistry, Materials Science (1994)
4. Koch, S., Tridico, S.R., Bernard, B.A., Shriver, M.D., Jablonski, N.G.: The biology of human hair: A multidisciplinary review. *Am. J. Hum. Biol.* 32(2) (2020)
5. Maciejczyk, E.: Trendy na rynku kosmetycznym: duży wpływ technologii i influencerów. *Chemia i Biznes. Rynek Kosmetyczny i Chemii Gospodarczej* 1(32), 12–15 (2021)
6. Szampony w kostce i ich charakterystyka ([przemyslkosmetyczny.pl](http://przemyslkosmetyczny.pl)). Last accessed 24 April 2024
7. Duragkar, A., Chande, S., Pradhan, J.: Oil infused shampoo: current hair care trend. *Int. J. Current Eng. Scient. Res.* 6(1), 1026–1031 (2019)

P2 **Łusiak, P.**, Różyło, R., Mazur, J., Sobczak, P., Matwiczuk, A. „*Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry*”. Scientific Reports 2024, 14, 4687.

**(140 pkt. MNiSW, IF 2024: 3,9)**



OPEN **Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry**

Patrycja Łusiak<sup>1</sup>, Renata Różyło<sup>1,2,3</sup>, Jacek Mazur<sup>1</sup>, Paweł Sobczak<sup>1</sup> & Arkadiusz Matwijnuk<sup>2,3</sup>

The present study investigated several properties such as friction, hardness, penetration work, and cutting forces in soaps formulated with apple and carrot pomace at varying concentrations of 5%, 10%, and 15%. To gain insights into the molecular-level alterations within the formulated soap samples, they were spectroscopically analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy. The sliding friction analyses revealed that the investigated extrudate additives had no significant impact on the frictional forces of the soaps. However, notable differences were observed in the cutting force, hardness, and penetration work between the control and pomace-added samples. Excluding the control samples, no statistically significant distinctions were found between the cutting force, hardness, and work of penetration of soaps containing apple pomace and carrot pomace. Moreover, the quantity of pomace incorporated did not induce any significant variations in the results. The obtained samples were characterised at the molecular level using FTIR Fourier transform infrared spectroscopy. On the other hand, alterations in band intensities suggested improved molecular packing of the compounds within the samples due to the presence of the additives.

**Keywords** Fourier-transform infrared spectroscopy, Soap, Pomace, Friction, Hardness, Cutting forces, Penetration work

The increasing popularity of fruit-based products, including juices, purees, and smoothies, has led to a rise in the production waste known as pomace. Pomace refers to the remnants of fruits, vegetables, or seeds that result from the pressing of juices or oil. Effective disposal of the unused part of the raw material is a significant challenge for the food industry. Various studies highlight the potential usage of pomace across diverse industries<sup>1</sup>. In the food sector, these waste products are used as ingredients in fruit teas and as additives in confectionery and bakery products<sup>2</sup>.

In the cosmetic industry, extracts derived from pomace are ingredients in different cosmetic formulations, whereas, in the textile industry, pomace is utilized as an alternative raw material for the production of animal skin<sup>3,4</sup>.

Fruits and vegetables have a perfect blend of sugars, acids, and aromatic compounds developed and stored during their ripening process. These products are a rich source of vitamins, especially vitamins A and C, minerals, and bioactive compounds<sup>5</sup>.

For instance, apples and carrots are characterized by their high content of ursolic acid, ascorbic acid, malic acid, succinic acid, chlorogenic acid, and quinic acid. Beyond their nutritional benefits, these fruit organic acids can also be applied externally, directly to the skin<sup>3,4</sup>.

Organic acids are common exfoliating substances used in dermatology and cosmetology. They are used in the treatment of conditions such as acne, skin hyperpigmentation, and dead skin exfoliation procedures (commonly known as chemical peeling). During the exfoliation procedure, organic acids are applied to the skin surface in a controlled manner<sup>6</sup>. The depth of epidermal exfoliation depends on the concentration, the type of agent, and the duration of its contact with the skin<sup>7</sup>. Products with acid concentrations less than 4% work by weakening

<sup>1</sup>Department of Food Engineering and Machines, University of Life Sciences in Lublin, Akademicka 13, 20-950 Lublin, Poland. <sup>2</sup>Department of Biophysics, University of Life Sciences in Lublin, Akademicka 13, 20-950 Lublin, Poland. <sup>3</sup>ECOTECH-COMPLEX – Analytical and Programme Centre for Advanced Environmentally-Friendly Technologies, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland. ✉email: renata.rozylo@up.lublin.pl

corneocytes adhesion, which facilitates the removal of the keratinized epidermis. Higher concentrations of acid in the products coupled with low pH induce epidermolysis by disrupting the desmosomal connections of the basal cell layer of the epidermis. To optimize the exfoliation potential of soaps, a synergistic approach can be used by combining both mechanical (by abrasion) and enzymatic (involving small amounts of acids in the pomace) exfoliation methods. This dual strategy if applied could enhance the efficacy of the exfoliation process<sup>5,9</sup>.

Although there is a lack of studies in the existing literature on the subject, there is a noticeable surge in the demand for soaps with natural additives. The ecological prospect of soap production using natural products presents a promising alternative to the synthetic chemicals used in traditionally formulated soaps<sup>10,11</sup>. Therefore, researchers have directed their focus toward the use of biomass waste for soap production.

To date, date syrup biomass waste has been used to produce soaps with enhanced antibacterial and antioxidant activity<sup>12</sup>.

Other studies have made use of agricultural wastes such as cocoa pod husks, palm bunch waste, sorghum husks, and peanut shells for the production of black soaps. Soaps formulated with these agro-wastes exhibited excellent solubility, texture, effective washing, and foaming abilities<sup>13</sup>. Other experiments utilized almond shells and orange peels and used cooking oil to craft soaps. Consumer acceptance studies confirmed the high potential of these additives in soap production<sup>14</sup>. Febriani et al.<sup>15</sup> introduced an extract from waste oil palm leaves for the production of antibacterial soap, showcasing antimicrobial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. Furthermore, different aqueous extracts from household organic wastes including red beet, potato, papaya, lemon, and flowers were processed to formulate coconut oil-based soaps. These different soap formulations as the final product were chemical-free alkaline organic soaps with excellent foaming and cleaning properties<sup>16</sup>. These products enhanced the exploration of sustainable innovative soap formulations with different functional properties.

The objective of this research is to assess the feasibility of using by-products from the food industry, i.e., apple and carrot pomace, for cosmetic applications by introducing them as additives in soap production. In our study, additives in the form of carrot and apple pomace were selected to play the role of exfoliants due to their friction-inducing particles. The soaps formulated with these additives were subjected to quality assessment using specialized laboratory equipment.

To enhance the depth of analysis of the obtained samples, they were studied, assessed, and compared in terms of changes occurring at their molecular level with the help of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). FTIR is a noninvasive, fast, efficient, and cost-effective research method. Its versatility allows us to assess the quality of materials of various origins along with their potential molecular changes and interactions in the samples influenced by the processing agents and their applied additives.

## Material and methods

### Material

The research utilized soap made in our in-house laboratory with the pomace generated using a prototype basket press designed by our team. The initial phase involved the preparation of a control soap mixture (base soap) without any additives, constituting 100% of raw material (Table 1). Subsequently, 5%, 10%, and 15% of carrot or apple pomace were incorporated into the whole mixture. Prior to molding, the soap mixture with the appropriate amount of pomace was thoroughly whipped up for a minute. The compositions of soap mixture were as follows: Apple pomace containing a dry matter content—80 g/100 g (d.m.), sugar content—1.2 g/100 g (d.m.), fiber content—6.7 g/100 g (d.m.), and protein content—0.66 g/100 g (d.m.). In comparison, the pomace of carrots contained a slightly higher proportion of dry matter—80.8 g/100 g (d.m.), approximately half the sugar content—0.68 g/100 g (d.m.), a small proportion of dietary fiber—0.4 g/100 g (d.m.), and a proportion of dietary protein—0.27 g/100 g (d.m.).

To prepare the samples, all the ingredients specified in the recipe were measured. The solid fats (coconut oil and beeswax) were dissolved in a water bath, which means that they were placed in a separate vessel, which was placed in a vessel with heated water. The fats in liquid form (sunflower oil and olive oil) were poured into a separate vessel. The alkali solution (NaOH in distilled water) was prepared and then cooled. Following the dissolution of solid fats, they were poured into a vessel with the liquid oils. Subsequently, NaOH and pomace were added and mixed thoroughly to achieve the desired consistency. The formulated soaps were poured into cylindrical silicon molds with a diameter of 26 mm ( $\pm 0.1$  mm) and a height of 12 mm ( $\pm 1$  mm) with a tare weight of 5 g ( $\pm 0.5$  g). They were then cooled for 24 h. There were 114 soaps tested, which means that 18 soaps were tested for each sample.

Ingredient	Amount (wt%)
Sunflower oil	20.2
Coconut oil	20.2
Olive oil	28.2
Beeswax	2.4
Distilled water	19.4
NaOH	9.6

**Table 1.** The percentage composition of the base soap.

### Measurement of the mechanical properties of soaps

The obtained soap samples with the addition of crushed pomace were subjected to comprehensive quality assessment by determining their mechanical parameters such as dynamic friction, measurement of the maximum cutting force, and resistance during sample penetration.

#### *Measurement of the friction force*

The evaluation of soap friction parameters was implemented using cylindrical soap samples with a diameter of 26 mm ( $\pm 0.1$  mm), a height of 12 mm ( $\pm 1$  mm), and a tare weight of 5 g ( $\pm 0.5$  g).

Friction force measurements for each sample were conducted against a synthetic leather with the surface being moistened with distilled water (1 cm<sup>3</sup> of water spread over the analyzed surface 10 s before the test) at a relative humidity of  $40\% \pm 5\%$ . The applied sample load was equal to 200 g. The measurements were performed on a modified friction bench as described in our earlier study<sup>17</sup>. The adjustment entailed varying the mounting and movement of the sample in order to better cooperate with the dimensions and form of the tested cylindrical samples while assuring parameter stability during measurements.

The measurements were calculated on the basis of a procedure developed by Stable Micro Systems: 'Measuring bi-directional friction properties of materials using the Horizontal Friction System'. The measurement method was developed in compliance with the modified ASTM Standard Method D1894<sup>18</sup>. Dynamic friction and friction work during dynamic friction for a movement in a single direction were measured using this approach<sup>17</sup>.

The friction test was conducted with a test speed of 2.5 mm s<sup>-1</sup>. The measuring platform traveled a distance of 100 mm, and there was an initial displacement of 1 mm before initiating dynamic friction measurements. These measurements were conducted in 5 repetitions.

#### *Measurement of maximum cutting force*

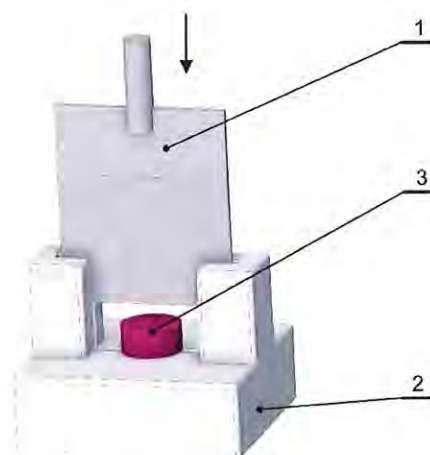
The cutting test was performed using a Stable Micro Systems TA.XT.Plus equipped with a 500N measuring head. Similar to the friction test, the cutting process involved cylindrical soap samples with a diameter of 26 mm ( $\pm 0.1$  mm), a height of 12 mm ( $\pm 1$  mm), and a tare weight of 5 g ( $\pm 0.5$  g). A knife with a blade angle of 2.5° was employed for the cutting test, extending the entire length along the sample diameter (see Fig. 1). The cutting was executed with a knife and measuring the head speed of 5 mm s<sup>-1</sup>. Maximum cutting force values were recorded during the test and the results were read from the force–displacement diagram. All the measurements were conducted at ambient temperature ( $20 \pm 1$  °C), and the tests were carried out in 5 repetitions.

#### *Measurement of resistance during sample penetration*

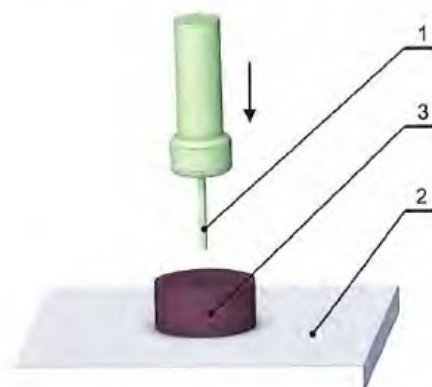
A soap sample, with the dimensions mentioned above, underwent resistance to measurement during penetration using a TA.XT.Plus device equipped with a 500 N measuring head and a circular penetrator 2 mm diameter. The penetrator traveling speed was set to 1 mm s<sup>-1</sup> to reach a depth of 5 mm. The hardness was determined as the maximum force recorded during the test and the results were read from the force–displacement diagram. All the measurements were conducted at ambient temperature ( $20 \pm 1$  °C), and the tests were carried out in 5 repetitions. The specimen arrangement is depicted in Fig. 2.

### Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

An IRSprit spectrometer by Shimadzu (Japan) was used for measuring FTIR spectra of the soap samples. An attenuated total reflection attachment in the form of a ZnSe crystal. Each spectrum was measured in the spectral range from 450 to 3800 cm<sup>-1</sup>, and the instrument resolution was set to 2 cm<sup>-1</sup>. Spectral analysis and preparation of the spectra for publication was performed using Grams AI software by Thermo Galactic Industries (USA), as



**Figure 1.** Arrangement of the sample during the measurement of the cutting force: 1-cutting blade, 2-base, 3-sample.



**Figure 2.** Arrangement of the sample during the hardness measurement: 1-penetrator, 2-base, 3-sample.

well as Origin Pro 2021 by OriginLab Corporation (USA). Grams AI software was also used in the preliminary analysis of the spectra to prevent interpretative mistakes. This entailed a baseline cutoff and realignment of the spectra at a single reference level for ease of interpretation. The background was measured and the spectra averaged using software provided by the manufacturer. The obtained spectra did not require additional processing that could potentially affect the interpretation, e.g. smoothing. Origin Pro 2021 software was used to present the infrared spectra registered in this study.

**Statistical analysis**

The statistical analysis of study results was carried out using Statistica 13 by StatSoft, employing a two-factor analysis of variance considering the account share and type of pomace. The normality of distribution was tested using the Shapiro–Wilk test and the group homogeneity was determined using the Tukey test at a significance level of  $\alpha = 0.05$ .

**Results and discussion**

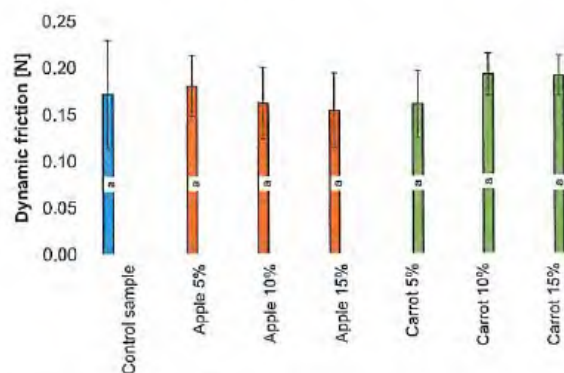
The conducted analyses aimed at assessing the quality of using fruit pomace in sodium soaps.

**The results of sliding friction examination of the tested soaps**

Figure 3 summarises the results obtained from the sliding friction force measurements for the individual samples of apple and carrot pomace soaps within the tested range of admixture between 5 and 15%.

The findings from the sliding friction (dynamic friction) examination showed no statistically significant differences between the control soap sample and the formulated soap blends with varying amounts of apple and carrot pomace. The observed low friction force of the soap samples can be due to the pre-wetted surface and the specificity of the produced samples. Therefore, it can be assumed that the addition of pomace did not exert a discernible impact on the friction force.

Yet, it is noteworthy that the type and condition of the friction surfaces significantly influence the maximum static frictional force<sup>19</sup>. Although there is a lack of specific studies on the frictional force of different types of soap, research on biological materials, such as wheat, indicates that static friction coefficients of wheat grains against galvanized sheet metal, plywood, and plexiglass varied significantly for different contact surfaces<sup>20</sup>. Kaliniewicz



**Figure 3.** Results of the dynamic friction measurement of soaps with various fruit pomace additives, (a, b) mean values marked with different letters are significantly ( $\alpha = 0.05$ ) different.

et al.,<sup>21</sup> determined the coefficient of static friction against the steel surface for different grains and seeds and noted that the coefficient of static friction was correlated mainly with seed thickness. Meanwhile, Zhang et al.<sup>22</sup> conducted a parametric study to understand the impact of dimensionless coating thickness and the material properties of the coating and the surface on the static friction coefficient.

Information on the impact of the type of construction material and the working surface roughness on the friction of biological material particles, mainly concerns the materials used for the construction of certain equipment, its working elements, and storage facilities. Research findings in this domain mainly relate to materials such as steel, wood<sup>6,20</sup>, rubber<sup>20</sup>, PVC, and aluminum. Crucial factors that have a decisive impact on the friction of plant materials include the normal pressure, the type of construction material, the surface roughness of the friction materials, the species (variety) of plant material, the moisture content of the plant material, and the orientation of the biological material tested to the direction of their movement<sup>23</sup>. In the case of these tests, the influence of changing pressure on friction parameters was not taken into account. In our study, we observed that the values of friction force were not statistically different between soaps with the addition of food pomace and natural soaps, i.e., without the admixture thereof. That is, the additive did not affect the quality of the soap measured using friction parameters. If we want to achieve a peeling effect, the friction parameters can be higher, but in the case of traditional soap, it is important that it be pleasant to the touch and easy to apply to the skin during use<sup>24</sup>.

### Cutting force

Figure 4 shows the results of the measurements of cutting force values for the individual samples.

It can be observed from the graph that the control sample exhibits the highest cutting force with a value of 14.1 N. In contrast, the cutting forces recorded for the soap with apple pomace were 4.9 N, 4.2 N, and 3.5 N, whereas the cutting forces for the soaps with the carrot pomace additive were 4.8 N, 3.4 N, and 4.4 N, respectively. Statistical analysis demonstrated that there were no significant differences in the cutting force between the samples with apple and carrot pomace admixture. However, statistically significant differences occurred between the control sample and the soaps with pomace addition. Remarkably, a small addition of pomace (5%) resulted in a substantial reduction in cutting force values. Yet, an increase in the amount of fruit pomace admixture from 5 to 15% did not result in a further reduction in the cutting force values. According to different literature on the subject, up until now, no cutting forces tests have been carried out for soaps with various additives. It should be noted that the cutting force of any material depends on its properties such as hardness, plasticity, or brittleness<sup>25</sup>. Food pomace derived from apples and carrots is a biological material with a much lower hardness than the control soap, because of which their addition had such a significant effect on the cutting force. In terms of soap quality, a lower cutting force will be beneficial in the soap production process, and less energy will be needed for its production. In addition, as other authors have noted, hard soap, unlike soft soap, is difficult to dissolve in water<sup>26</sup>.

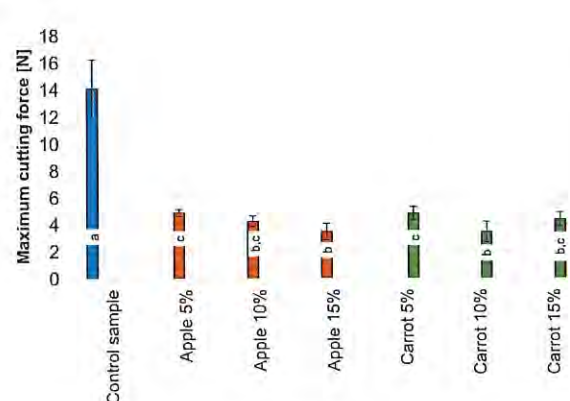
### Resistance to penetration

Figure 5 shows the changes in the penetration resistance force for the test samples.

A similar pattern to the cutting force values was obtained in the measurement of penetration resistance (see Fig. 5). The control sample exhibited the highest resistance value of 5.1 N, whereas the others had values below 1 N. Penetration resistance, akin to cutting force, is a parameter that depends on the hardness, plasticity, or brittleness of the material. Therefore, there was a substantial decrease in its value upon the addition of carrot or apple pomace to the soap. In the case of soaps, penetration resistance is a physical parameter that affects its quality, i.e. the soap abrasion process. Probably, it should be easier for the soap to dissolve and saponify after contact with the skin.

### FTIR spectroscopy

The infrared FTIR spectra obtained for the formulated samples of soaps with apple pomace (see Fig. 6) and carrot pomace (see Fig. 7) are presented in corresponding figures. Additionally, Table 2 provides a comprehensive overview of the most important and characteristic bands with the corresponding functional groups assigned to



**Figure 4.** Results of the cutting force measurement of individual samples.

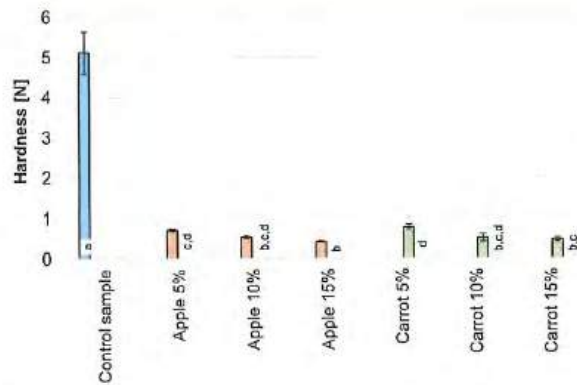


Figure 5. Results of the measurements of penetration resistance values for individual samples.

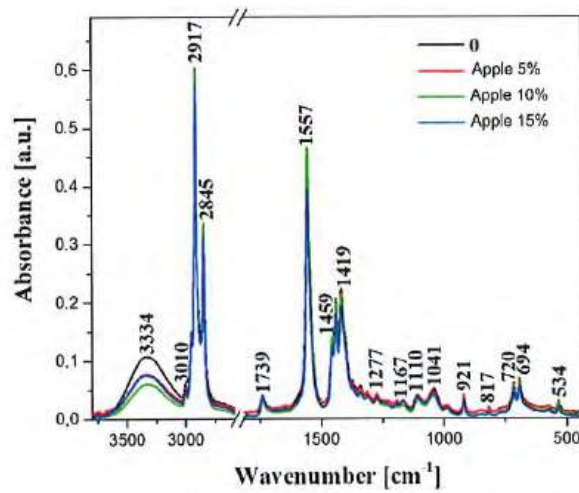


Figure 6. FTIR infrared spectra of the tested soap samples, made in the spectral range:  $450\text{ cm}^{-1}$  to  $3750\text{ cm}^{-1}$ : 0—control sample and samples with 5%, 10%, and 15% of apple pomace admixture, respectively.

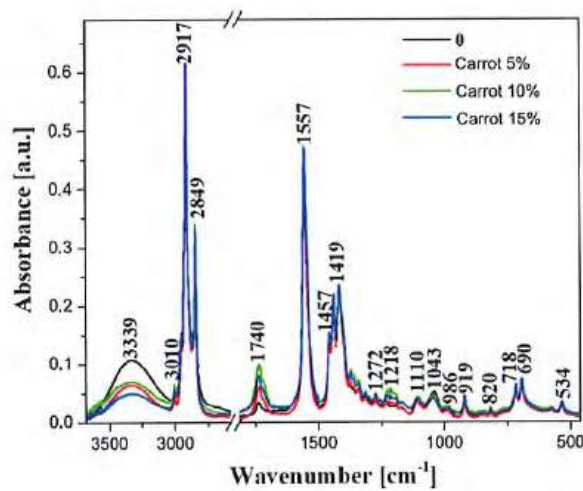


Figure 7. FTIR infrared spectra of the tested soap samples, made in the spectral range:  $450\text{ cm}^{-1}$  to  $3750\text{ cm}^{-1}$ : 0—control sample and samples with 5%, 10%, and 15% of carrot pomace admixture, respectively.

FTIR		Type and origin of vibrations
Positioning of band (cm <sup>-1</sup> )		
Apple	Carrot	
3330	3332	$\nu_{st}(\text{O-H})$ and $-\text{OH}$ in $\text{H}_2\text{O}$
3005	3009	$\nu_{s,as}(\text{C-H})$ in $\text{CH}_2$ and $\text{CH}_3$ group in fatty acids
2955	2953	
2911	2914	
2845	2847	
1740	1739	$\nu(\text{C=O})$ and $\nu(\text{C=O})\cdots\text{OH}$
1714	1720	
1554	1556	$\nu_s(\text{COO})$
1459	1459	$\delta(\text{CH}_2) + \nu_s(\text{COO})$
1437	1443	
1419	1417	
1371	1375	$\delta(\text{CH}_2) + \nu(\text{C-C})$
1343	1343	
1316	1315	
1272	1274	
1225	1231	
1199	1194	
1166	1163	
1112	1107	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-C-C})$
1043	1043	$\delta(\text{CH}_2)$
992	993	
918	918	$\nu(\text{C-C})$ carboxyl
816	816	$\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{C-C})$
762	762	$\nu(\text{C-C})$
716	717	$\delta(\text{COO})$
691	694	
573	572	
534	531	

**Table 2.** The location of the maxima of the FTIR absorption bands, with the assignment of particular vibrations to the respective samples: control and with 5%, 10%, and 15% of apple and carrot pomace admixture<sup>27–35</sup>.  $\nu$ , stretching vibrations;  $\delta$ , deformation vibrations;  $s$ , symmetric;  $as$ , asymmetric;  $st$ , strong.

them<sup>27–35</sup>. The presented spectra of modified soaps distinctly show the spectral backbone characteristic of these substances. Despite the identical principal structure of the soap-forming molecule across all the samples, differences are mainly due to the added pomace, and the resulting molecular interaction and arrangement in the presence of the said admixture. The available literature on this subject attempts to accurately assign the vibrations of specific functional groups to bands in similar materials, obtained through various methods<sup>27,29</sup>. However, it is quite difficult to interpret and assign bands to a particular functional group due to the variety of additives used and the specific modifications to a given product.

We began the analysis by characterizing important bands in the obtained spectra of the samples modified with the additive of apple and carrot pomace. On the long-wave side, a highly characteristic band was observed with a maximum at  $\sim 3334 \text{ cm}^{-1}$ , originating from the stretching of  $-\text{OH}$  hydroxyl groups. These  $-\text{OH}$  hydroxyl groups were present in abundance in the molecules of our studied product samples<sup>27</sup>. The enhancement of the spectra by the vibrations of free water molecules and the intensity may result in a slight shift to the short-wave side depending on the affinity of the molecules to form hydrogen bonds with the additives used. Furthermore, we observed a characteristic  $-\text{C}-\text{H}$  stretching vibrations (likely from different *cis*- and *trans*-transformations) with the maxima peaks at  $\sim 3010 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2955 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2917 \text{ cm}^{-1}$ , and  $2845 \text{ cm}^{-1}$  (Figs. 6 and 7). These vibrations stem from the groups in the long hydrocarbon chain molecules in the fat fraction of the studied samples<sup>27,29,32</sup>. In such samples, vibrations are usually prominent due to the large number of these groups in the hydrophobic part of the molecules<sup>29</sup>. They originate from the  $-\text{C}-\text{H}$  stretching vibrations in the  $-\text{CH}_3$  and  $-\text{CH}_2$  groups belonging to the aliphatic groups found in both symmetric and asymmetric hydrocarbon chains. Another very interesting sharp band was characterized with relative intensity at  $\sim 1739 \text{ cm}^{-1}$ , representing a stretching vibration of the  $-\text{C}=\text{O}$  carbonyl group<sup>27,28,31,32</sup> in the hydrophilic part of the studied soap molecules. One can observe a broadening of this band on the shorter wavenumber side with the maximum at  $\sim 1715 \text{ cm}^{-1}$ , potentially originating from hydrogen-bonded carbonyl groups, probably in the  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$  configuration<sup>35</sup> or due to the interaction of the polar head of the molecule with other groups. The visibility of this band indicates that there is a significant

number of such structures, confirming the dense packing of molecules in the soap samples obtained, especially in the ones where the additives were used. This fact can indirectly indicate a positive quality of the obtained product. Further, a sharp and intense band was observed around  $1557\text{ cm}^{-1}$  likely arising from  $\text{C}=\text{C}$  stretching vibrations in the *cis*-transformation<sup>29</sup>. However, these vibrations can also be attributed to asymmetric stretching vibrations of the  $\text{C}-\text{COO}$  grouping<sup>27,28,31</sup>. The range of vibrations from  $1465$  to  $1410\text{ cm}^{-1}$  is notable for the first two intense and sharp bands, which belong to the deformation vibrations in the  $\text{C}-\text{CH}_2$  group, while the band with the maximum at  $1419\text{ cm}^{-1}$  is a symmetric stretching vibration in the  $\text{C}-\text{COO}$  group<sup>27</sup>, forming the hydrophilic "head" structure of the obtained soap molecule. Similarly, a spectral range of vibrations was observed from about  $1410\text{ cm}^{-1}$  to  $1150\text{ cm}^{-1}$ , belonging mainly to  $\text{C}-\text{CH}_2$  deformation vibrations present in a significant amount in soap molecules<sup>27</sup>, primarily in the hydrocarbon chain of their hydrophobic part. Two bands with peaks  $1110\text{ cm}^{-1}$  and  $1041\text{ cm}^{-1}$  were also highlighted with the former as a superposition of  $\text{C}-\text{C}$  stretching vibrations with  $\text{C}-\text{C}-\text{C}$  deformation vibrations, whereas the latter is most likely another harmonic of deformation vibrations in the  $\text{C}-\text{CH}_2$  grouping. The region below  $1000\text{ cm}^{-1}$  in the final characterization of the measured spectra was responsible for the vibrations in the linkage structures of the molecules or the presence of overtones of other previously observed vibrations. The characteristic vibration with the maximum at  $921\text{ cm}^{-1}$  is attributed to a  $\text{C}-\text{C}$  stretching vibration in the carboxyl group. At the same time, a faint intense vibration at  $817\text{ cm}^{-1}$  combines deformation vibration in the  $\text{C}-\text{CH}_3$  group with stretching vibrations in the  $\text{C}-\text{C}$  group. Vibrations in the area below  $730\text{ cm}^{-1}$ , particularly at two sharp peaks  $720\text{ cm}^{-1}$  and  $694\text{ cm}^{-1}$ , and  $534\text{ cm}^{-1}$  are linked to deformation vibrations in the  $\text{C}-\text{COO}$  system, resembling overtones of previously observed vibrations<sup>27</sup>. However, the precise definition of this phenomenon remains indeterminate in the existing literature.

By way of a preliminary summary of the results obtained with the use of FTIR infrared spectroscopy, one should note the differences in the character of the bands registered for the samples with the addition of both carrot and apple pomace associated primarily with changes in the intensity of particular bands. No significant changes in terms of spectral shifts of the bands were observed. This may indicate absence of a negative impact on the primary structure of the obtained soap samples. The slight shifts recorded for the samples with the addition of apple or carrot pomace were most likely associated with the various sugar fractions present in the given pomace additive. The addition of the carrot or apple pomace was observed to increase the intensity of certain bands, mainly those with the maxima at  $\sim 2917$ ,  $2845$ ,  $1557$ , respectively, or within the range from  $1465$  to  $1400\text{ cm}^{-1}$ . At the same time, we observed a decrease in the intensity of vibrations below  $1100\text{ cm}^{-1}$ . The respective bands yielded interesting observations that correspond to very interesting effects. The increase in the intensity of the aforementioned bands was associated with an increase in the sugar fraction of the analyzed samples, as confirmed by the elevated intensity of the specific vibrations mentioned above. This was directly related to the amount of the additive used. The observed effects fully support the chosen research direction, which we intend to further pursue in the future by incorporating additional, more advanced analytical techniques, such as microstructural analyses. The results complement and align with those obtained from the physical analyses described above.

## Conclusions

The findings from the research on the physical properties of the soaps showed that the incorporation of apple and carrot pomace did not lead to significant changes in the dynamic friction coefficient. In the case of apple additives, the sliding friction force ( $0.18\text{ N}$ ,  $0.16\text{ N}$ , and  $0.15\text{ N}$ ) decreased compared to the control sample ( $0.17\text{ N}$ ). On the other hand, in the case of carrot additives, the value increased with the number of added carrots ( $0.16\text{ N}$ ,  $0.19\text{ N}$ , and  $0.19\text{ N}$ ). Statistical analysis showed no significant differences between the individual parameters, while the cutting force and penetration resistance of the soaps decreased significantly with just a 5% admixture of both apple and carrot pomace. The highest cutting force was characterized in the control sample with  $14.1\text{ N}$ . On the other hand, the cutting forces of soap with the addition of apple pomace were  $4.9\text{ N}$ ,  $4.2\text{ N}$ , and  $3.5\text{ N}$  and soap with the addition of carrot pomace were  $4.8\text{ N}$ ,  $3.4\text{ N}$ , and  $4.4\text{ N}$ . Statistical analysis showed no significant differences in cutting force between the samples with the addition of pomace but significant differences occurred between the control sample and soaps with the addition of pomace. A higher proportion of pomace in the range between 5 and 15% did not cause further substantial changes in the cutting force and penetration resistance of the soaps. (The highest penetration work occurred for the control sample which was measured to  $18\text{ mJ}$ ). Obtaining lower values of cutting force, hardness and penetration resistance, may be beneficial because such soap will be more pleasant to the touch and dissolve more easily in water after contact with the skin. The sliding friction tests for understanding the physical and mechanical properties of added apple and carrot pomace showed no significant differences in the amount of the introduced admixture. However, further analysis using FTIR infrared spectroscopy confirmed that the most substantial changes in the obtained samples occurred with the increase of the pomace admixture in the soaps. The changes in the spectra were visible in terms of the intensity of the bands and indicated a lack of negative effects on the internal structure of the formulated samples. It also confirmed the quality as well as the benefits of the additives used.

In summary, the research emphasized the impact of apple and carrot pomace additives on soap quality properties, encompassing mechanical parameters and spectroscopic characteristics. FTIR spectroscopy measurements indicated changes in intensity within relevant bands, potentially serving as a rapid spectroscopic marker for the additives used, even in trace amounts, unlike other more costly measurement methods.

## Data availability

The datasets used and/or analyzed during the current study available from the corresponding author on reasonable request.

Received: 14 September 2023; Accepted: 16 February 2024  
Published online: 26 February 2024

## References

- Li, Q. *et al.* Orange pomace and peel extraction processes towards sustainable utilization: A short review. *Molecules* **28**(8), 3550 (2023).
- Khan, M. K. I., Asif, M., Razzaq, Z. U., Nazir, A. & Maan, A. A. Sustainable food industrial waste management through single cell protein production and characterization of protein enriched bread. *Food Biosci.* **46**, 101406 (2022).
- Wasilewski, T. *et al.* Sustainable green processing of grape pomace using micellar extraction for the production of value-added hygiene cosmetics. *Molecules* **27**(8), 2444 (2022).
- Kawecka, L. & Galus, S. Fruit pomace—Characteristics and possibilities of recycling. *Technol. Progress Food Process.* **1**, 156–167 (2021).
- Goncalves, B., Oliviera, I., Bacelar, E. & Morais, M. Aromas and flavours of fruits. *Generat. Arom. Flavour.* **7631**, 9–31 (2018).
- Rubin, M. G. (ed.) *Pilingi Chemiczne* (Elsevier Urban & Partner, 2006).
- Moy, L. S., Peace, S. & Moy, R. L. Comparison of the effect of various chemical peeling agents in a mini-pig model. *Dermatol. Surg.* **22**, 429–432 (1996).
- Feliczak-Guzik, A., Jagodzińska, K. & Nowak, I. Rola hydroksykwasów w kosmetyce. *Pol. J. Cosmetol.* **16**, 8 (2013).
- Kapuścińska, A. & Nowak, I. Use of organic acids in acne and skin discolorations therapy. *Postępy Hig Med Dosw.* **69**, 374–383 (2015).
- Prieto Vidal, N. *et al.* The effects of cold saponification on the unsaponified fatty acid composition and sensory perception of commercial natural herbal soaps. *Molecules* **23**(9), 23092356 (2018).
- Adigun, O. *et al.* Use of natural antioxidants from newfoundland wild berries to improve the shelf life of natural herbal soaps. *Antioxidants* **8**(11), 8110536 (2019).
- Rambabu, K. *et al.* Date-fruit syrup waste extract as a natural additive for soap production with enhanced antioxidant and anti-bacterial activity. *Environ. Technol. Innov.* **20**, 101–153 (2020).
- Taiwo, O. E. & Osinowo, F. A. O. Evaluation of various agro-wastes for traditional black soap production. *Biores. Technol.* **79**(1), 95–97 (2001).
- Félix, S., Araújo, J., Pires, A. M. & Sousa, A. C. Soap production: A green prospective. *Waste Manag.* **66**, 190–195 (2017).
- Febriani, A., Syafriana, V., Afriyanto, H., Djuhariah, Y. S. The utilization of oil palm leaves (*Elaeis guineensis* Jacq.) waste as an antibacterial solid bar soap. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 572), 012038 (2020).
- Mazur, J. *et al.* Development of an innovative attachment determining friction parameters for quality assessment in sustainable processing. *Sustainabil* **14**(20), 12986 (2022).
- <https://www.astm.org/Standards/D1894.htm>
- Ugale, C. Metamorphosis of domestic waste to an active skincare product. *Nation. Acad. Sci. Letter.* **45**(4), 331–333 (2022).
- Bani-Hani, E. H., Lopez, J. & Mohanan, G. Data on the coefficient of static friction between surfaces coated with different sizes of rubber granules produced from used tires. *Data Br.* **22**, 940–945 (2019).
- Markowski, M., Zuk-Golaszewska, K. & Kwiatkowski, D. Influence of variety on selected physical and mechanical properties of wheat. *Ind. Crops Prod.* **47**, 113–117 (2013).
- Kaliniewicz, Z., Anders, A., Markowski, P., Jadwisieniczak, K. & Rawa, T. Influence of cereal seed orientation on external friction coefficients. *Trans. ASABE* **59**, 1073–1081 (2016).
- Zhang, H., Chen, Z. & Etsion, I. Model for the static friction coefficient of spherical contact with a soft metal coating. *SN Appl. Sci.* **2**, e1197 (2020).
- Frączek, J. & Reguła, T. Wpływ wybranych czynników na wartość współczynników tarcia rozdrobnionych pędów miskańta olbrzymiego. *Agricult. Eng.* **6**(115), 79 (2009).
- Paputungan, F., Momuat, L. I. & Suryanto, E. Quality and antioxidant activity of scrub bath soap with addition of *Eucheuma spinosum* algae powder. *Jurnal Ilmiah Sains* **21**(23), 48540 (2023).
- Zhang, X., Peng, Z. & Zhang, D. Experimental study on a “Snake-Type” vibration cutting method for cutting force and cutting heat reductions. *Biomimetics* **4**(3), 57 (2019).
- Atiku, F. A., Fakai, I. M., Wara, A. A., Birnin-Yauri, A. U. & Musa, M. A. Production of soap using locally available alkaline extract from millet stalk: A study on physical and chemical properties of soap. *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* **1**(7), 1–7 (2014).
- Robinet, L. & Corbeil, M. C. The characterization of metal soaps. *Stud. Conserv.* **48**(1), 23–40 (2003).
- Izzo, F. C., Kratter, M., Nevin, A. & Zendri, E. A critical review on the analysis of metal soaps in oil paintings. *Chem. Open* **10**(9), 904–921 (2021).
- Otero, V. *et al.* Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. *J. Raman Spectrosc.* **45**(11–12), 1197–1206 (2014).
- Plater, M. J. *et al.* The characterisation of lead fatty acid soaps in ‘protrusions’ in aged traditional oil paint. *Polyhedron.* **22**(24), 3171–3179 (2003).
- Possenti, E., Colombo, C., Realini, M., Song, C. L. & Kazarian, S. G. Insight into the effects of moisture and layer build-up on the formation of lead soaps using micro-ATR-FTIR spectroscopic imaging of complex painted stratigraphies. *Analyt. Bioanalyt. Chem.* **413**, 455–467 (2021).
- Osmond, G. Zinc soaps: an overview of zinc oxide reactivity and consequences of soap formation in oil-based paintings. In *Metal Soaps in Art: Conservation and Research* 25–46 (2019).
- Garrappa, S. *et al.* Non-invasive identification of lead soaps in painted miniatures. *Analyt. Bioanalyt. Chem.* **413**, 263–278 (2021).
- Szymańska-Chargot, M., Chylińska, M., Kruk, B. & Zdunek, A. Combining FT-IR spectroscopy and multivariate analysis for qualitative and quantitative analysis of the cell wall composition changes during apples development. *Carboh. Polym.* **115**, 93–103 (2015).
- Matwijczuk, A., Zajac, G., Kowalski, R., Kachel-Jakubowska, M. & Gagoś, M. Spectroscopic studies of the quality of fatty acid methyl esters derived from waste cooking oil. *Polish J. Environ. Stud.* **26**(6), 2643–2650 (2017).

## Author contributions

Conceptualization: P.Ł., P.S., J.M.; methodology: J.M, P.Ł., P.S., software: J.M., formal analysis: J.M., A.M., R.R., investigation: J.M., P.Ł. A.M., resources: R.R., writing—original draft preparation: P.Ł., R.R., A.M. writing—review and editing: R.R., visualization: P.S., supervision: P.S., R.R., funding acquisition: P.S., R.R. All authors reviewed the manuscript.

## Competing interests

The authors declare no competing interests.

### Additional information

**Correspondence** and requests for materials should be addressed to R.R.

**Reprints and permissions information** is available at [www.nature.com/reprints](http://www.nature.com/reprints).

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.





© The Author(s) 2024

P3 **Łusiak, P.**, Kęska, P., Mazur, J., Wójcik, M., Sobczak, P. „*The quality of lip balm produced with grape pomace addition*”. Sustainability 2025, 17, 6146.

**(100 pkt. MNiSW, IF 2025: 3,3)**

## Article

# The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition

Patrycja Łusiak <sup>1</sup> , Paulina Kęska <sup>2</sup> , Jacek Mazur <sup>1</sup>, Monika Wójcik <sup>1</sup>  and Paweł Sobczak <sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Department of Food Engineering and Machines, University of Life Sciences in Lublin, Głęboka 28, 20-612 Lublin, Poland; patrycja.lusiak@up.lublin.pl (P.Ł.); jacek.mazur@up.lublin.pl (J.M.); monika.wojcik@up.lublin.pl (M.W.)

<sup>2</sup> Department of Food Science and Biotechnology, University of Life Sciences in Lublin, Skromna 8, 20-704 Lublin, Poland; paulina.keska@up.lublin.pl

\* Correspondence: pawel.sobczak@up.lublin.pl; Tel.: +48-815-319-609

## Abstract

In recent years, there has been growing consumer interest in foods and cosmetics containing ingredients of natural origin. During the production process, a by-product of pomace is generated, which is regarded as a dispensable product by the food industry. However, studies have clearly indicated that fruit and vegetable pomace is a valuable source of many nutrients, whose beneficial effects on human health and appearance may represent an added value in its secondary use. Incorporating pomace into cosmetic products enhances their aesthetic value and can enrich them with naturally occurring polyphenols, which is in line with the circular economy model. In the present study, we determined selected mechanical properties of lip balms containing different amounts of grape pomace, for example, the kinetic friction against artificial leather, hardness, penetration performance, maximum shear force, and sample penetration resistance. Moreover, the antiradical activity against DPPH and the total phenolic content were determined, and the colour parameters were analyzed. All tests were conducted on lip balm samples containing 1, 3, and 5% fruit pomace and a control sample. Analysis of the penetration performance showed no statistically significant differences between the individual samples. However, differences in the values of other physical properties were noted. Moreover, the antiradical activity against the synthetic radical DPPH and the total phenolic content increases the value of lip balms with increasing amounts of pomace added. The colour of the lip balms also darkens with increasing amounts of pomace added. The innovative use of grape pomace is in line with sustainable development, and its properties enhance the effects of lip balms.

**Keywords:** pomace; lip balm; sustainable production; cutting; penetration; cosmetology



check for updates

Academic Editor: Piotr Prus

Received: 14 May 2025

Revised: 24 June 2025

Accepted: 2 July 2025

Published: 4 July 2025

**Citation:** Łusiak, P.; Kęska, P.; Mazur, J.; Wójcik, M.; Sobczak, P. The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition. *Sustainability* **2025**, *17*, 6146. <https://doi.org/10.3390/su17136146>

**Copyright:** © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Each season, up to 630,000 tonnes of pomace are produced, which is a superfluous product generated in the production of currently fashionable smoothie-type drinks [1,2]. The reuse of these products poses a major problem in the processing industry. However, grape pomace, thanks to its abundance of cinnamic and benzoic acids and flavonoids (catechin, epicatechin and their coloured polymers and esters, flavanones, of which quercetin is the best known, as well as red and blue anthocyanins), is an excellent additive characterised by high antioxidant activity, which can find application in the production of both functional foods and cosmetics [3,4].

Anthocyanins (ACNs) of natural origin, derived from fruit and vegetables, have been demonstrated to provide a wide range of shades as lipstick pigments with high stability [5–7].

Intense and appealing colours produced by ACNs have sparked interest in their use as colouring agents in the food, pharmaceutical, and cosmetic industries [5]. Their potential to act as strong antioxidants and to be used in disease prevention is also gaining increasing attention [6], and they are considered to be strong antioxidants with an ability to scavenge free radicals and terminate chain reactions, as demonstrated in numerous *in vitro* tests [7,8]. Researchers have also demonstrated their protective action against oxidative stress-induced damage and regulation of redox signalling pathways [9–11]. It has also been confirmed that unabsorbed ACNs may act as topical chemopreventive agents in the gastrointestinal tract, preventing oxidative damage to the mucosa [12]. Research into the potential of ACNs to prevent skin damage due to ultraviolet (UV) radiation-induced erythema, skin cancer, and photoageing has also revealed protective effects *in vitro* and *in vivo* [12–16]. Photoageing is defined as premature ageing of the skin caused by repeated exposure to UV radiation, with symptoms including general deterioration of the skin condition and dark spots or abnormal pigmentation of the skin [16,17]. It has been demonstrated that ACNs can exert a regenerative effect on the skin [18]. In addition, they have been shown to improve and alleviate psoriatic lesions *in vitro* and atopic dermatitis *in vivo* [14–20].

In cosmetic preparations, the chemical composition and potential bioactive properties of ACNs can translate into anti-photoaging properties. When these are added to certain cosmetic preparations, consideration must also be given to the colour imparted by these pigments (not always a desirable process) as well as their stability. It has also been shown that ACNs are effective colouring agents in lipstick preparations, with stability comparable to that of synthetic compounds [21–23].

Developing an ideal lipstick formula that can be an instant commercial success may be difficult, considering the number of compounds that need to be incorporated in appropriate amounts. This formula will very often be based on a number of considerations regarding both raw material costs and the marketing aspects. The lipstick formulation is, therefore, complex and sometimes time-consuming. It is a highly technological product whose formulation has to be constantly updated, as it is dependent on fashion and currently even on environmental trends [24]. The current global trend in the production of cosmetics is to use natural and organic ingredients. The aim is to develop the simplest and most balanced cosmetic formulation, free of water and based on a small number of ingredients, mostly of natural origin and safe for health and the environment (Figure 1) [25].



**Figure 1.** Test material with individual pomace additions of 1, 3, and 5% (including the visible uneven distribution of particles) and the control sample.

For the purposes of the study, grape pomace was selected as an additive whose properties can enhance the characteristics of protective lip balms. It is an interesting additive due to the growing consumer interest in natural ingredients in the cosmetics industry. Grape pomace (GP) is a by-product of the winemaking industry. GP consists mainly of skins, seeds, and stems and accounts for approximately 20–25% of the weight of grapes pressed for wine production. Grape seeds are rich in extractable phenolic antioxidants, e.g., phenolic acid, flavonoids, procyanidins, and resveratrol, while grape skins contain large amounts of ACNs. The health benefits of GP polyphenols are attracting considerable interest from scientists, the food industry, and the nutraceutical industry. In addition to phenolic antioxidants, GP also contains considerable amounts of lipids, proteins, indigestible fibre, and minerals. Grape seeds contain 13–19% oil, which is rich in essential fatty acids, approximately 11% proteins, 60–70% indigestible carbohydrates, and non-phenolic antioxidants, such as tocopherols and beta-carotene [26].

The use of grape pomace as an additive in cosmetics represents a sustainable and environmentally friendly approach that is in line with the principles of the circular economy. In addition, grape pomace is high in polyphenols, which provide natural antioxidant and protective properties for human skin. Enhancing lip balm with this ingredient increases its value and exemplifies effective resource management and innovative biomass recycling [4].

## 2. Materials and Methods

The aim of this study was to develop a lip balm formulation (a control mixture with no additions) accounting for 100% of the basic ingredients. Subsequently, minced grape pomace was added to this mixture to produce lip balm formulations under laboratory conditions. The physico-chemical properties of these lip balms were then assessed. The balms obtained with the addition of grape pomace at proportions of 1, 3, and 5% in relation to the entire formulation were compared to the control balm with no fruit pomace added. The physical properties of the obtained balms were evaluated on the basis of the parameters of shear force, kinetic friction, and penetration force (resistance). In addition, the antiradical activity against DPPH·, the phenolic content, and the colour parameters of the obtained balms were assessed.

### 2.1. Material

The study used four different formulations for lip balms with various contents of grape pomace, and the control sample had no pomace added (Table 1).

**Table 1.** Ingredients for 100 g lip balms.

Ingredients [g]	Control Sample [S0]
Shea butter [g]	20
Cocoa butter [g]	20
Beeswax [g]	18
Sesame oil [g]	18
Coconut oil [g]	10
Bee honey [g]	8
Apricot kernel oil [g]	6

The lip balms were produced by dissolving the ingredients in a water bath and adding specific amounts of grape pomace to the individual samples (1, 3, or 5%). The pomace was derived from the following grapevine varieties: Hiberna, Jutrzenka, Muscaris, Seyval Blanc, Marechal Foch, Merlot, Regent, and Zweigel. All three study samples were enriched

with an identical mixture of different grape pomace varieties, which were by-products of juice production. They were then pressed using a proprietary basket press with a capacity of 10 dcm<sup>3</sup> and equipped with a hydraulic pressing system. The fruit was pressed until a pressure of 0.6 MN was reached, and at this point, measurement was stopped. It was subsequently dried and ground to a fraction of 200 µm.

The prepared samples were poured successively into special lip balm containers previously coated with sesame oil on the inside (to ensure the microbiological stability of the resulting lip balms) while stirring continuously with a mixer.

## 2.2. Measurement of the Mechanical Properties of the Lip Balms

Lip balm samples with the addition of crushed pomace were subjected to a complex qualitative assessment by determining their mechanical parameters, e.g., kinetic friction, and measuring the maximum shear force and the resistance during sample penetration.

### 2.2.1. Measurement of the Kinetic Friction Force

The assessment of kinetic friction parameters for lip balms was carried out using cylindrical lip balm samples with a diameter of 10 mm ( $\pm 0.1$  mm), a height of 10 mm ( $\pm 1$  mm), and a weight of 1.42 g ( $\pm 0.05$  g). Friction force measurements for each sample were carried out on synthetic leather on a dry substrate. The sample load was 50 g. The force was determined dynamically after moving a sample by 1 mm. The measurements were carried out along a 100 mm path at a speed of 2.5 mm/s. All measurements were carried out at ambient temperature ( $22 \pm 1$  °C) and relative air humidity of  $40\% \pm 5\%$ . The measurements of friction were carried out on a modified friction test stand, as described in the previous study by the authors [27]. The modification involved altering the mounting and the movement of the sample to ensure better interaction with the dimensions and shape of the tested cylindrical samples while ensuring parameter stability during the measurements. These measurements were carried out according to the procedure developed by Stable Micro Systems: ‘Measuring bi-directional friction properties of materials using the Horizontal Friction System’. The measurement method was developed in compliance with the modified ASTM Standard Method D1894 [28]. The measurements were carried out in 10 replications.

### 2.2.2. Measurement of the Maximum Shear Force

The shearing test was performed using a Stable Micro Systems TA.XT.Plus instrument (Stable MicroSystems Ltd., Godalming, Surrey, UK) equipped with a 500 N measuring head. Similar to the friction test, the shearing process involved cylindrical lip balm samples with a diameter of 10 mm ( $\pm 0.1$  mm), a height of 10 mm ( $\pm 1$  mm), and a weight of 1.42 g ( $\pm 0.05$  g). The shearing test used a knife with a blade angle of  $2.5^\circ$ , extending all the way along the diameter of the sample. Shearing was performed with a knife while measuring the head speed of  $5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . The maximum shear force values were recorded during the test, and the results were read from the force-displacement graph. All measurements were carried out at ambient temperature ( $22 \pm 1$  °C), and the tests were conducted in 10 replications.

### 2.2.3. Measurement of Resistance During Sample Penetration

A lip balm sample with the above-specified dimensions was subjected to measurement of the penetration force (resistance) using a TA.XT.Plus instrument equipped with a 500 N measuring head and a circular penetrator with a diameter of 2 mm. The penetrator travel speed was set at  $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in order to reach a depth of 10 mm. All measurements were carried out at ambient temperature ( $22 \pm 1$  °C), and the tests were conducted in 10 replications.

### 2.3. Antiradical Activity Against DPPH

Scavenging activity of the proteins and the protein hydrolysates against the DPPH radical was performed according to Brand-Williamis, Cuvelier, and Berset (1995). A total of 0.2 mL of the sample was mixed with 1.8 mL of 6  $\mu$ M solution of DPPH radical dot in 75% methanol. The absorbance of the sample was determined at 515 nm after 10 min of incubation (75% methanol was used as a blank). The scavenging activity of the samples was expressed as the percentage of the free radical-scavenging effect following the equation:

$$\text{Scavenging \%} = [1 - (As/Ac)] \times 100$$

where As—absorbance of the sample and Ac—absorbance of the control (DPPH solution).

All assays were performed in triplicate [29].

### 2.4. Determination of the Total Phenolic Content (TPC)

The total phenolic content was determined using the method developed by Singleton et al. (1974). To 100  $\mu$ L of extract, 100  $\mu$ L of distilled water and 400  $\mu$ L of Folin–Ciocalteu reagent (diluted 1:5 with water) were added. After three minutes, 2500  $\mu$ L of 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution was added. The samples were mixed and left for 30 min at ambient temperature. After this time, the absorbance at a wavelength of 725 nm was measured. The concentration of phenolic compounds was read from a calibration curve established for gallic acid. The polyphenolic content was expressed in mg/g DW as gallic acid equivalent (GAE). The method demonstrates a linear relationship within the concentration range of 1–500  $\mu$ g/mL ( $r = 0.992$ ) [30].

### 2.5. Analysis of Colour Parameters

Lip balm colour was assessed using a CR 30–16 colourimeter (Precise Color Reader, 4Wave, Tychy, Poland) operating in accordance with the CIE Lab\* colour system. In this system, L\* indicates the colour lightness (from 0 to 100), a\* indicates the red and green values (from  $-150$  to  $+100$ ), and b\* corresponds to the blue and yellow values (od  $-100$  do  $+150$ ). The colour measurement was performed after spreading the same amount of the balm on a smooth white plastic spoon, and the colourimeter measuring head was then applied without touching the balm surface. The total colour difference ( $\Delta E$ ) was determined between the control lip balm and the balms enriched with grape pomace. Each measurement was carried out in five replications.

### 2.6. Statistical Analysis

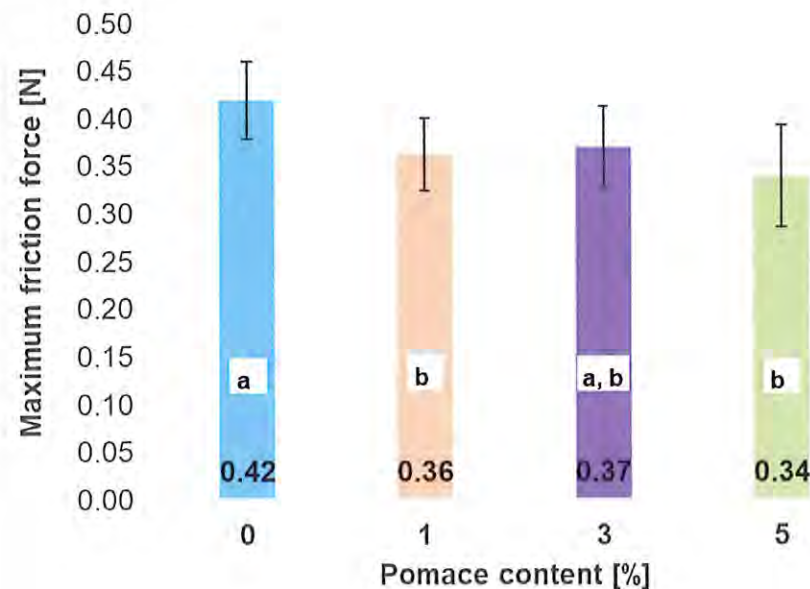
An analysis of test power and the minimum group size was conducted. The results obtained were subjected to a statistical analysis. The basic statistics were calculated, and an ANOVA analysis of variance was performed for the factors. In order to determine the significance of the differences, Tukey's test was performed, with the significance level assumed to be  $\alpha = 0.05$ .

## 3. Results

The laboratory tests in the present study were designed to determine whether the addition of grape pomace to a common product, i.e., a lip balm, can provide a valuable supplement to the lip balm's properties without adversely affecting its use or storage.

Figure 2 shows the results of the kinetic friction force measurements for the individual samples of lip balms with the addition of grape pomace within a range from 1 to 5%. Similar to the study by D. W. Rafferty et al. (2018) [31], lipstick friction testing was carried out using a friction measurement test method. However, the current results showed a different friction force of the sample with no pomace added and a slight difference between

the friction of the individual samples enriched with the grape pomace additive. On the other hand, in the study by D. W. Rafferty et al. (2018) [31], the authors performed a total of 12 tests (passes) in order to condition the lipstick and monitor the contact area, which is the key parameter in friction measurements.



**Figure 2.** Measurements of the kinetic friction force for the individual samples, along with statistical deviations and homogeneous groups (the same letters indicate membership of one homogeneous group at  $\alpha = 0.05$ ). a,b-homogeneous groups.

Figure 3 shows the results of shear force value measurements for the individual samples. The graph shows that the control sample had the highest maximum shear force of 3.61 N, while the shear forces recorded for the lip balms with pomace were 3.0, 2.43, and 3.04 N, respectively. The reason behind the different shear force values in lip balms with different proportions of pomace added may be that the shearing blade encountered pomace particles embedded in the test material. Similar results were obtained by Łusiak et al. (2024) in a study conducted on soaps with apple and carrot pomace added. Pomace particles act as points of continuity disruption in the soap matrix, forming specific micro-cracks and lower cohesion zones in which the material is easier to cut/separate. During the cutting test, lip balm enriched with grape pomace behaves like a porous/heterogeneous material, which may result in a change in resistance during cutting [32].

Figure 4 shows changes in the penetration force (resistance) of the samples tested. The control sample showed a resistance value of 0.53 N, whereas the other resistance values were as follows: 0.58 N for the sample with a 5% addition of pomace, 0.54 N for the sample with 3% pomace content, and 0.56 N for the sample with 1% addition. The value of penetration resistance, similar to the shear force, is a parameter determined by the hardness, plasticity, or brittleness of the material. It can be clearly stated that the addition of pomace does not have a statistically significant effect on the penetration force of the tested samples. Both the lip balms with no pomace added and those with the addition of pomace are exceptionally soft. The hardness of lip balms is generally determined by the type and amount of waxes in the formulation, oil polarity, and the oil-to-wax ratio. Solid lipsticks acceptable for consumers should have a strength of at least 30 g (gf) at 20 °C (0.294 N) for sticks with a diameter of 8.1 and 12.7 mm, according to the report on current patented

lipsticks. Therefore, the hardness values for all lip balms were considered acceptable, as the values obtained were higher than those of the commercial formulation or above 30 gf [33].

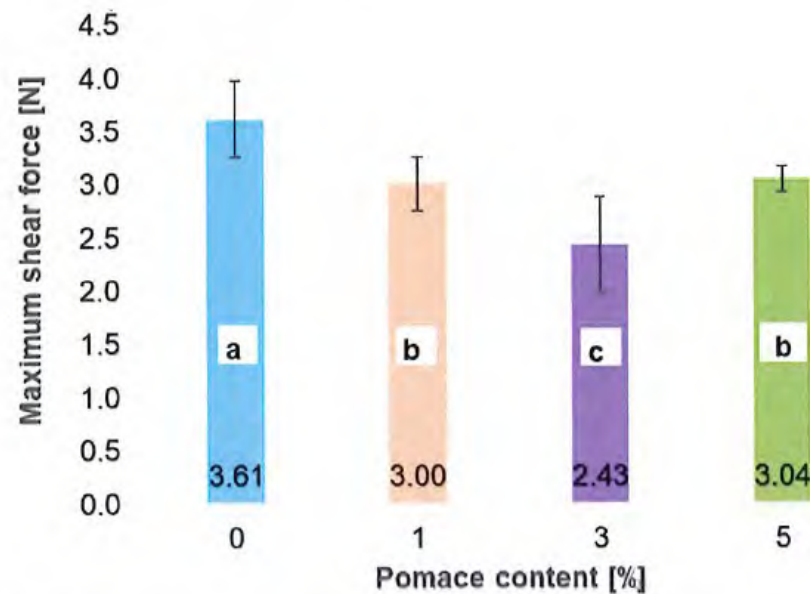


Figure 3. The maximum shear force for the individual samples, including statistical deviations and homogeneous groups (the same letters indicate membership of one homogeneous group at  $\alpha = 0.05$ ). a,b,c-homogeneous groups.

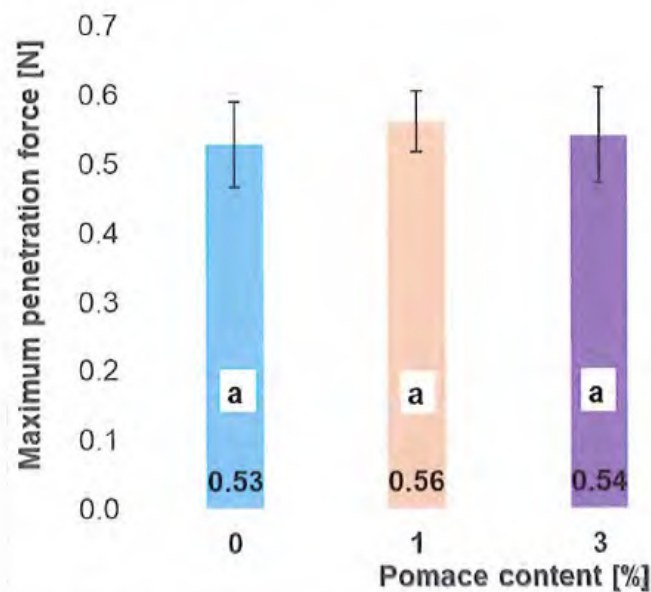
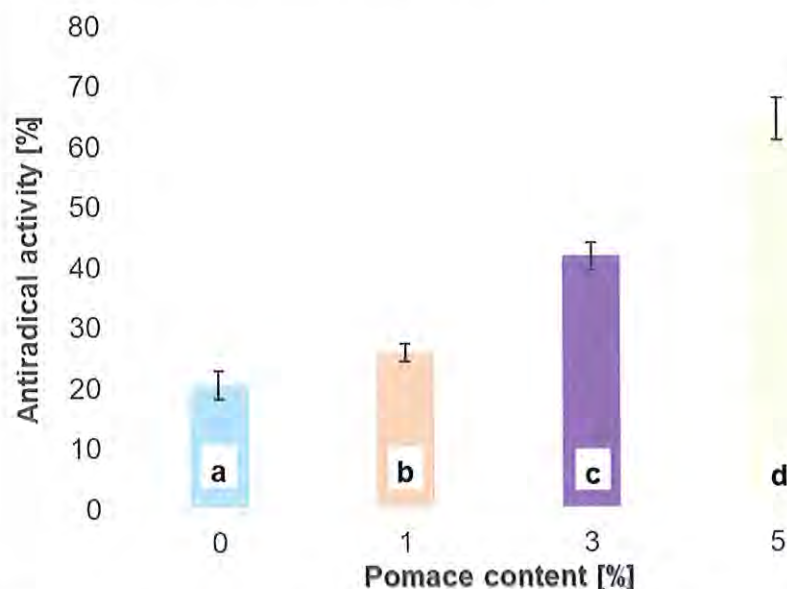


Figure 4. The penetration force for the individual samples, including statistical deviations and homogeneous groups (the same letters indicate membership of one homogeneous group at  $\alpha = 0.05$ ).

The highest antiradical activity against the synthetic radical DPPH (Figure 5) was noted for the sample of lip balm with 5% addition of grape pomace (64.44%). As the proportion of pomace additions decreased, the antiradical activity also decreased and amounted to 41.77% for 3% addition, 25.75% for 1% addition, and 20.5% for the control sample, respectively. Such a test result is due to the presence of ACNs in lip balms, which are responsible for their colouring. They also have the ability to act as absorbers of

ultraviolet (UV) radiation (a source of sun protection factor (SPF)), free radical scavengers against 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), and agents that prevent melanin formation by inhibiting tyrosinase. In a study by Westfall et al. [21], lip balm formulations with the addition of ACNs showed increased UV radiation absorption, as compared to the lip balm base, and, similar to the lip balms in the current study, all formulations, including the control sample, exhibited high inhibition of the DPPH free radical. Westfall et al. [21] observed these effects at concentrations of micrograms per milligram similar to or lower than that of kojic acid ( $2.41 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{mg}$ ). This is physiologically significant, as the average lipstick consumption is 24 mg per day [21].



**Figure 5.** The antiradical activity against the synthetic radical DPPH. a,b,c,d-homogeneous groups.

According to Westfall et al., phenolic compounds are among the most thoroughly researched natural antioxidants. They also exhibit antimicrobial, anti-inflammatory, and anti-ageing properties and are capable of penetrating the skin barrier. Grape pomace contains valuable phenolic compounds, and grape by-products are widely available and inexpensive raw materials [21,34].

There is currently a global trend toward developing highly effective chemical sunscreens for protection against UV radiation. As the incidence of skin cancer has increased over the last few decades, naturally occurring compounds have attracted considerable interest because most of them exhibit antioxidant, anti-inflammatory and immunomodulatory properties that provide additional protection against the harmful effects of UV radiation (Westfall et al.). Phenolic acids and flavonoids are effective protective agents due to their ability to reduce oxidative stress, inflammation, and immunosuppression. They can also be important ingredients in cosmetic preparations for skin care after sun exposure. Their topical application effectively inhibits erythema. There is growing interest in plant polyphenols for skin protection against solar radiation, and grapes and grape products, as well as by-products of their processing, are among the natural sources with potential photoprotective properties against UV radiation [21,35].

In the lip balms prepared for this study, the lowest total phenolic content (0.025 mg) was noted for the control sample. The total phenolic content rises with the increase in the pomace content in the sample (0.04 mg; 0.086 mg; 0.103 mg), which clearly shows that

enriching the lip balm formula with grape pomace is a valuable addition that can have a beneficial effect on the delicate skin of the lips (Figure 6).

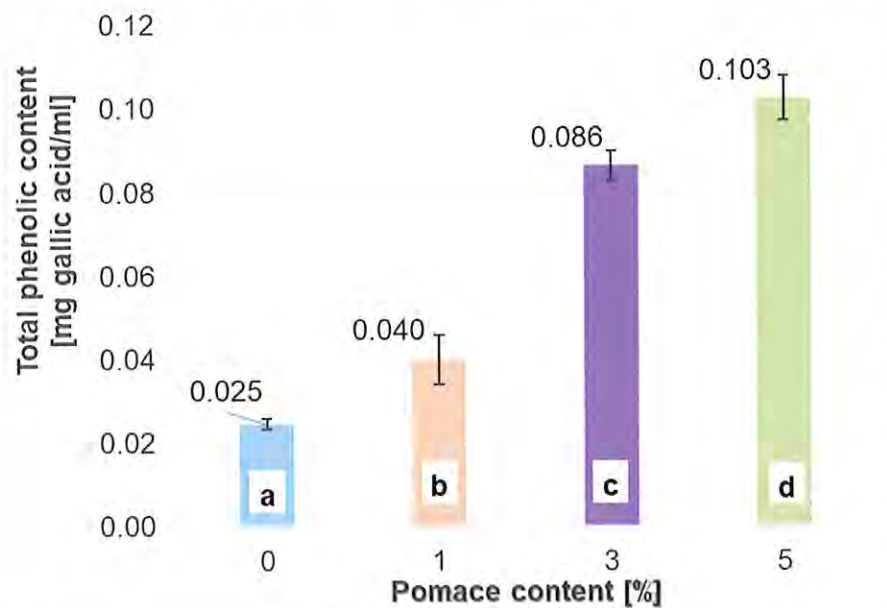


Figure 6. Total phenolic content. a,b,c,d-homogeneous groups.

An analysis of the colour parameters of lip balms with PG additives was conducted (Table 2).

Table 2. The change in the colour parameters of lip balms with different additions of PG.

Addition of PG (%)	L*	a*	b*	$\Delta E$
0	7575.6 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	-1.2 $\pm$ 0.17 <sup>a</sup>	12.9 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	—
1	7878.3 $\pm$ 0.77 <sup>b</sup>	-1.4 $\pm$ 0.14 <sup>b</sup>	13.4 $\pm$ 0.15 <sup>a</sup>	1.6 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>
3	6666.8 $\pm$ 0.87 <sup>c</sup>	0.2 $\pm$ 0.05 <sup>b</sup>	9.1 $\pm$ 0.09 <sup>b</sup>	13.5 $\pm$ 0.81 <sup>a</sup>
5	5353.3 $\pm$ 1.01 <sup>c</sup>	1.7 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	4.4 $\pm$ 0.14 <sup>b</sup>	25.5 $\pm$ 0.34 <sup>a</sup>

a,b,c-homogeneous groups in vertical value.

The addition of grape pomace (PG) changed the colour of the balms obtained, causing them to darken and consequently reducing their lightness value. The most significant decrease in lightness (L\*) was noted for the sample with 5% PG addition, whereby the value of this parameter decreased from 75.6 to 53.3. Moreover, as the proportion of PG addition in the lip balm composition increased, the value of colour component a\* increased as well. However, a decrease was noted for colour component b\*. Consequently, the  $\Delta E$  value increased from 1.6 to 25.5.

In the current study, the lip balm samples did not show a uniform colour, as presented in Figure 1. Studies by other authors show that a non-uniform dark colour may reduce consumer acceptance. For example, Azwanida et al. (2014) used betalains from red dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) as a natural colourant in lipstick, and their organoleptic evaluation (spreadability, colour) was described as satisfactory, suggesting good visual appeal of the product [35]. It is reasonable to conduct sensory evaluation and potential optimisation actions using a stabiliser in future studies. This may prevent dye migration and increase the durability and uniformity of the product colour [32]. It should be noted that the ACNs found in the fruit of the grapevine are responsible for their red colour. The predominant ACNs found in grape pomace include malvidin-, petunidin-, cyanidin-, peonidin- and

delphinidin-3-*O*-glycosides, with their contents varying considerably depending on the grape variety, maturity, and regional cultivation conditions. It should also be noted that ACNs, among others, play a key role in protecting the skin against free radicals, preventing the oxidation of intercellular cement lipids, and benefiting microcirculation in the skin [36].

#### 4. Conclusions

1. Anthocyanin-containing formulations demonstrated the ability to act as antioxidants by scavenging free radicals in the lip balm matrix. The highest antiradical activity against the DPPH radical (64.44%) was noted for the lip balm with 5% pomace addition. However, as the additive proportion decreased, the antiradical activity of the lip balms also decreased.
2. This study suggests the potential for ACNs to be used as biologically active components in lip balm formulations. The highest phenolic content was noted for the sample with 5% addition of pomace (0.103 mg). The phenolic content decreased with decreasing pomace content.
3. Regarding the assessment of the physical property parameters, the addition of grape pomace to the lip balm formulation resulted in slight decreases in the values of kinetic friction, shear, and penetration forces. However, only in the case of maximum shear force and maximum friction force was the difference between the samples statistically significant, which indicates that the addition of grape pomace can result in lip balm brittleness.
4. Based on the tests conducted, the use of grape pomace as an ingredient in peeling lip balms enables the development of cosmetic products with exfoliating and antioxidant properties while utilising waste products from the food industry, which contributes to reducing the environmental footprint of the cosmetics industry.

**Author Contributions:** Conceptualisation, P.Ł.; methodology, P.Ł.; software, J.M.; validation, P.S.; formal analysis, P.Ł.; investigation, P.Ł., P.K. and M.W.; resources, P.Ł. and M.W.; data curation, P.Ł. and P.K.; writing—original draft preparation, P.Ł.; writing—review and editing, P.Ł. and P.S.; visualisation, P.Ł. and J.M.; supervision, P.S.; project administration, P.S.; funding acquisition, P.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding author(s).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

#### References

1. Łusiak, P.Ł.; Mazur, J.; Sobczak, P.; Zawiślak, K.; Panasiewicz, M. The use of carrot and apple pomace in the production of healthy snack bars. *Agric. Eng.* **2023**, *1*, 289–300. [[CrossRef](#)]
2. Kawecka, L.; Galus, S. Fruit pomace—Characteristics and possibilities of recycling. *Technol. Prog. Food Process.* **2021**, *1*, 156–167.
3. Wiza, P.Ł.; Czubak, W.; Kowalczewski, P. Grape marc as an addition to the production of homemade cider. *Inżynieria Żywności* **2018**, *2*, 9–14.
4. Tarko, T.; Duda-Chodak, A.; Bebak, A. Aktywność biologiczna wybranych wyłoków owocowych oraz warzywnych. *Żywność Nauka Technol. Jakość* **2012**, *4*, 55–65.
5. Anderson, O.M.; Jordheim, M. *Basic Anthocyanin Chemistry and Dietary Sources in Anthocyanins in Health and Disease*, 1st ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2014; pp. 13–90.
6. Giusti, M.M.; Wrolstad, R.E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochem. Eng. J.* **2003**, *14*, 217–225. [[CrossRef](#)]

7. Sigurdson, G.T.; Tang, P.; Giusti, M.M. Natural colorants: Food colorants from natural sources. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* **2017**, *8*, 261–280. [[CrossRef](#)]
8. Mazza, G.; Kay, C.D.; Holub, B.J. Absorption of Anthocyanins from Blueberries and Serum Antioxidant Status in Human Subjects. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 7731–7737. [[CrossRef](#)]
9. Sánchez-Ortiz, A.; Mateo-Sanz, J.M.; Mateos-Fernandez, M.A.; Figueras, M.L. New Labeling Rules for Wine: Wine Alcohol-Derived Calories and Polyphenol Consumption on Health. *Foods* **2024**, *13*, 295. [[CrossRef](#)]
10. Shih, P.-H.; Yeh, C.-T.; Yen, G.-C. Anthocyanins Induce the Activation of Phase II Enzymes through the Antioxidant Response Element Pathway against Oxidative Stress-Induced Apoptosis. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 9427–9435. [[CrossRef](#)]
11. You, J.L.; Yoon, K.Y.; You, Y.K.; Oran, K. Effects of an aqueous extract of purple sweet potato on nonalcoholic fatty liver in high fat/cholesterol-fed mice. *J. Nutr. Health* **2015**, *48*, 1–8.
12. Gee, J.M.; Johnson, I.T. Polyphenolic compounds: Interactions with the gut and implications for human health. *Curr. Med. Chem.* **2001**, *8*, 1245–1255. [[CrossRef](#)]
13. Chan, C.F.; Lien, C.Y.; Lai, Y.C.; Huang, C.L.; Liao, W.C. Influence of purple sweet potato extracts on the UV absorption properties of a cosmetic cream. *J. Cosmet. Sci.* **2010**, *61*, 333–341.
14. Bae, J.Y.; Lim, S.S.; Kim, S.J.; Choi, S.-J.; Park, J.; Ju, S.M.; Han, S.J.; Kang, I.-J.; Kang, Y.-H. Bog blueberry anthocyanins alleviate photoaging in ultraviolet-B irradiation-induced human dermal fibroblasts. *Mol. Nutr. Food Res.* **2009**, *53*, 726–738. [[CrossRef](#)]
15. Tsoyi, K.; Park, H.B.; Kim, Y.M.; Chung, J.I.; Shin, S.C.; Lee, W.S.; Seo, H.G.; Lee, J.H.; Chang, K.C.; Kim, H.J. Anthocyanins from Black Soybean Seed Coats Inhibit UVB-Induced Inflammatory Cyclooxygenase-2 Gene Expression and PGE2 Production through Regulation of the Nuclear Factor-kappaB and Phosphatidylinositol 3-Kinase/Akt Pathway. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 8969–8974. [[CrossRef](#)]
16. Hsu, C.K.; Chou, S.-T.; Huang, P.-J.; Mong, M.-C.; Wang, C.-K.; Hsueh, Y.-P.; Jhan, J.-K. Crude ethanol extracts from grape seeds and peels exhibit anti-tyrosinase activity. *J. Cosmet. Sci.* **2012**, *63*, 225–232.
17. Gonzaga, E.R. Role of UV light in photodamage, skin aging, and skin cancer: Importance of photoprotection. *Am. J. Clin. Dermatol.* **2009**, *20*, 19–24. [[CrossRef](#)]
18. Bojanowski, K. Hypodermal delivery of cosmetic actives for improved facial skin morphology and functionality. *J. Cosmet. Sci.* **2013**, *35*, 562–567. [[CrossRef](#)]
19. Crisan, M.; Luminata, D.; Moldovan, B.; Vulcu, A.; Dreve, S.; Perde-Schlepler, M.; Tatomir, C.; Filip, A.G.; Bolfa, P.; Achim, M.; et al. New nanomaterials for the improvement of psoriatic lesions. *J. Mater. Chem.* **2013**, *1*, 3152–3158. [[CrossRef](#)]
20. Kim, M.J.; Choung, S.Y. Mixture of polyphenols and anthocyanins from *Vaccinium uliginosum* L. alleviates DNCB-induced atopic dermatitis in NC/Nga mice. *Evid.-Based Complement. Altern. Med.* **2012**, *2012*, 461989. [[CrossRef](#)]
21. Westfall, A.; Sigurdson, G.T.; Giusti, M.M. Antioxidant, UV Protection, and Antiphotoprotection Properties of Anthocyanin-Pigmented Lipstick Formulations. *J. Cosmet. Sci.* **2019**, *70*, 63–76.
22. Ugale, C. Metamorphosis of domestic waste to an active skincare product. *Natl. Acad. Sci. Lett.* **2022**, *45*, 331–333. [[CrossRef](#)]
23. Guo, X.; He, L.; Sun, J.; Ye, H.; Yin, C.; Zhang, W.; Han, H.; Jin, W. Exploring the Potential of Anthocyanins for Repairing Photoaged Skin: A Comprehensive Review. *Foods* **2024**, *13*, 3506. [[CrossRef](#)]
24. Richard, C. Lipstick Adhesion Measurement. In *Surface Science and Adhesion in Cosmetics*; Wiley-Scrivener: Centre Val de Loire, France, 2021; pp. 637–641.
25. Tataruch, K.; Kucia, M. Eco-Friendly Waterless Cosmetics. *Manag. Qual.* **2022**, *4*, 204–218.
26. Yu, J.; Ahmedna, M. Functional components of grape pomace: Their composition biological properties and potential applications. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2013**, *48*, 221–237. [[CrossRef](#)]
27. Mazur, J.; Różyło, R.; Wójcik, M.; Panasiewicz, M.; Zawiaślak, K.; Sobczak, P. Development of an Innovative Attachment Determining Friction Parameters for Quality Assessment in Sustainable Processing. *Sustainability* **2022**, *14*, 12986. [[CrossRef](#)]
28. ASTM D1894-1. Available online: <https://www.astm.org/standards/d1894.htm> (accessed on 23 April 2025).
29. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Food Sci. Technol.* **1995**, *28*, 25–30. [[CrossRef](#)]
30. Singleton, V.L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventos, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.* **1974**, *299*, 152–178.
31. Rafferty, D.W.; Dupin, L.; Zellia, J.; Giovannitti-Jensen, A. Predicting lipstick sensory properties with laboratory tests. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2018**, *40*, 451–460. [[CrossRef](#)]
32. Łusiak, P.; Różyło, R.; Mazur, J.; Sobczak, P.; Matwijczuk, A. Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 4687.
33. Esposito, C.L.; Kirilov, P. Preparation, Characterization and Evaluation of Organogel-Based Lipstick Formulations: Application in Cosmetics. *Gels* **2021**, *7*, 97. [[CrossRef](#)]
34. Soto, M.L.; Falque, E.; Dominguez, H. Relevance of Natural Phenolics from Grape and Derivative Products in the Formulation of Cosmetics. *Cosmetics* **2015**, *2*, 259–276. [[CrossRef](#)]

35. Azwanida, N.N.; Normasarah, A.A. Utilization and Evaluation of Betalain Pigment from Red Dragon Fruit (*Hylocereus Polyrhizus*) as a Natural Colorant for Lipstick. *J. Teknol. (Sci. Eng.)* **2014**, *69*, 139–142. [[CrossRef](#)]
36. Oborska, A. Kosmetyczne zastosowanie winorośli. *Chem. Rev.* **2015**, *9–10*, 18–20.

**Disclaimer/Publisher’s Note:** The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Patrycja Łusiak  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
patrycja.lusiak@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Adrianna Romańska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2024, Use of Fruit Pomace in the Production of Selected Cosmetics, Springer, 270-276] mój udział polegał na konceptualizacji i metodologii, podstawowej analizie formalnej, przeprowadzeniu badań, gromadzeniu danych, wizualizacji, przygotowaniu wersji roboczej oraz po recenzji i panelu redakcyjnym.

*Łusiak*  
..... Podpis  
*Patrycja*

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie


Lublin 05.05.2026 r

Paweł Sobczak  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319609  
Pawel.sobczak@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Adrianna Romańska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2024, Use of Fruit Pomace in the Production of Selected Cosmetics, Springer, 270-276] mój udział polegał na przygotowaniu wersji roboczej oraz po recenzji i panelu redakcyjnym, nadzorze nad badaniami, pozyskaniu funduszy oraz zatwierdzeniu publikacji

  
.....  
Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Jacek Mazur  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319607  
jacek.mazur@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Adrianna Romańska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2024, Use of Fruit Pomace in the Production of Selected Cosmetics, Springer, 270-276] mój udział polegał na obróbce komputerowej oraz wizualizacji.

 Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Monika Wójcik  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319779  
monika.wojcik@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Adrianna Romańska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2024, Use of Fruit Pomace in the Production of Selected Cosmetics, Springer, 270-276] mój udział polegał na przeprowadzeniu badań oraz gromadzeniu danych.

Monika Wójcik  
.....Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Patrycja Łusiak  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
Patrycja.lusiak@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Renata Różyło, Jacek Mazur, Paweł Sobczak, Arkadiusz Matwijczuk, 2024, Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry, Scientific Reports, 14, 4687] mój udział polegał na konceptualizacji i metodologii, wykonaniu badań oraz przygotowaniu wersji roboczej.

*Łusiak*  
*Patrycja* ..... Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

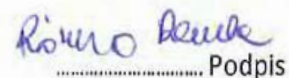
Lublin 05.05.2026 r

Różyło Renata  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319742  
renata.rozylo@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Renata Różyło, Jacek Mazur, Paweł Sobczak, Arkadiusz Matwijczuk, 2024, Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry, Scientific Reports, 14, 4687] mój udział polegał na podstawowej analizie, zebraniu danych, nadzorowaniu badań, przygotowaniu wersji roboczej oraz po recenzji i panelu redakcyjnym a także pozyskaniu funduszy.

  
..... Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Jacek Mazur  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319607  
jacek.mazur@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Renata Różyło, Jacek Mazur, Paweł Sobczak, Arkadiusz Matwijczuk, 2024, Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry, Scientific Reports, 14, 4687] mój udział polegał na przygotowaniu metodologii, wykonaniu podstawowej analizy oraz badań a także komputerowej obróbce danych.

  
..... Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

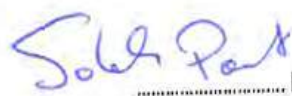
Lublin 05.05.2026 r

Paweł Sobczak  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319609  
Pawel.sobczak@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Renata Różyło, Jacek Mazur, Paweł Sobczak, Arkadiusz Matwijczuk, 2024, Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry, Scientific Reports, 14, 4687] mój udział polegał na przygotowaniu metodologii, wizualizacji, prowadzeniu nadzoru nad badaniami oraz pozyskaniu funduszy.

  
..... Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Arkadiusz Matwiczuk  
Ul. Akademicka 13  
20-950 Lublin  
814456909  
arkadiusz.matwiczuk@up.edu.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Renata Różyło, Jacek Mazur, Paweł Sobczak, Arkadiusz Matwiczuk, 2024, Evaluation of physical parameters and spectral characterization of the quality of soaps containing by-products from the food industry, Scientific Reports, 14, 4687] mój udział polegał na wykonaniu badań, podstawowej analizie oraz przygotowaniu wersji roboczej.

Arkadiusz Matwiczuk  
.....  
Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Patrycja Łusiak  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
patrycja.lusiak@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Paulina Kęska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2025, The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition, Sustainability, 17, 6146] mój udział polegał na konceptualizacji i metodologii, podstawowej analizie formalnej, przeprowadzeniu badań, gromadzeniu danych, wizualizacji, przygotowaniu wersji roboczej oraz po recenzji i panelu redakcyjnym.

*Łusiak*  
..... Podpis  
*Patrycja*

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie


Lublin 05.05.2026 r

Paulina Kęska  
Ul. Skromna 8,  
20-704 Lublin  
814623340  
paulina.keska@up.edu.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Paulina Kęska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2025, The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition, Sustainability, 17, 6146] mój udział polegał na przeprowadzeniu badań i zgromadzeniu danych.

 Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Jacek Mazur  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319607  
jacek.mazur@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Paulina Kęska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2025, The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition, Sustainability, 17, 6146] mój udział polegał na obróbce komputerowej oraz wizualizacji.

  
..... Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

Lublin 05.05.2026 r

Monika Wójcik  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319779  
monika.wojcik@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej  
Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiał, Paulina Kęska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2025, The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition, Sustainability, 17, 6146] mój udział polegał na przeprowadzeniu badań oraz gromadzeniu danych.

Monika Wójcik Podpis

## Załącznik nr 7 – Oświadczenie o współautorstwie

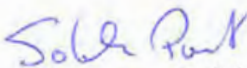
Lublin 05.05.2026 r

Paweł Sobczak  
Ul. Głęboka 28,  
20-612 Lublin  
815319609  
Pawel.sobczak@up.lublin.pl

**Rada Dyscypliny Inżynierii Mechanicznej**  
**Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie**

### Oświadczenie o współautorstwie

Niniejszym oświadczam, że w pracy [Patrycja Łusiak, Paulina Kęska, Jacek Mazur, Monika Wójcik, Paweł Sobczak, 2025, The Quality of Lip Balm Produced with Grape Pomace Addition, Sustainability, 17, 6146] mój udział polegał na przygotowaniu wersji roboczej oraz po recenzji i panelu redakcyjnym, nadzorze nad badaniami, pozyskaniu funduszy oraz zatwierdzeniu publikacji

  
..... Podpis