

Nome: Francesca **Cognome:** Cattaneo

Università: Università degli Studi dell'Insubria **Facoltà:** Laurea Magistrale in Chimica (LM-54)

Titolo della tesi: "Sviluppo di un nuovo emulsionante a base naturale: un esempio di up-cycling"

Ipotesi di lavoro: Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato lo sviluppo di un nuovo sistema emulsionante di derivazione naturale per applicazioni in ambito cosmetico. In particolare, il focus è stato quello di studiare e mettere a punto ingredienti innovativi derivanti da processi di sintesi in ambito della green chemistry, comparandoli con ingredienti standard e mettendo le basi per una formulazione cosmetica sostenibile ed avanzata. Nell'ottica di applicare i principi di sostenibilità e di up-cycling, si è scelto di valorizzare due sottoprodotti non edibili, ovvero il TOFA (Tall Oil Fatty Acids) e i policosanoli.

Una classe di emulsionanti ampiamente utilizzata in campo cosmetico sono i PEG (polietilenglicole) e più in generale gli emulsionanti etossilati. Nonostante le ottime prestazioni di questa classe di emulsionanti, c'è una tendenza crescente a sostituirli nelle applicazioni cosmetiche per la cura della persona, in quanto il polietilene deriva dall'ossido di etilene (che è cancerogeno per l'uomo e che quindi si presenta come una fonte di rischio per gli operatori che lavorano a contatto con questa materia prima). Inoltre, i PEG non derivano da una filiera sostenibile: il glicole etilenico, il materiale di partenza, proviene dalla derivatizzazione del petrolio. La ricerca attuale è incentrata sulla progressiva sostituzione dei derivati etossilati con alternative più sicure dal punto di vista della salute umana ed ambientale.

Le materie prime ideali per ottenere cosmetici naturali sono gli esteri del poliglicerolo: questi sono stati di particolare interesse nell'ambito del lavoro di ricerca in esame, con particolare attenzione agli esteri del poliglicerolo di acidi grassi. Questa classe di composti si ottiene per esterificazione tra il poliglicerolo (con diverso grado di polimerizzazione) e acidi grassi. Il TOFA, la materia prima che è stata valorizzata per questo progetto, si presenta come una valida alternativa alle tradizionali fonti di acidi grassi in quanto è un importante sottoprodotto della filiera dell'industria cartaria. Il TOFA deriva dalla lavorazione del pino ed è composto principalmente da acido oleico (circa il 50 % wt). La logica "up-cycling" punta a trattare dei materiali di scarto per crearne di nuovi con elevato valore aggiunto, al fine di valorizzare scarti che, altrimenti, verrebbero gettati (con conseguente necessità di opportuno smaltimento). Si pone inoltre l'obiettivo di limitare la richiesta di materie prime. Infatti, il TOFA si presenta come una buona alternativa al tradizionale acido oleico, che viene usato come materia prima per la produzione di emulsionanti: questo è dovuto principalmente al fatto che il TOFA non è in concorrenza con la catena alimentare, a differenza dell'acido oleico.

Oltre alla sintesi di nuovi emulsionanti aderenti agli standard della green chemistry e dell'economia circolare, in questo lavoro di tesi è anche esplorata la possibilità di sostituire altri ingredienti delle emulsioni in campo cosmetico con componenti più sostenibili. Visti i problemi ambientali legati all'utilizzo intensivo di prodotti derivati dalla palma (quali la riduzione di vaste aree di foresta tropicale, fenomeni di drenaggio di torbiere naturali, con conseguente aumento delle emissioni di CO₂ e problemi di perdita di biodiversità), si è cercata un'alternativa al cetearil-alcol, un alcol grasso derivato dalla palma e molto utilizzato come fattore di consistenza nelle emulsioni cosmetiche. Come alternativa al cetearil-alcol, quindi, si è studiata la sostituzione di questo con i policosanoli, ovvero alcoli grassi a catena lunga presenti nella pula del riso, un sottoprodotto della lavorazione di questo cereale.

Svolgimento: In questo contesto, è stata studiata la sintesi di un nuovo emulsionante, un poliglicerolo del TOFA (Tall Oil Fatty Acids), ottenuto mediante esterificazione diretta acido-catalizzata (*Figura 1*). Il catalizzatore più adatto è risultato essere l'acido ipofosforoso, in quanto ha permesso di limitare la colorazione del prodotto finale. Infatti, un requisito essenziale nelle applicazioni cosmetiche è quello di mantenere il colore delle emulsioni il più chiaro possibile. In particolare, l'obiettivo del lavoro è stato quello di ottenere come prodotto il mono-estere del TOFA con il poliglicerolo-4: la scelta di ottenere il mono-estere è volta a garantire un adeguato carattere idrofilo dell'emulsionante, necessario per l'applicazione nel campo delle emulsioni o/w, ovvero a maggior contenuto d'acqua, che sono le più utilizzate in ambito cosmetico.

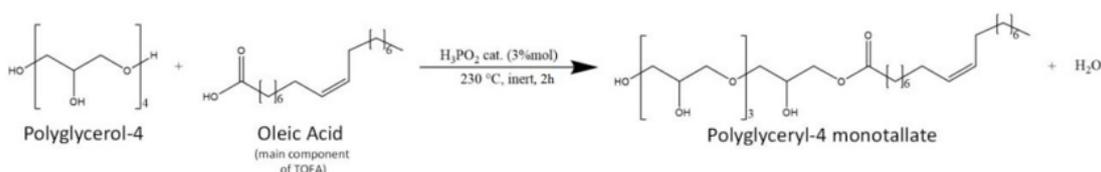


Figura 1: Schema di reazione tra il poliglicerolo-4 e il TOFA (si assume come acido oleico per semplificazione, in quanto ne costituisce ca. il 50 % wt). La reazione è stata condotta a $230\text{ }^\circ\text{C}$, 3 % mol di H_3PO_4 rispetto al TOFA, per un tempo di reazione di 2h.

Per raggiungere il target di progetto, seguendo la logica del disegno sperimentale (Design of Experiment, DoE), sono stati pianificati ed eseguiti 12 esperimenti variando temperatura e quantità di catalizzatore e mantenendo costante il rapporto stechiometrico tra i reagenti (1:1). Le sintesi sono state monitorate valutando la conversione dell'acido grasso, calcolando il numero acido totale (TAN) e tramite spettroscopia FT-IR. L'ottenimento del mono-estere è stato controllato attraverso la misurazione dell'indice di saponificazione (SV) del prodotto finale.

Per testare la funzionalità del prodotto ottenuto, sono state prodotte emulsioni o/w. Le proprietà monitorate sono state: pH, viscosità e stabilità allo stress-test in centrifuga. La composizione percentuale degli ingredienti nella formula delle emulsioni è stata mantenuta costante, andando a variare soltanto la tipologia di emulsionante utilizzato. È stato quindi effettuato un confronto tra le emulsioni contenenti il mono, di e tri-estere, al fine di verificare l'ipotesi iniziale della migliore capacità emulsionante del mono-estere rispetto alle alternative con maggiore grado di esterificazione. Infine, è stato effettuato il confronto tra due emulsioni contenenti in un caso il mono-estere dell'acido oleico (PG4-OL) e nell'altro il mono-estere del TOFA, a parità di poliglicerolo: si è ritenuto necessario il confronto con il PG4-OL in quanto il TOFA è costituito prevalentemente da acido oleico e il PG4-OL è un prodotto con un mercato già consolidato.

Per lo studio di sostituzione del fattore di consistenza, è stato utilizzato un sistema emulsionante di riferimento interno, al quale si è gradualmente sostituito il cetearil-alcol con dei policosanoli commerciali per verificare l'efficacia di quest'ultimi a dare consistenza alle emulsioni. Sono stati condotti anche studi preliminari per poter estrarre in laboratorio, direttamente dalla pula del riso, alcoli grassi a catena più lunga, che potrebbero funzionare meglio rispetto ai policosanoli già presenti sul mercato, in quanto la struttura chimica dovrebbe essere mediamente più simile a quella dell'alcol cetearilico, il fattore di consistenza attualmente più utilizzato per applicazioni cosmetiche. Oltre ad una importante componente lignocellulosica (ca. 85 % wt), la pula di riso contiene una discreta frazione di trigliceridi di acidi grassi, cere e alcoli grassi (ca. 13 % wt). La cera di riso è composta da esteri simmetrici, con alcoli e acidi grassi le cui catene contengono da 20 a 32 atomi di C. Sono state quindi condotte in laboratorio due prove di estrazione con esano con due differenti sistemi: con il sistema "Soxhlet" e con sistema "slurry". Successivamente, è stata condotta un'idrolisi in ambiente

basico. L'idrolisi è necessaria in quanto lo scopo del lavoro è quello di estrarre solamente gli alcoli grassi presenti nella pula del riso: i trigliceridi e le cere subiscono l'idrolisi del gruppo estereo (-COOR), mentre gli alcoli grassi non subiscono saponificazione in ambiente alcalino.

Conclusioni: Gli esperimenti condotti hanno dimostrato che la selettività al mono-estere è influenzata da temperatura e catalizzatore. Le condizioni ottimali per il processo corrispondono a 230 °C con il 3% mol di catalizzatore (rispetto al TOFA). Inoltre, come previsto, è stato verificato che il mono-estere del PG4-TOFA crea emulsioni più stabili del di-estere e del tri-estere, a parità di composizione di formula (*Figura 2*).

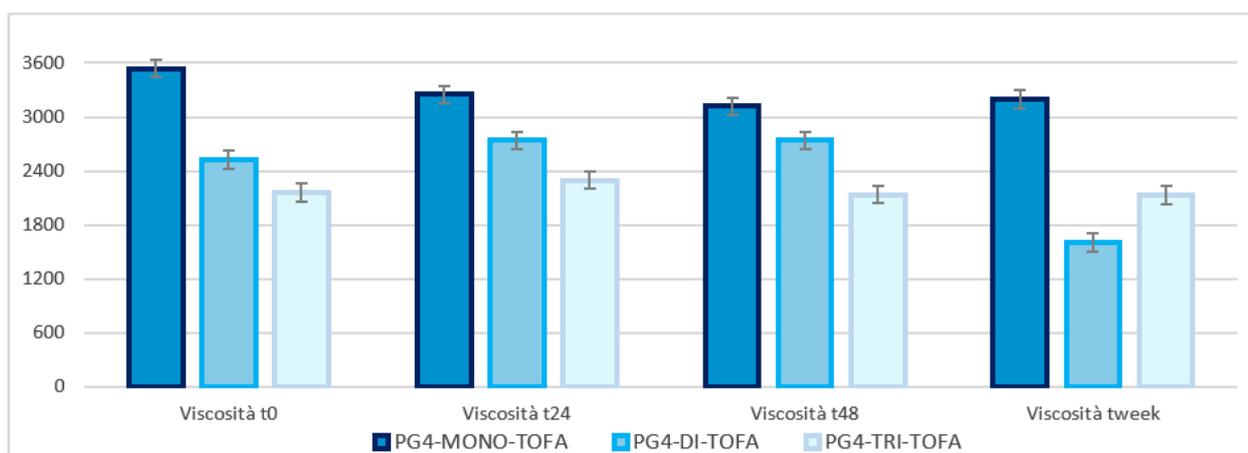


Figura 2: Confronto tra la viscosità nel tempo (t0, t24, t48, tweek) relativa al PG4-TOFA con diverso grado di esterificazione. Le viscosità sono state misurate a temperatura ambiente (ca. 22,5°C) e con spindle e velocità costante (S04, 20 rpm)

Inoltre, il PG-4 TOFA ha dato risultati comparabili al PG4-OL per valori di pH e viscosità, ma stabilità allo stress-test più elevata (*Figura 3*).

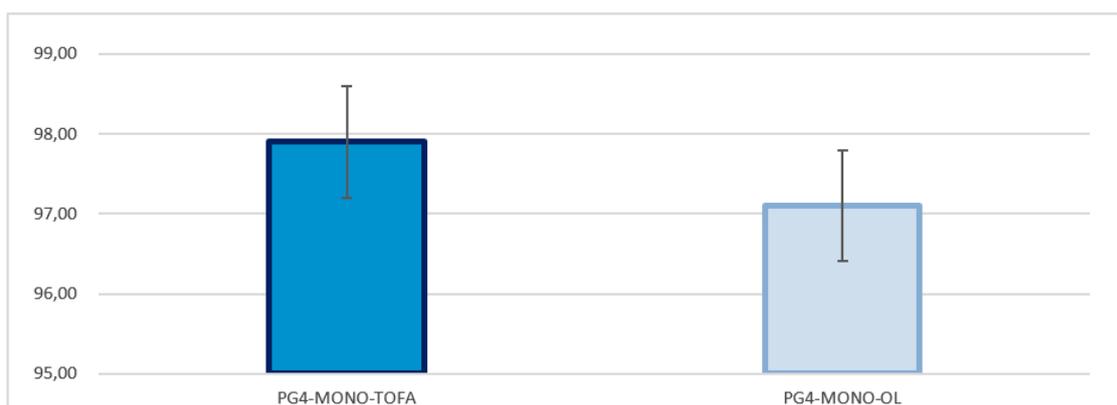


Figura 3: Confronto tra la stabilità relativa al PG4-mono-TOFA e PG4-mono-OL. La stabilità è stata valutata dal rapporto tra il volume (mL) di fase separata rispetto al volume di emulsione totale (mL) dopo lo stress-test in centrifuga.

I migliori risultati sono quindi stati ottenuti con il mono-estere del TOFA con il PG-4, che si afferma dunque come valida alternativa ai derivati dell'acido oleico, consentendo il recupero e la valorizzazione di un sottoprodotto di una importante filiera industriale, non in competizione con la catena alimentare.

Per quanto riguarda invece lo studio di sostituzione dei policosanoli come fattore di consistenza all'interno delle emulsioni, queste ultime si sono rivelate poco stabili, con una diminuzione della stabilità proporzionale alla quantità di policosanoli aggiunti. I policosanoli commerciali, nelle condizioni alle quali sono stati testati, non sono risultati essere dei validi fattori di consistenza. Dalle prove condotte per l'estrazione dei policosanoli dalla pula di riso, è emerso che il processo di estrazione con esano (sia con sistema "Soxhlet" che con sistema "slurry") permette di recuperare in maniera pressoché quantitativa la frazione lipidica dalla pula di riso, costituita da trigliceridi di acidi grassi, cere e alcoli grassi (ca. 13 % wt). Il lavoro svolto ha permesso di ottenere alcuni risultati iniziali, ma la ricerca richiede ulteriori studi che vadano a validare il processo e ad ottimizzarlo, determinandone l'efficacia sintetica ed applicativa. Per una maggiore comprensione dell'effetto dei policosanoli sulle proprietà del sistema emulsionante, occorreranno ulteriori studi di compatibilità.

In sintesi, il focus sull'applicazione dei principi di "up-cycling" ha permesso di valorizzare il TOFA limitando la richiesta di acido oleico. Il sottoprodotto dell'industria cartaria è stato valorizzato ottenendo un nuovo emulsionante, il PG4-mono-TOFA, che trova impiego in applicazioni cosmetiche. Le prove di fattibilità condotte in laboratorio per estrarre alcoli grassi a catena lunga dalla pula di riso sono ancora in fase embrionale ed è quindi necessario ulteriore tempo per ottenere risultati significativi nella attività di ricerca.