

L'allestimento di un sistema autoemulsionante-coemulsionante bio-ecologico a base di polimeri dell'acido uronico.

Lorenzo Martini

C.R.I.S.M.A. Centro Ricerche Interuniversitario Servizi Medici Avanzati
Università degli Studi di Siena

Scopo precipuo della nostra ricerca è quello di individuare un sistema bio-ecologico, che possa essere di base in formulati cosmetici atti a prevenire l'aggressione da agenti esterni, pollutants e free-radicals-evokers.

Il metodo che abbiamo seguito è di tipo deduttivo e baconiano sui-generis, dall'osservazione dei fatti naturali si evince l'utilità del fenomeno che può essere di somma utilità per il benessere dell'uomo.

In natura, le gommoresine sono depositate sottoforma di riserva in certe piante, perlopiù tropicali o equatoriali, e vengono escrete o essudate, qualora le piante ospiti vengano ingiuriate o molestate (puntura di insetto, decorticazione anche parziale, lesione accidentale) e al momento della fuoriuscita si presentano sottoforma liquida e tendono a viscosizzare grazie all'intervento del vapor acqueo atmosferico, sì da formare una sorta di mastice protettivo e adesivo che essiccandosi e sgretolandosi successivamente, permetterà alla lesione di cicatrizzare con il tempo.

Questa è un tipo di difesa e protezione naturale e ecologica e è auspicabile infatti l'utilizzo delle gommoresine anche in scienza cosmetica al fine di creare formulazioni che possano appunto evocare una barriera di difesa dagli agenti inquinanti, chimici, termici e atmosferici, in maniera biocompatibile (in tecnica cosmetica di prassi le gommoresine sono intraviste solo come ispessenti, agenti viscosizzanti e additivi reologici).

Le gommoresine, polimeri dell'acido uronico e dei suoi derivati, sono dotate delle tre caratteristiche:

elasticità

impermeabilità

capacità isolante e adesiva.

Infatti, molte di esse, trovano impiego nell'industria manifatturiera, nella preparazione di vernici, collanti, inchiostri, lacche per la lucidatura di mobilia e suppellettili, strumenti musicali quali mandolini o liuti, relés e altri accessori per elettricisti e marconisti, nonché nella produzione di bambole e giocattoli e gadgets per infanti.

Nei paesi di origine, laddove non è frequente la possibilità di reperire facilmente prodotti di polimerizzazione e di condensazione, retaggio della sintesi chimica, molte di dette gommoresine conoscono ulteriori impieghi molto interessanti dal punto di vista folkloristico e artigianale, *sensu strictu*.

Abbiamo deciso di prendere in considerazione proprio le gommoresine per la loro caratteristica attitudine a rimanere morbide e traslucide anche a temperatura ambiente (o comunque nel range della temperatura corporea) e di poter facilmente incorporare grassi e cere, per poter dar luogo alla creazione di sistemi polifasici che includano materie prime rigorosamente di origine bio-ecologica.

Le gommoresine mostrano un eccezionale rapporto di idrofilia-idrofobia, e per questo ci hanno indotto a studiarne, qualora possibile, conoscendo la loro esatta percentuale di componenti idrofili e idrofobi al loro interno, l'HLB di Bancroft al fine di poter formulare un range di emulsioni o sistemi di altre classi pressoché infinito.

Tra le gommoresine più comuni e usuali, la Acacia Senegal presenta un 80% di arabina, pentosano idrosolubile e un 20% di polioli, esteri e resine insolubili in acqua, mentre la Tragacanth Gum (Gomma Adragante) presenta una percentuale del 60% di bassorina, pentosano insolubile in acqua e un 40% di zuccheri solubili.

D'amblée sarà quindi legittimato affermare che l'Acacia Senegal presenta un coefficiente di idrofilia pari a 80, mentre la Tragacanth Gum un coefficiente di idrofobia pari a 60.

Resterà quindi da conoscere gli altri coefficienti, nel caso in esame, di idrofobia nella Acacia e di idrofilia nella Tragacanth.

Ovviamente è possibile in laboratorio ricavare esattamente le differenti percentuali di componenti idrosolubili e non idrosolubili, per semplice diluizione opportuna in acqua, ultracentrifugazione e pesatura a temperatura ambiente di un repertorio alquanto vasto e eclettico di campioni di gommoresine naturali.

E' supervacaneo delucidare in dettaglio le fasi della metodica, si deve solo sottolineare che della frazione ritenuta non-idrosolubile, cioè il precipitato della ultracentrifugazione, occorre effettuare delle prove di capacità di assorbimento delle fasi grasse.

Questa prova si esegue sottoponendo a lenta agitazione il precipitato al quale viene aggiunto a filo un olio vegetale ultraraffinato c.g., precedentemente pesato, e constatare quale è il critical point, cioè il momento in cui tale precipitato di base, non riesce più a adsorbire l'olio, assistendo a una disgregazione netta e sensibile del sistema formatosi.

E' stato così possibile determinare gli HLB di miscele di Acacia e Tragacanth (5:0, 4:1, 3:2, 2:3, 1:4, 0:5) che sono rispettivamente:

3,3 6,6 10 13,32 16,6 e 20

che corrispondono a ottimi HLB per relativi:

emulsionanti A/O

umettanti

detergenti

solubilizzanti

emulsionanti O/A.

In effetti dalla classica tecnica farmaceutica è noto che se la Gum Arabic è utile per preparare emulsioni stabili A/O, la Tragacanth trova impiego per lo più per preparare emulsioni stabili O/A.

Tutta la gamma degli agenti di superficie viene rispettata.

Sulla stessa falsariga è possibile determinare i coefficienti di idrofilia e di idrofobia e di conseguenza valutare i loro relativi HLB di una gamma infinita di gommoresine, potenzialmente utilizzabili in ingegneria cosmetica, provenienti dalle tre classi importanti di gommoresine derivate dell'acido uronico e dei suoi derivati:

le glucuroniche (60-80% di idrofilia- 20-40% idrofobia) per emulsioni A/O

le metilglucuroniche (50% idrofilia-50% idrofobia) come agenti di superficie

le galatturoniche (20-40% di idrofilia-60-80% di idrofobia).per emulsioni O/A

LE GOMME GLUCURONICHE : da utilizzare come emulsionanti A/O

Si possono annoverare, agli scopi cosmetologici:

Gomme di Rosaceae:

Prunus amygdalus

Prunus cerasus

Prunus domestica

Prunus insitia

Prunus virginiana

Prunus persica

La maggiorparte di queste presenta un coefficiente di idrofilia pari al 45-55% e di conseguenza un coefficiente di idrofobia pari a 45-55%.

Gomme Neem

Melia Azadirachta

Con un coefficiente di idrofilia pari al 40-60%.

Gomme Ketha e Ghatti (Dhavi e Dhaora)

Dalla Feronia Elephantum e dall'Anogeissus Latifolia, presentano un contenuto in zuccheri levo e destrigiri che ne fanno una molecola altamente ramificata con risvolti interessantissimi, tanto che come viscosizzanti sono da preferire alla Acacia Senegal.

A concentrazioni elevate >5%, la Gomma Ghatti un comportamento reologico di tipo non-newtoniano, e sono caratterizzate dalla presenza di arabinosio, galattosio, mannosio, xylosio e acido glucuronico in rapporto 10:6:2:1:2.

La Gomma Ketha, grazie alla presenza di un derivato dell'acido glucuronico, il 4-O-glucuronico, mostra una tendenza superiore ad agganciare la fase liofila, il che conferisce maggior prestigio alla gomma stessa, da potersi impiegare in ingegneria cosmetica, anche se tuttoggi non è contemplata nell'INCI.

Il loro coefficiente di idrofilia è pari a 55-65%, infatti formano degli idrogeli a contatto con l'acqua.

Gomme africane

Anogeissus schimperii

Virgilia oroboides

Virgilia divaricata

Combretum

Moringa Pterygosperma

Caratterizzate da un coefficiente di idrofilia 50% e di idrofobia 50%.

Gomme dell'America Latina

Achras Sapota

Puya Chilensis

Caratterizzate invece da elevato coefficiente di idrofobia, rispetto alle altre glucuroniche, infatti a contatto con l'acqua producono sols colloidali.

Gomme australiane

Grevillea Robusta

Hakea Acicularis

Bachychiton Diversifolium

Caratterizzate da un coefficiente di idrofilia pari al 65%.

LE GOMME METILGLUCURONICHE: da utilizzare come tensioattivi

Gomme di Agrumi

Ricavabili da tutti i generi di citraccce.

Gomme messicane

Mesquite prodotta dal prosopys Juliflora

Gomme Khaya

Si riportano in quanto conosciute e apprezzate in Africa occidentale, anche se non sarebbero delle vere e proprie gommoresine essudative, ma sono le mucillagini fermentate dei semi della kaya senegalensis e della kaya Grandifolia.

LE GOMME GALATTURONICHE: da utilizzare come emulsionanti O/A

Gomma Tragacanth

Gomma Karaya e di Sterculia Setigera

Prodotte dagli alberi appartenenti alla famiglia delle Sterculiaceae sono ottime nel formare dei sols colloidali molto stabili a pH alcalino.

Gomma Cholla

Opuntia Fulgida

A contatto con l'acqua dà luogo a delle mucillagini translucide e altamente viscose.

Gomma Jeol

Linnea Grandis, dalle stesse caratteristiche della precedente.

Di tutte le gomme succitate le uniche che riportano la monografia nell'INCI sono:

Combretum

Moringa Pterygosperma

Sterculia Urens

Opunzia Fulgida

Melia Azadirachta

Nonché tutte le Citraceae e le Rosaceae:

citrus aurantifolia

citrus aurantium var. dulcis et amara

citrus grandis

citrus medica

citrus nobilis

citrus unshiu

nonché:

prunus Africana

prunus amygdalus

prunus armeniaca

prunus cerasus

prunus domestica

prunus nectarina

prunus persica

prunus serotina

prunus spinosa

Operando su questi valori percentuali abbiamo potuto determinare gli HLB relativi, per poter eseguire la più ampia formulazione di sistemi possibili, come vedremo successivamente.

E' bene altresì affermare che la ricerca non si ferma qui.

Infatti, abbiamo per ora individuato l'autoemulsionante bio-eco, costituito da miscele di gommoresine, combinate secondo le performances esplicate dagli HLB che esse stesse presentano.

Il coemulsionante, che potremo anche chiamare "networking agent", cioè l'ingrediente atto a istaurare un "net" *fisico* e non chimico all'interno del sistema colloidale o dell'hydrogel che si ottengono tramite l'impiego delle gommoresine, basato su interazioni quali le forze di Van der Waals, i dipoli-dipoli e i H-bridges, è rappresentato da un polimero naturale che è caratterizzato dal suo scheletro ben articolato, l'amilopectina di carrube, che si ricava dalla farina delle stesse carrube ottenuta per macinazione dei semi.

La pectina delle carrube è un polimero altamente ramificato e inserito in ragione del 5% in un formulato che già comprende un 2-5% di gommoresine, apporta un incremento estremamente significativo di viscosità nonché di stabilità.

A 20° C infatti, le viscosità dinamiche in cps di:

Acacia Senegal all'1% è 50

Tragacanth all'1% è 200

Pectine di carrube all'1% è 2200.

Il sistema, colorato con Bengala Pink, alle indagini ESEM mostra una struttura reticolare particolare e simmetrica (quindi non random).

Infine, bisogna tener conto anche della stabilizzazione di un sistema bio, che con il tempo va incontro a degradazione.

E' noto che le gommoresine tendono a flocculare in presenza di borato di sodio e di alcol etilico.

In un'antichissima B.P. si riporta una "Mucillagine di Acacia" altamente stabile, per aggiunta di un 2,5% di alcol etilico a 90°.

CONCLUSIONI

Riassumendo, a seconda della scelta delle gommoresine, il sistema che si vuole ottenere deve seguire questi espliciti requisiti fondamentali:

- 1) creazione della formula a seconda dell'HLB, e quindi inserimento di olii vegetali e grassi bio in rispetto al HLB stesso e alla viscosità finale desiderata
- 2) flocculazione tramite aggiunta di 1-2-3% di alcol etilico e/o 1-2-3% di borato di sodio

3) aggiunta di amilopectine di carrube al 2-3-4-5% onde ottenere le viscosità desiderate.

E' indispensabile sottolineare che le gommoresine grazie alla loro duplicità idrofilo-idrofobica, possono disperdere egregiamente tutti i tipi di ingredienti, segnatamente i polifenoli, i tannini, i gallati, le catechine, tutti gli antiossidanti che spesso incontrano in ingegneria cosmetica ostacoli non trascurabili alla incorporazione: sia per la loro difficile disperdibilità, per la loro facile termodegradazione, per la loro facoltà a ossidarsi tempestivamente.

Alcune preparazioni di emulsioni con questo tipo di sistema autoemulsionante-coemulsionante si possono fare anche a temperatura ambiente, gli olii e i grassi vegetali che si possono incorporare sono pressoché infiniti, ovviamente tenendo conto che maggiore è la polarità di detti olii, maggiore sarà la stabilità del sistema ottenuto.

Si riportano di seguito alcuni esempi di prove di laboratorio che abbiamo effettuato, dalle quali è possibile evincere quanto molte gommoresine, che conoscono altri impieghi artigianali, industriali, gastronomici etc. potrebbero risultare versatili nel settore cosmetico.

Si otterrebbero sistemi affatto naturali nel senso di sistemi ecologici e biologici tout court, senza dover attingere all'arsenale della petrolchimica.