

Tensioattivi in Cosmesi: saponi, detergenti, solubilizzanti.

Cenni storici, aspetti chimici e tecnici, ortodermia e biodegradabilità

(dr. Gabriele Segalla – Novembre 2002)

TENSIONE SUPERFICIALE

I tensioattivi sono sostanze dotate di proprietà schiumogene, bagnanti, detergenti e solubilizzanti, aventi una doppia affinità idrofila-lipofila, ed il potere di abbassare la "tensione superficiale" di un liquido, principalmente l'acqua.

Cosa si intende per tensione superficiale?

La si può definire come quella forza, quella tensione prodotta dalle forze coesive di un corpo che gli impediscono di aderire ad un altro. Essa è pertanto una proprietà della materia allo stato condensato (solido e liquido), legata alla forza di coesione tra le particelle costituenti; essa è, in altre parole, lo stato di tensione delle molecole che si trovano sulla superficie di separazione liquido (o solido) – aria.

Allo stato "tensionato" di tale superficie libera si dà il nome di tensione superficiale, mentre l'energia superficiale è quel surplus energetico che caratterizza tale stato tensionato.

Quando si parla di tensione superficiale ci si riferisce principalmente all'acqua ed alla sua interfaccia con l'aria. L'esistenza di tale tensione spiega per esempio il motivo per cui l'acqua forma delle goccioline su una superficie di vetro e non vi si distende, cioè "non la bagna"; oppure tutta una serie di fenomeni come quello dell'avanzamento di un liquido in un tubicino capillare con formazione dei menischi, quello del galleggiamento nell'acqua delle polveri di un metallo o di alcuni insetti, sono tutti effetti provocati dalla tensione superficiale.

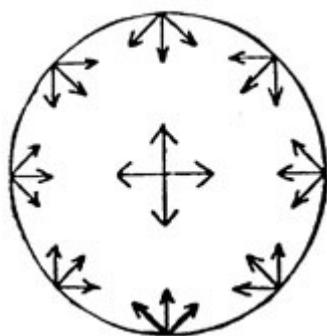
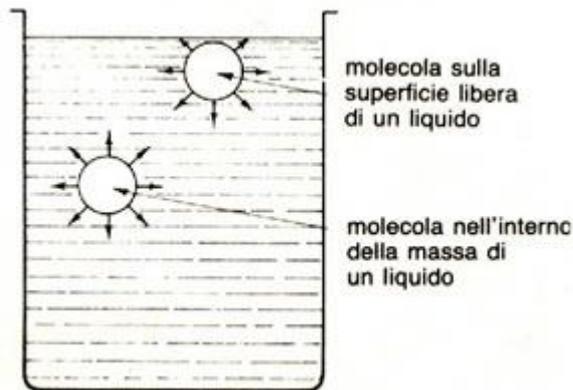
Il gerride e l'idrometra sono piccoli insetti degli stagni che, con le loro lunghe e sottili zampe provviste di peli, approfittano della tensione superficiale per saltellare o scivolare sull'acqua alla ricerca di prede: sotto le loro zampe la membrana superficiale s'incurva, ma è abbastanza robusta da sostenerli senza rompersi.



Le molecole dell'acqua sono molto condensate e si uniscono fra loro con vari legami, il più forte dei quali è detto "ponte idrogeno".

Il fatto che le molecole distribuite sulla superficie libera di un liquido (o anche di un solido), siano in uno stato tensionato nei confronti di quelle che si trovano nell'interno della massa, può

essere facilmente spiegato se si tiene conto della struttura intima della materia. Infatti, ogni molecola che si trova nell'interno di un liquido o di un solido, è soggetta a forze di attrazione bilanciate esercitate dalle altre molecole che la circondano; mentre ogni molecola che si trova sulla superficie libera di un liquido o di un solido, risente solo di forze attrattive da parte di molecole situate lateralmente o inferiormente.



L'effetto totale è un'attrazione che le molecole superficiali subiscono verso la massa del liquido. Queste forze contraggono la superficie variandone la forma e la curvatura sino a rendere minima l'area. Si spiega allora perché le gocce di acqua e di mercurio assumono sul vetro una forma quasi sferica: la superficie di una sfera, è infatti la più piccola superficie di un solido geometrico che possa contenere l'unità di volume di un liquido.

L'entità di queste forze coesive che tengono insieme le goccioline d'acqua, a 20°C, è di 72,8 dine/cm oppure, in unità S.I., $72,8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ (N= Newton).

La tensione superficiale dipende sia dalla natura delle sostanze, e cioè dalla struttura delle molecole che le costituiscono, sia dalla temperatura e dalla pressione. Con l'aumentare della temperatura la tensione superficiale dei

liquidi diminuisce, fino ad annullarsi alla temperatura critica del liquido considerato, oltre la quale, come noto, esso può esistere solo allo stato gassoso (al di sotto di questa temperatura esiste invece il vapore, aeriforme condensabile per semplice aumento di pressione).

Come si vede dalla seguente tabella, l'acqua è il fluido avente il valore più alto di tensione superficiale a temperatura ambiente, salvo i metalli e certi silicati allo stato liquido.

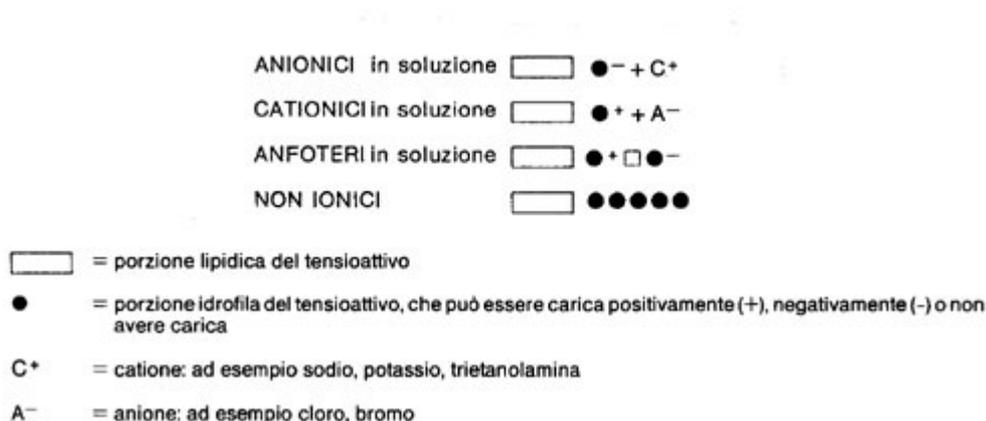
Valori della tensione superficiale

H2O	20°C	72,78/72,91 dine/cm
Etanolo	20°C	22,32
Acetone	20°C	22,32
Cloroformio	25°C	25,31
Zolfo	120°C	60,83
Piombo	400°C	446,00
Mercurio	16,5°C	484,00
Zinco	550°C	778,00
Argento	1100°C	909,00

Ecco perché l'acqua in effetti "non bagna", non aderisce cioè alle superfici con cui viene in contatto; ed ecco perché, se si vuole far sì che l'acqua bagni il substrato (ad es. lo sporco, nella detergenza), occorre "abbassare" la tensione superficiale dell'acqua, cioè rompere in buona parte le forze coesive (i legami d'idrogeno) che tengono legate le sue molecole. A ciò servono i "tensio-attivi", che sono cioè sostanze capaci di far sì che l'acqua bagni il substrato.

CLASSI DI TENSIOATTIVI

I tensioattivi, in generale, si possono classificare come anionici, cationici, anfoteri (o anfionici), neutri, a seconda della natura del gruppo idrofilo.



Tensioattivi anionici — i principali rappresentanti di questa classe sono i saponi, cioè sali d'acidi carbossilici di tipo alcalino o d'ammonio o di etanolammine (HOCH₂CH₂NH₂). Si fa notare che i "classici" alchilcarbossilati di acidi grassi rappresentano i cosiddetti "saponi semplici", mentre altri carbossilati contenenti svariati gruppi funzionali (es. -O-, -NH-, -(C=O) -NRR', ecc.) costituiscono i "saponi modificati". Negli ultimi decenni, notevole importanza hanno assunto i tensioattivi anionici aventi catene lipofile unite ai gruppi solfato (-OSO₃⁻ alchilsolfati) e solfonico (-SO₃⁻ alchilsolfonati).

Tensioattivi cationici — costituiscono quella classe nota in gergo col termine di saponi invertiti (perché, appunto, hanno carica opposta a quella dei saponi "classici"). Menzioniamo i sali di alchilammonio, di piridinio, isochinolinio e altri con più gruppi funzionali presenti e diversi radicali R legati all'ammonio quaternario caricato +.

Es. R₄N⁺, (ArCH₂)(CH₃)₂N⁺C₁₂H₂₅ Cl⁻ (cloruro di benzalconio, ad azione antibatterica), ecc.

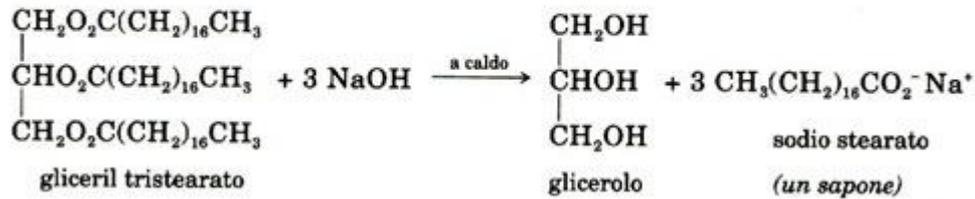
Tensioattivi anfoteri^[1] — questi composti sono costituiti da una parte idrofila a struttura dipolare intramolecolare: RN⁺H₂R'COO⁻, (RCH₂)(CH₃)₂N⁺CH₂COO⁻, (RCH₂)(CH₃)₂N⁺CH₂SO₃⁻, ecc.

Tensioattivi neutri o non ionici — caratterizzati dal non possedere alcuna carica, ma annoverano la presenza di siti polari. La parte idrofila è qui rappresentata da una funzione o, più spesso, un insieme di funzioni organiche di natura appunto polare e la lipofila risulta, al solito, essenzialmente idrocarburica. Es. RCONHCH₂CH₂OH, RCON(CH₂CH₂OH)₂, RArO(CH₂CH₂O)_nH, C₈₋₁₀ Glucoside, ecc.

I SAPONI – STRUTTURA CHIMICA

I primi tensioattivi della storia furono i saponi. Chimicamente, essi sono sali alcalini di acidi grassi, e cioè costituiti da una base forte (soda o potassa caustica) e da un acido debole^[2]. Gli acidi grassi contenenti numeri pari di atomi di carbonio sono quelli prevalenti e con catene che possono contenere anche insaturazioni. Il sapone si ottiene trattando un grasso (trigliceride) con soda caustica NaOH o potassa caustica KOH, secondo la reazione seguente, detta appunto di saponificazione:

Saponificazione:

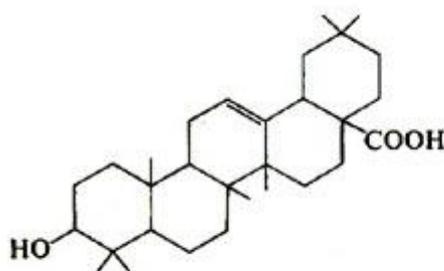


Le materie prime per la produzione del sapone sono gli acidi grassi contenuti nel sego, nell'olio di palma, di cocco, ecc. sotto forma di esteri della glicerina.

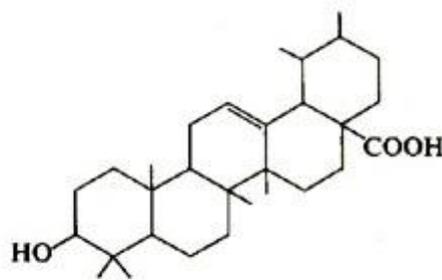
Nell'industria saponiera, il grasso viene completamente idrolizzato a caldo con soda caustica; si aggiunge sale (NaCl) per aiutare la precipitazione del sapone (si aumenta la forza ionica degli elettroliti in soluzione, col risultato di diminuirne la "concentrazione attiva"). Dal liquido si recupera per distillazione il glicerolo, che trova largo uso come umidificatore (tabacco, farmaceutici, cosmetici; le proprietà umidificanti sono dovute ai gruppi ossidrilici che si legano con legami di idrogeno all'acqua e ne prevengono l'evaporazione). Il sapone viene infine purificato con acqua bollente che estrae i residui di base, alcoli, sale e glicerolo, trattato con additivi (pomice, coloranti, profumi), e infine rifuso e lavorato con appropriati stampi.

SAPONI – CENNI STORICI

I primi "saponi" noti sono stati probabilmente le saponine, di derivazione vegetale e ricavate da foglie, radici, semi legnosi, bacche, cortecce di piante cosiddette saponarie^[3]. Si scoprì che queste sostanze formavano soluzioni saponose che solubilizzavano lo sporco e ne facilitavano l'eliminazione dagli indumenti. Molte saponine contengono acidi carbossilici triterpenoidici pentaciclici, come l'acido oleanico e l'acido ursolico, combinati chimicamente con una molecola di zucchero, oppure sono di natura steroidica. Ad es. saponine terpenoidiche si ottengono dalla radice di poligala (*Polygala senega*) e dalla cortecchia di quillaia (*Quillarja saponaria*, nota come legno di Panama) mentre saponine steroidiche si ricavano da specie quali la salsapariglia (radice di *Smilax*) e il ginseng (radice di *Panax ginseng*).



Acido oleanolico



Acido ursolico

La tecnologia del sapone era nota anche nell'antichità, quando si preparavano liscivie alcaline da cenere di legno che venivano usate per la saponificazione di sego o di scarti di grassi animali o di oli vegetali. La più antica (3000 a.C.) formula conosciuta per la fabbricazione del sapone, rinvenuta in Mesopotamia, descrive un miscuglio formato da una parte di olio e cinque

parti e mezza di potassa. Gli Egizi preparavano il sapone miscelando un alcali con un olio e tale metodo di fabbricazione era noto in Palestina in epoca biblica; i Greci usavano liscivie sodiche per saponificare oli vegetali; per il lavaggio della lana usavano come in tutto l'Oriente, la terra da follone^[4] oppure una saponaria. I Romani conobbero il sapone solo nel IV secolo d.C., perché in precedenza usavano una pasta fatta d'olio d'oliva e pomice.

Da olio, o grasso animale, mescolati a cenere di legno di faggio si produceva un sapone molle (sale di potassio), di facile preparazione, impiegato per usi domestici fino al XIX secolo. Il sapone duro, ottenuto mescolando olio vegetale con soda ricavata dalle ceneri di alghe marine, veniva prodotto industrialmente. Spesso profumato, venduto come un articolo di lusso, venne fabbricato a Venezia, a Marsiglia e in Castiglia, a partire dal XV secolo^[5]. Il prezzo del sapone diminuì fortemente negli anni 1820-30, grazie alla produzione industriale della soda, e il conseguente miglioramento dell'igiene personale, verso la metà dell'ottocento, contribuì ad abbassare il tasso di mortalità infantile.



Nel 1903, due chimici tedeschi, Hermann Geissler e Hermann Bauer, inventarono un processo per la produzione di sapone secco in polvere. Sapone liquido, surriscaldato, veniva spruzzato sotto pressione contro la parete superiore di un serbatoio, da cui ricadeva sotto forma di granelli solidi. Nel 1906 il sapone secco fu messo in commercio dalla società tedesca Henkel con il nome di Persil[®] (il cui nome derivava dai suoi componenti principali perborato e silicati). Si diffuse, a scapito delle normali saponette, grazie soprattutto ai vigorosi sforzi pubblicitari.

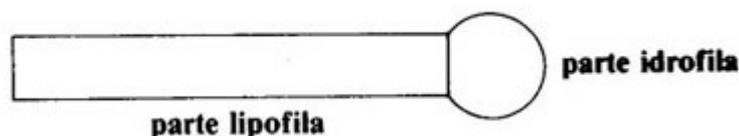
Dagli anni trenta fu superato dai nuovi detersivi, come vedremo in seguito, costituiti da uno o più detergenti in combinazione con altre sostanze che ne esaltano il potere pulente o comunque ne migliorano le caratteristiche. I detersivi per indumenti contengono spesso enzimi per la decomposizione dello sporco proteico, ammorbidenti e addolcitori dell'acqua; in più, per l'uso in lavatrice, vengono aggiunte sostanze antischiuma. I detersivi per vetri possono contenere solventi organici idrosolubili (es. etanolo), per accentuare l'effetto sgrassante, e ammoniaca. I detersivi per superfici dure contengono polveri abrasive che rimuovono meccanicamente le incrostazioni.

SAPONI E DETERGENZA

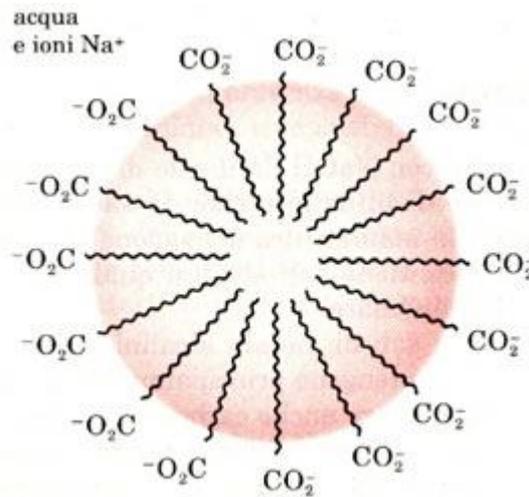
Una molecola di sapone contiene una lunga catena idrocarburica ed un'estremità ionica. Per esempio il laurato di sodio:



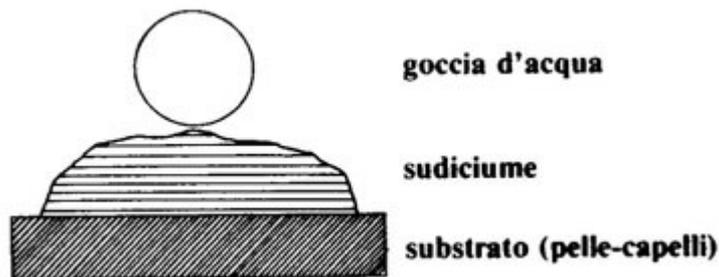
può essere schematicamente raffigurato così:



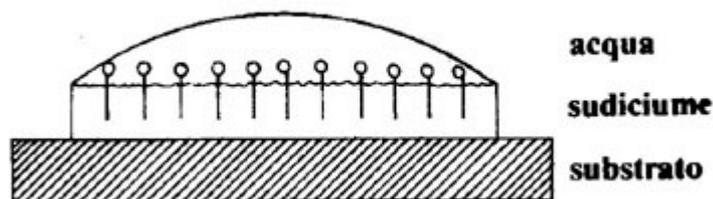
La parte idrocarburica della molecola è idrofoba (o lipofila) e solubile nei composti apolari, mentre la testa ionica è idrofila e si scioglie in acqua. A causa della catena idrocarburica la molecola di sapone non può sciogliersi completamente in acqua, ed il sapone resta sospeso nell'acqua in forma di micelle, cioè di aggregati di 50-200 molecole aventi l'estremità ionica verso l'acqua e le catene idrocarburiche legate tra loro da forze dispersive a costituire il cosiddetto "cuore micellare".



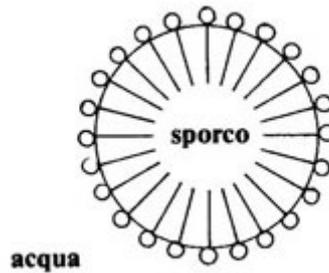
Abbiamo visto che senza l'uso di un tensioattivo, l'acqua non sarebbe in grado di bagnare, cioè di avvolgere ed asportare il sudiciume grasso. Si avrebbe pertanto una situazione schematizzabile così:



Aggiungendo il tensioattivo (sapone), questo si collocherà fra l'acqua e il sudiciume, abbassando la tensione superficiale dell'acqua e costringendola a "bagnare" lo sporco. La parte idrofila del tensioattivo sarà immersa nell'acqua, mentre la parte lipofila sarà immersa nel sudiciume grasso. Avremo quindi una situazione così rappresentabile:

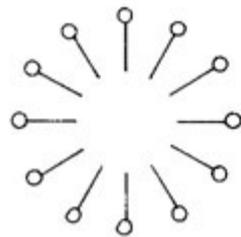


Si formerà una "emulsione" (meglio sarebbe dire una "sospensione") di sporco nell'acqua. Ogni gocciolina di questa sospensione si presenterà, schematicamente, così:

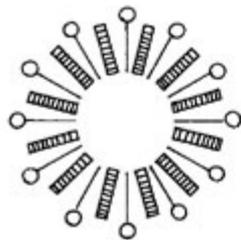


Tale sospensione di goccioline di grasso in acqua si miscelerà con l'acqua di risciacquo e lo sporco verrà così allontanato.

Oltre al processo di emulsione/sospensione si verifica anche quello detto di solubilizzazione in micelle. La molecola di sudiciume grasso viene come "imprigionata" da un assieme di molecole tensioattive costituenti una micella, secondo un processo raffigurabile così:



assieme di diverse molecole di tensioattivo detto micella

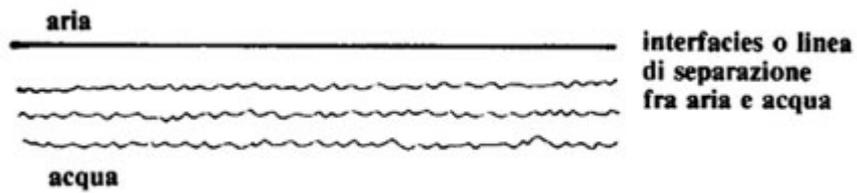


micella in cui è stato incorporato lo sporco grasso

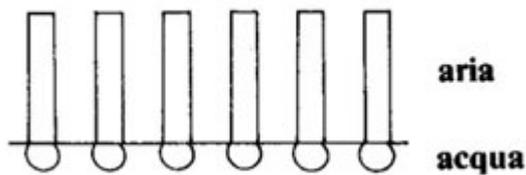
Mentre le gocce di sporco in sospensione hanno grandezze di 10-50 micron, le micelle sono molto più piccole, meno di 0,05 micron.

Tutto ciò, come sopra brevemente schematizzato e descritto costituisce il processo della detergenza.

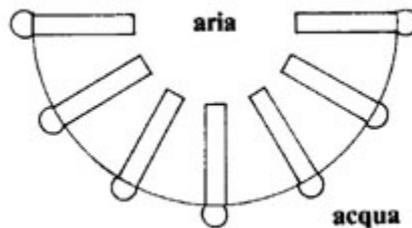
Possiamo ora schematizzare anche la formazione della schiuma, che in pratica è semplicemente una emulsione di aria in acqua. Inizialmente abbiamo una situazione delle due fasi così rappresentabile:



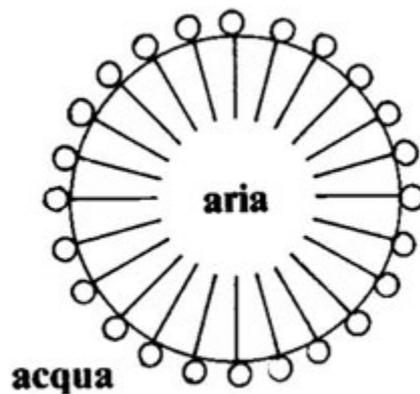
Introducendo nell'acqua il tensioattivo, questo si dispone con la sua parte lipofila nell'aria e la parte idrofila nell'acqua



A seguito delle forze esercitate dalla fase acqua la superficie si incurva



sino a formare delle "bolle" cioè delle vere e proprie particelle di aria avvolte dall'acqua e dal tensioattivo.



È bene sottolineare qui che il processo di formazione della schiuma è indipendente dal vero e proprio processo della detergenza (emulsione e distacco dello sporco dal substrato).

L'unico elemento in comune è il tensioattivo che col sistema aria/acqua forma l'emulsione di aria in acqua (schiuma) e con quello sporco/acqua forma un altro tipo di emulsione di sporco in acqua (detergenza).

SAPONI – VANTAGGI E SVANTAGGI

Oltre ad espletare una buona funzione detergente, un vantaggio importantissimo del sapone è che si tratta di una sostanza biodegradabile: i microrganismi possono consumare le molecole lineari del sapone trasformandole in anidride carbonica e acqua. Il sapone viene quindi facilmente eliminato dall'ambiente.^[6]

Un altro vantaggio non trascurabile dei saponi, soprattutto per quanto riguarda i paesi più poveri, è senza dubbio la loro economicità.

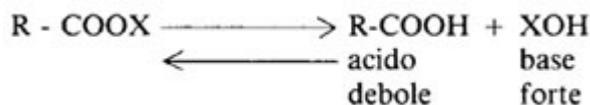
Vi sono tuttavia anche degli svantaggi che l'uso, talvolta eccessivo, dei saponi ha evidenziato.

Il principale svantaggio dei saponi è il fatto che essi formano sali insolubili con metalli alcalino-terrosi (quali Ca^{2+} e Mg^{2+}) e metalli pesanti (Fe^{3+} , ecc.) presenti nelle acque dure a seguito della reazione:



dove R è il radicale alchilico dell'acido grasso. Questi sali formano dei grumi, che rendono visibile il precipitato come un anello untuoso intorno alla vasca.

Un altro svantaggio del sapone è dovuto al fatto che, essendo come si è visto il sapone un sale alcalino di acidi grassi deboli, esso subisce – a contatto con l'acqua – il fenomeno detto di idrolisi, liberando acido debole e base forte ed imprimendo di conseguenza un ambiente nettamente alcalino (pH intorno al 10)^[7], secondo la reazione:

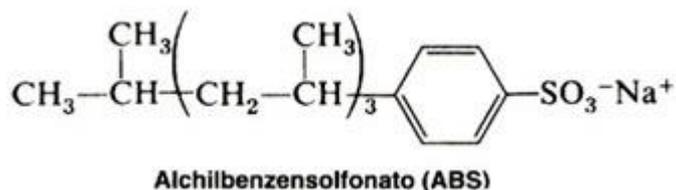


dove R è il radicale alchilico dell'acido grasso e X rappresenta il catione Sodico o Potassio dell'alcali.

I DETERGENTI SINTETICI

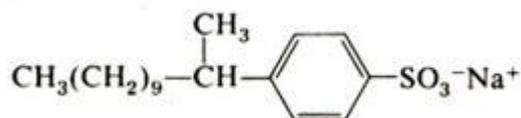
Il sapone è una sostanza pulente inefficace, se confrontata con i composti chimici sintetici conosciuti col nome di detersivi o detergenti. Il chimico belga A. Reychler fu il primo a notare gli effetti dei detersivi, nel 1913. Il primo detergente commercialmente disponibile, il Nokal (alchilnaftalene solfonato di sodio) fu messo in vendita dalla Basf in Germania, nel 1917, durante il periodo bellico, per sopperire alla mancanza di sapone. Le condizioni di indigenza, creatisi nella seconda guerra mondiale, incoraggiarono ulteriori sviluppi delle ricerche in questo settore.

Dopo la seconda guerra mondiale, sono stati sviluppati dei detergenti sintetici aventi una catena idrocarburica e un gruppo ionico del tipo solfato o solfonato. I primi detergenti sintetici a basso prezzo sono stati messi in commercio intorno al 1950. Si tratta di alchilbenzensolfonati (ABS) che possono essere preparati da derivati poco costosi del petrolio.

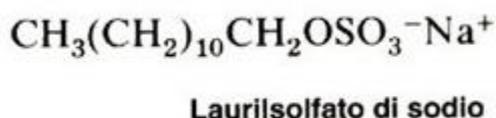


L'uso dei detergenti è rapidamente cresciuto poiché possono essere usati efficacemente in qualsiasi tipo di acqua (non danno precipitati con le acque dure) e costano poco. Hanno rapidamente soppiantato il sapone diventando gli agenti pulenti più diffusi. Un problema dei detergenti del tipo suddetto è che essi attraversano gli impianti di trattamento delle acque di scarico senza essere degradati dai microrganismi presenti (bassa biodegradabilità). La degradazione è invece necessaria per il trattamento delle acque sottoposte a depurazione. In caso contrario i fiumi e i corsi d'acqua di molte località risulterebbero inquinati di schiuma di detergente e alla fine i detergenti troverebbero il modo di arrivare nelle acque potabili di numerosi centri abitati. Il motivo della persistenza di questi composti è rappresentato dal fatto che gli enzimi batterici, in grado di degradare i saponi a catena lineare, non sono in grado di distruggere i detergenti ad alto grado di ramificazione come gli ABS.

Non fu difficile scoprire che gli enzimi batterici erano in grado di degradare soltanto una catena di atomi di carbonio contenente al massimo una ramificazione e numerosi enti pubblici e stati bandirono il commercio dei detergenti non biodegradabili. Questi furono sostituiti nel 1966 da nuovi detergenti caratterizzati da buona biodegradabilità che presero il nome di alchilarilsolfonati lineari, soprattutto impiegati nei detersivi per stoviglie e tessuti, come per es.:

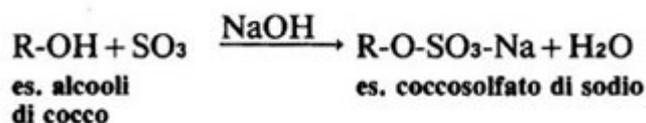


La vera "rivoluzione" tuttavia nel campo dei detergenti sintetici si è verificata all'apparire dei detergenti alchilici con radicale solfonico o solfato del tipo Lauril solfato di sodio (SLS), inserito in molte farmacopee^[8] ed usato sia come detergente (specie nei dentifrici) che come emulsionante:

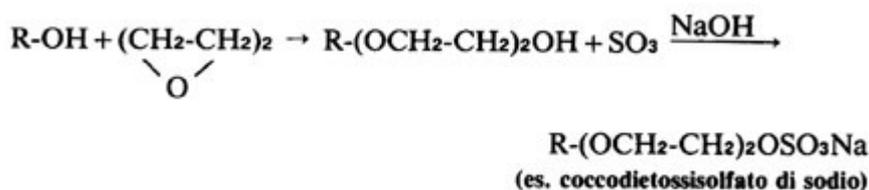


ALCHILSOLFATI E ALCHILETOSSISOLFATI

Gli alchilsolfati hanno – per molti anni – messo nel dimenticatoio i vecchi detergenti a terminale carbossilico, come il sapone. Punto di partenza per la loro sintesi è stato il processo di idrogenazione degli acidi grassi ottenuti dall'olio di cocco, trasformati in alcoli e poi trattati con cloridrina solforica o, più recentemente, con anidride solforica e neutralizzati infine con alcali:



La successiva etossilazione con ossido di etilene ha portato all'ottenimento degli eteri poliglicolici di alcoli grassi e, con la successiva solfatazione, agli etossisolfati di alcoli grassi, ben presto divenuti i tensioattivi di maggior impiego nella produzione di shampoo, syndets e bagni-schiuma.



Il più famoso è il Lauriletossisolfato di sodio (SLES), ma anche il Lauriletossisolfato di monoetanolamina, di trietanolamina, di ammonio o di magnesio costituiscono, ancor oggi, i tensioattivi più utilizzati nella detergenza.

Purtroppo vari studi tossicologici hanno messo in evidenza che gli Alchilsolfati e gli Alchilsolfonati, oltre agli innumerevoli vantaggi, hanno anche dei notevoli limiti e rischi.

Già vent'anni fa, il prof. Gianni Proserpio, incaricato di Chimica dei prodotti cosmetici presso la Facoltà di Farmacia dell'Università di Torino, sottolineava gli aspetti negativi dei tensioattivi noti come "alchil solfati" del tipo SLS

«La "rivoluzione" nel campo degli shampoo si è verificata all'apparire dei detergenti con radicale solfonico e solfato ...

... Solo di recente le ricerche farmaco-tossicologiche ed i controlli dermatologici hanno avviato un riesame critico sul loro prolungato uso cutaneo, mettendone in evidenza i limiti fisiologici.

... Anche il parallelo studio della biodegradabilità e dei danni causati in campo ecologico dall'eccessivo consumo (in campo industriale, domestico e cosmetico)... ha ridimensionato gli entusiasmi iniziali.

Sembrava agli inizi di aver trovato il detergente ideale: tanta schiuma, nessun problema con acque dure o di mare, pulizia rapida e totale. Ma ecco apparire gli aspetti negativi..

Limitandoci al solo problema cutaneo e capillare, possiamo dire che l'uso continuato di questi tensioattivi ha provocato altri problemi, forse più gravi di quelli causati dai saponi...

Essi, usati in dosi eccessive rispetto alla loro forza lavante (che è almeno quadrupla rispetto ai saponi), sgrassano troppo la pelle ed i capelli, asportando tutte le difese naturali...

Sebo, sudore, fattore idratante così eliminati non sono più in grado di proteggere l'epidermide

che diviene più permeabile ai corpi estranei, a partire dallo stesso tensioattivo che penetrando nella cute provoca ulteriori danni. Uno degli aspetti più deleteri scoperti recentemente di questi tensioattivi solfati o solfonati è la loro enzimotossicità. Sulla pelle si svolgono infatti numerose attività enzimatiche utili alla vita ed ai processi fisiologici cutanei. L'azione dei detergenti di sintesi le blocca e provoca a lungo andare, alterazioni profonde. Il primo e più evidente effetto è lo stato di eccessiva secchezza della pelle o l'aspetto devitalizzato dei capelli. I dermatofisiologi stanno già da qualche tempo sostenendo che è ora di smetterla con gli shampoo troppo schiumogeni, troppo concentrati e basati sugli alchilsolfati. Purtroppo è profondamente radicata nel pubblico la convinzione che più un prodotto fa schiuma più deterge e più è efficace. Occorreranno molti anni per far comprendere che una sostanza tensioattiva troppo bagnante, troppo schiumogena e troppo detergente è più deleteria che utile...»^[9]

Ecco perché i tecnici hanno cercato soluzioni alternative, dando luogo alla sintesi ed alla produzione industriale di molecole tensioattive strutturalmente diverse da quelle sinora esaminate e che potessero sostituirle o almeno ridurne l'aggressività.

I SAPONI MODIFICATI

Tra queste nuove molecole di tensioattivi anionici più ortodermici del laurilsolfato di sodio, ecco nascere la serie dei cosiddetti "saponi modificati", che conservano, come il sapone, il terminale carbossilico –COO– e sono come tali perfettamente biodegradabili e meno aggressivi nei riguardi della pelle. Ricordiamo le quattro principali categorie di saponi modificati:

— Gli **etero-saponi**, vale a dire prodotti simili ai vecchi saponi ma contenenti nella loro molecola una catena poliglicolica fra il radicale alchilico ed il terminale carbossilico:



Non sono idrolizzabili, funzionano anche in ambiente acido e detergono più dolcemente.

— I condensati tra acidi grassi e idrolizzati di proteine (polipeptidi da collagene o da cheratina) noti anche come lipoproteine; miscelati agli alchilsolfati ne riducono l'aggressività.



Sono molto compatibili con la pelle. Sviluppano in soluzione acquosa un pH prossimo a quello cutaneo. Hanno però un basso potere detergente, per cui vengono preferibilmente usati come tensioattivi secondari o co-tensioattivi.

— Gli **alcoilsarcosinati**, ottenuti per reazione fra gli acidi grassi ed un aminoacido derivato (la metilglicina)



Sono tensioattivi che mostrano caratteristiche molto vicine ai saponi tradizionali senza tuttavia averne i difetti; sono infatti più solubili in acqua e la loro schiuma è meno influenzata

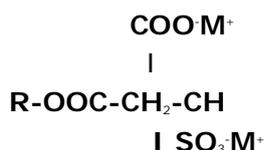
dall'acqua; possono inoltre essere inseriti in formulazioni a pH basso ove i saponi tradizionali risulterebbero incompatibili.

— Gli **acilglutamati**, ottenuti condensando un acido grasso col gruppo aminico dell'acido glutamico.



Sono tensioattivi con un buon potere detergente e buona compatibilità cutanea, ma con modesto potere schiumogeno. In soluzione acquosa sviluppano un pH compreso tra 5 e 7 perfettamente compatibile con la pelle e gli occhi; conferiscono inoltre alla pelle sensazioni di sofficià e levigatezza che si mantengono per parecchio tempo dopo il bagno.

Meritano di essere menzionati, per la loro ottima compatibilità cutanea anche i semiesteri dell'acido solfosuccinico (**solfo succinati**), tensioattivi anionici che hanno nella loro molecola sia il terminale solfonico che quello carbossilico:



I solfo succinati vengono impiegati soprattutto in shampoo e schiume da bagno soprattutto per la loro proprietà di ridurre i fenomeni irritativi propri di altri tensioattivi come gli alchil etossi solfati.

Tutti i detergenti sinora presi in esame rientrano nella vasta classe dei tensioattivi anionici, (spesso definiti "primari") cioè dei tensioattivi aventi un terminale carico elettro-negativamente:



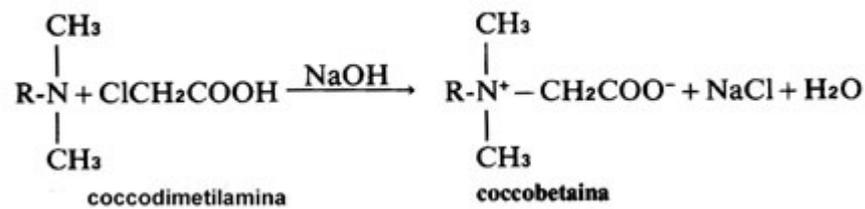
Esaminiamo brevemente anche le altre classi di detergenti, definiti sussidiari o secondari ma anch'essi di grande utilità tecnica e pratica. Questi sono i tensioattivi anfoteri e quelli non ionici.

I TENSIOATTIVI ANFOTERI

Sono detergenti che presentano contemporaneamente nella loro molecola una carica positiva ed una carica negativa e ricordano molto nella loro struttura chimica e nel loro comportamento in soluzione gli aminoacidi. Perciò posseggono una maggior affinità con la pelle ed un più moderato effetto detergente. Sono considerati i più adatti per l'igiene delle pelli delicate, dei capelli sottili ed infantili, per l'igiene intima.

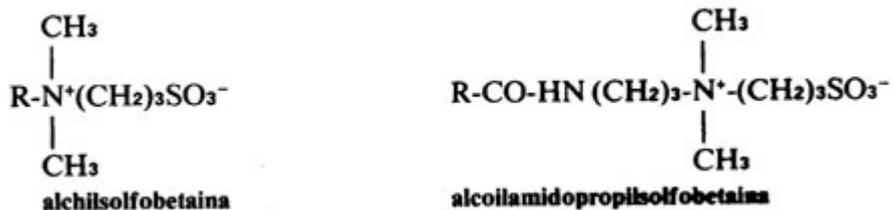
Essi hanno solitamente un terminale carbossilico ma ve ne sono anche con terminale solfonico. Fra i più noti tensioattivi anfoteri troviamo le **betaine** e le **solfo betaine**.

Le alchilbetaine si formano per reazione fra una alchildimetilamina e acido monocloroacetico:



Le alchilbetaine non sono condizionate dall'acqua dura e sono compatibili con i tensioattivi anionici tranne che a pH bassi. Esse vengono spesso utilizzate con gli alchiletossisolfati perché ne riducono l'aggressività.

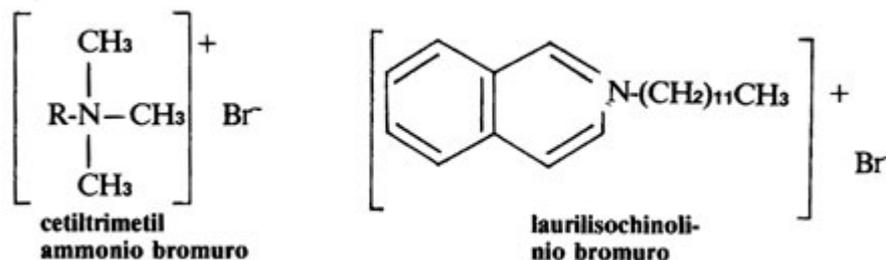
Le solfobetaine, chiamate anche sultaine, hanno invece come terminale idrofilo il gruppo solfonico, anziché quello carbossilico delle alchilbetaine:

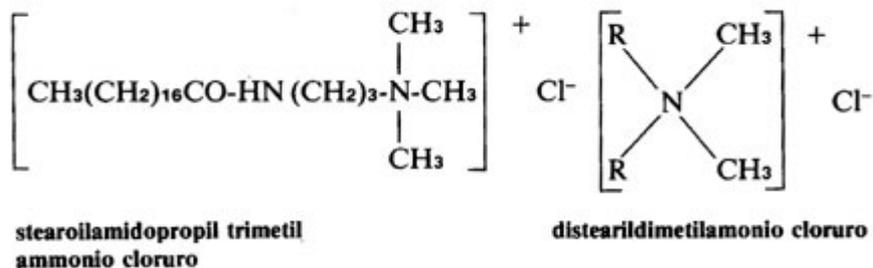
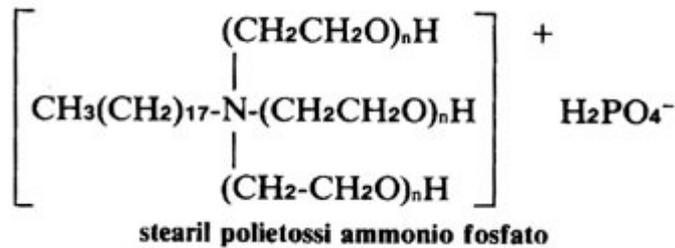
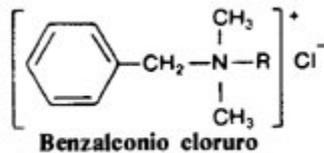
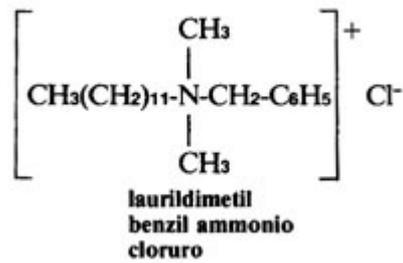


I TENSIOATTIVI CATIONICI

Non sono impiegati come detergenti in quanto non sono dei buoni agenti lavanti e neppure dei buoni schiumogeni. Il loro impiego è limitato all'utilizzo in prodotti cosmetici ad effetto condizionante, sostantivante e per eliminare l'elettrostaticità dei capelli dopo la detergenza (nei cosiddetti balsami per capelli e in particolari shampoo "2 in 1"). I tensioattivi cationici inoltre hanno un elevato potere antimicrobico, avendo la possibilità di fissarsi, grazie alla loro carica positiva, alle cellule batteriche, determinandone la morte.

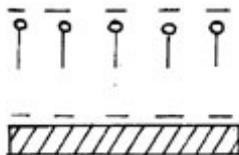
Ricordiamone alcuni tra i più usati:





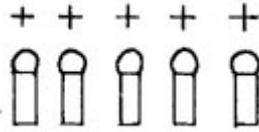
I tensioattivi cationici dopo la detergenza, agiscono sui capelli eliminandone la carica elettrica secondo un meccanismo schematizzabile in questo modo:

1. A risciacquo terminato, la cute ed i capelli liberano le loro cariche negative; inoltre vi può essere in zona anche un eccesso di detergente avente anch'esso una carica negativa:

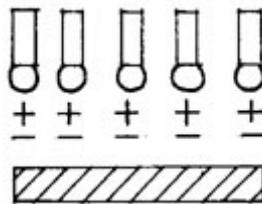


Questo surplus di carica elettronegativa sui capelli ne rende difficile la pettinabilità (le strutture cornee del pettine sono anch'esse elettronegative, sicché si ha, per repulsione di carica, lo "sfarfallamento del capello" oltre alla difficoltà di districare i "nodi").

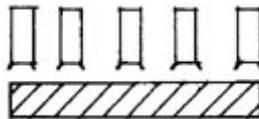
2. Le molecole di tensioattivo cationico, che presentano nei loro terminali idrofili, delle cariche elettropositive,



si dispongono per attrazione con i loro terminali idrofili a contatto con il capello, lasciando all'esterno i terminali lipofili:



3. Si ha così un annullamento della carica elettrostatica e la contemporanea formazione di un film grasso sul capello. Questo diviene così pettinabile ed acquista morbidezza.

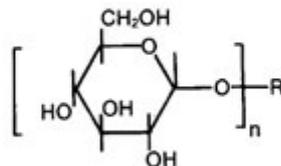


I TENSIOATTIVI NON IONICI

Sono tensioattivi che in soluzione non si ionizzano né presentano cariche nette sulle molecole, come avviene invece con i tensioattivi anionici o cationici.

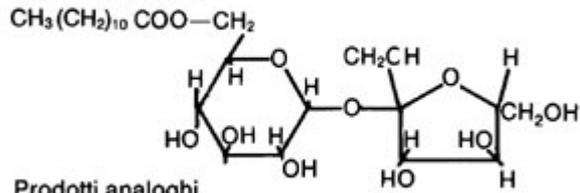
Fanno parte di questa categoria i detergenti forse considerati meno pericolosi e più validi per una corretta detergenza della pelle e dei capelli: gli alchileteri di glucosio e gli alchilesteri del saccarosio:

C₈₋₁₀ Glucoside
(C₈₋₁₀ Glucosyde)



dove R è il radicale di alcoli in C₈ e C₁₀.

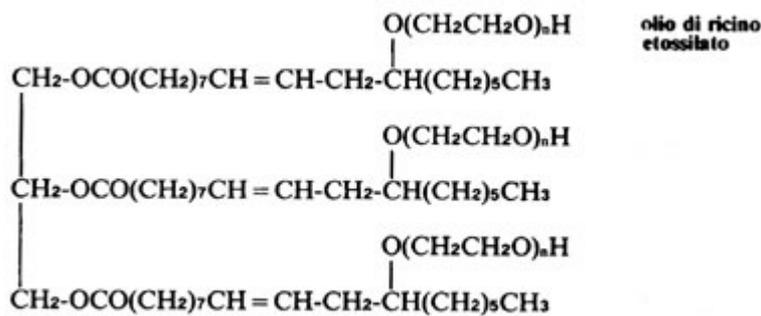
Saccarosio laurato
(Sucrose Laurate)



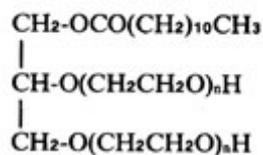
Prodotti analoghi
 — saccarosio coccoato
 — saccarosio stearato

Nella categoria dei tensioattivi non ionici troviamo dei composti caratterizzati da un buon potere solubilizzante: tra essi i più noti sono l'olio di ricino etossilato e gli etero esteri del glicerolo e del sorbitano.

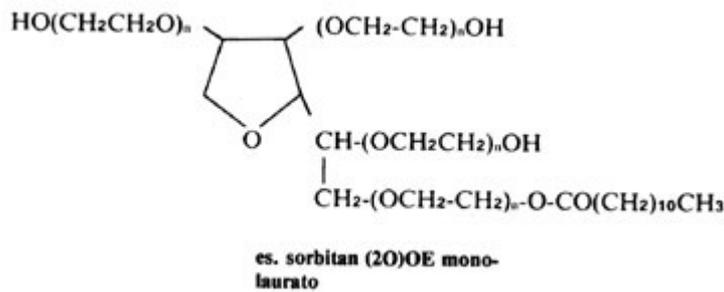
Trattando l'olio di ricino con 40-60 moli di ossido di etilene si trasforma questo trigliceride in una sostanza pastosa idrosolubile caratterizzata da un ottimo potere solubilizzante:



Trattando invece il gliceril monolaurato, il gliceril monooleato, il sorbitan monolaurato, il sorbitan monooleato con 20 moli (o più) di ossido di etilene, si ottengono sostanze idrofile di buon potere solubilizzante e moderatamente schiumogene:



es. gliceril (20)OE
monolaurato



Oltre ad avere un buon effetto solubilizzante queste sostanze attenuano l'aggressività dei tensioattivi anionici e la loro azione delipidificante, in shampoo, bagni schiuma, etc.

IL CONCETTO DI SOLUBILIZZAZIONE

Abbiamo visto i principali tipi di "solubilizzanti", ma cosa si intende esattamente per "solubilizzazione" di una sostanza lipofila (quindi insolubile) in acqua e come avviene realmente?

Per solubilizzazione si intende la dispersione omogenea in acqua di corpi per natura non solubili in acqua. Ciò avviene grazie all'incorporazione di un corpo lipofilo (per es. un profumo, un olio essenziale, una vitamina liposolubile, etc) in strutture "micellari" sferiche formate in acqua dall'associazione di parecchie molecole (50-200) del tensioattivo solubilizzante, ciascuna delle quali è orientata con la parte idrocarburica verso il centro e con la parte idrofila verso l'esterno.

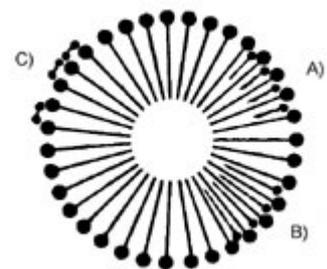


Le micelle in altre parole "solubilizzano" gli oli imprigionandoli nelle loro strutture stellari. Si forma quello che è stato definito un gel micellare bifasico o un colloide micellare.

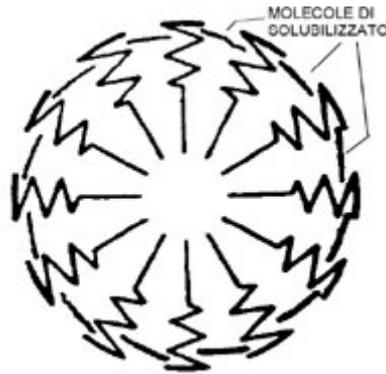
L'incorporazione del solubilizzato nella micella avviene in modo diverso a seconda della struttura chimica del solubilizzato.

Se il solubilizzato è una sostanza apolare (per es. un idrocarburo) esso si inserisce nella zona idrocarburica interna della micella.

Se il solubilizzato è invece un corpo semipolare o polare (per es. una sostanza terpenica, un acido grasso, etc.) si possono verificare, nella palizzata micellare, sia corte penetrazioni (A) che penetrazioni profonde (B) che penetrazioni di superficie (C).



Quando la struttura micellare è di tipo non ionico (costituita cioè da tensioattivi non ionici, come avviene nel maggior numero dei casi), la sistemazione del solubilizzato avviene di norma nella "conchiglia" poliossietilenica della micella:



Le micelle incorporanti le molecole di solubilizzato hanno diametri compresi nell'intervallo fra 100 e 500 (cioè fra 0,01 e 0,05 micron). Questi sistemi risultano pertanto trasparenti in quanto il diametro delle particelle è inferiore ad $\frac{1}{10}$ della lunghezza d'onda della luce visibile (0,75 – 0,4 micron).

La solubilizzazione di una sostanza lipofila (per es. un profumo) viene ottenuta in pratica pre-micellizzando l'olio nel tensioattivo, rispettando determinate proporzioni. Si va, a seconda della natura chimica del solubilizzando, da rapporti 1:15 (1 parte di olio, 15 di solubilizzante) a rapporti 1:4 ed anche meno. La presenza di corpi polari, quali ad es. glicoli, poliglicoli, esteri di poliglicoli migliora e facilita la solubilizzazione. Ad esempio è possibile solubilizzare in acqua una miscela composta da 1/3 di profumo, 1/3 di olio di ricino (40)OE, 1/3 di monoetiletere del dietilenglicole.

dott. Gabriele Segalla

Bibliografia:

- Lavarsi: i moderni concetti dell'igiene personale – Gianni Proserpio – Studio Edizioni sas – Milano, 1982
- Aspetti chimici e tecnici della detergenza – Gianni Proserpio – Studio Edizioni sas – Milano, 1982
- Chimica e Tecnica Cosmetica – Sinerga Edizioni tecnico-scientifiche – Pero, 1987
- Tensioattivi in cosmesi – Sinerga Edizioni tecnico-scientifiche – Pero, 1988
- <http://digilander.libero.it/francescocannizzaro/Detergenza.htm>

Note:

1 – dal greco *amphoterós*, l'uno e l'altro.

2 – Es. acido laurico C12, miristico C14, palmitico C16, stearico C18 saturo, oleico C18 monoinsaturo, linoleico C18 diinsaturo.

3 – Saponaria: Genere di piante erbacee distribuite in un areale comprendente l'Europa centrale e meridionale e l'Asia temperata. (Famiglia delle cariofillacee; una ventina di specie.). Tutta la pianta, particolarmente il rizoma e le radici, contiene saponina e viene utilizzata per sgrassare le stoffe di lana.

4 – Terra da follone, tipo di argilla che, per la sua capacità di assorbire le sostanze grasse, era utilizzata nella "follatura" dei tessuti, operazione che serve a rendere morbidi e resistenti i tessuti di lana.

5 – Famoso il “sapone di Marsiglia”, sapone duro, sodico, un tempo prodotto soltanto con olio di oliva, e oggi anche con oli di semi (arachide, cotone, sesamo). Il nome si deve al grande sviluppo che l’industria del sapone ebbe a Marsiglia nei secc. XVII e XVIII. È perfettamente bianco, mentre saponi similari, prodotti con oli di semi scadenti, presentano una colorazione giallastra. È di solito messo in commercio sotto forma di pani o di scaglie.

6 – Biodegradabilità: caratteristica di una sostanza di poter essere demolita in altri composti più semplici per opera di batteri. Diritto: Per proteggere le acque dagli inquinamenti derivanti dall’uso dei detersivi, in Italia i detersivi sintetici debbono essere biodegradabili in misura di almeno l’80%. Ciò è previsto da un’apposita legge del marzo 1971, la quale prescrive che tutti i detersivi sintetici, in confezioni o da vendersi sfusi, portino tra l’altro l’indicazione della percentuale della biodegradabilità. I contravventori sono puniti con l’arresto e con l’ammenda.

7 – Ricordiamo che il pH fisiologico della pelle è compreso tra 4,5 e 6,5.

8 – Al contrario dei saponi, i detersivi di questo tipo non vengono precipitati da un mezzo acido, pertanto possono costituire buoni eccipienti per medicazioni cutanee, essendo la pelle stessa acida; inoltre non sono caustici e si oppongono allo sviluppo di batteri, che proliferano in ambiente alcalino.

9 – Lavarsi - i moderni concetti dell’igiene personale – Gianni Proserpio – Studio Edizioni sas – 1982 Mi