

Zastosowanie surowców odnawialnych w syntezie produktów kosmetycznych

Agnieszka FELICZAK-GUZYK, Katarzyna JAGODZIŃSKA, Anna KROMA, Izabela NOWAK - Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

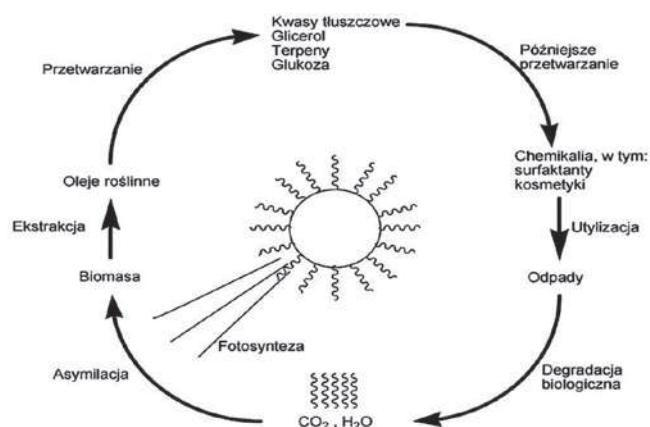
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 2, 123-128

Wstęp

Od lat 60. XX w. obserwuje się wzmożone zainteresowanie surowcami odnawialnymi. Jednym z ich źródeł jest biomasa, której głównymi składnikami są mono- i polisacharydy, stanowiące około 3/4 całej biomasy produkowanej na kuli ziemskiej [1]. Na ogół pod pojęciem surowców odnawialnych występują trzy rodzaje produktów naturalnych [1]: tłuszcze roślinne i zwierzęce; biomasa oraz lateks z drzewa kauczukowego. Działania prowadzące do wykorzystywania surowców odnawialnych w Polsce ujęto między innymi w „Strategii Rozwoju Kraju na lata 2007-2015” [2]. Pomimo tego, iż biomasa oraz inne surowce odnawialne wykorzystywane są przede wszystkim do produkcji energii, to jednak w ostatnich latach zmienia kierunek ich praktycznego zastosowania. Stosowane są one w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w farmaceutycznym, chemicznym oraz kosmetycznym.

Materiały odnawialne są atrakcyjne do produkcji związków chemicznych, takich jak: olej z nasion oleistych, skrobia ze zbóż i ziemniaków oraz celuloza z traw i drewna, ze względu na ich powszechną dostępność. Materiały te mogą zostać przetworzone w półprodukty poprzez zastosowanie fizycznych, chemicznych oraz biochemicznych procesów, a następnie wykorzystane do produkcji wysokowartościowych chemikaliów, polimerów, lubrykatorów, rozpuszczalników, surfaktantów oraz produktów specjalnych, które do tej pory otrzymywano z paliw kopalnych, np. z ropy naftowej.

Metzger wraz ze współpracownikami w 2004 r. [3] przedstawił cykl biomasy, pokazujący korzyści wynikające z regeneracji zasobów odnawialnych (Rys. 1).



Rys. 1. Cykl biomasy [3]

W wyniku procesu fotosyntezy powstaje biomasa dostarczająca odnawialne surowce, takie jak olej roślinny, krochmal itd. W dalszym etapie, produkty te są przetwarzane do kwasów tłuszczowych, glicerolu, glukozy etc. Następny przerób tych związków prowadzi do powstania surfaktantów oraz kosmetyków. Produkty naturalne mogą być w prosty sposób zutyliwowane. Powstające odpady poddaje się degradacji biologicznej w celu powtórzenia dwutlenku węgla oraz wody [3].

Dalej przedstawiono krótką charakterystykę materiałów odnawialnych, takich jak: oleje roślinne, węglowodany, terpeny oraz glicerol.

Oleje roślinne

Oleje roślinne, to w ogólnym znaczeniu każda substancja o konsystencji oleistej, pozyskiwana z różnych części rośliny, np. z owoców, pestek, kielków roślinnych albo też nasion, tak jak olej rzepakowy i olej sojowy. Stosuje się je jako tłuszcze jadalne, składniki kosmetyków, a niektóre z nich jako środki lecznicze (np. olej z wiesiołka). Znajdują także zastosowanie jako surowce do produkcji materiałów lakierniczych, malarskich oraz impregnacyjnych (np. olej lniany). Coraz większe znaczenie ma także wykorzystanie olejów roślinnych w produkcji biopaliw. Najlepszą jakością charakteryzują się oleje roślinne tłoczone na zimno; oleje rafinowane podczas przeróbki tracą bowiem wiele swoich właściwości, nie posiadają prawie w ogóle zapachu i smaku jednak bez problemu wytrzymują wysokie temperatury i są dużo tańsze.

Oleje (tłuszcze roślinne) stanowią mieszaninę mono- i trójpodstawionych estrów gliceryny i wyższych kwasów tłuszczowych, zawierających najczęściej 16, 18 lub 20 atomów węgla. Tłuszcze wyodrębniane z materiału roślinnego zawierają od kilku do kilkunastu kwasów tłuszczowych.

Związki te są zazwyczaj przetwarzane na drodze chemicznej poprzez hydrolizę lub transestryfikację. Znajdują one zastosowanie w produkcji środków powierzchniowo-czynnych, smarów, kwasów dikarboksylogowych, żywic, stabilizatorów, plastyfikatorów, drugorzędowych alkoholi oraz polioli [4].

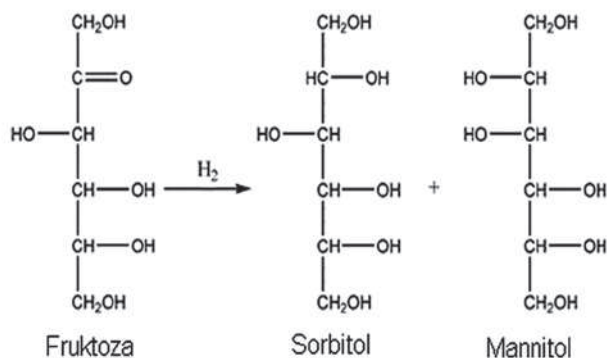
Większość naturalnych olejów roślinnych zawiera wielonienasycone kwasy tłuszczowe, takie jak: kwas linolowy i linolenowy. Kwasy te łatwo ulegają utlenianiu, co objawia się nieprzyjemnym zapachem i zepsuciem surowca. Alternatywą jest poszukiwanie roślin bogatych w jednonienasycony kwas oleinowy, co zapewnia większą odporność na utlenianie. Firma Clariant, wykorzystując olej słonecznikowy opracowała produkt o nazwie Hostacerin® SFO [5].

Węglowodany

Węglowodany są najliczniejszymi naturalnymi związkami organicznymi, występującymi głównie w formach polimerowych. Z powodu ich licznych zastosowań są one intensywnie badane jako prekursorzy do otrzymywania wysokowartościowych chemikaliów [6].

W ostatnim czasie dużym zainteresowaniem cieszy się heterogeniczne utlenianie cukrów prostych, dehydratacja czy też hydrogenacja [7÷9]. Powstałe w wyniku reakcji utleniania, zarówno fruktozy jak i glukozy, polihydroksykwas, znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, szczególnie jako kwasy AHA (α -hydroksykwas) w produkcji kosmetyków. Do najbardziej popularnych i najczęściej stosowanych w kosmetyce kwasów owocowych zaliczamy: kwas glikolowy, winowy, mlekowy, jabłkowy oraz cytrynowy. Związki te wykazują właściwości wybielające skórę, posiadają zdolności do rozluźniania warstwy korneocytowej naskórka oraz ułatwiają jego złuszczenie się [10]. Dodatkowo istnieje duże zapotrzebowanie na produkty redukcji węglowodanów do polioli, takie jak: mannitol czy sorbitol (Rys. 2). Produkty tej reakcji są szeroko stosowane za-

również do produkcji kosmetyków, jak i poliuretanów, np. sorbitol jest tanim poliolem wykorzystywanym między innymi jako zmiękcznik i nawilżający stabilizator w przemyśle kosmetycznym. Związek ten, w połączeniu z naturalnym olejem słonecznikowym, w wyniku reakcji transestryfikacji pozwala na otrzymanie nowego systemu emulgującego, jakim jest Hostacerin® SFO.

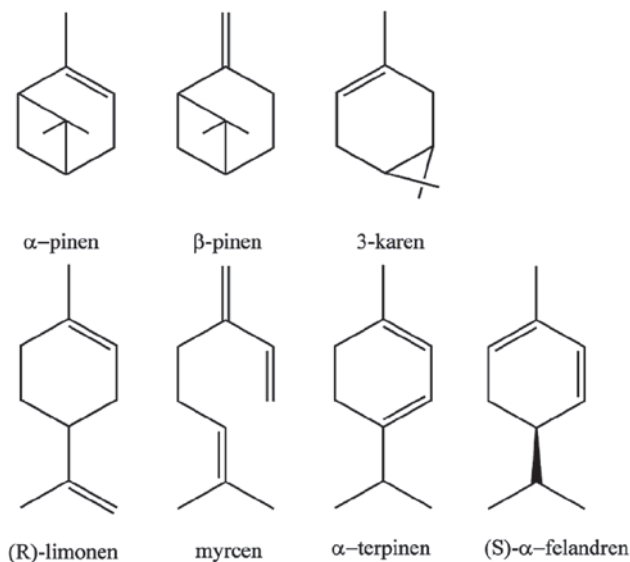


Rys. 2. Konwersja fruktozy do polioli

Obydwa substraty są otrzymywane w 100% z odnawialnych źródeł. W procesie produkcyjnym surowce są całkowicie zużywane. Hostacerin® SFO jest mieszaniną estrów sorbitolu oraz częściowych glicerydów, które wykazują działanie emulgujące. Dodatkowo występują także resztkowe trójglicerydy oraz sorbitol, działające nawilżająco [5].

Terpeny

Terpeny, to węglowodory pochodzenia roślinnego o ogólnym wzorze $(C_5H_8)_n$. Związki te, stanowiące surowce odnawialne, są oligomerami izoprenu. Ich duży wybór (Rys. 3) sprawia, że stanowią one cenny materiał do wytwarzania wysokowartościowych produktów [11 ÷ 13].



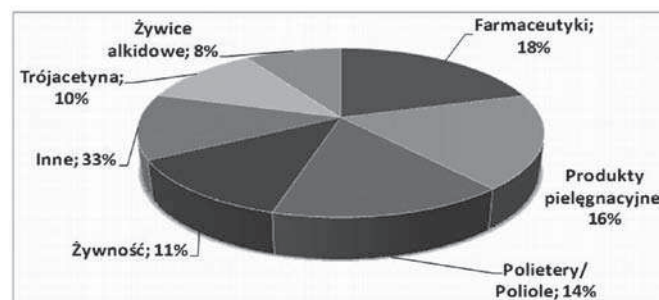
Rys. 3. Główne struktury terpenów

Są one substratami w pośrednich etapach otrzymywania substancji zapachowych, smakowych oraz w wytwarzaniu witaminy E [14]. Do najczęściej wykorzystywanych terpenów/terpenoidów zalicza się między innymi geraniol, α -pinen, limonen oraz cytronellol. Pierwszy z wymienionych jest powszechnie stosowany w przemyśle perfumeryjnym. Może być wykorzystywany we wszystkich kompozycjach kwiatowo-różanych oraz w mydłach nietracących koloru. Stanowi istotny produkt pośredni w produkcji estrów geranylu, cytronellolu oraz cytralu.

α -pinen również stanowi substrat wyjściowy dla wielu syntez o znaczeniu przemysłowym. Otrzymuje się z niego takie związki, jak: terpineol, mentol, pochodne borneolu i cytralu np. geraniol, linalol, cytral i cytronellol, cytranellal. Chemikalia te są stosowane do wyrobu substancji zapachowych [11]. Terpen ten, α -pinen, jest także produktem wyjściowym w syntezie kamfory, która ma zastosowanie w środkach zapachowych, owadobójczych, plastyfikatorach, środkach konserwujących. Jest stosowana także jako reagent do syntez [12].

Glicerol

Glicerol (1,2,3-propanotriol, gliceryna) jest bezbarwną, bezzapachową cieczą o słodkim smaku, pozyskiwaną z naturalnych oraz petrochemicznych źródeł [15]. Glicerol jest produktem ubocznym otrzymywanym przy produkcji biodiesla (na każde 9 kg produkowanego paliwa uzyskuje się 1 kg glicerolu). W konsekwencji, wzrost produkcji glicerolu oraz spadek jego ceny powoduje, że gliceryna stała się obiecującym substratem w wielu procesach chemicznych, np. w reakcjach utleniania, eteryfikacji czy estryfikacji [16 ÷ 22]. Obecnie znanych jest ok. 1500 zastosowań glicerolu. Można go stosować między innymi w przemyśle kosmetycznym (w przyborach toaletowych, kremach), w formułacjach farmaceutycznych, w artykułach żywnościowych, w przemyśle tytoniowym, do syntezy trinitrogliceryny, żywic alkidowych i poliuretanów. Obecnie ilość gliceryny, niezbędnej do zastosowań technicznych sięga ok. 160 tys. ton. Wykorzystanie glicerolu przez przemysł przedstawiono na Rysunku 4.



Rys. 4. Wykorzystanie glicerolu przez przemysł [23]

Wnioski

Źródła odnawialne, ich wykorzystanie i modyfikacja w ważnych procesach, mają istotny wpływ na nasze życie codzienne. Mogą znaleźć zastosowanie w wielu różnych sektorach, takich jak: energetyczny, chemiczny, farmaceutyczny, w przemyśle tekstylnym oraz w ciągle rozwijającym się przemyśle kosmetycznym.

Literatura

- Burczyk B.: *Zielona chemia*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- www.mrr.gov.pl/rozwoj_regionalny/poziom_krajowy/strategia_rozwoju_kraju_2007_2015/strony/srk_0715.aspx.
- Metzger J. O., Eissen M.: *Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development: Renewable raw materials*. C. R. Chimie, 2004, 7, 569-581.
- Clark J., Deswarte F.: *Introduction to Chemicals from Biomass*. Wiley, 2008.
- Dołęga J., Reutt D.: *Świat przemysłu kosmetycznego 2010*, 5, 04.
- Belgacem M.N., Gandini A.: *Monomers, Polimers and Composition from Renewable Resources*. Elsevier 2008, 321-342.
- Heyns K., Paulsen H., Adv. Carbohydr. Chem. 1962, 17, 169.
- Van Bekkum H., in: F.W. Lichtenthaler (Ed.): *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, VCH Weinheim New York, 1991, 289.
- Gallezot P., Besson M., Carbohydr. Eur.: 1995, 13, 5.
- Malinka W.: *Zarys Chemii Kosmetycznej* Volumes Wrocław, 1999.
- Berger R.G.: *Flavours and Fragrances*, Springer, 2007.
- Sell Ch.S.: *The Chemistry of Fragrances*, RSC Publishing, 2006.
- Breitmaier E.: *Terpenes. Flavors, Fragrances, Pharmacia, Pheromones*, Wiley-VCH, 2006.

14. Sheldon R.A., Arends I., Hanefeld U.: *Green Chemistry and Catalysis* 2007, Wiley-Vch. Tomy 1-2.
15. López-Rubio A., Lagaron J. M.: *Food Chemistry* 2011, **125**, 997–1004.
16. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F.: *Green Chemistry* 2008, **10**, 13–30.
17. Corma A., Iborra S., Velty A.: *Chemical Reviews* 2007, **107**, 2411–2502.
18. Zhou (Clayton) C.-H., Beltramini J.N., Lu (Max) F.Q.: *Chemical Society Reviews* 2008, **37**, 527–549.
19. Zheng Y., Chen X., Shen Y.: *Chemical Reviews* 2008, **108**, 5253–5277.
20. Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R.: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009.
21. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M., Pina C.D.: *Angewandte Chemie International Edition* 2007, **46**, 4434–4440.
22. Gonc V.L.C., Pinto B.P., Silva J.C., Mota C.J.A.: *Catalysis Today* 2008, **133-135**, 673–677.
23. Pagliaro M., Rossi M.: *The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material*, UK : RSC Publishing **2**, 2008.

Dr Agnieszka FELICZAK-GUZIK jest adiunktem w Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Stopień naukowy doktora uzyskała w 2011 r. na Wydziale Chemii UAM. Jej zainteresowania naukowe obejmują syntezę i charakterystykę materiałów mezoporowatych modyfikowanych różnymi heteroatomami oraz ich potencjalne zastosowanie. Jest autorką 5 prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 14 prac opublikowanych w innych materiałach, 5 rozdziałów w monografiach oraz 63 prezentacji na konferencjach.

Mgr Katarzyna JAGODZIŃSKA jest doktorantką na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. Tytuł magistra uzyskała na UAM w 2006 r. Jej zainteresowania naukowe skupiają się na syntezie, modyfikacji oraz charakterystyce heterogenicznych katalizatorów oraz ich potencjalnym zastosowaniu. Jest autorką 2 prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, 3 prac opublikowanych w innych materiałach, 2 rozdziałów w monografiach oraz 17 prezentacji na konferencjach.

Prof. UAM dr hab. Izabela NOWAK jest profesorem nadzwyczajnym i kierownikiem Pracowni Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu. W ramach stypendium TEMPUS przebywała w latach 1992-1993 na Uniwersytecie w Reading, UK, gdzie napisała pracę magisterską. W 1993 r. otrzymała tytuł magistra chemii, zaś w 1997 r. stopień naukowy doktora w zakresie chemii. Otrzymała także staż doktorski w Leverhulme Centre for Catalysis w Liverpool. W 2006 r. otrzymała stopień naukowy doktora habilitowanego za badania nad syntezą, charakterystyką i katalitycznymi właściwościami nanoporowatych materiałów w procesach utleniania w fazie ciekłej. Amerykańskie Towarzystwo Chemiczne wraz z IUPAC przyznało jej w 2011 r. nagrodę „Distinguished Women in Chemistry / Chemical Engineering”. Jej obecne zainteresowania naukowe koncentrują się wokół syntezy i modyfikacji uporządkowanych materiałów, ich właściwościach teksturalnych/strukturalnych/powierzchniowych/kwasowo-zasadowych/redoks, heterogenicznie katalizowanych syntezach wysokowartościowych chemikaliów oraz nowoczesnych strategiach syntez dla celów kosmetycznych. Jest współautorem ponad 80 prac naukowych, 3 patentów i przedstawiła ponad 140 prezentacji na sympozjach i konferencjach naukowych. Kontakt: nowakiza@amu.edu.pl

29 Międzynarodowe Sympozjum Chromatograficzne (29th ISC) Toruń, 9-13 września 2012 r.

29 Międzynarodowe Sympozjum Chromatograficzne (29th ISC) odbędzie się w Toruniu w dniach 9-13 września 2012 roku. Decyzją Prezydium *International Symposium on Chromatography*, organizację tę powierzono Polsce po raz pierwszy. Hasłem przewodnim tego Sympozjum będzie: *Chromatography & Separation Science. Past, today, future.*

Współorganizatorami 29th ISC są: *European Society for Separation Science (EuSSS)*, *Central European Group for Separation Science (CEGSS)* i *Nordic Separation Science Society (NoSSS)*.

We współpracy z Komitetem Naukowym, obok wykładów plenarnych, sekcyjnych, prezentacji ustnych i posterowych oraz warsztatów przewidywany jest wyjątkowy program naukowy dający możliwość dyskusji dotyczącej najnowszych osiągnięć w zakresie szeroko pojętej chromatografii.

Kontakt

Prof. dr hab. Bogusław Buszewski

Mgr Joanna Kowalska

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Wydział Chemii

Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky

ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

tel. 56 61 14308

tel/fax: 56 61 14837

e-mail: symposium@isc2012.pl