

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

La tensione superficiale di un liquido è la forza che serve per separare le molecole alla superficie del liquido (per produrvi un *taglio*) allargando la superficie stessa.

Tanto più alta è la tensione superficiale, tanto più un liquido tende a formare gocce grosse in cui sia basso il rapporto superficie / volume.

La tensione superficiale di un solido solitamente definita come *tensione superficiale critica*, esprime la tendenza del solido ad essere bagnato da un certo liquido.

L'assorbimento per capillarità è tanto maggiore quanto minore è la differenza tra la tensione superficiale del liquido e quella del solido.

I TENSIOATTIVI sono sostanze capaci di modificare la tensione superficiale dei liquidi in cui siano sciolti.

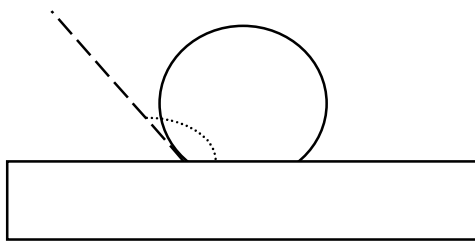
Per svolgere questa azione, le loro molecole devono presentare almeno due sezioni ben distinte e separate, l'una apolare ed affine alle sostanze grasse, l'altra polare o contenente gruppi ionici, affine a quelle polari (come l'acqua).

La distinzione classica si riferisce alla natura della parte idrofila:
anionica, cationica, non ionica...

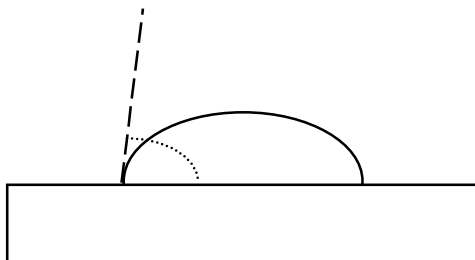
TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Tensione superficiale e bagnabilità

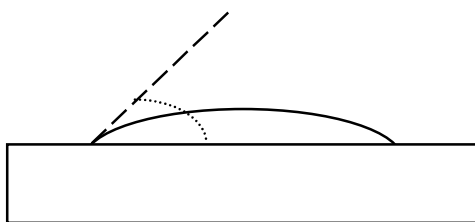
Una indicazione della tensione superficiale critica di un solido è data dall' **angolo di contatto**:
è una misura della bagnabilità di una superficie da parte di un liquido. Diminuisce al diminuire della differenza di tensione superficiale



$\theta \gg 90^\circ$
praticamente
non bagnabile
(PE-acqua)



$\theta < 90^\circ$
poco bagnabile
(PET-acqua)



$\theta \ll 90^\circ$
bagnabile
(cellulosa-acqua)

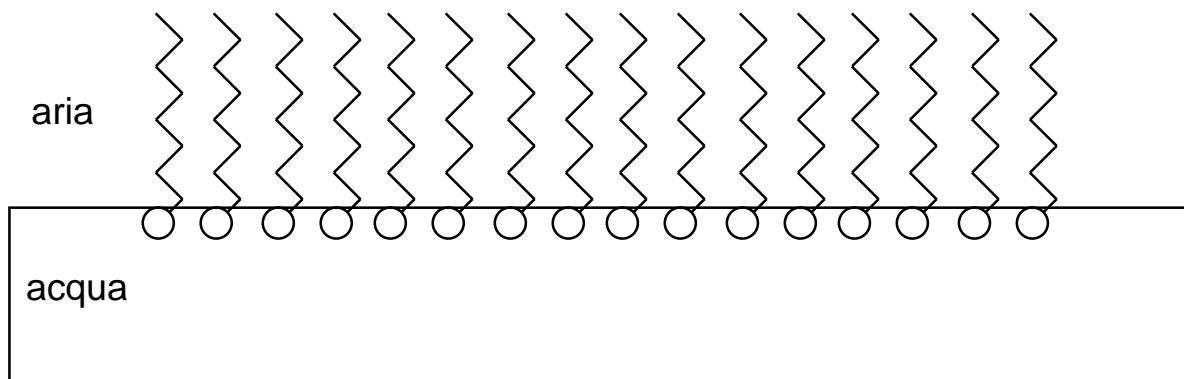
Nel caso della fibra le superfici piane sono molto piccole
e molto intrecciate fra loro;
bagnabilità apparente e risalita capillare tendono ad aumentare.

Se la fibra si rigonfia in acqua (cellulosa, lana)
le caratteristiche superficiali e le porosità si modificano
e l'acqua penetra completamente.

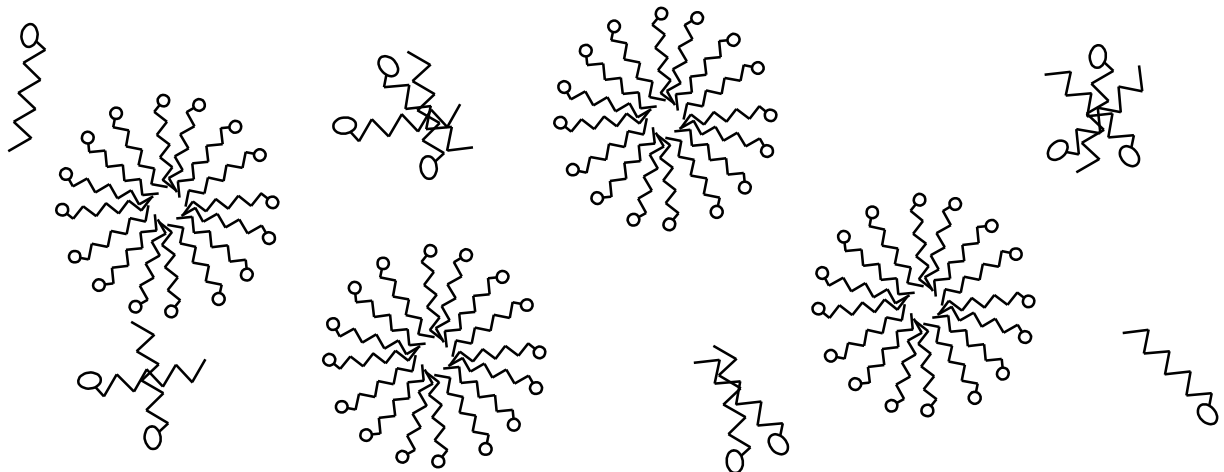
TENSIOATTIVI E DETERGENZA

L'interazione tra tensioattivi ed acqua

Un tensioattivo, posto in acqua in piccole quantità, tende a disporsi alla superficie dell'acqua con la parte apolare della molecola a contatto dell'aria: la tensione superficiale dell'acqua risulta fortemente diminuita.



A concentrazioni maggiori le molecole non riescono più a situarsi tutte alla superficie ma si aggregano dentro il liquido formando delle micelle.

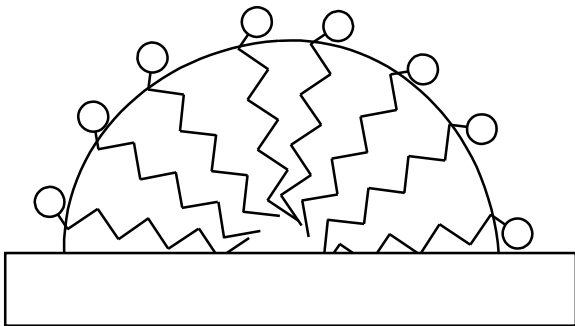


TENSIOATTIVI E DETERGENZA

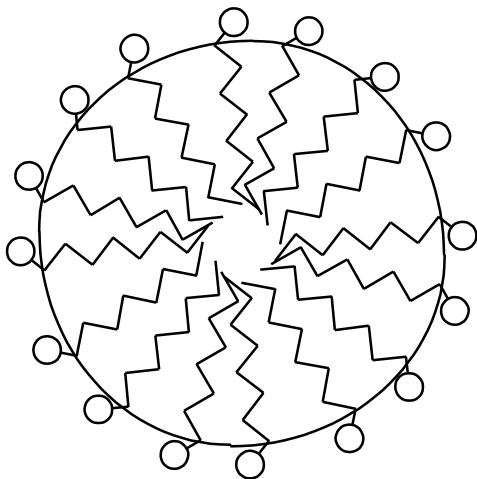
Principio della detergenza

La tensione superficiale dell'acqua pura
è di 72.5 mN/m (a 20° C)
quella dei grassi inferiore a 30 mN/m.

Angolo di contatto elevato:
l'acqua non bagna i grassi aderenti ad una superficie.



L'acqua contenente una
quantità sufficiente di
tensioattivo
riesce a bagnare il grasso.
Le code apolari si infilano
dentro lo strato idrofobo.



Quando il tensioattivo
che circonda il grasso
è in quantità sufficiente,
si forma una goccia:
- internamente idrofoba
- esternamente polare.
La goccia si stacca
sotto forma di micella mista
e si allontana.

Se le micelle contenenti grasso sono circondate
da teste polari che possiedono una carica
si respingono fra loro restando in sospensione.

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Formulazione di preparati detergenti

A seconda del tipo di tensioattivo
(e quindi delle caratteristiche delle parti polari ed apolari)
saranno maggiori o minori gli effetti:

- imbibente
- detergente
- emulsionante.

p. es.: i tensioattivi non ionici hanno scarsa tendenza
a mantenere separate le micelle.

Nella formulazione di un detergente
di tipo domestico o industriale
sono presenti uno o più tensioattivi,
anche di carattere differente (tipico A + NI) quelli
per uso domestico hanno una composizione più complessa
dovendo risultare pronti per l'uso.

Sono inoltre impiegate sostanze complementari
(*builders* e cariche)

in miscela anche piuttosto elaborata:

- alcali
- sequestranti e chelanti
- sali e polielettroliti
- idrotropi / cosolventi

per facilitare la rimozione e stabilizzare l'emulsione

- sbiancanti
- biocidi
- enzimi, p. es. proteolitici

per compiti specifici in funzione dell'impiego.

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Principali famiglie di tensioattivi

ANIONICI

- **Carbossilati** - soprattutto saponi naturali
- **Solfonati** - inclusi i ligninsolfonati e i solfosuccinati
 - **Solfati** - Inclusi gli oleosolfati
 - **Fosfati / Fosfonati**

CATIONICI

- **Sali di ammonio quaternario** - importanti come disinfettanti; in campo tessile usati come ammorbidenti
 - **Ammine** - incluse le ammine etossilate

ANFOTERI

- Più gruppi analoghi ai precedenti all'interno della stessa molecola
incluse le lecitine (fosfogliceridi) e altri derivati naturali

NON IONICI

parte idrofila

- Polieterei da PEO /PPO
- Polieterei-esteri di trigliceridi
 - Mono e poliglucosidi

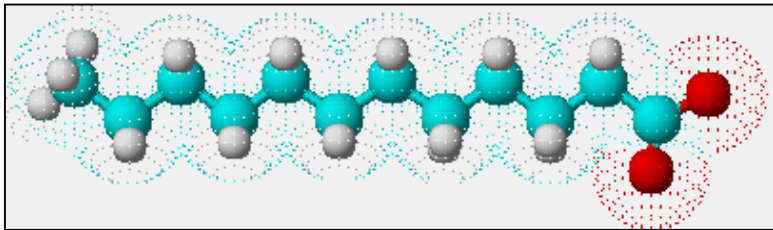
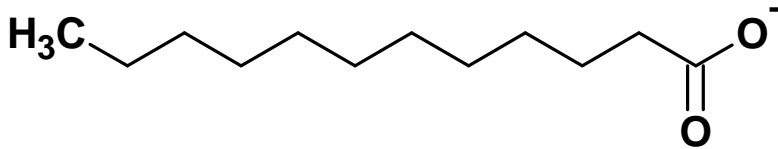
parte idrofoba

- *normalmente paraffinica*

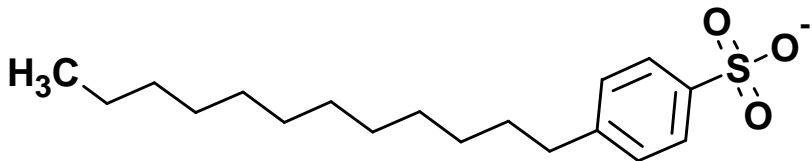
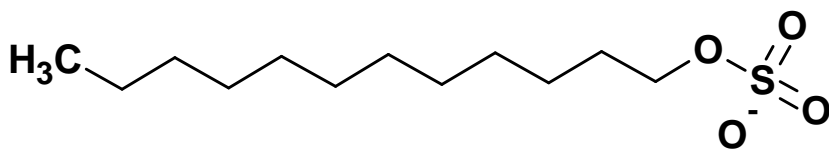
I tensioattivi polimerici possono appartenere a tutte le categorie indicate

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

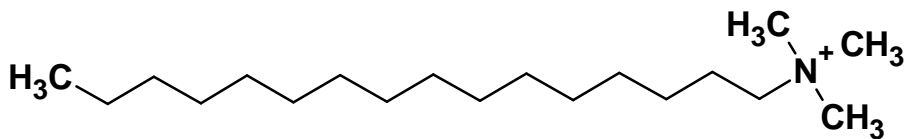
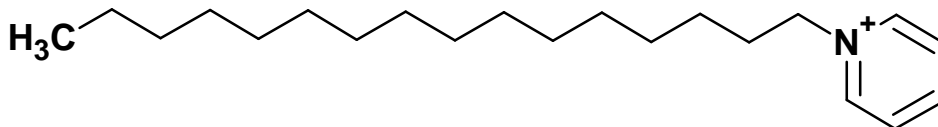
Principali famiglie di tensioattivi



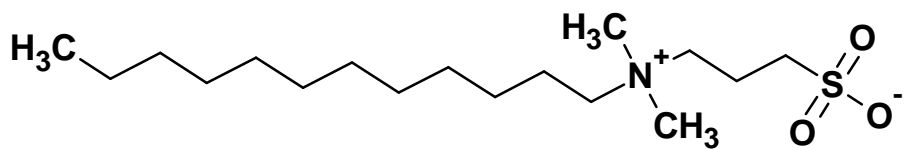
un sapone naturale
(carbossilato) e sua
rappresentazione 3D



un alchilsolfato ed un
alchilbenzensolfonato



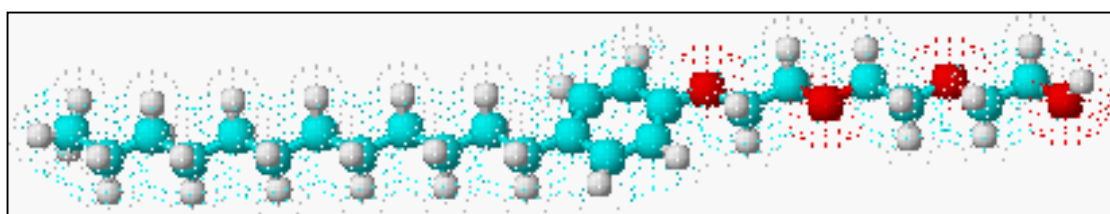
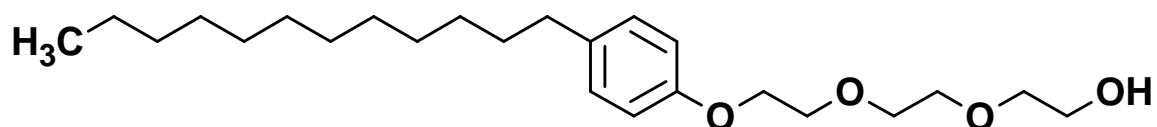
un tetralchilammonio ed un alchilpiridinio



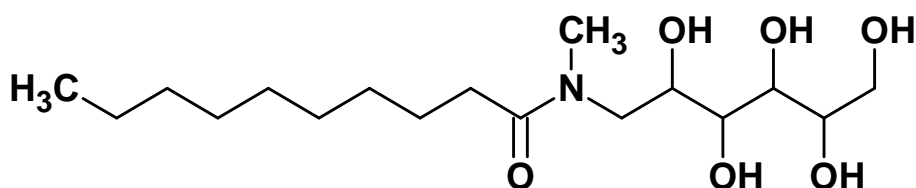
un tetralchilammonio-alchilsolfonato

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

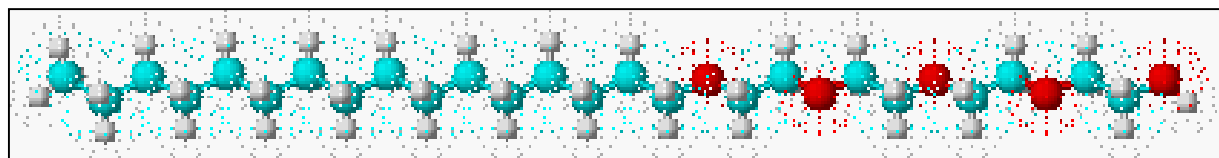
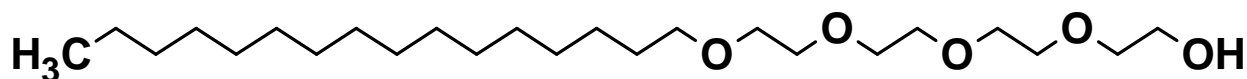
Principali famiglie di tensioattivi



un APEO (alchilfenolo etossilato) e sua rappresentazione 3D



una alcanoilglucammide



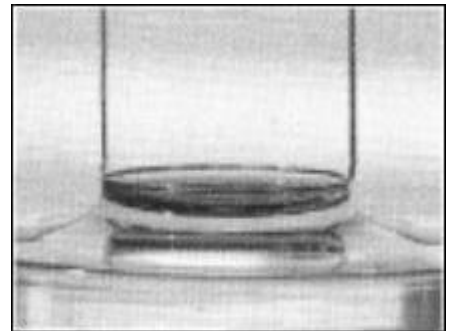
un alcool etossilato e sua rappresentazione 3D

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Misurazione della tensione superficiale

Esistono differenti metodi statici e/o dinamici per misurare la tensione superficiale di un liquido; se ne riportano alcuni fra i più comuni

Tensiometria secondo Lecompte du Noüy: si misura la forza necessaria per sollevare dall'interfaccia liquida un anello metallico: tradizionalmente con bilancia a torsione. Misurazioni analoghe possono essere svolte anche su singole fibre ed in condizioni dinamiche.



Angolo di contatto statico e dinamico: l'angolo di contatto può essere misurato a goccia ferma oppure durante cicli di avanzamento e arretramento.

Pressione, volume o forma di bolla: si insufflano delle bolle da un capillare misurando la pressione necessaria per formare la bolla a differenti velocità di crescita, oppure il volume o la forma di una goccia che effluisce da un capillare (contro il vuoto o l'aria).

Nella tradizionale stalagmometria: si misura il volume delle gocce che cadono da un capillare, (il distacco si ha per $mg = 2\pi r\gamma\phi$) e si risale alla tensione superficiale per confronto con la tensione superficiale di un liquido di riferimento.

Principi analoghi possono servire per misure statiche (forma della goccia sospesa o immersa) o dinamiche (volume della goccia che cresce)

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Caratteristiche applicative

Le caratteristiche di un sistema
acqua - tensioattivo
vengono descritte secondo diversi parametri

**C.m.c: concentrazione micellare critica
rappresenta la concentrazione minima
per l'aggregazione in micelle**

circa compresa tra 1 e 100 mmol/l per anionici e cationici
tra 0.1 e 10 mmol/l per non ionici

le micelle possono essere sferiche o anche molto complesse
(lamellari, segmentate, fino a cristalli liquidi)

**Punto di intorbidamento (importante per i nonionici);
temperatura alla quale
una dispersione micellare
si separa in due fasi.**

Il modello più semplice lo descrive come la temperatura alla quale
i legami a idrogeno fra acqua e parte idrofila non riescono più a
stabilizzare la micella, con una separazione fra due fasi di diversa
composizione.

HLB

(Hydrophilic - Lipophilic Balance)

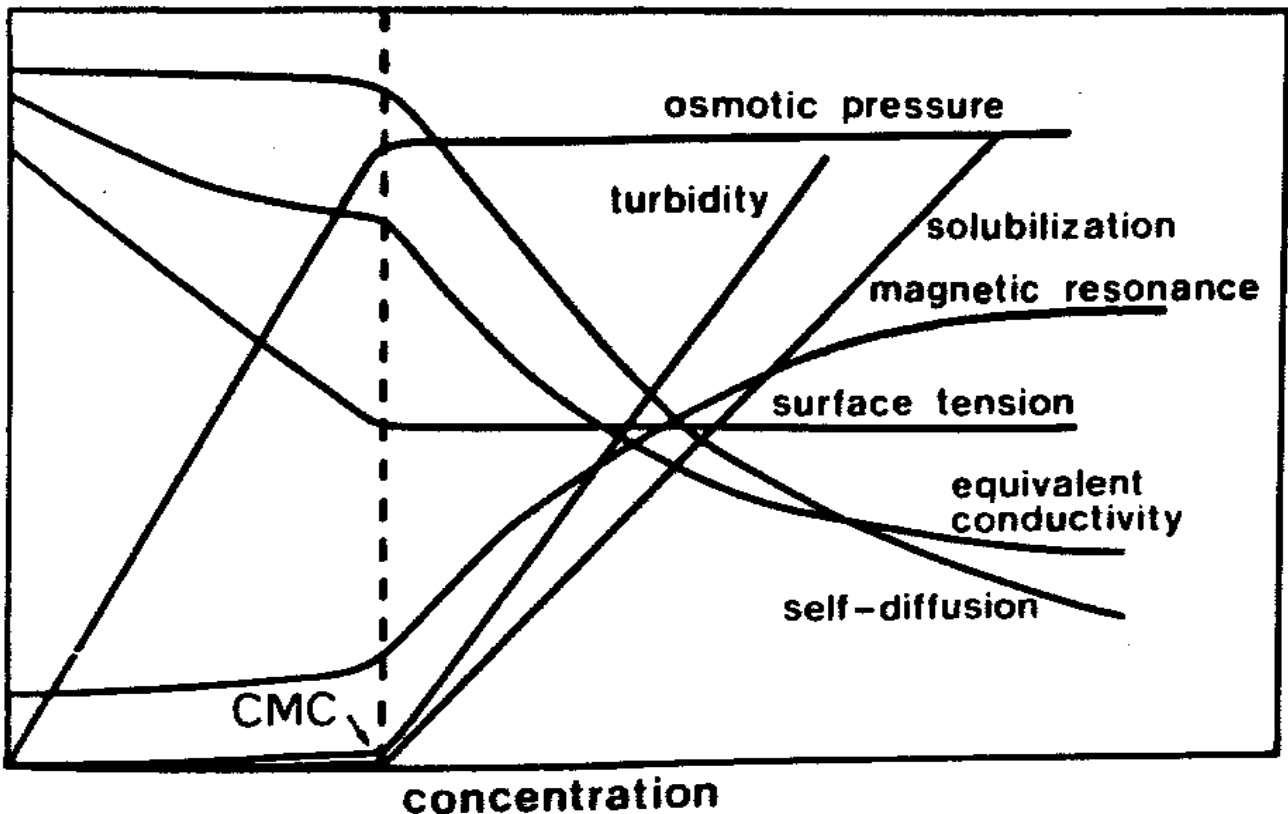
Introdotta inizialmente per descrivere le caratteristiche
dei non ionici, poi estesa ad altre categorie.

Definito secondo diverse equazioni empiriche;
altri indici più recenti basati su modelli più evoluti:
volume alla temperatura di inversione di fase (PIT)
rapporto fra le energie coesive (CER)

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Caratteristiche applicative

Le proprietà chimico - fisiche di una dispersione di tensioattivo in acqua cambiano (anche drasticamente) al di sopra della c.m.c.



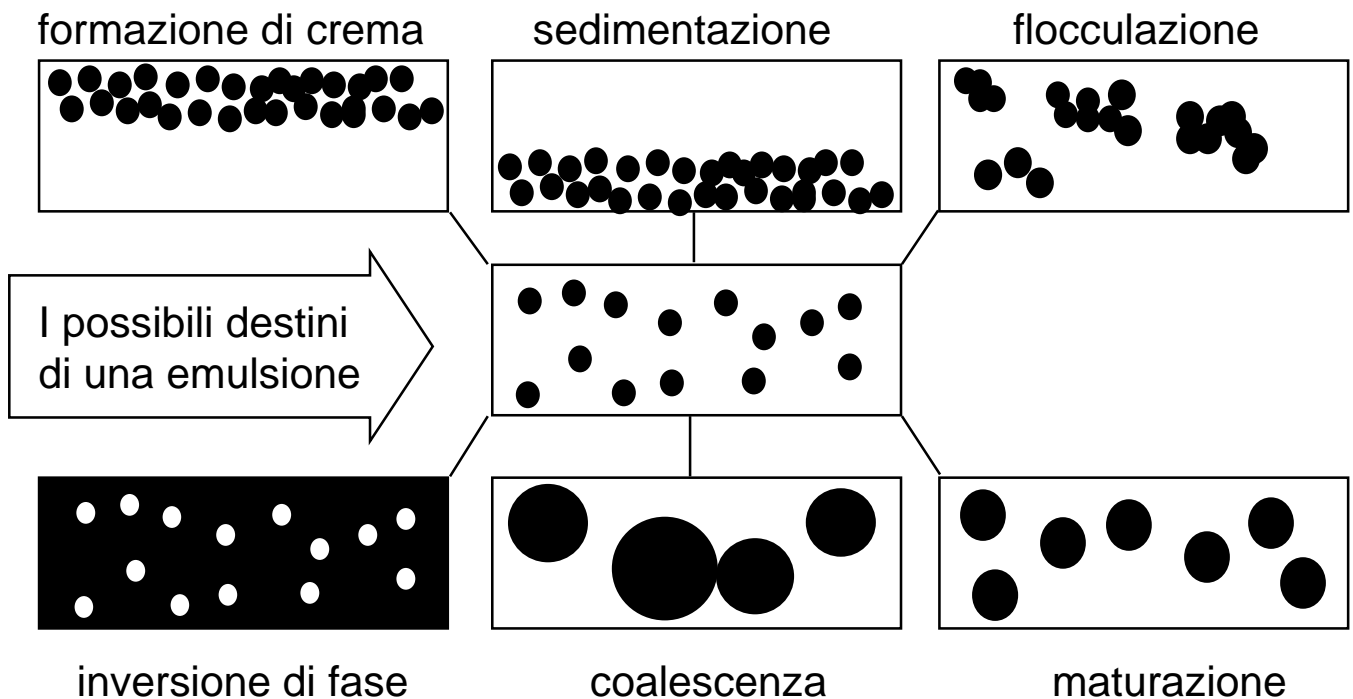
Le emulsioni propriamente dette possono essere stabili cineticamente, non termodinamicamente.

Le microemulsioni
- sistemi otticamente isotropi -
sono stabili anche termodinamicamente

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Caratteristiche applicative

Si definisce w/o (water in oil) una emulsione in cui il liquido meno polare funge da disperdente e il più polare costituisca la fase dispersa (interna alle micelle stabilizzate dal tensioattivo).
Si definisce o/w (oil in water) il caso opposto.



In base ai valori di HLB
si può stabilire una scala empirica
che indica le possibilità di impiego di un n.i.

HLB

3 - 6

7 - 9

8 - 18

13 - 16

15 - 18

applicazioni

emulsionante w/o

imbibente

emulsionante o/w

detergente

solubilizzante

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

I detersivi e l'ambiente

La grande diffusione di formulazioni detersivi commerciali industriali e domestiche, dagli anni '50 in poi ha avuto un notevole impatto ambientale.

Tutti gli ingredienti tipici possono interferire con gli ecosistemi acquatici. E' importante notare che l'uso di tensioattivi ha comportato una riduzione nell'uso di solventi

Tensioattivi:

- formazione di schiume ostacolo ad aerazione ed illuminazione
- dissoluzione di membrane cellulari specie per i cationici - battericidi
- rimozione di depositi pericolosi
- limitata biodegradabilità.

Chelanti in genere:

- ridissoluzione di precipitati metallici
- tossicità intrinseca di alcuni composti

Fosfati:

- eutrofizzazione, specie dei bacini chiusi

Negli ultimi decenni sono state apportate radicali variazioni nelle formulazioni ammesse e imposti vincoli severi, p. es.:

- forte riduzione dei fosfati
- eliminazione dei tensioattivi non biodegradabili
- eliminazione dei chelanti pericolosi