

SISTEMI DISPERSI

I MISCUGLI DI DUE O PIÙ SOSTANZE COSTITUISCONO SISTEMI ETEROGENEI SE LA LORO COMPOSIZIONE VARIA LOCALMENTE ED È POSSIBILE DISTINGUERE FASI DIVERSE (VICEVERSA, SONO SISTEMI OMOGENEI).

CONSIDERIAMO DEI **SISTEMI ETEROGENEI BIFASICI**, NEI QUALI UNA SOSTANZA È DISPERSA UNIFORMEMENTE NELL'ALTRA IN FORMA DI PARTICELLE O GOCCE FINEMENTE DIVISE.

IN QUESTI SISTEMI, IL COMPONENTE PRESENTE IN FORMA SUDDIVISA O DISCONTINUA ED IL MEZZO CONTINUO IN CUI LA SOSTANZA È DISTRIBUITA, VENGONO RISPETTIVAMENTE CHIAMATI "**FASE DISPERSA**" E "**FASE DISPERDENTE**".

MISCUGLI	COLLOIDI	SOLUZIONI
particelle grandi > 0,2 μm	particelle medie 0,2 - 0,002 μm	particelle piccole < 0,002 μm

SISTEMI DISPERSI

Si tratta di un sistema fisico eterogeneo (composizione varia localmente) composto da **due fasi immiscibili** tra loro.

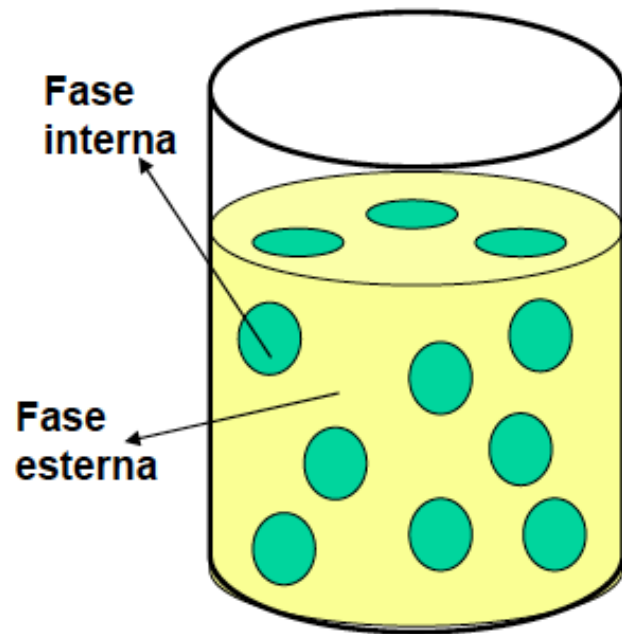
La **fase interna** (o **dispersa**) è suddivisa sottoforma di particelle fini o goccioline in una seconda fase detta **fase continua** o **disperdente** o **esterna**.

Il **grado di dispersione** è funzione della dimensione delle particelle disperse e del numero di particelle per unità di massa.

Il materiale disperso può avere dimensioni variabili e si individuano 2 classi:

- dispersioni colloidali:** particelle di diametro tra 1 nm e 0,5 μm ,
- dispersioni grossolane:** particelle di diametro maggiore di 0,5 μm .

Se la dispersione è a **livello molecolare** (con diametro inferiore a 1 nm) si hanno soluzioni vere e proprie, in questo caso si ha un sistema omogeneo.



CLASSIFICAZIONE IN BASE ALLE DIMENSIONI DELLE PARTICELLE DISPERSE

- **SOSPENSIONI, EMULSIONI:** LE PARTICELLE COSTITUENTI LA FASE DISPERSA HANNO **DIAMETRO SUPERIORE A 10^{-5} cm** ($> 0,1 \mu\text{M}$) E SONO VISIBILI AL MICROSCOPIO (ES., GRANULATI, MICROCAPSULE)
- **SISTEMI COLLOIDALI: LE PARTICELLE DISPERSE HANNO DIAMETRO COMPRESO FRA 10^{-5} - 10^{-7} cm** ($0,1$ - $0,001 \mu\text{M}$) E SONO DISTINGUIBILI ALL'ULTRAMICROSCOPIO (ES., LIPOSOMI, 50 - 500 nm ; MICROEMULSIONI, 5 - 140 nm , IN QUESTO CASO NON È BEN CHIARO SE SI TRATTI DI SISTEMI MICELLARI RIGONFI O GLOBULI DI EMULSIONI)
- **SOLUZIONI VERE E PROPRIE:** LE PARTICELLE DISPERSE HANNO DIMENSIONI INFERIORI A 10^{-7} cm E NON SONO OSSERVABILI PERFINO AL MICROSCOPIO ELETTRONICO.

SISTEMI ETEROGENEI BIFASICI

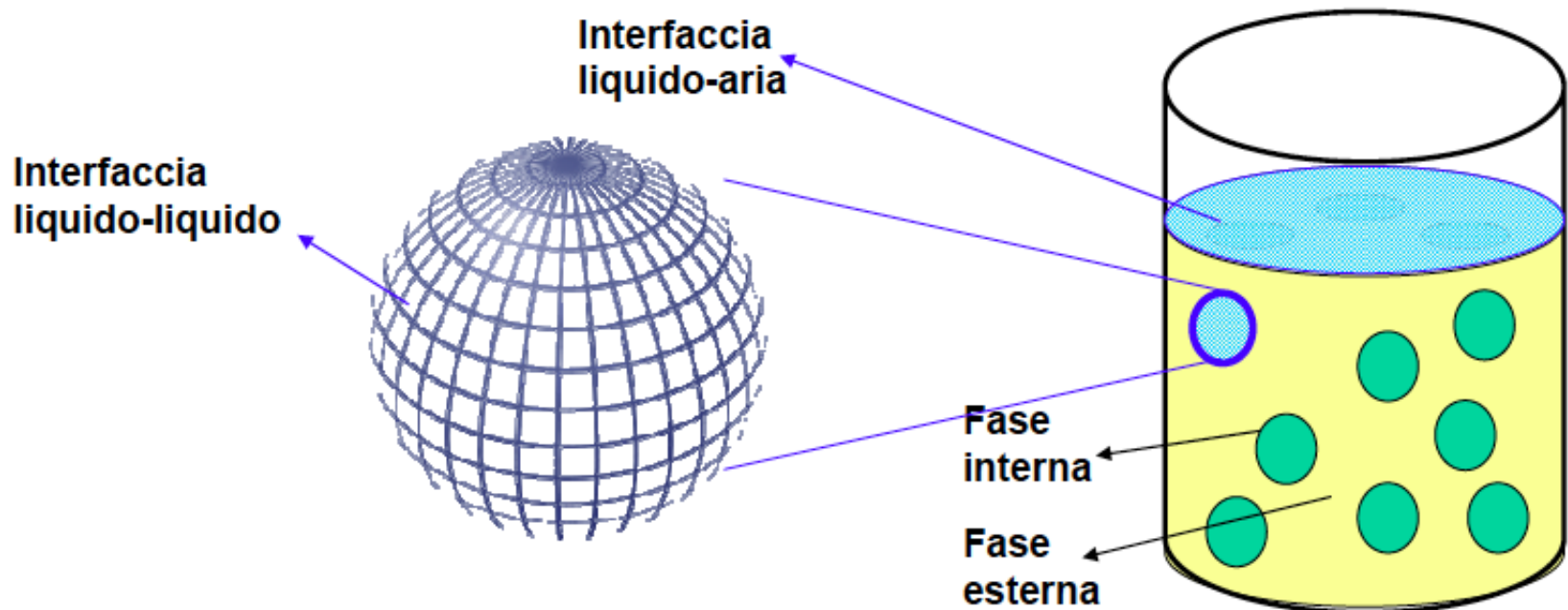
TRA LE DISPERSIONI NETTAMENTE ETEROGENEE E QUELLE OMOGENEE, ESISTONO LE COSIDDETTE "**DISPERSIONI COLLOIDALI**" LE QUALI, PUR APPARENDO OMOGENEE ALL'OSSERVAZIONE DIRETTA, SI COMPORTANO IN MODO DIVERSO DALLE SOLUZIONI VERE.

Fase disperdente	Fase dispersa	Tipologia	Esempi
Gas	Liquido	Aerosol	Nuvole, nebbie, Spray
Gas	Solido	Aerosol	Fumi, Polvere
Liquido	Gas	Emulsione gassosa	Schiuma da barba, panna montata
Liquido	Liquido	Emulsione	Latte, Maionese, Sangue
Liquido	Solido	Sol	Dentifricio, Au/Ag colloidali
Solido	Gas	Schiume solide	Antincendi, Polistirene espanso
Solido	Liquido	Gel	Gel di silice, Formaggio
Solido	Solido	Sol solidi	Opale, Vetro, Leghe

A SECONDA DEL TIPO DI FASE DISPERSA (LIQUIDO, SOLIDO O GAS) E FASE CONTINUA SI POSSONO DISTINGUERE NUMEROSI TIPI DI DISPERSIONI COLLOIDALI.

Caratteristica peculiare dei sistemi dispersi è la presenza di una **regione di confine** tra le due fasi, detta **interfaccia**, che nel caso delle emulsioni riguarda due liquidi immiscibili, nel caso delle sospensioni un solido e un liquido. Esiste sempre una interfaccia liquido/aria nei liquidi puri.

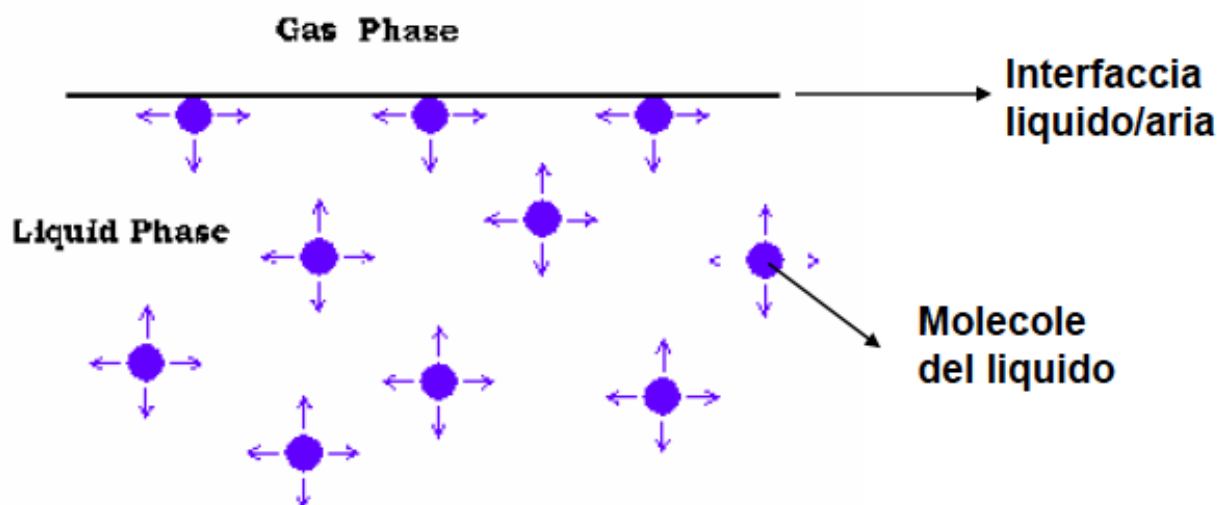
Un'**interfaccia** ha **composizione e proprietà diverse** da quelle delle due fasi (variazione di densità) e può influenzare notevolmente le proprietà del sistema che è termodinamicamente **instabile** proprio per l'elevata energia associata alla superficie della fase dispersa.



TENSIONE SUPERFICIALE

Tra le molecole di una qualsiasi sostanza esistono forze di attrazione (forze di coesione). Nel recipiente, il liquido in esso contenuto è costituito da molecole che, in media, sono distribuite simmetricamente attorno a ciascuna altra molecola, sicché le forze applicate hanno risultante nulle.

Per le molecole che si trovano in superficie la situazione è diversa: poiché esiste solo l'interazione con le molecole poste nello strato sottostante, la risultante delle forze è diversa da zero ed è diretta verso l'interno del liquido. E' chiaro che **le molecole che costituiscono lo strato superficiale del liquido sono attratte verso l'interno e tendono così ad occupare la minima superficie possibile**; il risultato di questa attrazione è che la superficie di un liquido si comporta come una membrana elastica in tensione e la tensione a cui è sottoposta, prende il nome di tensione superficiale.



<i>Name</i>	<i>In contact with</i>	<i>Surface tension, dynes/cm</i>	<i>Name</i>	<i>In contact with</i>	<i>Surface tension, dynes/cm</i>
Acetaldehyde	Vapor	21.2	Glycol	Air or vapor	47.7
Acetic acid	Vapor	27.3	<i>n</i> -Hexane	Air	18.4
Acetone	Air or vapor	23.1	Isobutyl alcohol	Vapor	23.0
Allyl alcohol	Air or vapor	25.8	Isopropyl alcohol	Air or vapor	21.7
Aniline	Vapor	42.9	Mercury	Air	484.
Benzene	Air	28.2	Methyl acetate	Air or vapor	24.6
Bromine	Air or vapor	41.5	Methyl alcohol	Air	22.2
<i>n</i> -Butyl alcohol	Air or vapor	24.6	Nitrobenzene	Air or vapor	43.9
Carbon bisulfide	Vapor	32.3	Nitromethane	Vapor	36.8
Carbon tetrachloride	Vapor	26.3	<i>n</i> -Octane	Vapor	21.8
Chlorobenzene	Vapor	33.6	Phenol	Air or vapor	40.9
Chloroform	Air	27.1	<i>n</i> -Propyl acetate	Air or vapor	24.3
Diethylaniline	Vapor	34.2	<i>n</i> -Propyl alcohol	Vapor	23.8
Ethyl acetate	Air	23.9	Styrene	Air	32.1
Ethyl alcohol	Vapor	22.4	Sulfuric acid (98.5%)	Air or vapor	55.1
Ethyl ether	Vapor	16.5	Tetrachloroethylene	Vapor	31.7
Formic acid	Air	37.6	Toluene	Vapor	28.5
Glycerol	Air	63.0	Water	Air	72.

*From: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 50th ed., R.C. Weast, Ed., The Chemical Rubber Co., 1969. For surface tension of other liquids, liquid elements, and metals, see this source.

Nel caso di interfaccia liquido-liquido o liquido-solido il termine tensione superficiale viene sostituito dal termine **tensione interfacciale**.

Generalmente la tensione interfacciale tra due liquidi è minore delle rispettive tensioni superficiali poiché le forze di attrazione all'interfaccia sono moderate dalle molecole dei due liquidi coinvolte.

Le molecole che si trovano all'interfaccia di un liquido o di un solido sono in uno stato di maggiore energia nei confronti di quelle che si trovano nell'interno della massa, e pertanto, volendo incrementare l'area della superficie libera di una sostanza liquida o solida, vale a dire per aumentare il numero di molecole superficiali, è necessario compiere un lavoro.

Questo lavoro serve appunto per fornire alle molecole che si trovano all'interno della fase condensata, l'energia che esse posseggono in superficie. **Il lavoro richiesto per incrementare di una unità l'area della superficie di separazione fra due liquidi immiscibili, oppure fra un liquido e un solido, oppure fra un solido e un gas, è detta tensione interfacciale.**

La tensione superficiale (o interfacciale) è quindi il lavoro necessario per aumentare la superficie del liquido di una quantità unitaria ed è misurata in :

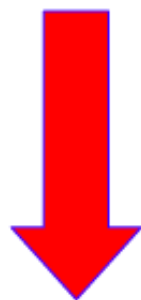
$$J/m^2 = N \cdot m / m^2 = N/m \text{ (o Dyne/cm nel sistema CGS)}$$

la tensione superficiale ha quindi le dimensioni di una forza divisa per una lunghezza, e questo fatto trova la sua giustificazione se si tiene conto che a causa dello stato tensionato della loro superficie, i liquidi si comportano come se fossero ricoperti da una pellicola elastica. Questa pellicola elastica contraendo la loro superficie libera, tende a fare assumere a quest'ultima una forma e curvatura tali che essa abbia la minima estensione superficiale.

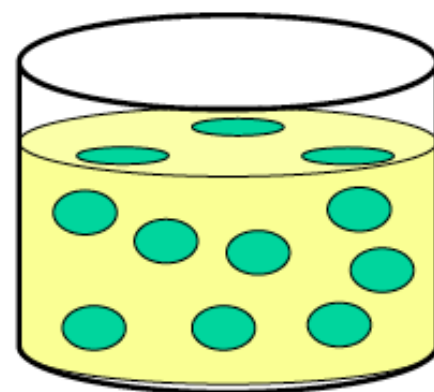
Nei sistemi dispersi la tensione interfacciale fa sì che le due fasi tendano a disporsi in maniera tale da minimizzare l'area interfacciale.



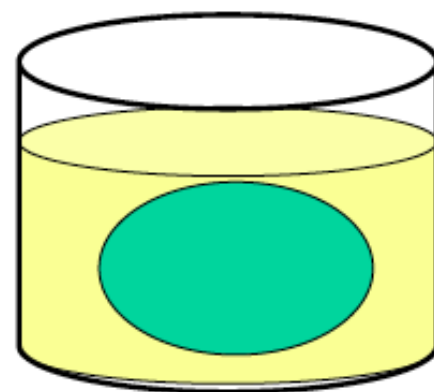
la fase dispersa tenderà ad aggregarsi e formare un unico ammasso sferico (a parità di volume la sfera ha la minore area superficiale).



Per sua natura ogni sistema disperso in cui le due fasi sono omogeneamente mescolate è potenzialmente instabile e le due fasi tendono a separarsi per ridurre l'interfaccia.



Tensione interfacciale

A red arrow pointing downwards, indicating the effect of interfacial tension.

Il valore di tensione superficiale interfacciale dipende:

- Natura (**struttura chimica**) delle sostanze che costituiscono le due fasi.

Maggiore è l'affinità chimica (e la possibilità di generare forze attrattive) delle due specie minore è la tensione interfacciale.

- **Temperatura**

La tensione superficiale diminuisce all'aumentare della temperatura (legge di Eötvös)

- Presenza di molecole che si dispongono all'interfaccia (**tensioattivi**).

Molecole con buona affinità per entrambe la fasi si inseriscono all'interfaccia abbassando la tensione interfacciale e favorendo la stabilità del sistema.

TELAIO DI DUPREZ PER LA DETERMINAZIONE DELLA TENSIONE SUPERFICIALE

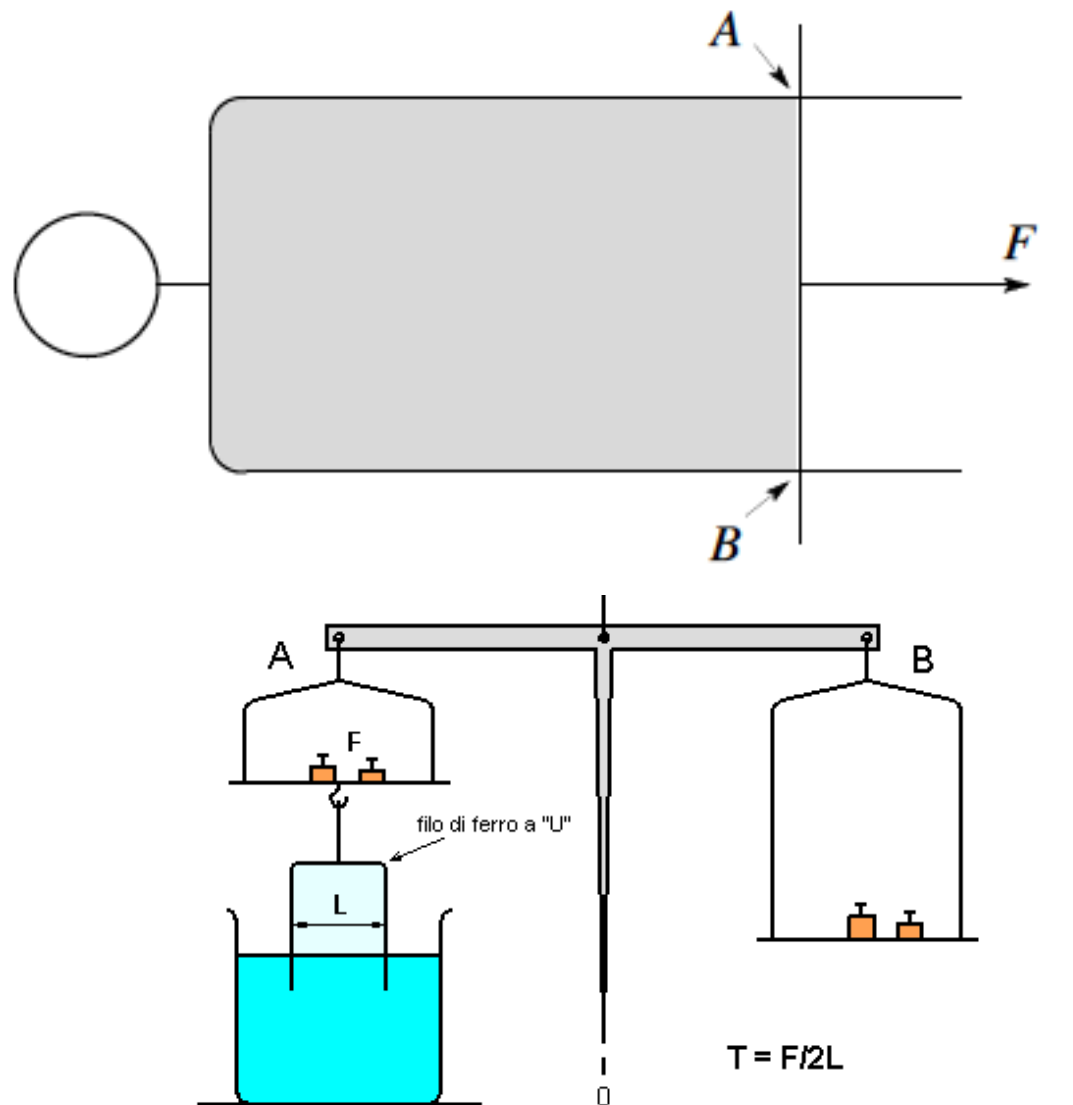


Figura 5 - Dispositivo sperimentale per misurare la tensione superficiale di un liquido.

$$\gamma = F/2L$$

$$L = F \, dx$$

$$L = \gamma \, 2l \, dx$$

$$dA = 2l \, dx$$

$$L = \gamma \, dA$$

L = lavoro compiuto per aumentare la superficie del film

di dA e corrisponde ad un equivalente aumento dell'energia libera superficiale

Tutti i sistemi tendono a raggiungere la condizione a minore energia libera, per cui sono favoriti i fenomeni che portano ad una riduzione delle superfici di contatto

SISTEMI COLLOIDALI

LE MACROMOLECOLE FORMANO PER LORO NATURA SISTEMI COLLOIDALI, MENTRE PER LE MICELLE CIÒ AVVIENE SOLO IN RAPPORTO AL MEZZO DISPERDENTE IN CUI SI TROVANO.

- IL **CLORURO SODICO IN ACQUA** SI IONIZZA PRODUCENDO UNA VERA SOLUZIONE, MENTRE **IN ALCOL** FORMA COMPLESSI AGGREGATI MOLECOLARI A CARATTERE COLLOIDALE.
- VICEVERSA, IL **SAPONE PURO SCIOLTO IN ALCOL** DÀ UNA VERA SOLUZIONE, IN QUANTO VI SI TRASFORMA IN MOLECOLE SINGOLE, MENTRE **IN ACQUA** PRODUCE MICELLE COMPORTANDOSI DA COLLOIDE.

SI PUÒ QUINDI CONCLUDERE CHE LA CAPACITÀ DI DARE DISPERSIONI COLLOIDALI E DI MOSTRARNE LE PROPRIETÀ NON È UNA CARATTERISTICA DI DETERMINATE SOSTANZE, MA DIPENDE DAL COMPORTAMENTO DEL **SISTEMA BIFASICO** NEL SUO INSIEME.

CARATTERISTICHE COLLOIDI

- **LIOFILI**: AFFINI CON IL SOLVENTE, SONO SOLUBILI IN ESSO.

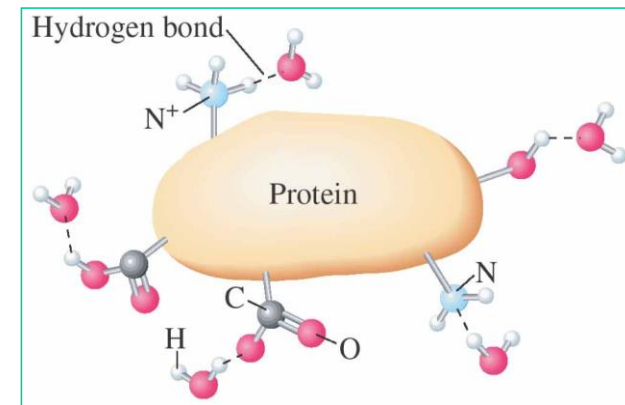
SE IL MEZZO DISPERDENTE È L'ACQUA, SI PARLA DI IDROFILI, E SONO SISTEMI STABILI.

ESEMPI: MOLTE **PROTEINE** BIOLOGICHE COME IL **PLASMA** SANGUIGNO.

- **LIOFOBI**: SONO QUELLI LE CUI PARTICELLE DISPERSE NON PRESENTANO AFFINITÀ CON UN SOLVENTE (SE IL MEZZO DISPERDENTE È L'ACQUA, SI PARLA DI IDROFOBI) E SONO **SISTEMI INSTABILI**, POSSONO DARE LUOGO A COAGULAZIONE PER ADDIZIONE DI PICCOLE QUANTITÀ DI ELETTROLITI O LEGGERI AUMENTI DI TEMPERATURA.

RICHIEDONO LA PRESENZA DI EMULSIONANTI PER STABILIZZARSI IN ACQUA (COLLOIDI IRREVERSIBILI).

IN GENERE I COLLOIDI LIOFOBI SONO **MICELLARI**.



I sistemi colloidali rappresentano un sistema intermedio tra soluzioni e sospensioni vere e proprie, caratterizzato da una fase dispersa con taglia particellare compresa tra 1 nm e 0,5 mm. Dal punto di vista fisico la fase dispersa può essere costituita da particelle o goccioline di taglia nanometrica, aggregati molecolari o polimeri e macromolecole solvate.

Sulla base dell'interazione delle particelle della fase dispersa con le molecole del mezzo disperdente i sistemi colloidali possono essere classificati in tre gruppi:

1) colloidali liofobi (o idrofobi se il solvente è l'acqua):

- Hanno **scarsa affinità e attrazione** per il mezzo disperdente.
- **Non presentano** un rivestimento di solvente attorno alla particella.
- La viscosità delle dispersioni acquose di questi colloidali è solo di poco superiore a quella dell'acqua, anche perché in genere la quantità di solido sospesa non va oltre il 3-5%.
- La dispersione colloidale è **meno stabile** e più sensibile alla presenza di elettroliti.
- Le particelle colloidali hanno una **carica elettrica** responsabile della loro stabilità in quanto provoca una repulsione elettrostatica capace di impedire l'avvicinamento di due particelle oltre certi limiti.
- Sono per la maggior parte composti inorganici (oro, argento, ioduro, zolfo..).

ESEMPI DI COLLOIDI IN CUCINA

IL **LATTE OMOGENEIZZATO** È UN **COLLOIDE IDROFOBO**. IL LATTE È UN'EMULSIONE DI GRASSO BUTIRRICO E PROTEINE DISPERSE IN ACQUA. LA CASEINA È LA PROTEINA CHE AGISCE DA AGENTE EMULSIONANTE.

ANCHE LA **MAIONESE** È UN **COLLOIDE IDROFOBO**. LA MAIONESE È COSTITUITA DA OLIO VEGETALE E UOVA IN SOSPENSIONE COLLOIDALE (IN ACQUA). L'AGENTE EMULSIONANTE È LA LECITINA, PROTEINA DEL TUORLO D'UOVO.

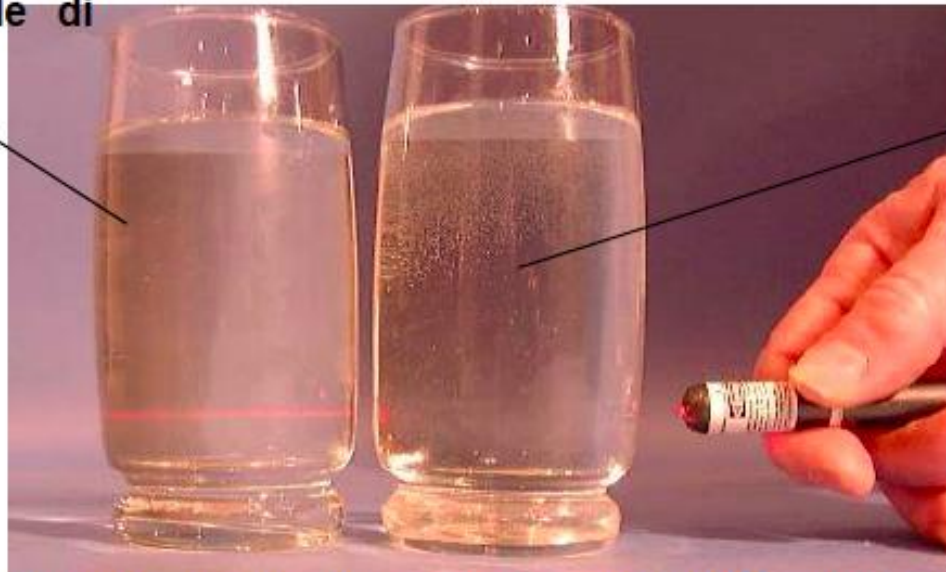
Separazione di fase nel tempo



EFFETTO TYNDAL

Nei colloidi, in maniera particolarmente marcata per quelli liofobi, si osserva l'effetto Tyndall. E' un fenomeno di dispersione della luce dovuto alla presenza di particelle di dimensioni comparabili a quelle delle lunghezza d'onda della luce incidente. Questo effetto è evidente per un osservatore disposto perpendicolarmente alla direzione del fascio luminoso; al contrario, un raggio luminoso è invisibile, qualunque sia la posizione dell'osservatore, se passa attraverso una soluzione vera e propria o un liquido puro in quanto il diametro medio delle particelle è minore della lunghezza d'onda dei raggi luminosi. Un fascio luminoso che attraversa con una certa angolazione una dispersione colloidale, può essere seguito ad occhio nudo grazie alla diffrazione della luce da parte delle particelle disperse.

**Soluzione colloidale di
argento in acqua**



Acqua

Tyndall effect is seen here using a laser pointer. The glass on the left contains 5 ppm of HVAC colloidal silver and the one on the right is from the tap after the bubbles have settled out. Fairly large particle size was used for this demonstration so it could be caught by the camera in broad daylight.

SISTEMI COLLOIDALI

LE PRINCIPALI CARATTERISTICHE DEI SISTEMI COLLOIDALI POSSONO ESSERE ATTRIBUITE ALL'ESISTENZA DI UN'**INTERFACCIA TRA FASE DISPERSA E MEZZO DISPERDENTE**.

OGNI PARTICELLA HA INFATTI UNA SUPERFICIE BEN DEFINITA (ELEVATO SVILUPPO SUPERFICIALE) CHE PRESENTA LE TIPICHE PROPRIETÀ INTERFACCIALI: **L'ADSORBIMENTO, LO STATO ELETTRICO, LA COALESCENZA**, ECC.

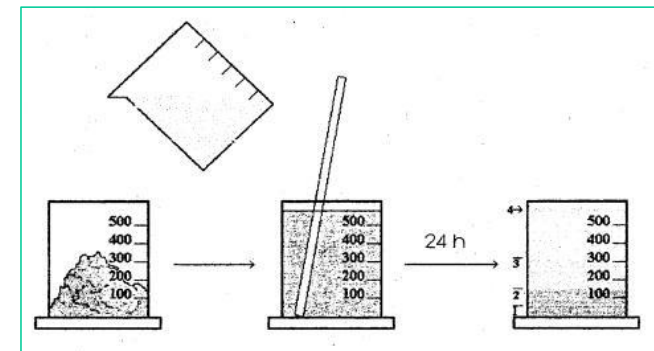
PERTANTO IL RAPPORTO SUPERFICIE/VOLUME DELLE PARTICELLE DISPERSE HA UNA NOTEVOLISSIMA INFLUENZA NEL DETERMINARE IL COMPORTAMENTO DEI SISTEMI COLLOIDALI.

SEDIMENTAZIONE COLLOIDI

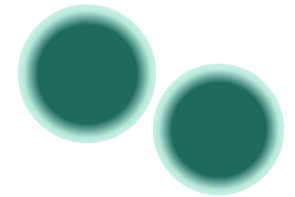
LE PARTICELLE COLLOIDALI, NON SONO MAI IN QUIETE, MA SOGGETTE AL MOTO BROWNIANO (MOVIMENTO DISORDINATO). FINCHÉ LE PARTICELLE RESTANO PICCOLE, LA **SEDIMENTAZIONE** (MOTO ORDINATO DOVUTO ALLA GRAVITÀ) È SOPRAFFATTA DALL'AGITAZIONE TERMICA, E NON AVVIENE.

- **SEDIMENTAZIONE**: SEPARAZIONE DA UN LIQUIDO DI PARTICELLE SOLIDE SOSPESE IN ESSO, PER EFFETTO DELLA GRAVITÀ O DI ALTRE FORZE (CENTRIFUGHE, ELETTRICHE ECC.), CON CONSEGUENTE FORMAZIONE DI UN DEPOSITO (SEDIMENTO).

QUANDO DUE O PIÙ PARTICELLE COLLOIDALI COLLIDONO, POSSONO RIUNIRSI (**COAGULAZIONE**) PER EFFETTO DI ATTRAZIONI FORZE DI VAN DER WAALS), IN PARTICELLE PIÙ GROSSE E APPESANTIRSI SINO A PRECIPITARE. PERTANTO IL MOTO BROWNIANO DA SOLO, NON È SUFFICIENTE A GARANTIRE LA STABILITÀ DELLA SOSPENSIONE.



FLOCCULAZIONE E COALESCENZA



LA DISTRUZIONE DI UN COLLOIDE SI PUÒ OTTENERE PER RISCALDAMENTO O PER AGGIUNTA DI UN ELETTROLITA, DANDO VITA A FENOMENI DI COAGULAZIONE O DI FLOCCULAZIONE.

SIA LA FLOCCULAZIONE CHE LA COALESCENZA PORTANO ALLA **FORMAZIONE DI PARTICELLE DISPERSE DI MAGGIORE MASSA E VOLUME.**

- SI PARLA DI **FLOCCULAZIONE** QUANDO PIÙ PARTICELLE ORIGINARIE FORMANO UN **GRAPPOLO** (IL FLOCCULO), GRAZIE A LEGAMI INTERPARTICELLARI CHE INTERESSANO I RISPETTIVI SITI ATTIVI, PUR **MANTENENDO LA RISPETTIVA IDENTITÀ** (FIOCCHI DI PROTEINE DENATURATE IN SEGUITO A TRATTAMENTO TERMICO DELLA CORRISPONDENTE SOLUZIONE COLLOIDALE).
- SI PARLA DI **COALESCENZA** QUANDO PIÙ PARTICELLE SI FONDONO A FORMARNE UNA DI **MASSA MAGGIORE E NON È PIÙ POSSIBILE RICONOSCERE LE PARTICELLE ORIGINARIE** (UNA GOCCIA LIQUIDA CHE SI FORMA DA GOCCIOLINE PIÙ PICCOLE).

CARICHE SUPERFICIALI DEI COLLOIDI

LE PARTICELLE COLLOIDALI SONO FORNITE DI **CARICA ELETTRICA** ED IN GENERE LA CARICA È **NEGATIVA**.

LE PARTICELLE COSTITUENTI LA FASE DISPERSA QUANDO DISPERSE IN UN MEZZO ACQUOSO RISULTANO CARICHE PERCHÉ:

- SONO **DOTATE DI CARICA PROPRIA** (ES. POLIANIONI, POLICATIONI)
- PER **IONIZZAZIONE** DI GRUPPI FUNZIONALI SUPERFICIALI (ES. PROTEINE)
- PER **ADSORBIMENTO DI IONI** (PARTICELLA + IONI PRESENTI NEL MEZZO → PARTICELLA CARICA)
 - ES. $\text{AgI} + \text{KI} \rightarrow$ PARTICELLE CON CARICA NEGATIVA
 - $\text{AgI} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$ PARTICELLE CON CARICA POSITIVA

PROPRIETÀ ELETTRICHE DEI SISTEMI COLLOIDALI

UNA PARTICELLA SOLIDA DISPERSA IN UN LIQUIDO GENERALMENTE PRESENTA DELLE CARICHE ELETTROSTATICHE SUPERFICIALI CHE DETERMINANO UN CAMPO ELETTRICO RESPONSABILE DELLA RIDISTRIBUZIONE DEGLI IONI PRESENTI NELLO SPAZIO CHE CIRCONDA LA PARTICELLA.

QUESTA DISTRIBUZIONE COMPORTA UN **AUMENTO DELLA CONCENTRAZIONE DI CONTROIONI** (IONI DI CARICA OPPOSTA A QUELLA DELLA PARTICELLA) IN PROSSIMITÀ DELLA SUPERFICIE.

IN PARTICOLARE, LO STRATO DI LIQUIDO CON GLI IONI CHE CIRCONDA LA PARTICELLA È COMPOSTO DA DUE **ZONE**:

- **INTERNA**: (STRATO STAZIONARIO O DI STERN) CON GLI IONI FORTEMENTE LEGATI ALLA PARTICELLA CARICA
- **ESTERNA**: (STRATO DIFFUSO O DI GOUY-CHAPMAN), DOVE LE INTERAZIONI SONO PIÙ DEBOLI.

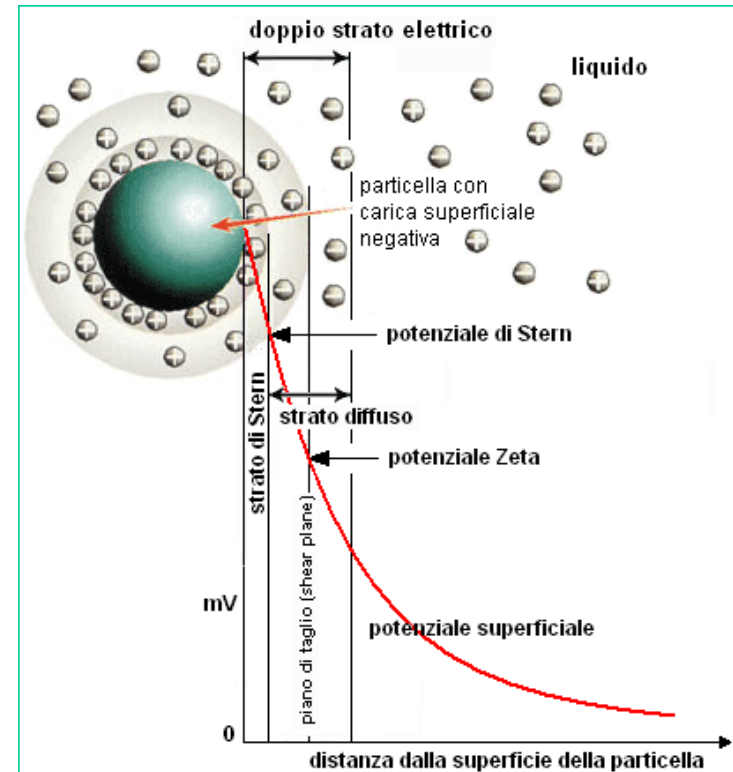
PROPRIETÀ ELETTRICHE DEI SISTEMI COLLOIDALI

LE DUE ZONE, COSTITUISCONO UN **DOPPIO STRATO ELETTRICO** INTORNO A CIASCUNA PARTICELLA.

A PARTIRE DALLA SUPERFICIE DEL SOLIDO SI PUÒ SEGUIRE L'**ANDAMENTO DEL POTENZIALE ELETTRICO**.

QUESTO ASSUME UN CERTO VALORE (ψ_0) SULLA SUPERFICIE (DIPENDENTE DALLA CARICA NEGATIVA) E QUINDI DECRESCE ALLONTANANDOSI DALLA STESSA (A CAUSA DELL'AZIONE SCHERMANTE DA PARTE DEGLI IONI POSITIVI E DELLE MOLECOLE POLARI ORIENTATE).

L'ANDAMENTO È DI **TIPO ESPONENZIALE**.



POTENZIALE ZETA

IL **POTENZIALE ZETA** (ζ) È IL POTENZIALE ELETTRICO SULLA SUPERFICIE DELLA SFERA COSTITUITA DALLA PARTICELLA E DELLO STRATO ADSORBITO SOLIDALE AD ESSA.

IL POTENZIALE ZETA **INDICA QUANTO È ESTESO IL DOPPIO STRATO ELETTRICO** OVVERO DÀ UN'IDEA DEL **GRADIENTE DELLA CURVA POTENZIALE**.

È L'UNICO PARAMETRO CHE SI PUÒ MISURARE SPERIMENTALMENTE MEDIANTE PROVE DI ELETTROFORESI (MIGRAZIONE DI PARTICELLE IN SOSPENSIONE SOGGETTE A CAMPO ELETTRICO).

IN PARTICOLARE SI MISURA LA VELOCITÀ A DIVERSI VALORI DEL CAMPO ELETTRICO E SI CALCOLA IL POTENZIALE ZETA IN FUNZIONE DELLA VISCOSITÀ E DELLA COSTANTE ELETTRICA DEL LIQUIDO.

RISULTA FONDAMENTALE LA MISURA DEL POTENZIALE ZETA IN FUNZIONE DI VARIAZIONI DI pH, CONCENTRAZIONE IONICA (ETC) PER VEDERE GLI **EFFETTI ELETTROSTATICI SULLA STABILITÀ DEL SISTEMA**.

STABILITÀ vs ADDENSAMENTO

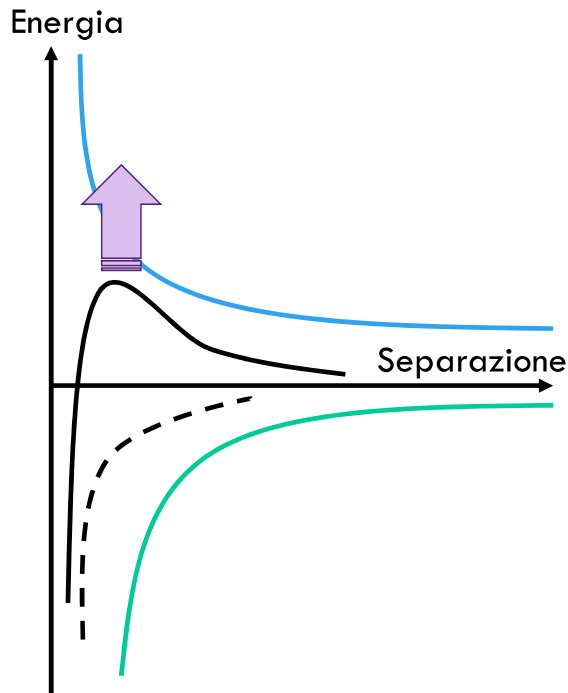
NEL MONDO DELLE SOLUZIONI COLLOIDALI CI TROVIAMO DI FRONTE DUE PROBLEMI OPPOSTI, A SECONDA DELLE APPLICAZIONI:

- OTTENERE **DISPERSIONI STABILI NEL TEMPO**, CIOÈ CON LE PARTICELLE CHE DEBBONO RIMANERE IN SOSPENSIONE, SENZA FENOMENI DI SEDIMENTAZIONE .
- OTTENERE **FENOMENI DI ADDENSAMENTO/FLOCCULAZIONE** DELLE PARTICELLE.

SE C'È UNA NATURALE REPULSIONE TRA LE PARTICELLE ALL'INTERNO DI UN SISTEMA, LA DISPERSIONE RISULTERÀ RESISTENTE ALLA FLOCCULAZIONE, NATURALMENTE CIÒ NON ESCLUDE CHE IN TEMPI LUNGI NON SI POSSANO VERIFICARE FENOMENI NATURALI DI SEDIMENTAZIONE.

FORZE MUTUE DI ATTRAZIONE TRA LE PARTICELLE, PRESENTI IN UNA DISPERSIONE, AL CONTRARIO PROVOCHERANNO FLOCCULAZIONE.

STABILITÀ EMULSIONI



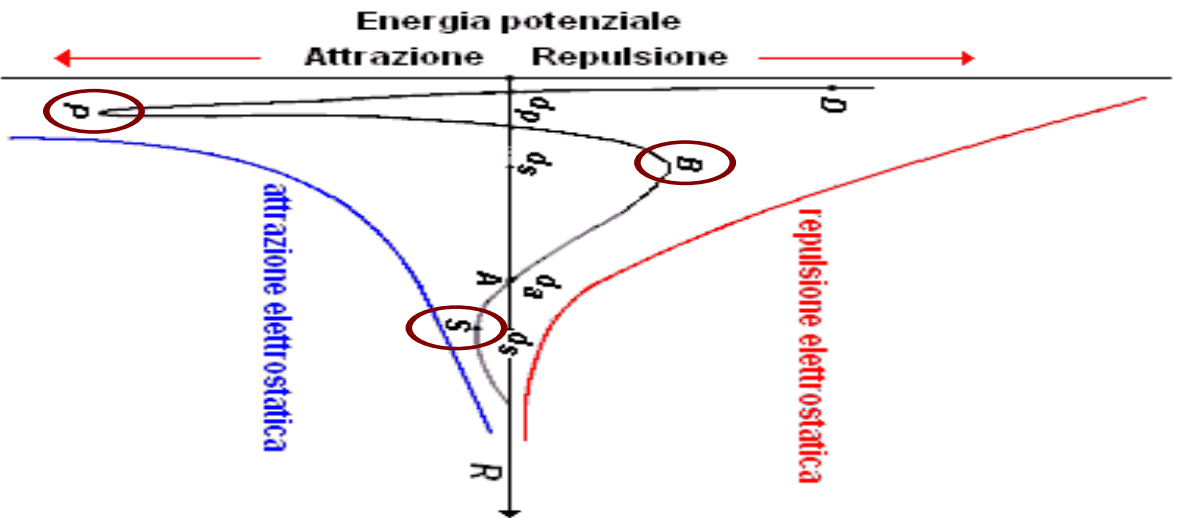
ANDAMENTO DELL'ENERGIA POTENZIALE DI DUE GOCCE DI EMULSIONE IN FUNZIONE DELLA LORO DISTANZA DI SEPARAZIONE.

___ FORZE DI REPULSIONE DEL DOPPIO STRATO

___ FORZE DI ATTRAZIONE DI VAN DER WAALS

LA STABILITÀ DI UN EMULSIONE AUMENTA SE SI MINIMIZZA LA CONCENTRAZIONE DI IONI IN SOLUZIONE (IMPEDISCO LA FLOCCULAZIONE, AUMENTA IL MASSIMO DELLA CURVA).

--- RAPIDA COAGULAZIONE



P= Minimo primario
S= Minimo secondario
B= Massimo primario
R= Distanza tra le particelle

Quando due particelle in mezzo acquoso si avvicinano appena dopo la zona delle forze repulsive dovute al doppio strato esiste una regione di deboli forze attrattive



Minimo secondario (responsabile della flocculazione elevato volume di sedimentazione **ma risospensibile**). Le particelle possono aggregarsi, entrare in intimo contatto:



Minimo primario (formazione di legami e di un aggregato stabile detto "CAKE").

Una barriera repulsiva (dovuta al potenziale zeta) separa il minimo secondario dal minimo primario: nel grafico è rappresentato dal **massimo primario** (la grandezza della forza repulsiva determina se un sistema flocculato rimarrà tale).

Giocando opportunamente con **concentrazione ioniche** e **valenze degli ioni**, si può variare lo spessore del doppio strato e bilanciare le **forze di repulsione** (colomiane) e di **attrazione di Van der Waals** in modo da creare un **minimo secondario** dove le particelle si attraggono ma restano ad una certa distanza tra loro (non c'è intimo contatto).



P= Minimo primario

S= Minimo secondario

B= Massimo primario

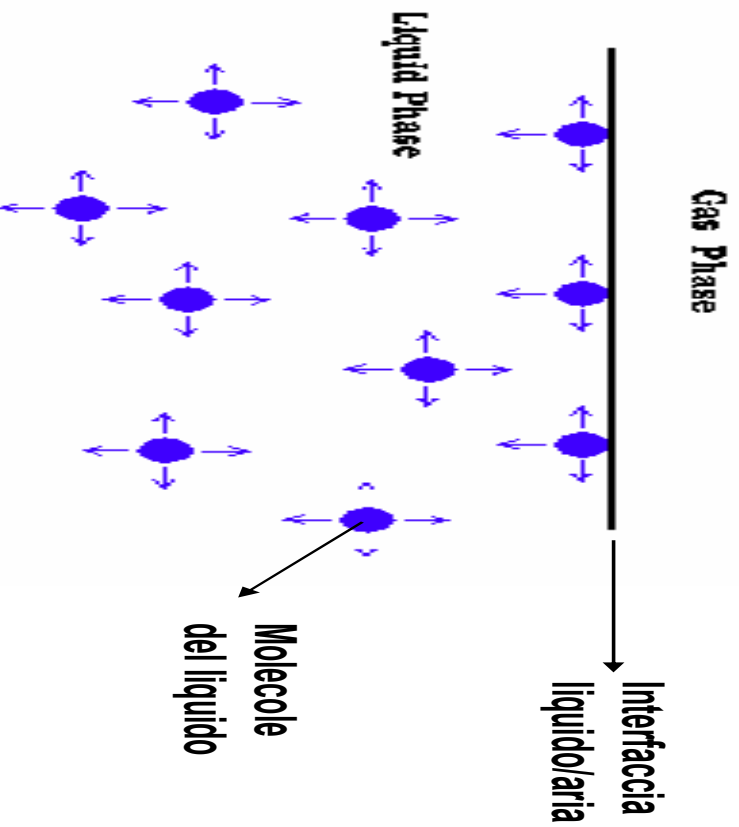
R= Mistanza tra le particella

TENSIONE SUPERFICIALE

Tra le molecole di una qualsiasi sostanza esistono forze di attrazione (forze di coesione).

Nel recipiente, il liquido in esso contenuto è costituito da molecole che, in media, sono distribuite simmetricamente attorno a ciascuna altra molecola, sicché le forze applicate hanno risultante nulle.

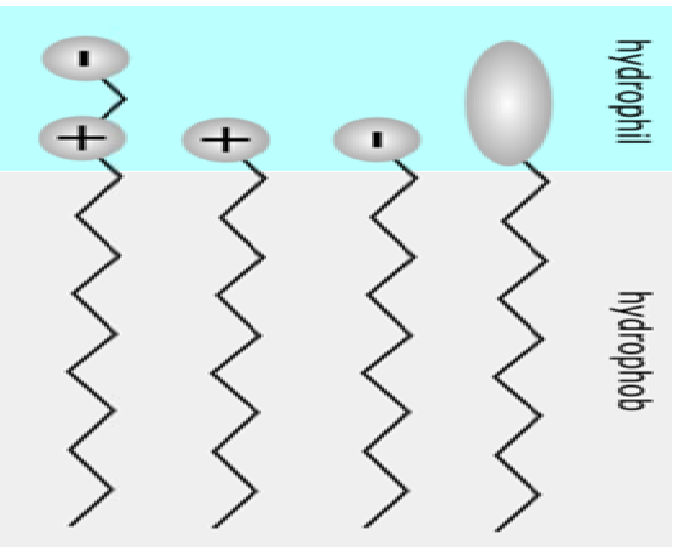
Per le molecole che si trovano in superficie la situazione è diversa: poiché esiste solo l'interazione con le molecole poste nello strato sottostante, la risultante delle forze è diversa da zero ed è diretta verso l'interno del liquido. E' chiaro che le molecole che costituiscono lo strato superficiale del liquido sono attratte verso l'interno e tendono così ad occupare la minima superficie possibile; il risultato di questa attrazione è che la superficie di un liquido si comporta come una membrana elastica in tensione e la tensione a cui è sottoposta, prende il nome di tensione superficiale.



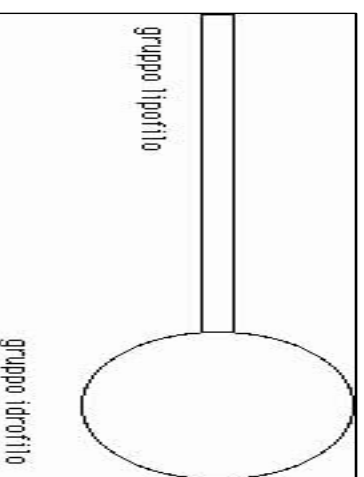
TENSIOATTIVI

I tensioattivi (o surfattanti) sono sostanze che hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi. Da un punto di vista chimico sono tutte sostanze caratterizzate da una struttura "ambivalente" che comprende:

- una **parte lipofila** (catena idrocarburica) in grado di interagire con sostanze oleose;
- una **parte idrofila** (testa polare) che conferisce al tensioattivo solubilità in acqua.



Convenzionalmente una molecola di tensioattivo viene schematizzata da una "testa" idrofila a cui è legata una "coda" idrofoba



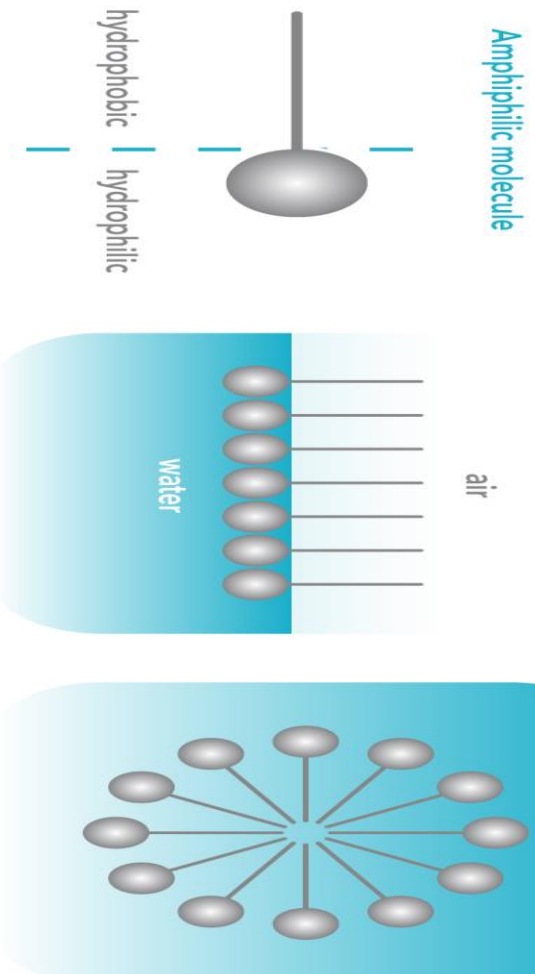
Tensioattivi in soluzione

La disposizione delle molecole di tensioattivi all'interno di una sistema acquoso è di tipo concentrazione dipendente. A bassa concentrazione si dispongono all'interfaccia aria-acqua o aria-contenitore, con la parte idrofila diretta verso l'acqua e a quella idrofoba verso l'aria. In questa fase le molecole di tensioattivo sono disperse a livello molecolare e si parla di **tensioattivi in forma unimerica**.

Man mano che la concentrazione aumenta, le interfacce iniziano ad essere sempre più “affollate”, fino a che si arriva al punto in le molecole di tensioattivo formano degli aggregati sferici chiamati **micelle**, caratterizzati da parete esterna idrofila ed una interna idrofoba. La concentrazione a cui ciò avviene è definita **concentrazione micellare critica**.

Forma unimerica

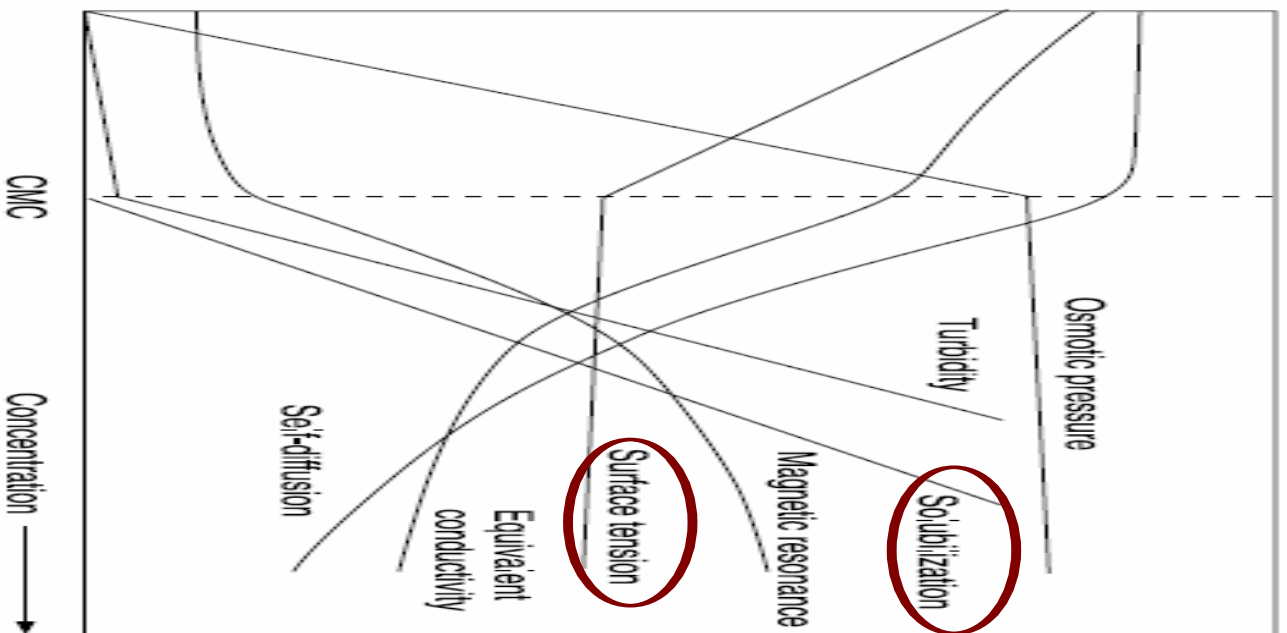
Forma micellare



A

B

C



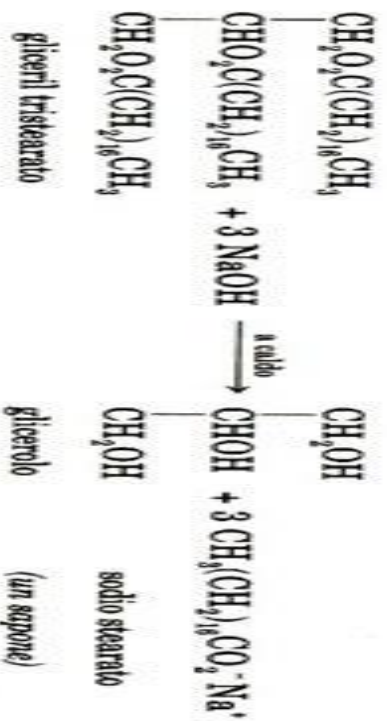
Cenni storici

I primi tensioattivi della storia furono i saponi. Chimicamente, essi sono sali alcalini di acidi grassi, cioè costituiti da una base forte (soda o potassa caustica) e da un acido debole (acido grasso).

I primi saponi furono prodotti utilizzando grasso e lisciva (ottenuta facendo bollire le ceneri in acqua, il carbonato di calcio delle ceneri viene in parte convertito in sodio e idrossido di calcio)

Attualmente il sapone naturale può essere facilmente ottenuto trattando un grasso (animale o vegetale) con soda caustica NaOH o potassa caustica KOH, secondo la reazione di saponificazione.

Saponificazione:



Contrazione dei fenomeni

I fenomeni possono essere classificati in base alle proprietà inerenti della loro natura. I fenomeni possono essere classificati in base alle proprietà inerenti della loro natura.

fenomeni di
natura di

fenomeni di
natura di

fenomeni di
natura di

fenomeni di
natura di

fenomeni di
natura di

Tensioattivi anionici

I tensioattivi anionici sono molecole la cui testa polare è carica negativamente (es. saponi, saponi di ammine, solfati di alcoli superiori, solforati). In campo farmaceutico sono in genere utilizzati per uso esterno.

Sono incompatibili con gli acidi, con i tensioattivi cationici e con tutti quei cationi con cui formano sali insolubili.

I più comuni tensioattivi anionici sono:

- I saponi alcalini (di Na o K), alcalini terrosi (di Ca o di ammine.



• Esteri solforici

Preparati per reazione dell'acido solforico con alcoli grassi (AlcS) o oli.

Largamente usati come detergenti anche se sempre meno per quelli ad uso umano (saponi, shampoos e bagnoschiuma), poiché un po' irritanti.

Il più famoso della serie è lo SDS, il sodio lauril solfato (sodio dodecil solfato).



Caratterizzati da un pH alla soluzione di 9-11, per emuls

Saponi alcalini terrosi per emuls A/O, da basi bivalenti per emulsioni O/A

Derivati solfonici

Derivati cationici

Possiedono sempre il gruppo solfonico (a differenza del gruppo solfonato, lo S è attaccato direttamente al carbonio, che si lega direttamente al carbonio della catena idrocarbonica. I cationici quasi esclusivamente da composti di ammonio quaternari. Il loro impiego principale è come tensioattivi o detergente (benzalconio cloruro o cationico), solfonati sono molto utilizzati come detergenti per conto hanno l'inconveniente di essere molto aggressivi ed irritanti.

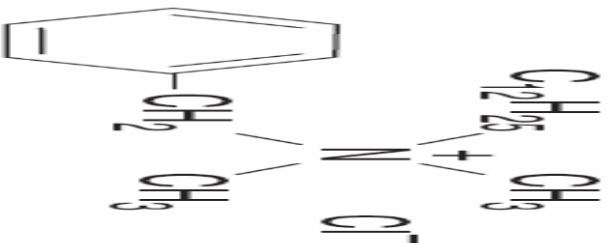
Per emulsioni O/A



Il gruppo R può essere una catena alifatica

(alchil solfonati) o alchil-arilica (alchil-aril-

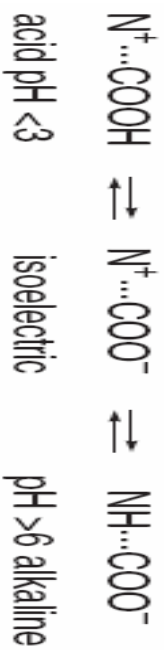
sulfonati),



Benzalconio cloruro

Tensioattivi zwitterionici

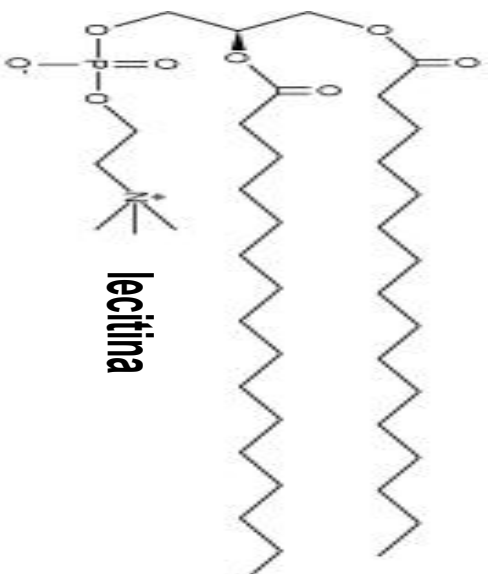
I tensioattivi anfionici sono molecole che presentano sia gruppi carichi positivamente che gruppi carichi negativamente. La principale caratteristica è che si comportano come tensioattivi anionici o cationici a seconda del pH della soluzione in cui sono contenuti. A pH uguale al punto isoeletttrico mostrano entrambe le cariche.



Sono solubili in acqua, presentando un minimo di solubilità al punto isoeletttrico. Mostrano ottima compatibilità con le altre classi di tensioattivi.

Essendo poco irritanti sono utilizzati nella formulazione di prodotti cosmetici e per la cura della persona.

Tra i tensioattivi più comuni ci sono gli N-alcili-amino-propionati e vari prodotti naturali quali lecitine, caseina e gelatina.



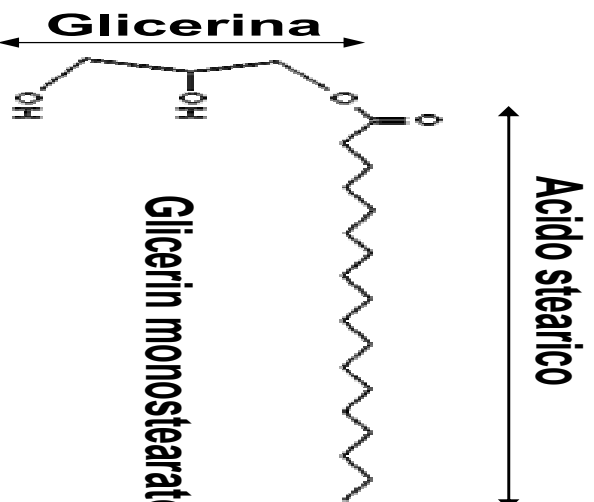
Tensioattivi non ionici

I tensioattivi anionici **sono molecole non presentano gruppi carichi**, la parte idrofila si compone di molecole neutre solubili in acqua. Sono largamente impiegati come emulsionanti in quanto sono insensibili alle variazioni di pH ed alla presenza di elettroliti.

A seconda del bilanciamento delle porzioni idrofile e lipofile, sono classificati in:

- Tensioattivi neutri lipofili
- Alcool etossilati

Sono esteri di acidi grassi e polialcoli, come ad esempio i mono-gliceridi o i digliceridi. I polialcoli impiegati sono in genere la glicerina o il glicol etilenico o propilenico. Possono essere semisintetici (parziale idrolisi dei trigliceridi) o sintetici.

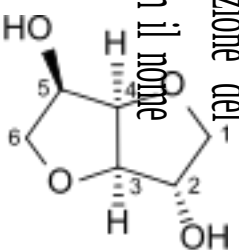


•Esteri del sorbitano

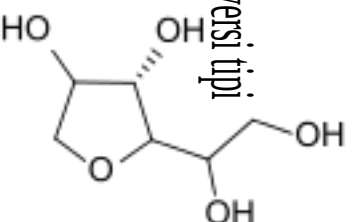
Sono esteri parziali del sorbitano, un polialcool ottenuto per disidratazione del sorbitolo, con acidi grassi. Gli esteri del sorbitano sono spesso chiamati con il nome commerciale del prodotto più diffuso, **Span®**.

È importante dire che con il termine sorbitano non si indica un unico composto, ma una serie di prodotti tutti derivati dal sorbitolo che differiscono per la grandezza del ciclo e la posizione degli OH.

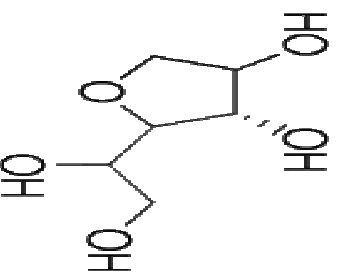
In funzione del tipo di acido grasso e dei gruppi OH esterificati si ottengono diversi tipi di span, identificati da un numero specifico.



Isosorbide



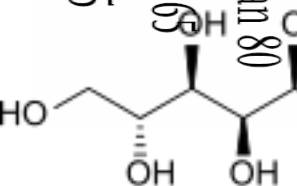
1,4-Sorbitan



1-4 sorbitano

Esterificato con acidi grassi

- Sorbitan monolaurate – Span 20
- Sorbitan monopalmitate – Span 40
- Sorbitan monostearate – Span 60
- Sorbitan mono-oleate – Span 80
- Sorbitan tristearate – Span 65
- Sorbitan trioleate – Span 85



D-Sorbitol

- Tensioattivi neutri idrofili

- Esteri dei poli-etilen-glicoli (PEG)

Si ottengono esterificando i poli-etilen-glicoli (PEG) con acidi grassi. Le caratteristiche del tensioattivo sono in relazione con la lunghezza della catena polimerica del PEG e da quella dell'acido grasso. Prendono il nome commerciale di PEG-N-alcil name, dove

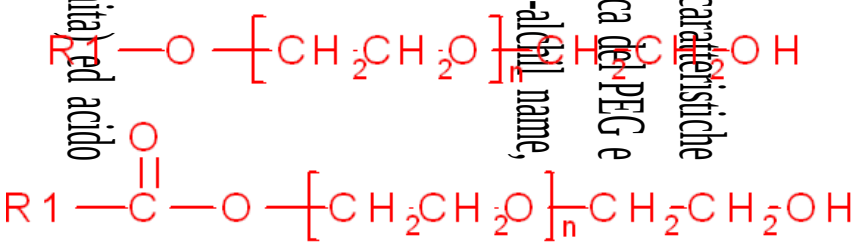
N: numero di unità di PEG

Alcil name: nome dell'acido grasso corrispondente.

Così, ad esempio, il PEG-8-staerato è costituito da PEG 400 (ha 8 unità) ed acido stearico.

Altri nomi commerciali sono Polyoxyl.

Uso prevalente in cosmetica e prodotti per la cura della persona.

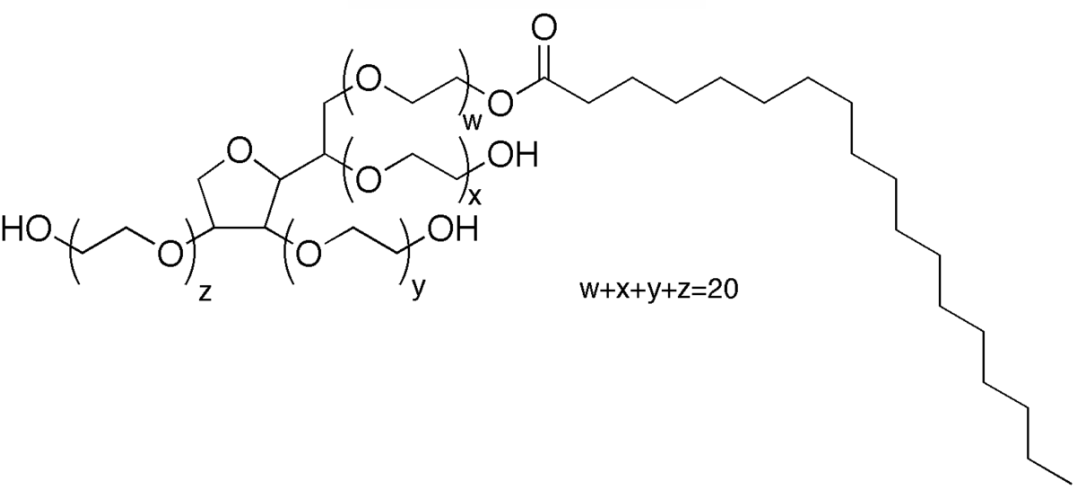


PEG

• Polisorbati

Si ottengono dagli span esterificando i gruppi ossidrilici con ossido di etilene. In questo modo si ottengono degli span più idrofili. Prendono il nome di Tween® e sono caratterizzati da un numero che ne identifica il tipo esatto.

- Polioxyethylene (20) sorbitan monolaurate - Tween 20
- Polioxyethylene (20) sorbitan monooleate - Tween 40
- Polioxyethylene (20) sorbitan monostearate - Tween 60
- Polioxyethylene (20) sorbitan mono-oleate - Tween 80
- Polioxyethylene (20) sorbitan tristearate - Tween 65
- Polioxyethylene (20) sorbitan tri-oleate - Tween 85



Bilancio idrofilico-lipofilo (HLB)

L'HLB è un parametro che definisce il grado di idrofilità o di lipofilità di un tensioattivo.

Esistono vari approcci per determinare l'HLB, tuttavia, quello più comunemente utilizzato è quello descritto da Griffin (ATLAS POWDER COMPANY) nel 1949:

$$HLB = 20 \frac{PM_{porzione\ idrofila}}{PM_{totale}}$$

Poiché il rapporto tra i pesi molecolari della porzione idrofila e della molecola intera varia tra 0 (solo parte idrofoba) ed 1 (solo parte idrofila), ne consegue che l'HLB di Griffin varia tra 0 e 20:

- **HLB=0** molecola totalmente idrofobica
- **HLB<10** tensioattivo prevalentemente lipofilo
- **HLB>10** tensioattivo prevalentemente idrofilo
- **HLB=20** molecola totalmente idrofila

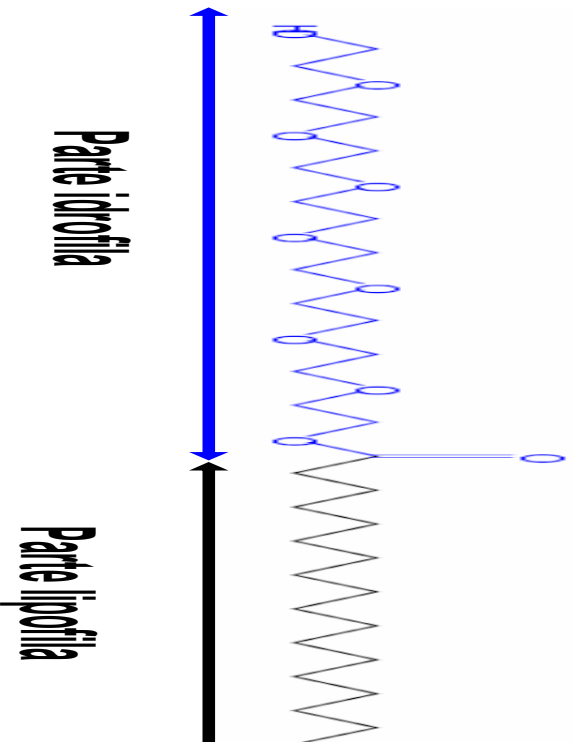
Questo calcolo del valore di HLB è stato sviluppato per i tensioattivi non ionici.

Ad esempio, il valore HLB del PEG-8-stearato si calcola:

La parte idrofila è costituita dal peg 400 (8 unità monomeriche) e dal C=O dell'acido stearico, per un peso molecolare di 397,

Il peso molecolare totale è 397 (parte idrofila) + 239 (parte lipofila), per un totale di 636.

$$397/636=0,62 \text{ (62 \% idrofilo)} \text{ per un HLB pari a } 0,62 \times 20=12$$



Il classificazione HLB permette di definire l'utilizzo dei tensioattivi:

- HLB tra 4-8 : Agenti anti-schiuma
- HLB tra 7-11 : Emulsionanti W/O
- HLB tra 11-14 : Agenti bagnanti
- HLB tra 12-16 : Emulsionanti O/W
- HLB tra 12-15 : Detergenti
- HLB > di 16 : Agenti solubilizzanti

HLB VALUE	USE	EXAMPLE
1	Antifoaming Agent	Oleic Acid
3	Antifoaming Agent	Glycerol distearate
4	Emulsifying Agent W/O	Sorbitan mono-oleate (Span 80)
5	Emulsifying Agent W/O	Glycerol Monostearate
8	Emulsifying Agent W/O; Wetting and Spreading Agents	Sorbitan monolaurate (Span 20)
9	Emulsifying Agent O/W; Wetting and Spreading Agents	Polyethylene lauryl ether(Brij 30)
11	Emulsifying Agents O/W	Polyoxyethylene monostearate (Myrj 45)
12	Emulsifying Agents O/W	Triethanolamine oleate
13	Emulsifying Agents O/W; Detergents	Polyethylene glycol 400 monolaurate
15	Emulsifying Agents O/W; Detergents	Polyoxyethylene sorbitan mono-oleate(Tween 80)
16	Emulsifying Agent O/W; Detergents; Solubilizing Agents	Polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Tween 20)
17	Solubilizing Agents	Polyoxyethylene lauryl ether (Brij 35)
18	Solubilizing Agents	Sodium oleate
20	Solubilizing Agents	Potassium oleate

Scelta dell'emulsionante in funzione della via di somministrazione

Sintetici e ionici i più tossici,
quindi si trovano per via
topica perlopiù

Tabella 27.2 Agenti emulsionanti tensioattivi sintetici			
Classe	Esempi	Struttura	Tipo di emulsione, via di somministrazione
Anionici			
Alchilsolfati	Sodio laurilsolfato	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$	O/A; topica
Sali monovalenti di acidi grassi	Sodio stearato	$C_{17}H_{35}COO^-Na^+$	O/A; topica
Sali bivalenti di acidi grassi	Calcio oleato	$(C_{17}H_{35}COO^-)_2Ca^{+}$	O/A; topica
Cationici			
Composti di ammonio quaternario	Cetrimide	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$	O/A; topica
Non ionici			
Eteri del polietilenglicole con alcoli	Cetomacrogol 1000	$CH_3(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_mOH$ $n = 15 \text{ o } 17; m = 20-24$	O/A; topica
Esteri del polietilenglicole con acidi grassi	Polietilenglicole 40 stearato	$CH_3(CH_2)_{16}CO(OCH_2OCH_2)_{40}OH$	O/A; topica
Esteri del sorbitano con acidi grassi	Sorbitan mono-oleato (Span 80)	Si veda testo	A/O; topica
Esteri del sorbitano con acidi grassi polietilinati	Poliossietilen sorbitan mono-oleato (Tween 80)	Si veda testo	O/A; topica, parenterale
Polimerici			
Polimeri a blocchi poliossietilene/poliossipropilene	Poloxamer (Pluronic F68)	$OH(C_2H_4O)_8(C_2H_6O)_8(C_2H_4O)_8$	O/A; parenterale
Grassi anfifili			
Alcoli grassi	Alcol cetilico	$C_{18}H_{37}O^-H^+$	A/O; topica
Acidi grassi	Acido stearico	$C_{16}H_{33}COO^-H^+$	A/O; topica
Monogliceridi	Gliceril monostearato		A/O; topica

Scelta
dell'emulsionante
in funzione della
via di
somministrazione

Tabella 27.3 Agenti emulsionanti naturali

Classe	Esempi	Tipo di emulsione, via di somministrazione
Polisaccaridi	Acacia Metilcellulosa	O/A; orale O/A; orale
Fosfolipidi	Lecitine purificate	O/A; orale, parenterale
Steroli	Grasso della lana (lanolina) Colesterolo e suoi esteri	A/O; topica A/O; topica
Solidi finemente suddivisi	Bentonite Idrossido di alluminio	O/A e A/O; topica O/A; orale

HLB richiesto da una fase oleosa

Sono noti dalla letteratura i valori di HLB di alcune fasi oleose, secondo il tipo di emulsione che si vuole ottenere.

<i>sostanze</i>	<i>Emulsione A/O</i>	<i>Emulsione O/A</i>
Acido stearico	-	17
Alcol cetilico	-	15
Alcol stearilico	-	14
Lanolina anidra	8	10
Oli vegetali	4	10
Oli minerali	4	12
Vaselina	4	8
Cera d'api	4	12
paraffina	4	11

Conosciuto l'HLB richiesto della fase oleosa, si sceglie l'emulsionante, o meglio, la miscela di emulsionanti con quel valore di HLB.

Solitamente, il ricorso a miscele di tensioattivi spesso dà luogo ad emulsioni più stabili che non usando un singolo tensioattivo.

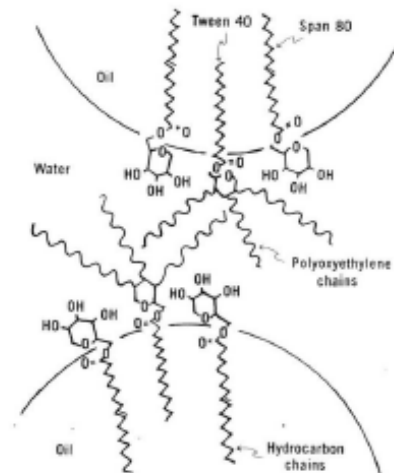
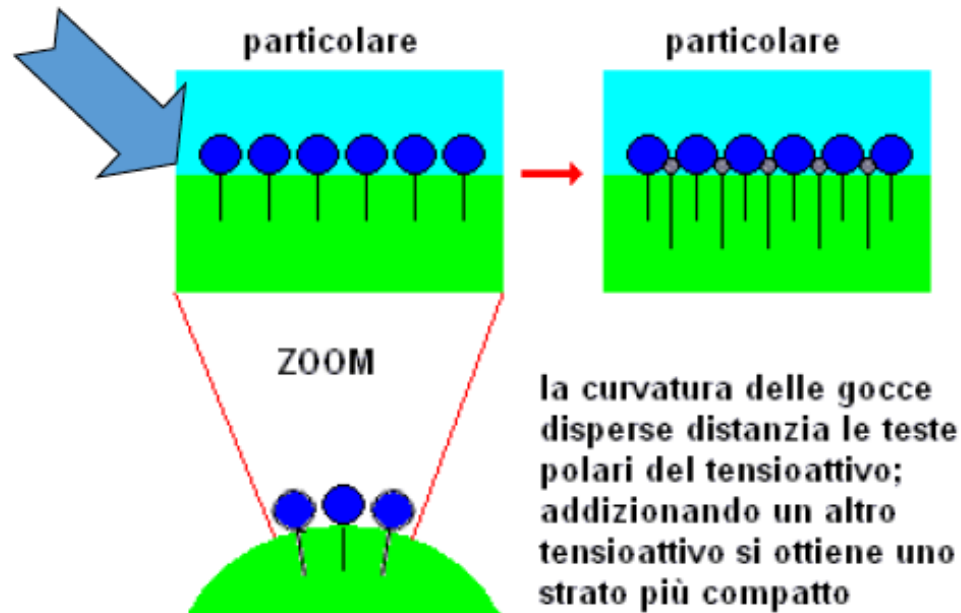


Fig. 18-9. Schematic of oil droplets in an oil-water emulsion, showing the orientation of a Tween and a Span molecule at the interface. (From J. Boyd, C. Parkinson and P. Sherman, J. Coll. Interface Sci. 41, 359, 1972, reproduced with permission of the copyright owner.)

Che tipo di emulsione si forma: A/O o O/A? Quale delle due fasi formerà le goccioline?

Il tipo di emulsione che si forma e la distribuzione dimensionale delle gocce dipendono da un certo numero di fattori intercorrelati:

metodo di preparazione,

volume delle fasi,

Viscosità delle fasi

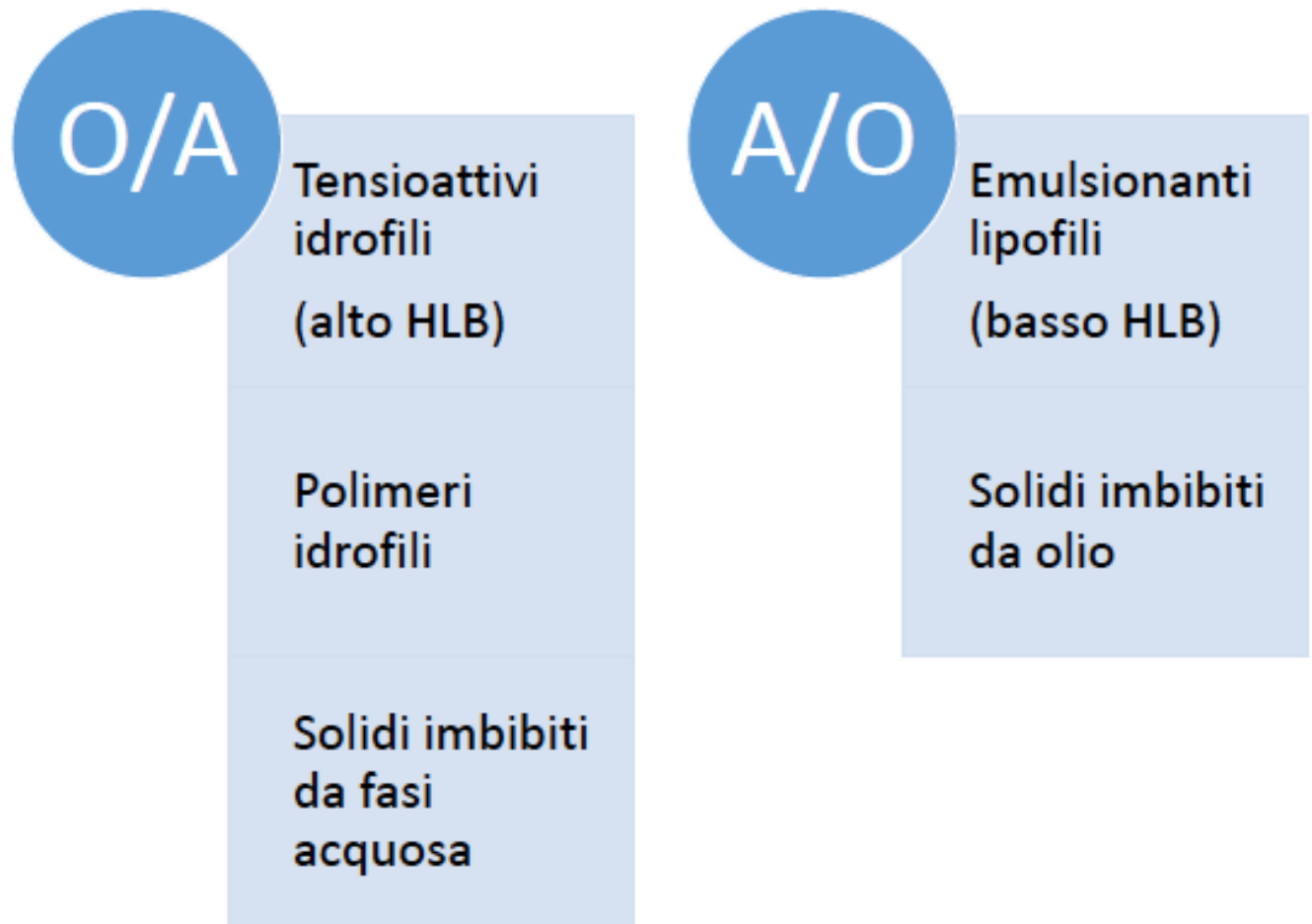
Natura chimica dell'emulsionante.

In assenza di emulsionante si formano goccioline di entrambi i liquidi,
ma con l'emulsionante :

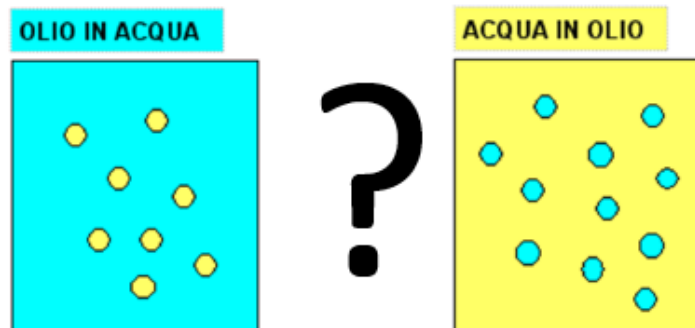
la fase continua è quella in cui
l'emulsionante è più solubile

Regola di
Bancroft

In base alla legge di Bancroft



Riconoscimento del tipo di emulsione



Metodo per diluizione.

Si aggiungono 1-2 gocce dell'emulsione a 2-3 ml di acqua. Una emulsione O/A si distribuisce uniformemente nell'acqua

Metodo dei coloranti.

Se un colorante in polvere finissima viene versato su di un'emulsione questa si colora uniformemente se il colorante è solubile nella fase esterna mentre appare screziata se il colorante è solubile nella fase interna.

p. es., rosso sudan (liposolubile), l'emulsione si colorerà in rosso se la fase esterna è l'olio.

Metodo della conducibilità elettrica.

Il metodo è basato sulla migliore conducibilità elettrica dell'acqua nei confronti dell'olio.

Il passaggio della corrente elettrica avviene solo quando l'acqua forma la fase esterna.

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

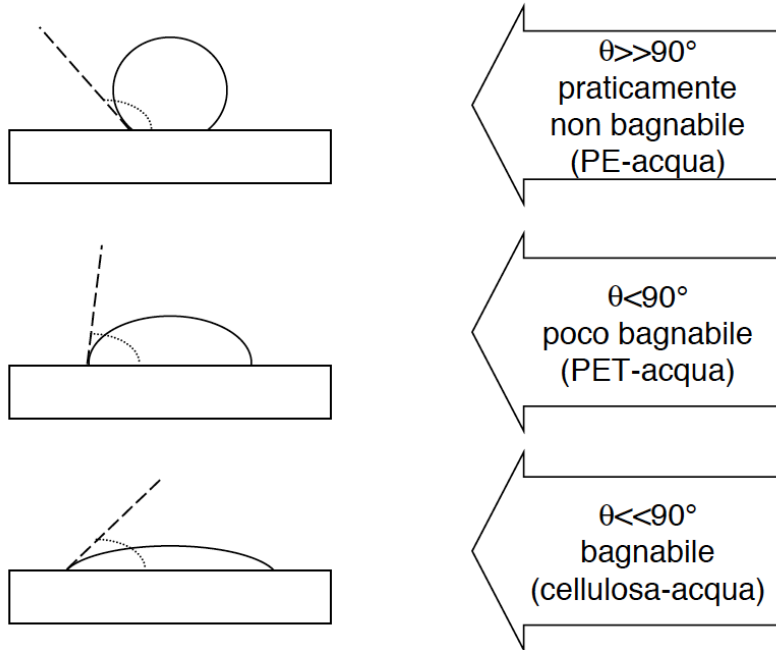
- *normalmente paraffinica*

I tensioattivi polimerici possono appartenere a tutte le categorie indicate

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

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



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

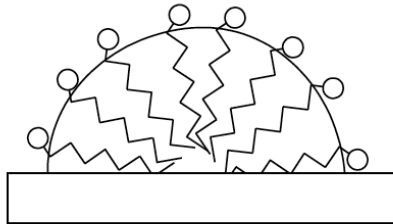
Se la fibra si rigonfia in acqua (cellulosa, lana)
le caratteristiche superficiali e le porosità si modificano
e l'acqua penetra completamente.

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

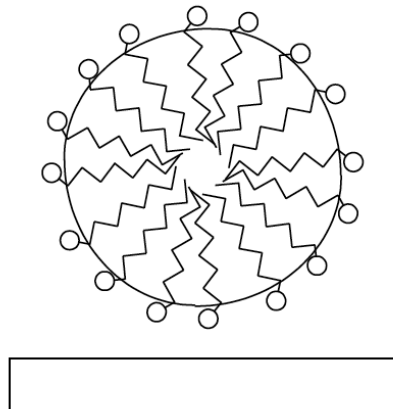
Principio della detergenza

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.

Idrofobicità

L'idrofobicità è calcolata dall'**angolo di contatto**. L'angolo di contatto è definito come l'angolo formato dall'intersezione dell'interfaccia solido-liquido e solido-vapore.

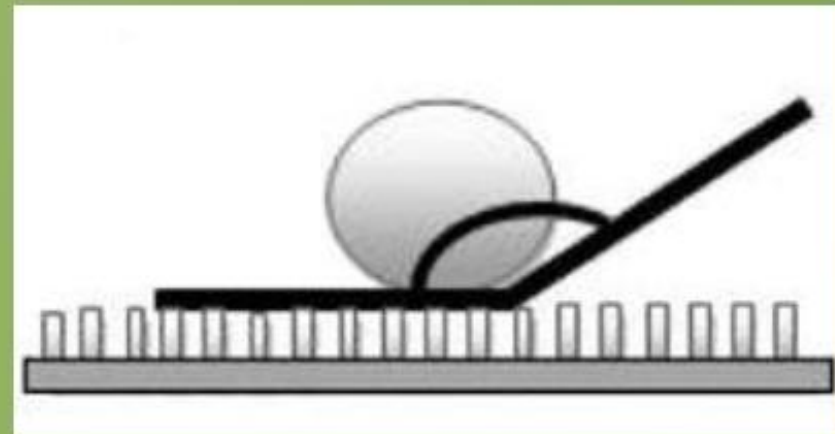


Bassi angoli ($\ll 90^\circ$) di contatto corrispondono ad alta bagnabilità $\rightarrow$ **superficie idrofilica**
Alti angoli di contatto ($\gg 90^\circ$) corrispondono ad una bassa bagnabilità $\rightarrow$ **superficie idrofobica**

Per angoli superiori a 150° il contatto fra superficie e goccia è bassissimo



Superficie super-idrofobica



Equazione di Young:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

γ_{lv} → tensione interfacciale liquido-vapore
 γ_{sv} → tensione interfacciale solido-vapore
 γ_{sl} → tensione interfacciale solido-liquido

SPANDIBILITA'

Un liquido posto in un altro liquido, può restare in forma lenticolare o spandersi.

Bilancio tra forze di adesione e coesione, a seconda della prevalenza delle une o delle altre si avrà spandibilità o meno.

$$S = L_A - L_C = \gamma_A - (\gamma_O + \gamma_{O/A})$$

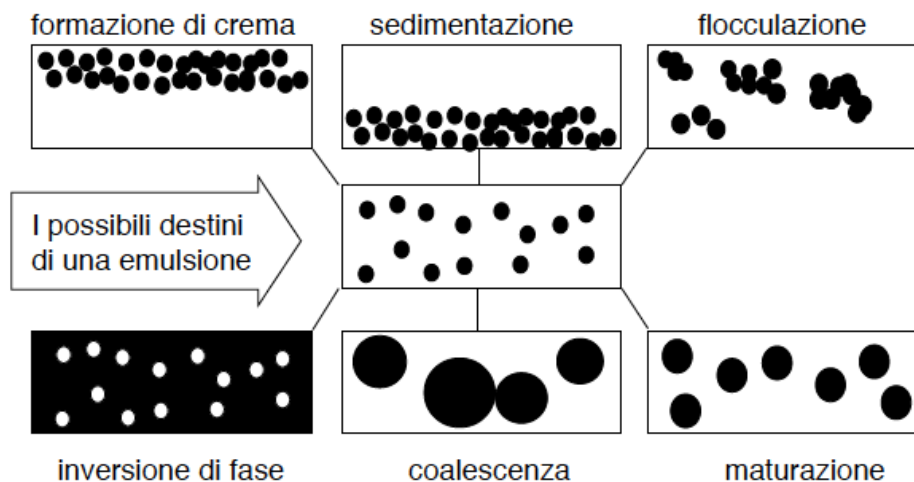
$S > 0$ O spande su A

$S < 0$ O non si spande

TENSIOATTIVI E DETERGENZA

Caratteristiche applicative

Si definisce w/o (water in oil) una emulsione in cui il liquido meno polare funga 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

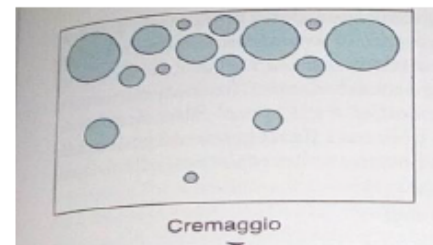
emulsionante o/w

detergente

solubilizzante

Creaming (cremaggio)

$$V = \frac{d^2 (\delta_s - \delta_o) g}{18\eta}$$



Si ha "creaming" quando la fase dispersa si concentra alla superficie (o al fondo della preparazione).

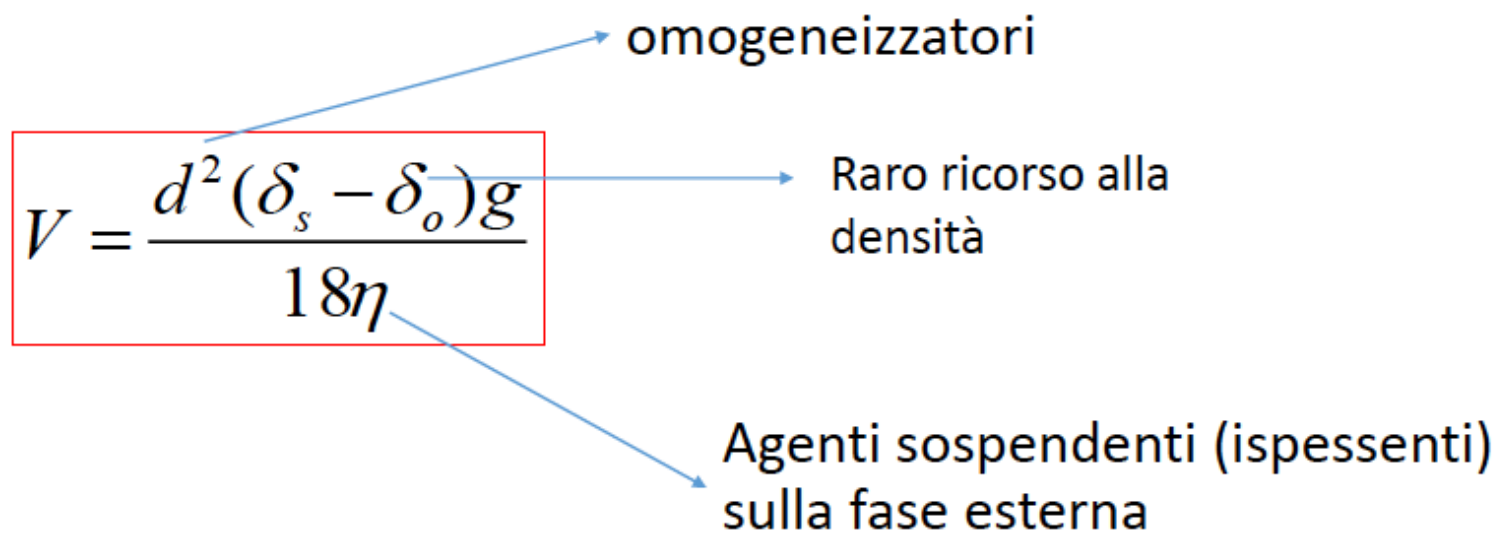
Esempio: la formazione della crema nel latte.

Il fenomeno è dovuto all'azione della forza di gravità sui globuli e sui flocculi della fase dispersa che hanno **densità diversa dalla fase continua**.

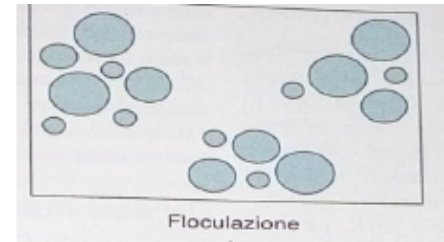
Viene accelerato da un aumento di temperatura, che diminuisce la viscosità, e dall'applicazione di una forza centrifuga che aumenta il valore di g .

NON è INDICE DI FORTE INSTABILITA' (basta agitare) MA ALTERA L'ASPETTO E RENDE DOSAGGIO NON ACCURATO

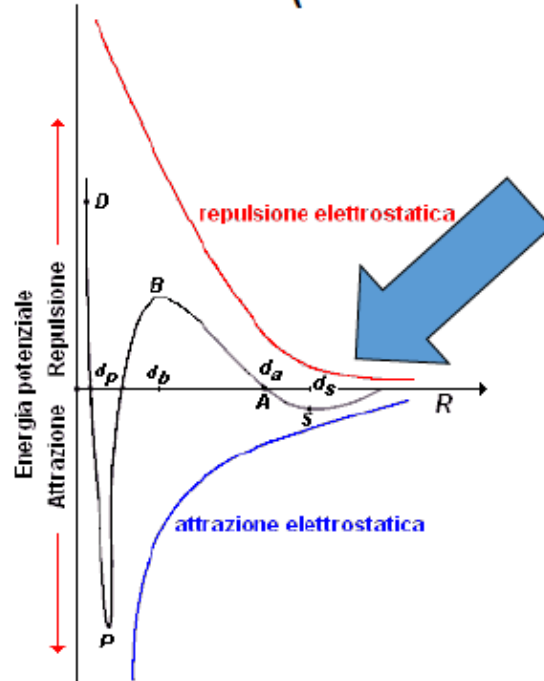
Come ridurre creaming



flocculazione



Quando i globuli si riuniscono a formare aggregati tenuti insieme da deboli forze attrattive (minimo secondario).

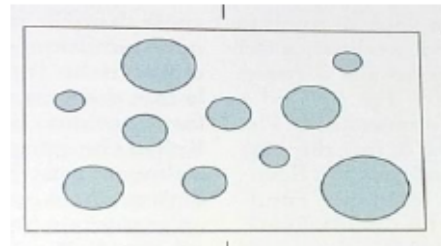


Film interfacciale ancora presente.
è sufficiente un'accurata agitazione per
riportare l'emulsione allo stato iniziale.



Però flocculazione e creaming spesso facilitano la
coalescenza e la rottura dell'emulsione perché
determinano l'avvicinamento dei globuli!

Inversione di fase



emulsione O/A



emulsione A/O

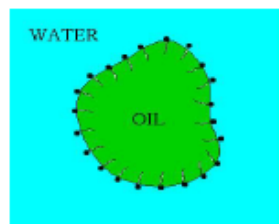
- Aggiunta di un elettrolita a un tensioattivo ionico :

Per esempio l'aggiunta di ioni calcio o magnesio ad una **emulsione O/A** contenente **stearato di sodio** (sapone idrofilo) provoca inversione perché si forma lo **stearato di metalli alcalini terrosi** (sapone lipofilo) che favorisce la formazione di una **emulsione A/O**.

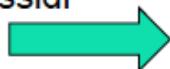
- Tensioattivi non ionici se riscaldati modificano il loro HLB (rottura leg. H) e ciò porta all'inversione di fase

Agente emulsionante

1. Tensioattivo: forma strato monomolecolare all'interfaccia per ridurre tensione sup. (formano sia a/o, che o/a)
2. Collidi idrofili che formano uno strato multimolecolare intorno alle gocce disperse di olio in acqua (acacia e gelatina).
3. Solidi dispersi finemente suddivisi che si adsorbono all'interfaccia (film particolato). Argille (SILICATI) colloidali, idrossidi metallici.

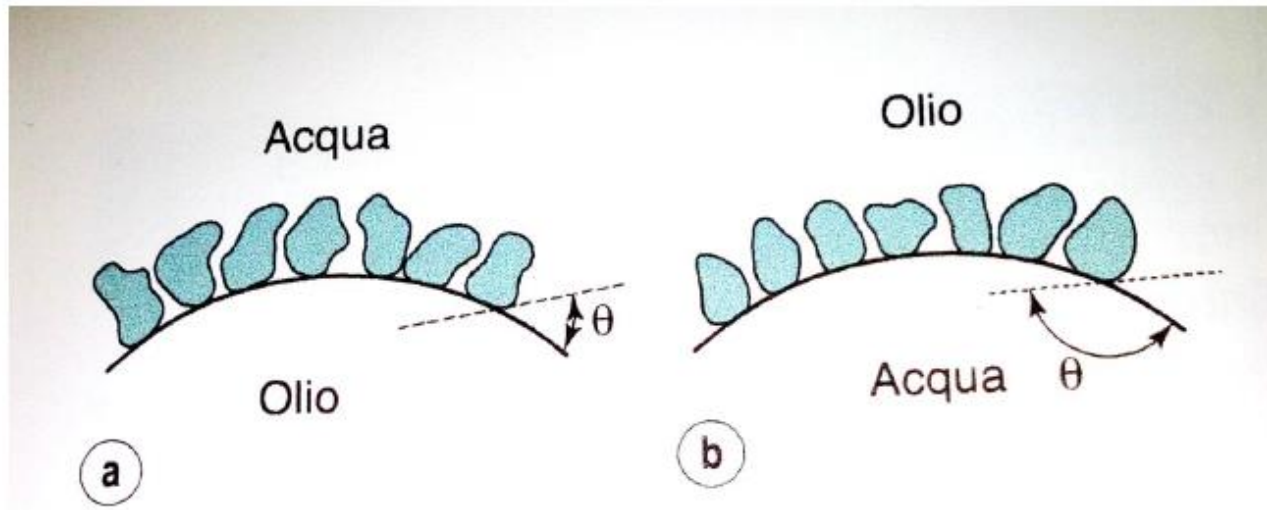


Lieve azione sulla tens. superficiale
Formano forte strato, una BARRIERA MECCANICA di repulsione sterica, ai fenomeni di coalescenza.
Aumentano molto viscosità del mezzo a certe conc. (A volte influiscono anche sul Pot. Z)
Formano emulsioni o/a



Polveri bagnate dall'acqua preferenzialmente fanno emulsioni o/a.
viceversa polveri bagnate dall'olio: a/o

Stabilizzazione delle emulsioni con solidi finemente suddivisi



Solidi bagnato di preferenza con acqua
(angolo di contatto inferiore a 90°)

Emulsione O/A

BENTONITE

Solido bagnato di preferenza con olio
(angolo di contatto inferiore a 90°)

Emulsione A/O

TALCO