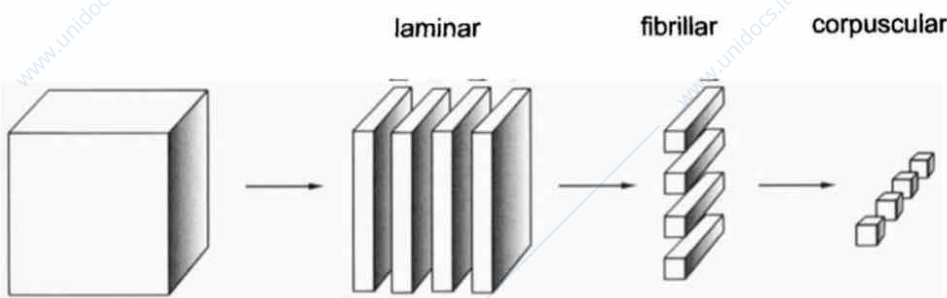


Chimica delle formulazioni

La chimica dei colloidi si occupa di sistemi dispersi in cui il mezzo è un solido, liquido o gel e il materiale disperso ha dimensioni fino a 1-100 nm in almeno una direzione. Al di sopra di questo intervallo avremmo sospensioni come polvere nell'acqua.

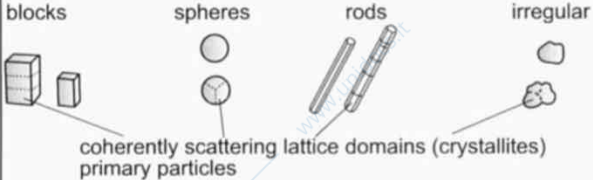

La chimica interfacciale si occupa di questi sistemi eterogenei, dove due fasi sono in contatto l'una con l'altra. La struttura del materiale può avere una, due o tre dimensioni nel qual caso avremmo una fase laminare, fibrillare o corpuscolare. Quindi, non abbiamo necessariamente a che fare con una struttura 3D per avere una soluzione colloidale.



Il punto principale nel passare da una dispersione a un sistema colloidale è che dividendo la materia aumentiamo la superficie: aumentare la superficie significa che la chimica interfacciale è tutto ciò che riguarda il comportamento delle fasi diventa dominante sul comportamento della massa. Ecco alcuni esempi di dispersioni:

| | | | | |
|----------------|---------|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| disperse phase | gaseous | GAS ••••• | GAS/LIQUID foam ~ ~ ~ ~ ~ | GAS/SOLID solid foam ■ ■ ■ ■ ■ |
| | liquid | LIQUID/GAS aerosol, fog ••••• | LIQUID/LIQUID emulsion ~ ~ ~ ~ ~ | LIQUID/SOLID slurry ■ ■ ■ ■ ■ |
| | solid | SOLID/GAS smoke ••••• | SOLID/LIQUID suspension ~ ~ ~ ~ ~ | SOLID/SOLID alloy ■ ■ ■ ■ ■ |
| | | gaseous | liquid | solid |
| | | continuous phase | | |

Ogni volta che abbiamo una fase disperdente e un sistema disperso possiamo avere vari stati di aggregazione del materiale disperso e alcuni di essi potrebbero essere particolarmente problematici in termini di caratteristiche tecniche del nostro sistema colloidale. Supponiamo di avere una fase dispersa nanostrutturata: possiamo averne diverse forme che siano bastoncini, sfere, blocchi o forme irregolari.

| | |
|-------------------------------------|--|
| Primary particle or single particle | <p>Can be recognized as individual particles by suitable physical means (e.g. light or electron microscopy). Note: As a special case, a crystalline primary particle may be a single crystal or may consist of several coherently scattering lattice domains (crystallites) which may be distinguished with appropriate radiation (e.g. X-rays).</p> <p>blocks spheres rods irregular</p>  <p>coherently scattering lattice domains (crystallites) primary particles</p> |
| Aggregate | <p>Primary particles assembled face-to-face; their surface area is smaller than the sum of the surface area of the primary particles.</p>  <p>aggregates</p> |

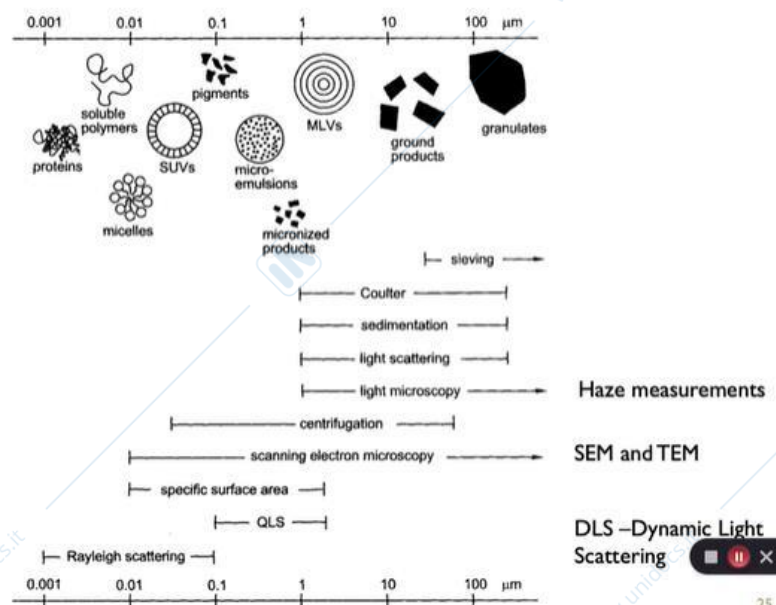
Sfere e particelle irregolari sono le forme migliori per formare una dispersione; blocchi e bastoncini, che sono più regolari, possono essere un problema. Quando viene realizzato un materiale nanostrutturato, è disponibile una quantità enorme di superficie e all'interfaccia c'è una mancanza di coordinazione per gli atomi, questo significa che hanno una mancanza di energia di stabilizzazione e quindi cercheranno di controbilanciarla interagendo con l'intorno. Il mezzo di dispersione potrebbe fornire tali interazioni, ma queste non sono buone quanto l'interazione tra il materiale (il materiale disperso, nanostrutturato) e la massa (ovvero il materiale disperso stesso). Quindi, se abbiamo particelle in un mezzo disperdente in cui non sono solubili, il modo più semplice per loro di stabilizzarsi è quello di aderire insieme (coesione): un **aggregato** è formato da una singola particella primaria. Supponiamo di avere particelle a blocchi, che potrebbero facilmente attaccarsi insieme in pile e formare un aggregato, inoltre la coesione sarà molto forte. Per le sfere questo tipo di lavoro è più difficile, le aste invece si comportano come dei blocchi. In effetti, ogni volta che abbiamo una fase regolare che può restare unita formando un aggregato stabile, sarà difficile romperla a causa delle forti interazioni. Le forme irregolari e sferiche sono le migliori per le caratteristiche tecniche della dispersione, in quanto non sono in grado di toccarsi tra loro così come aste o blocchi (generalmente non formano aggregati).

Esiste uno stato intermedio tra le singole particelle primarie e gli aggregati: questo stato è chiamato **agglomerato**. La differenza tra un aggregato e un agglomerato è che nel primo caso abbiamo particelle che si attaccano tra loro con interazioni chimiche reali, nel secondo l'aggregazione delle particelle non è così regolare e direzionale, le particelle si attaccano insieme ma semplicemente toccandosi. Rompere un aggregato è un lavoro duro perché non abbiamo il pieno accesso alla superficie attiva delle nostre particelle disperse e dovremmo spendere molte energie per tornare allo stato disperso, invece con un agglomerato c'è ancora speranza di tornare alla situazione completamente dispersa.

Passando da una situazione energetica più alta ad una più bassa, troviamo il **flocculato**. Molto spesso l'agglomerato è qualcosa che non vediamo e quando iniziamo a notare una vera e propria separazione di fase è troppo tardi. Gli agglomerati sono generalmente relativamente piccoli. I flocculati sono più grandi ma energeticamente meno stabili degli agglomerati. La gerarchia delle interazioni va dal flocculare, all'agglomerare e quindi all'aggregare. Quindi, il flocculato evolverà in agglomerato e poi, se non facciamo nulla per impedirlo, evolverà in un aggregato.

→ Gli strumenti per evitarlo sono la forma delle particelle (area superficiale ed energia superficiale), la stabilizzazione della superficie delle particelle (concetti cinetici) e la natura della molecola che stiamo usando per stabilizzarle.

Nella chimica colloidale abbiamo molti oggetti e, a seconda della dimensione di quegli oggetti, le proprietà fisiche e persino l'aspetto fisico del nostro sistema disperso saranno enormemente diversi, così che possiamo avere soluzioni colloidali da semplici molecole. Una proteina o un polimero solubile ci danno ancora una soluzione colloidale.



Passando da una soluzione del polimero a oggetti più grandi la prima cosa di cui ci occupiamo è una **micella**. Una micella è quello che viene chiamato un colloide di associazione, è un oggetto le cui dimensioni vanno da 10 a 100 nm. Una soluzione micellare sembra completamente omogenea. Questa omogeneità nella soluzione micellare è al di fuori della gamma visibile, ma la luce UV è dispersa da questa soluzione. Passando a oggetti più grandi, troviamo prima **vescicole** o liposomi (che sono molto importanti per il nostro corpo), immagazzinano molecole altamente lipofile all'interno del loro nucleo e le spostano intorno al corpo in ambiente acquatico e le rilasciano ogni volta che è appropriato. Poi abbiamo i **pigmenti**: le particelle si stanno scomponendo in dimensioni abbastanza piccole da rimanere sospese nel mezzo. La principale differenza tra pigmenti e coloranti è che un pigmento è insolubile in ogni solvente e i coloranti sono completamente solubili in almeno 2 solventi. Andando oltre ci occupiamo di **microemulsioni**, che non sono emulsioni molto piccole, possiamo avere microprodotti e vescicole a parete multipla (MLVD), prodotti macinati o granulati.

Se vogliamo caratterizzare qualcosa che va dall'assolutamente molto piccolo al visibile ad occhio nudo, abbiamo bisogno di diverse tecniche di caratterizzazione. Le più importanti per i chimici formulatori sono la spettroscopia light scattering, compresa la DLS (dynamic light scattering), che essenzialmente ci dice la dimensione della fase dispersa (solida o liquida): la dimensione e l'omogeneità della fase dispersa sono le prime cose importanti che dobbiamo sapere per creare qualcosa di stabile. La seconda informazione importante è la natura della superficie: l'energia di ionizzazione, il segno della carica e l'ammontare della carica... questo è accessibile anche con DLS (potenziale zeta). A volte potremmo anche aver bisogno di qualcosa di più speciale come la microscopia elettronica (SEM e TEM), entrambi lavorano nel vuoto e questo li rende difficili da usare per caratterizzare vescicole e micelle: questi colloidali di associazione esistono solo come combinazione di acqua e tensioattivi, quindi se togliamo l'acqua l'associazione colloidale crollerà. Quindi, dobbiamo usare queste due tecniche in modo diverso.

Definizioni essenziali:

- **Sistema monodisperso o isodisperso:** è un sistema in cui le particelle, solide o liquide, hanno tutte la stessa dimensione. Questa è una situazione ideale per una dispersione perché, se le particelle sono tutte uguali, l'energetica è la stessa e tutto è omogeneo. Quando abbiamo particelle piccole l'area superficiale prevale sulla massa, e se abbiamo una particella grande e una piccola possono scambiarsi materia. Nella grande particella quasi tutto è alla rinfusa e c'è pochissima superficie e una molecola preferisce rimanere alla rinfusa. Quindi, la particella grande incorporerà quella piccola, poiché quest'ultima preferisce stare in un luogo con una superficie minore. Se abbiamo una distribuzione di particelle, quando alcune di esse sono grandi e altre piccole, quelle grandi aumenteranno le loro dimensioni a spese di quelle piccole. Il punto è che se vogliamo fare una buona dispersione dobbiamo poter lavorare sulla dispersione della superficie perché è così che

funziona la formulazione. Se nel mio sistema le particelle grandi crescono, non avrò abbastanza superficie. Voglio avere un sistema monodisperso perché in un sistema monodisperso non c'è motivo per cui le particelle cambino dimensione perché sono tutte uguali. Con particelle piccole abbiamo molta superficie, quindi possiamo lavorare con quella, e anche per creare qualcosa di stabile dobbiamo avere particelle piccole, della stessa dimensione.

- **Sistema polidisperso:** la dimensione delle particelle non è la stessa.

- **Colloidi liofobi o idrofobi:** le particelle sono incompatibili con il mezzo di dispersione, organico per colloidi liofobi, acquoso per idrofobi. Il 95% delle formulazioni è a base acquosa, quindi la fase disperdente è l'acqua e il nostro compito è renderla compatibile con qualcosa che non si mescoli o non si dissolva in acqua.

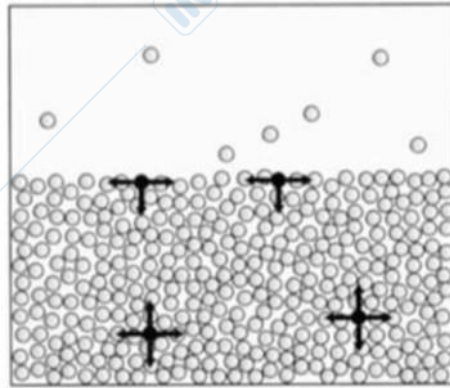
- **Colloidi liofili o idrofili:** le particelle sono compatibili con il mezzo. Interagiscono con il mezzo di dispersione. A differenza dei liofobi si formano spontaneamente e sono termodinamicamente stabili. Le macromolecole ne sono l'esempio.

- **Colloidi anfifilici o colloidi di associazione:** le molecole hanno un'affinità sia per i solventi polari che per quelli non polari. Questo costituisce la grande classe di sostanze tensioattive e correlate che include le micelle. Un colloide di associazione è ciò che otteniamo quando l'elemento costitutivo in uso è una molecola molto piccola. Di per sé una molecola in un solvente non ci dà un colloide perché non siamo nell'intervallo dimensionale corretto (1-100 nm), ma l'autoassemblaggio di quelle molecole in un oggetto che è gerarchicamente più grande crea in soluzione qualcosa che rimane in la gamma di 10 centinaia di nanometri. Una dispersione colloidale e una soluzione micellare sono molto diverse. In una dispersione abbiamo particelle che sono disperse in una fase disperdente, se ci liberiamo della fase disperdente avremmo ancora particelle. In una soluzione micellare se togliamo l'acqua non avremo più micelle, poiché le micelle sono il risultato di un processo di autoassemblaggio: non esistono se togliamo la fase disperdente.

La tensione superficiale

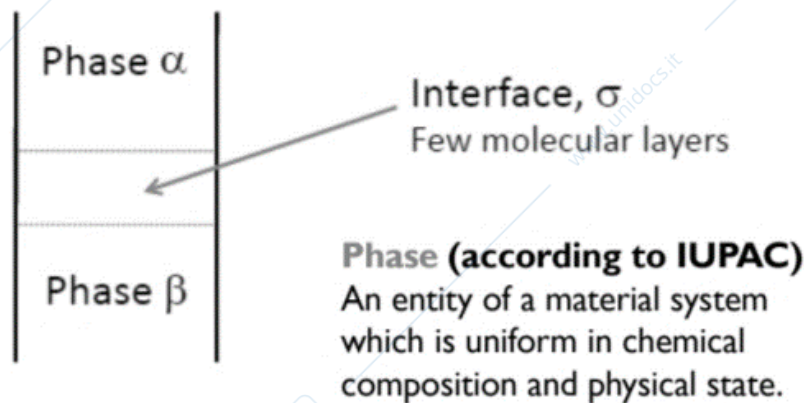
Quando si crea una superficie, gli atomi in superficie si trovano in una situazione molto diversa rispetto a quelli nella massa: a causa di un numero ridotto di primi vicini attorno agli atomi in superficie, questi mancano di coordinazione e quindi hanno meno interazioni intermolecolari rispetto alle molecole nel bulk. Questo porta ad una forza attrattiva normale alla superficie e diretta verso la massa che cerca di trascinare le molecole in superficie nel liquido (cerca di ridurre la "distanza" tra gli strati per controbilanciare l'eccesso di energia positiva in superficie).

La tensione superficiale γ è la forza necessaria per contrastare questa forza interna; si calcola come derivata dell'energia libera del materiale (= lavoro necessario per creare la superficie) rispetto alla superficie dell'area esposta (= area della superficie creata). Questo è il motivo per cui le goccioline sono sferiche per l'esposizione di una superficie minima.



$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} \quad \text{mN m}^{-1}$$

Ogni volta che abbiamo a che fare con due fasi che si toccano, abbiamo un'interfaccia (interfaccia \neq interfase). Un'interfase è l'area che separa due fasi l'una dall'altra, ha una composizione e proprietà diverse dalle due fasi. Il miglior esempio di interfaccia è la connessione tra due liquidi non miscibili tra loro, come il toluene e l'acqua. Ogni volta che abbiamo una separazione tra due fasi diverse, abbiamo un'energia da pagare al confine che si riferisce allo scopo discusso prima: le particelle non amano stare in superficie perché c'è una mancanza di coordinamento e c'è un'energia da pagare questa mancanza.



Quindi, quando abbiamo solo una fase abbiamo una tensione superficiale, quando abbiamo due fasi diverse e immiscibili abbiamo una tensione interfacciale. Vogliamo diminuirlo il più possibile per creare una dispersione stabile. La tensione superficiale è la forza richiesta per controbilanciare la forza verso l'interno delle particelle sulla superficie di una fase (mancando il numero di equilibrio di vicini), la tensione interfacciale è la forza richiesta all'interfaccia tra due liquidi distinti.

Nella chimica delle formulazioni usiamo descrittori medi (non entrano nei dettagli delle interazioni specifiche) → l'**energia coesiva** è uno di questi, ci dice indirettamente se due composti sono miscibili, se si piacciono e così via. L'energia coesiva è l'energia che viene immagazzinata in una fase dopo la condensazione se trascuriamo tutte le interazioni intramolecolari, quindi definisce le forze attrattive tra le molecole nella maggior parte di una certa fase. L'energia coesiva per unità di volume è nota come **parametro di solubilità**.

$$e_{coh} = \frac{\Delta E}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} = \delta^2$$

δ = Solubility parameter
(Hildebrand)

ΔH_v : enthalpy of vaporization [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

V : molar volume [$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]

R : gas constant = $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

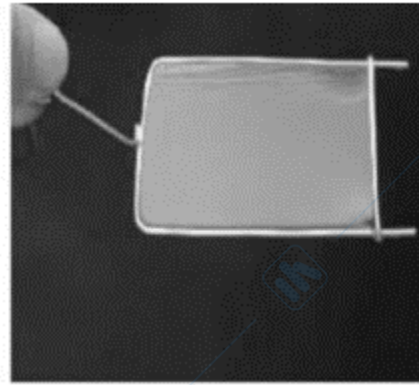
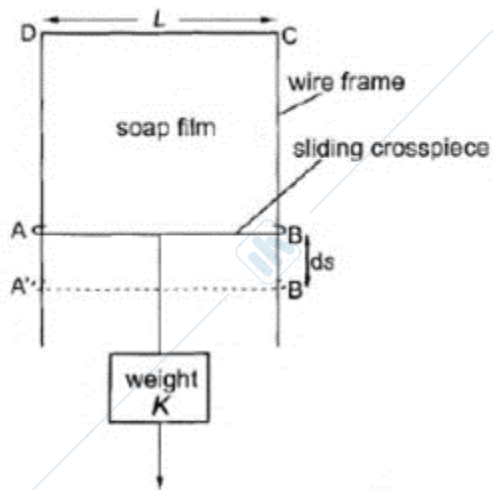
T : absolute temperature [K]

È essenzialmente un modo per descrivere quanto le molecole di un materiale amano stare insieme, se l'energia di coesione è alto, questo significa che la fase è stabile, quindi sarebbe difficile farla evaporare, rompere le molecole... se l'energia coesiva è basso significa che le molecole di una certa fase non sono strettamente legate tra loro quindi sarà più facile fare l'emulsione, renderla miscibile con un'altra fase e così via... Ogni volta che le energie di coesione sono molto diverse, c'è nessuna miscibilità, perché a ogni molecola piace stare dov'è. Se l'energia coesiva è simile, non ci sono differenze energetiche affinché una molecola rimanga in entrambe le fasi e quindi si mescoli.

Quindi, la tensione superficiale è una forza che controbilancia la parte della molecola a cui piace stare unita. In alcuni casi la superficie deve essere la più piccola possibile, e a volte possiamo usare quella tensione per sostenere un peso fisico (per es. insetti). La tensione superficiale è la derivata del lavoro necessario per creare una superficie rispetto all'area della superficie creata, quindi le unità sono J/m^2 .

$$\gamma = dW/dA$$

Inoltre, γ potrebbe essere calcolato in un altro modo. Se prendiamo due pezzi di metallo, uno a forma di rettangolo e l'altro a forma di bastoncino, mettiamo un po' di sapone tra di loro e tiriamo i due pezzi con una forza K , se K è grande sufficiente a rompere la pellicola di sapone, allora la formula della tensione superficiale è data dal rapporto tra la forza di cui abbiamo bisogno (K) e la lunghezza della barra dell'interfase moltiplicata per due. Se usiamo questa espressione, il lavoro necessario per estendere il film di sapone è:



$$\gamma = \frac{K}{2L}$$

$$dW = K \cdot ds = \gamma \cdot 2L \cdot ds = \gamma \cdot dA$$

$$W = \gamma \cdot \Delta A$$

change in free surface energy per increase in surface area.

$$\gamma: \left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} \right] \text{ or } \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right]$$

In ogni caso ogni sistema tende a modificarsi spontaneamente in modo tale da ridurre la propria energia libera; quando si effettua la dispersione, la superficie totale del sistema aumenta di ΔA , portando così ad un aumento dell'energia superficiale:

$$\Delta G = \gamma_{SL} \cdot \Delta A$$

γ_{SL} : Interfacial tension between the liquid medium and the particles.

Anche la tensione interfacciale può essere ridotta (tensidi), ma il numero non è mai 0. Una dispersione richiederà sempre energia per essere preparata e tenderà sempre a flocculare e a fondersi. Le dispersioni sono stabili solo cineticamente (stato di non equilibrio). Più fini sono le particelle disperse, meno stabile è il sistema, e tutto il gioco si gioca controllando le interfasi. Il nostro punto è capire in quali condizioni una fase dispersa è stabile e in quali condizioni non lo è. L'aumento di un'area superficiale non è mai spontaneo, perché ΔA è sempre positivo, anche la tensione superficiale è sempre positiva, quindi il punto è che non possiamo rendere il ΔG uguale a zero o negativo. Nessuna formulazione in nessun caso, escluse le soluzioni micellari, è stabile termodinamicamente. L'unica cosa che possiamo fare per controllare la tensione superficiale è controllare le interfasi.

Un modo più comodo di riferire l'E di coesione è riferirla al volume di materiale. In questo caso, la radice quadrata dell'E di coesione riferita al volume è nota come delta o parametro di solubilità secondo Hildebrand. Di solito quando si fanno interagire due materiali tra loro abbiamo in entrambi i casi l'informazione relativa al rapporto sup/vol (che è correlata a quanto finemente questi materiali sono dispersi) e il riferire la quantità di energia al volume totale della sostanza dà un'idea di quanto es due granelli avranno la tendenza a interagire tra loro o meno. L'entalpia di miscelazione è:

Mixing

$$\Delta H \approx \Delta E = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

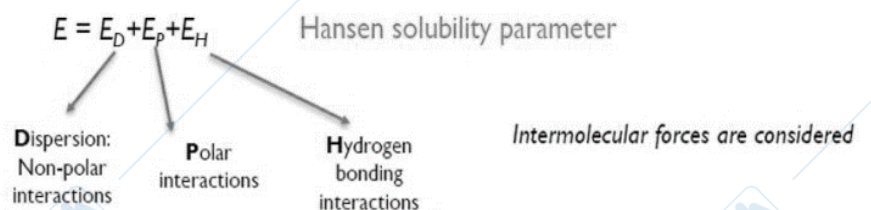
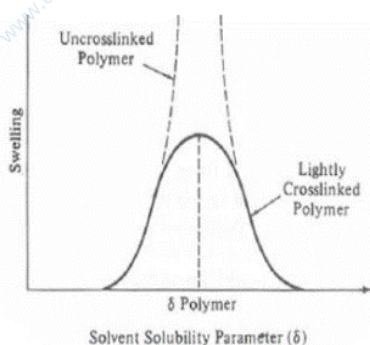
E = change in internal energy/vol solution

ϕ_i = volume fraction

δ_i = solubility parameters $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$

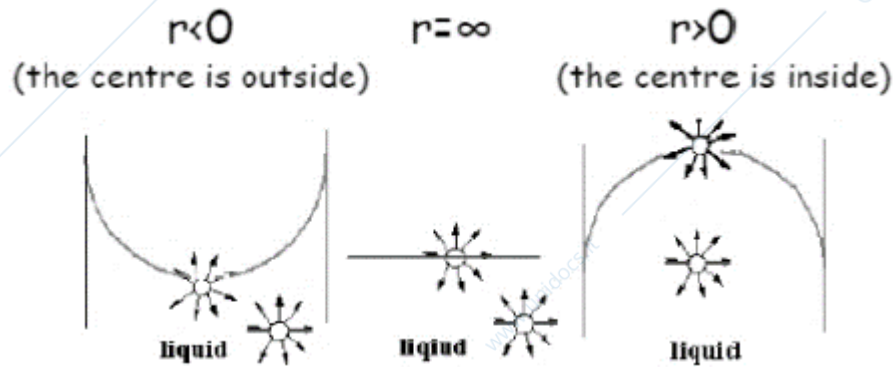
$i = 1$ for solvent, $i=2$ for solute (polymer)

Tale equazione va a 0 nel caso di due parametri di solubilità esattamente uguali. In particolare il parametro di solubilità contiene l'informazione dell'interazione ed è un numero che ci dice immediatamente quanto i composti si piacciono. Se ho parametri di solubilità diversi da quelli che devo usare un tensioattivo abbastanza buono per fare una buona formulazione. Il parametro della solubilità è importante per tutti coloro che lavorano nell'industria dei polimeri, poiché i polimeri non si piacciono (es. per fare pneumatici o copolimeri dobbiamo considerare la mutua miscibilità di diversi polimeri). Viene anche utilizzato per prevedere la resistenza chimica, il tasso di permeazione e tutte le proprietà meccaniche dei polimeri.



Fenomeni che coinvolgono la tensione superficiale:

- **Menisco:** la forma della superficie del fluido nel tubo dipende dall'adesione e dalla coesione. Se l'adesione (attrazione liquido-solido) è più forte della coesione (interazione tra particelle liquide) il menisco è concavo, altrimenti è convesso.



- **Effetto Marangoni:** i gradienti di temperatura o di concentrazione chimica all'interfaccia daranno origine a differenze locali nella tensione superficiale. Un tale gradiente nelle tensioni superficiali risulterà in un trasporto netto di liquido dalla regione di minore tensione superficiale verso la regione con maggiore tensione superficiale (flussi di Marangoni). Se guardiamo il bicchiere di vino dall'alto, abbiamo la formazione di rughe e si muovono in continuazione anche se non tocchiamo il bicchiere. L'alcool è idrofobo e va nella direzione della diminuzione della tensione superficiale. Significa che la tensione superficiale sopra l'area esposta del vino è inferiore alla tensione superficiale dell'acqua. Formiamo un menisco concavo perché l'energia di adesione del bicchiere è maggiore dell'energia di coesione del vino. Così facendo diminuiamo la quantità di materiale che abbiamo e quindi aumentiamo la tensione superficiale. Così facendo abbiamo un'azione del film perché gli piace stare lontano dal vetro anche a causa della gravità.

Fattori che influenzano la tensione superficiale:

- **Temperatura:** poiché le forze di attrazione tra una molecola di un certo liquido diminuiscono all'aumentare della temperatura, la tensione superficiale diminuisce all'aumentare della temperatura. Quindi, se riscaldo una dispersione vado nella direzione di renderla più TDM stabile, perché riduco la tensione superficiale (il calore è energia quindi riduciamo il prezzo da pagare per creare la superficie). Cineticamente la situazione è diversa, perché aumentando la temperatura aumenta la velocità di collisione. Quindi, da un lato sto diminuendo la tensione superficiale e quindi l'energia libera, ma dall'altro aumentando la frequenza degli impatti può causare agglomerazione, aggregazione o coagulazione.

- Presenza di un soluto: se aggiungo LiCl o qualsiasi elettrolita all'acqua, quello che vediamo è un aumento della tensione superficiale. Gli ioni e le piccole molecole polari preferiscono essere solvatati dall'acqua nella massa (perché sono stabilizzati dalle interazioni carica-dipolo) piuttosto che andare in superficie, dove sperimentano mancanza di coordinazione, quindi tendono spontaneamente a spostarsi verso la massa della massa fase liquida, dove possono essere solvatati da tutte le direzioni. Se il sale è alla rinfusa abbiamo più acqua sopra di esso e questo significa che più molecole mancano di coordinazione, quindi la tensione superficiale è aumentata. Quindi aggiungere un sale per noi non è utile perché aumenta la tensione superficiale e ogni volta che ho un materiale liofilo in una formulazione a base di acqua questo non aiuta in alcun modo. Le sostanze liofobe non amano stare in acqua, anzi trovano più comodo stare in superficie così da poter sporgere verso l'aria tutto il resto. Così facendo l'interfaccia non è più acqua, è acqua e qualcos'altro: avremo un diverso parametro di solubilità (più piccolo in questo caso) e la natura della fase interfacciale cambierà. Se ad esempio aggiungo pentanolo, la tensione superficiale scende drasticamente a causa di questa riduzione del parametro di solubilità che significa riduzione della tensione superficiale. Nella massa la concentrazione del materiale aggiunto è omogenea ma, in superficie, dove manca la coordinazione, la concentrazione non è omogenea, e può essere superiore o inferiore a quella della massa. Questo è chiamato eccesso di superficie.