



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXIX

COORDINATORE Prof. PIERO BAGLIONI

**Self-assembly, stability and performances
of
water-based cleaning systems**

**Self-assembly, stabilità e prestazioni di
sistemi acquosi per la detergenza**

Settore Scientifico Disciplinare CHIM/02

Dottorando

Dott. Martina Guidotti

Tutore

Prof. Bonini Massimo

Coordinatore

Prof. Piero Baglioni

Anni 2013/2016

INDICE

1	INTRODUZIONE GENERALE	6
1.1	Formulazioni per la detergenza	6
1.1.1	Problematiche scientifiche rilevanti nella detergenza di superfici	7
1.1.2	Tipiche composizioni delle formulazioni per la detergenza di superfici	8
1.2	Obiettivi e approccio della tua tesi di dottorato	9
2	MICROEMULSIONI	11
2.1	Tensioattivi	11
2.1.1	Tensioattivi Anionici	12
2.1.2	Tensioattivi Cationici	12
2.1.3	Tensioattivi Non-ionici	13
2.1.4	Tensioattivi Anfoteri	13
2.2	Co-tensioattivi e oli	14
2.3	Micelle	15
2.4	Stabilità e Fasi Winsor	17
3	DIFFERENZA IDROFILA-LIPOFILA (HLD)	18
3.1	Teoria dell' HLD	18
3.1.1	Salinità (S)	19
3.1.2	Numero di carboni alchilici equivalenti (EACN)	21
3.1.3	Curvatura Caratteristica (Cc)	22
3.1.4	Fattori k e α	23
3.1.5	HLD=0	24

4	MATERIALI E METODI	26
4.1	Materiali	26
4.2	Preparazione dei campioni	27
4.2.1	Preparazione delle formulazioni detergenti	27
4.2.2	Preparazione del sebo artificiale	30
4.2.3	Preparazione dei campioni per le prove di detergenza	31
4.3	Tecniche per la caratterizzazione chimico-fisica delle formulazioni detergenti	31
4.3.1	Scattering dinamico della luce (DLS)	31
4.3.2	Scattering di raggi X a basso angolo (SAXS)	35
4.3.3	Viscosimetro Ubbelohde	37
4.4	Protocollo prove di detergenza	40
4.5	Tecniche di valutazione efficienza di detergenza	41
4.5.1	Microscopia a Forza Atomica (AFM)	41
4.5.2	Microscopia ottica (OM)	42
4.5.3	Angolo di contatto	44
5	CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA	45
5.1	Diagrammi ternari e stabilità	45
5.2	Dimensione, forma e interazione particelle	51
5.2.1	Scattering dinamico di luce (DLS)	51
5.2.2	Scattering di raggi X a basso angolo (SAXS)	60
5.3	Reologia	77
5.3.1	Viscosimetro Ubbelohde	77
5.4	Discussione dati	81
6	DETERGENZA	83
6.1	Prove di detergenza	84
6.2	Tecniche per analizzare la rimozione dello sporco	88
6.2.1	Microscopio a Forza Atomica (AFM) e ottico (OM)	88
6.2.2	Angolo di contatto	97
6.3	Differenza idrofila-lipofila (HLD) come parametro predittivo	100
6.3.1	Salinità (S)	102
6.3.2	Numero di carboni alchilici equivalenti (EACN)	104
6.3.3	Curvatura Caratteristica (Cc)	106
6.4	Parametro HLD per la formulazione	107

7	CONCLUSIONI	111
8	BIBLIOGRAFIA	122
	Appendice I Scattering a Basso Angolo	126
	Appendice II Viscosità dinamica e cinematica	139
	Abbreviazioni	142

1. INTRODUZIONE

1.1 Formulazioni per la detergenza

Le formulazioni detergenti sono prodotti di uso frequente nella vita quotidiana. Sono utilizzati in molte applicazioni spaziando dalla cura della persona, igiene personale, alla pulizia della casa. Tali prodotti sono composti a base di tensioattivi e sostanze complementari, utilizzati in acqua favoriscono il processo di rimozione dello sporco secondo lo schema seguente:

- neutralizzano i componenti acidi dello sporco,
- emulsificano olio e grassi,
- formano una sospensione di sporco,
- prevengono il rideposito.

Questo processo prende il nome detergenza. In numerose applicazioni il meccanismo di detergenza può essere combinato ad un processo di tipo meccanico dove sono utilizzati mezzi fisici (es. spugna abrasiva).

I costituenti di una formulazione per la rimozione dello sporco sono elencati di seguito.

I componenti principali sono i tensioattivi, sostanze chimiche organiche, ottenute attraverso reazioni chimiche complesse, dal petrolio o da materie prime grasse. Sono capaci di bagnare, emulsionare e disperdere lo sporco, consentendone la rimozione. Normalmente le formulazioni sono costituite da miscele di tensioattivi di natura chimica diversa, per esempio ionici e non-ionici. La quantità di tensioattivo viene accuratamente bilanciata in

miscela al fine di controllare la formazione di schiuma e di fornire un'appropriata efficienza.

Un problema si presenta lavorando in acqua dura (come accade quotidianamente), dove l'efficienza del tensioattivo è tipicamente ridotta. Risulta quindi essenziale l'introduzione di sequestratori di durezza.

I sequestratori di durezza (*builders*): servono per addolcire l'acqua, sono componenti chiave nei detergenti in quanto rimuovono gli ioni calcio e magnesio presenti in acqua dura e nello sporco, riducendo così la concentrazione di tensioattivi utilizzati nel processo di della superficie.

Nella formulazione vengono anche introdotti enzimi che aiutano a decomporre lo sporco formato da proteine, grassi e carboidrati; agenti sbiancanti che rendono le superfici più bianche e i colori più brillanti.

Questi ultimi possono essere di tre tipologie:

- sbiancanti a base di cloro,
- sbiancanti a base di ossigeno,
- sbiancanti ottici e azzurranti.

Altri componenti costituiscono il detergente, come coloranti, profumi, componenti per il controllo della schiumosità, addensanti, emulsionanti, alcoli.

1.1.1 Tipiche composizioni delle formulazioni per la detergenza di superfici

In base allo scopo a cui è destinata la formulazione detergente, la composizione viene diversificata. Infatti le superfici da pulire ed i tipi di sporco che devono essere rimossi sono molto diversi. In questo lavoro,

siamo interessati alla pulizia di superfici dure. Due esempi significativi sono i pavimenti e i sanitari domestici e la pulizia di vetri. Di seguito sono riportati due esempi di formulazioni standard, comunemente usate per la detergenza di superfici dure.

Formulazione per pulire i vetri:

- Tensioattivo ionico (ad esempio, sodio lauril solfato)
- Addolcitore di acqua (ad esempio, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
- Solvente (in genere una miscela di isopropil alcool e butilglicole; il primo con una volatilità maggiore e il secondo minore)
- Ammoniaca, Colorante e profumi.

Formulazione per pulire i sanitari

- Tensioattivo cationico (ad esempio cloruro di benzalconio, ADBAC, caratterizzato anche da proprietà antibatteriche)
- Addolcitore di acqua (ad esempio, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
- Solvente (in genere una miscela di isopropil alcool e etanolo)
- Idrogeno perossido, colorante e profumi.

1.1.2 Problematiche scientifiche rilevanti nella detergenza di superfici

Come evidenziato nel paragrafo precedente, i prodotti per la detergenza sono formulazioni complesse che includono molti componenti. Tutti gli ingredienti, in particolare i tensioattivi, interagiscono gli uni con gli altri, mostrando auspicabilmente non solo una somma di vantaggi, ma anche un comportamento sinergico. Ad esempio, nel caso di addolcitore, sbiancante e profumi, i singoli ingredienti rispondono in maniera additiva a una specifica esigenza nel processo di detergenza. Nel caso di miscele di più

tensioattivi non è altrettanto semplice individuare il ruolo di ogni singolo ingrediente, specialmente a causa delle interazioni che possono instaurarsi. Tali interazioni possono manifestarsi come una variazione delle proprietà interfasali dei sistemi misti, incluse tensione superficiale, bagnabilità e detergenza. Analogamente, altre proprietà chimico-fisiche dei sistemi misti, quali viscosità, dimensione delle strutture presenti in dispersione e concentrazione micellare critica (CMC), sono spesso sostanzialmente diverse da quelle attese in base alle proprietà dei componenti singoli. Proprio sfruttando queste interazioni, le miscele di tensioattivi sono utilizzate in molte applicazioni grazie alle loro migliori prestazioni e al minore consumo di tensioattivi, riducendo i costi e l'impatto ambientale[1-4].

L'ottimizzazione della miscela di tensioattivi in soluzione acquosa è quindi una parte importante della formulazione dei prodotti commerciali per la detergenza. La chiave del successo dell'uso di miscele nelle formulazioni commerciali è quello di approfittare di queste interazioni in modo sinergico; purtroppo predire il comportamento e le proprietà chimico-fisiche di sistemi fortemente interagenti non è banale. [1-4]

1.2 Obiettivo e Approccio

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato quello di ricercare i criteri chimico-fisici necessari per definire una formulazione "ottimale" di detergenza e predire la sua efficienza nella rimozione dello sporco da superfici dure.

Per riprodurre la composizione generale di formulazioni detergenti commerciali [4], abbiamo studiato il comportamento di un sistema modello semplificato costituito da un tensioattivo anionico (sodio dodecil solfato,

SDS), un tensioattivo cationico (cloruro di benzalconio, ADBAC) e un tensioattivo non-ionico (Triton X 100, TX100). E' stato investigato il diagramma di fase ternario generato dalla combinazione dei tre tensioattivi scelti e le composizioni stabili sono state caratterizzate con tecniche chimico-fisiche, come scattering dinamico di luce (DLS), scattering di raggi X a basso angolo e viscosimetro Ubbelohde. Superfici in vetro rivestite con olio di Argan o sebo artificiale sono state utilizzate come substrati modello per valutare le prestazioni di detergenza delle formulazioni stabili nel tempo a RT. Le tecniche di microscopia a forza atomica (AFM), microscopia ottica (OM) e angolo di contatto hanno fornito informazioni sull'efficienza nella rimozione dello sporco. Infine le prestazioni delle formulazioni studiate sono state discusse in termini di differenza idrofila-lipofila (HLD), teoria proposta da Salager [5] circa venti anni fa, finalizzata alla definizione di un modello matematico in grado di prevedere la stabilità e le proprietà detergenti delle formulazioni di tensioattivi investigate.

2. MICROEMULSIONI

Il concetto di microemulsione è stato introdotto da J. H. Schulman nel 1959, [6] il quale l'ha definita come miscela di acqua, tensioattivo e olio termodinamicamente stabile e otticamente isotropica [7], con microstruttura definita, frequentemente in combinazione con co-tensioattivi. In questo capitolo saranno introdotti i tensioattivi, co-tensioattivi e olii usati in questo lavoro di tesi. Saranno inoltre descritte brevemente microemulsioni e micelle e come quest'ultime possono essere classificate, sempre con riferimento all'impiego di queste ultime nel campo della detergenza.

2.1 Tensioattivi

I tensioattivi (*surface-active agents*) sono molecole anfifiliche, composte da una testa idrofila o polare e da una coda idrofobica o apolare, impiegate in un gran numero di applicazioni grazie alle loro proprietà interfacciali. Sono capaci di ridurre la tensione superficiale dell'acqua, di bagnare fibre e superfici, di ammorbidire e incapsulare lo sporco e di evitare il rideposito. Generalmente, i tensioattivi vengono suddivisi in base alla natura della testa polare. La testa del tensioattivo può essere carica (anionico o cationico), dipolare (anfotero), o non carica (non ionico). Per quanto riguarda la catena idrofobica, questa è comunemente costituita da una catena carboniosa di almeno 8 atomi di C, saturi o insaturi. Possono essere presenti anelli aromatici e altri atomi oltre C e H [8].

2.1.1 Tensioattivi anionici

I tensioattivi anionici sono ampiamente utilizzati nei processi di rimozione dello sporco in quanto possiedono ottime proprietà detergenti. Sono formati da una testa idrofila, costituita da un anione, capace di rendere queste molecole polari, e da un controione, generalmente un catione piccolo, ad esempio un metallo alcalino (Na^+ , K^+), o un catione più grande come ammoniaca o ammine. I tensioattivi più comunemente utilizzati sono *alchilsolfonati*, *alchilbenzensolfonati*, e *alchilsolfati*. (un tipico esempio di alchilsolfato è mostrato in Figura 1).

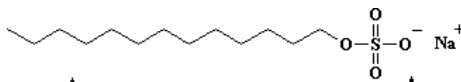


Figura 1. Tensioattivo anionico: sodio dodecil solfato (SDS)

2.1.2 Tensioattivi cationici

I tensioattivi cationici tipicamente esibiscono una lunga catena idrocarburica con un azoto quaternario come parte idrofila e uno ione alogenuro come controione. I più noti tensioattivi cationici usati in formulazioni detergenti sono il *benzalconio cloruro* e il *cetiltrimetil ammonio bromuro* (riportato in Figura 2).

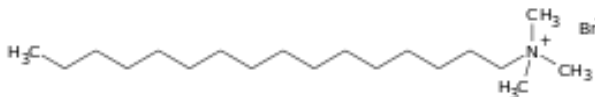


Figura 2. Tensioattivo cationico: cetiltrimetil ammonio bromuro

Sono capaci di interagire con superfici cariche negativamente, su cui si assorbono fortemente. Proteine e polimeri sintetici possono quindi essere

trattati con tensioattivi cationici per fornire caratteristiche superficiali desiderabili, ad esempio, per balsami per capelli e ammorbidenti.

Il processo di sintesi prevede una reazione d'idrogenazione ad alta pressione e questo comporta un incremento dei costi. Per questo motivo, sono utilizzati solo in casi in cui non sia disponibile un sostituto più economico.

2.1.3 Tensioattivi non ionici

I tensioattivi non ionici sono molto usati nei processi di detergenza, spesso combinati con i tensioattivi anionici. In questo lavoro di tesi ci siamo interessati ai tensioattivi noti come etossilati, una delle classi più utilizzate tra i non-ionici, che presenta come parte idrofila una catena di gruppi etossilici. La Figura 3 mostra un polietossilato conosciuto con il nome commerciale di Brij30. Variando il numero di gruppi etossilici nella catena, si può regolare il carattere idrofilo-lipofilo dei prodotti finali.

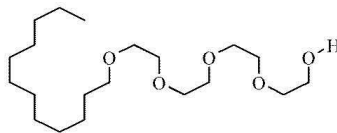


Figura 3. Tensioattivo non ionico: polietossilato Brij30.

2.1.4 Tensioattivi anfoteri

I tensioattivi anfoteri sono formati da una lunga catena idrocarburica (lipofila) associata ad una parte idrofila contenente sia una carica positiva che negativa, che conferisce al tensioattivo le proprietà di uno zwitterione (Figura 4). I tensioattivi anfoteri possono quindi comportarsi come un catione o un anione a seconda del pH. Ciò significa che possono agire come tensioattivo anionico in una soluzione alcalina o come tensioattivo cationico in una soluzione acida.

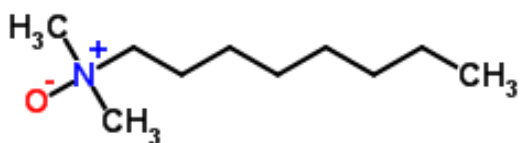


Figura 4. Tensioattivo anfotero: ottil-dimetil ammino ossido

2.2 Co-tensioattivi e oli

I co-tensioattivi sono molecole simili ai tensioattivi, tuttavia non sono sufficientemente idrofili per formare micelle in soluzione acquosa e sono solitamente utilizzati in combinazione ai tensioattivi. Generalmente si posizionano all'interno o sulla superficie delle micelle, abbassando la tensione superficiale, aumentando la fluidità dell'interfaccia olio-acqua, innalzando così l'entropia del sistema e favorendo la formazione di una microemulsione [9]. I co-tensioattivi più comuni sono alcoli a catena media, capaci di aumentare la mobilità delle code apolari dei tensioattivi, facilitando inoltre la formazione di microemulsioni con quantità ridotte di tensioattivo [10-14].

Gli oli sono sostanze chimiche di origine animale, vegetale o petrolchimica. Di natura non polare e privi di carica, sono immiscibili in acqua, si posizionano all'interno delle strutture micellari formate dai tensioattivi [6].

Gli oli di interesse in questa tesi sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Nome e origine di alcuni olii.

Nome	Origine
Decano	petrolchimica
Cicloesano	petrolchimica
Olio di argan	vegetale

2.4 Micelle

Quando le molecole di tensioattivo sono disciolte in acqua a concentrazioni superiori alla concentrazione micellare critica (CMC) formano aggregati noti come micelle dirette. In una micella diretta le code idrofobiche affollano l'interno, al fine di minimizzare il loro contatto con l'acqua, e le teste idrofile restano sulla superficie esterna, al fine di massimizzare il loro contatto con l'acqua (vedi Figura 5) [8,15].

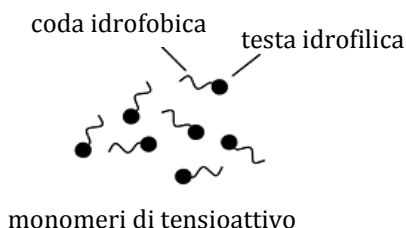


Figura 5. Monomeri di tensioattivo: cerchi neri rappresentano le teste polari mentre le linee nere le code idrofobiche. [16]

Il processo di micellizzazione è un processo spontaneo regolato da forze intermolecolari, come interazioni idrofobiche, steriche, elettrostatiche, a idrogeno, e di Van der Waals. La principale forza attrattiva deriva

dall'effetto idrofobico associato alle code non polari dei tensioattivi, mentre la principale forza repulsiva risulta dalle interazioni steriche ed elettrostatiche delle teste polari (nel caso di tensioattivi ionici). La micellizzazione si ha quando le forze attrattive e repulsive sono in equilibrio tra loro [8,17]. Le molecole di tensioattivo si associano riducendo al minimo l'energia libera di Gibbs del sistema e ottimizzando i requisiti di solvatazione. La formazione delle micelle può essere controllata modificando, per esempio, la struttura chimica, la concentrazione, la composizione del tensioattivo, oppure agendo sui parametri chimici e fisici, quali temperatura, forza ionica e pH. A seconda del tensioattivo e delle condizioni di lavoro, le micelle possono aggregarsi in forma sferica, cilindrica, ellissoidale o a doppio strato. La dimensione delle micelle è controllata principalmente dalle teste polari dei tensioattivi, poiché sia la crescita monodimensionale che bidimensionale richiede che le teste siano vicine l'una all'altra in modo da ridurre l'area disponibile per molecola di tensioattivo su superficie di micella, e quindi ottimizzare la curvatura superficiale della micella (vedi Figura 6) [15,18].

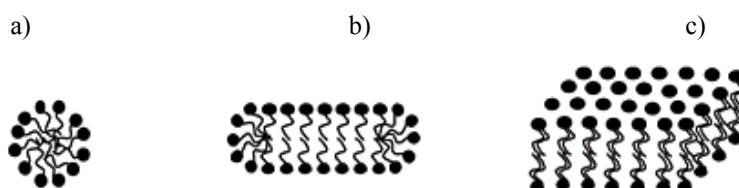


Figura 6. Forme più comuni di micelle in soluzione acquosa: a) sferica, b) cilindrica e c) a doppio strato.

2.5 Stabilità e Fasi Winsor

L'indagine e la comprensione del comportamento di tali sistemi sono di fondamentale importanza per lo l'utilizzo pratico di tutte le microemulsioni. Una classificazione per le formulazioni liquide con olio, acqua e tensioattivo è stata proposta da Winsor [19]. Un presupposto importante per questa classificazione è che le formulazioni siano nel loro stato di equilibrio. La Figura 7 mostra i quattro tipi di fasi Winsor.

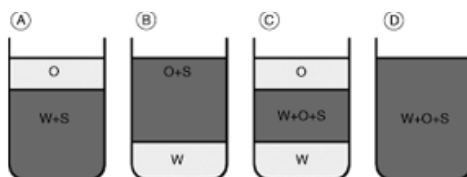


Figura 7. Classificazione delle microemulsioni secondo Winsor dove olio (O), acqua (W) e tensioattivi (S) costituiscono la formulazione [19]. A) Winsor di tipo I; B) Winsor di tipo II; C) Winsor tipo III; D) Winsor tipo IV.

- Tipo I: il tensioattivo è preferenzialmente solubile in acqua e forma microemulsioni olio-in-acqua (o/w). La fase acquosa ricca di tensioattivo è in equilibrio con la fase olio in cui il tensioattivo è presente solo come monomero e a piccola concentrazione. (Figura 7a)
- Tipo II: il tensioattivo è più solubile nella fase olio e forma microemulsioni acqua-in-olio (w/o). La fase olio ricca di tensioattivo è in equilibrio con la fase acquosa dove la concentrazione di tensioattivo è molto bassa. (Figura 7b)
- Tipo III: il sistema è trifasico dove la fase intermedia è ricca di tensioattivo e coesiste con due fasi (una acquosa e una olio) che contengono poco tensioattivo (Figura 7c).
- Tipo IV: è una soluzione micellare isotropa monofasica, che si forma per grandi aggiunte di tensioattivo. (Figura 7d)

3. DIFFERENZA IDROFILA-LIPOFILA (HLD)

3.1 Teoria dell'HLD

Negli ultimi 70 anni sono stati sviluppati e proposti differenti metodi per individuare il tipo di tensioattivo ideale da impiegare in una formulazione. Alcuni esempi sono: il bilancio idrofilo-lipofilo (HLB), proposto nel 1949 da Griffin [20]; la costante R di Winsor [21]; il metodo dell'inversione di fase con variazione di temperatura (PIT), introdotta da Shinoda [22,23].

Un metodo più recente è stato proposto da Salager ed è noto come differenza idrofila-lipofila (HLD) [24,25].

Dal punto di vista chimico fisico, HLD rappresenta l'energia libera standard di trasferimento di una molecola di tensioattivo dalla fase acquosa alla fase olio [25].

La stabilità di una formulazione micellare in acqua è influenzata da fattori come:

- la concentrazione di elettroliti (salinità);
- la composizione e concentrazione di olio;
- la temperatura;
- il tipo di tensioattivo e la sua concentrazione.

La teoria dell'HLD è attualmente la sola che tiene conto di tutti questi parametri chimico-fisici [26]. Infatti essa descrive la proprietà del sistema utilizzando: la salinità del sistema (S), il numero di carboni alchilici equivalenti (EACN) per le proprietà degli olii, la curvatura caratteristica (Cc) per le proprietà dei tensioattivi e la temperatura (T).

Il parametro HLD è calcolato dall'equazione (3.1):

$$\text{HLD} = S - k \cdot \text{EACN} - \alpha \Delta T - Cc \quad (3.1)$$

dove S è la salinità; k è una costante empirica dipendente della natura della testa del tensioattivo; EACN è il numero di carboni alchilici equivalenti e indica l'idrofobicità della fase olio; Cc è la curvatura caratteristica del tensioattivo e rispecchia la tendenza a formare micelle dirette (Cc negativo) o micelle inverse (Cc positivo); α è una costante empirica dipendente alla natura chimica del tensioattivo; ΔT è la differenza di temperatura misurata dalla temperatura di riferimento, espressa in °C, di 25°C.

Tutti i parametri dell'equazione (3.1) sono descritti in dettaglio qui di seguito.

3.1.1 Salinità (S)

La Salinità (S), utilizzata nell'equazione (3.1), si riferisce sempre al sale NaCl, espresso come grammi su 100 ml di acqua.

Per sali diversi da NaCl, si calcola la salinità effettiva, in g su 100 ml di acqua, secondo l'equazione (3.2) [27]:

$$S_{\text{eff}} = \frac{58S}{PM_{\text{sale}}} \times \frac{2}{1+z} \quad (3.2)$$

dove 58 è il peso molecolare del NaCl.

Per sali monovalenti, a parità di grammi di sale in soluzione, è stato osservato che LiCl fornisce più salinità di NaCl, mentre KCl fornisce meno salinità rispetto NaCl.

1 g /100 ml di LiCl (PM= 42 g/mol)

è equivalente a

$58/42 = 1,38$ g/100 ml di NaCl.

Nel caso di un sale bivalente, Z è pari a 2 e quindi il contributo della salinità è 0,666 volte maggiore di quello di una sale monovalente equivalente, dopo la correzione del PM; invece nel caso di un sale trivalente è 0,5 volte.

Il contributo della salinità viene calcolato in modo diverso a seconda della natura del tensioattivo, ionico o non-ionico.

Per i tensioattivi ionici, la salinità è calcolata come $\ln(S)$. Oltre alla salinità della soluzione, i tensioattivi ionici aggiungono alla salinità complessiva un fattore pari all'equazione (3.3)

$$0,3\% \cdot Surf \cdot \frac{58}{PM} \quad (3.3)$$

dove PM è il peso molecolare del tensioattivo.

Invece per i tensioattivi non-ionici la salinità è calcolata come $0,13 \cdot S$ [27].

3.1.2 Numero di carboni alchilici equivalenti (EACN)

Al fine di calcolare il parametro HLD, ogni olio viene caratterizzato con un numero EACN. Il calcolo è semplice per gli alcani, per esempio esano, eptano, ottano e simili; è sufficiente contare il numero di atomi di carbonio costituenti la molecola. In questi casi avremo come valore di EACN 6, 7 e 8, rispettivamente.

La situazione si complica nel caso in cui si considerano molecole più complesse e il valore può essere ottenuto solo sperimentalmente.

Riportiamo l'esempio di cicloesano, benzene e diclorobenzene. Sono tutte molecole a 6 atomi di carbonio, per cui, secondo il metodo descritto per gli alcani, dovrebbero tutti avere valori di EACN uguali a 6. Invece sperimentalmente sono stati trovati EACN=3 per il cicloesano, EACN=0 per il benzene e EACN=-5 per il diclorobenzene [28].

Per poter valutare l'EACN di un olio sconosciuto, Abbott in *Surfactant Science Principles and Practice* [29] descrive dettagliatamente tre metodi. Qualunque sia il metodo usato il punto di partenza deve essere necessariamente una miscela 50:50 p/p tensioattivo e olio.

Il primo metodo misura EACN partendo da due tensioattivi aventi Cc e pesi molecolari noti, e a salinità del sistema definita.

Un'alternativa è quella di scegliere un tensioattivo a Cc noto e un olio con EACN conosciuto. Quindi viene effettuata una scansione a diverse concentrazioni dell'olio al quale vogliamo valutare EACN. Non è un metodo molto preciso, ma può essere utilizzato preliminarmente prima di utilizzare una scansione più accurata.

Il terzo metodo è più accurato e preciso. Viene scelto un tensioattivo con Cc noto e la salinità viene modificata in un intervallo di scansione da S_{\min} e S_{\max} . In questo caso deve essere eventualmente considerato il contributo di

salinità aggiunto dal tensioattivo alla salinità complessiva del sistema studiato.

Il punto finale di ognuno dei tre metodi è la formazione di una fase Winsor di tipo III.

Quando in una formulazione vengono mescolati più oli, l'EACN che viene considerato nella HLD è un EACN misto. L'equazione (3.4) mostra che $EACN_{mix}$ è una media ponderata:

$$EACN_{mix} = \frac{g_1 EACN_1 + g_2 EACN_2}{PM_1 + PM_2} \quad (3.4)$$

dove g_1 e g_2 sono i grammi di olio di tipo 1 e 2 presenti in miscela, mentre PM_1 e PM_2 sono i pesi molecolari dei due oli. [27]

3.1.3 Curvatura Caratteristica (Cc)

Ogni tensioattivo è caratterizzato da un valore di curvatura caratteristica (Cc). Il valore Cc riflette la natura idrofila o idrofoba del tensioattivo: un tensioattivo molto idrofilico, come SDS, ha Cc negativo pari a -2,3, invece un tensioattivo idrofobico, come AOT, ha Cc positivo pari a 2,6.

Come per l'EACN, anche in questo caso esistono tre metodi per ottenere sperimentalmente il parametro Cc. La miscela di partenza è formata da tensioattivo e fase oleosa 50:50 p/p. [29].

Il primo metodo, misura Cc partendo da salinità del sistema e natura chimica (ionico o non ionico) del tensioattivo noti. Viene quindi eseguita una scansione di EACN usando miscele pesate di due oli aventi EACN noti. Un'alternativa è quella di usare una miscela di tensioattivi (uno avente Cc noto e l'altro con Cc incognito), un olio con EACN conosciuto ed effettuare

una scansione a diverse concentrazioni rispettive dei due tensioattivi. Non è un metodo molto preciso, ma può essere utilizzato preliminarmente prima di utilizzare una scansione più accurata.

Il terzo metodo è il più accurato e preciso. Viene scelto un olio con EACN noto e la salinità viene modificata in un intervallo di scansione da S_{min} e S_{max} .

Il punto finale di ognuno dei tre metodi è la formazione di una fase Winsor di tipo III.

Quando in una formulazione vengono mescolati più tensioattivi, il Cc , considerato nell'equazione per il calcolo del parametro HLD, è un Cc misto. L'equazione (3.5) mostra che Cc_{mix} è una media ponderata sulla concentrazione molare dei singoli tensioattivi:

$$Cc_{mix} = \frac{M_1 Cc_1 + M_2 Cc_2}{M_1 + M_2}$$

(3.5)

dove M_1 e M_2 sono le concentrazioni molari dei tensioattivi 1 e 2 presenti in miscela.[27]

3.1.4 Fattori k e α

I fattori k e α sono delle costanti empiriche e dipendono dalla natura chimica del tensioattivo.

Per un tipico tensioattivo, il valore di k è 0,17, mentre per i tensioattivi indicati come "extended" k è $\sim 0,1$, invece per gli zuccheri k è 0. Il termine "extended" è stato introdotto da Salager [30] per descrivere tensioattivi che presentano una catena, a polarità intermedia, tra il gruppo alchilico della coda e il gruppo idrofilo della testa, al fine di aumentare la capacità di penetrazione della coda nella fase oleosa, evitando fenomeni di

precipitazione e bassa solubilità. [31] I gruppi polipropilenici sono tipicamente scelti come catene intermedie in quanto capaci di ospitare molecole polari grazie ai loro gruppi eteri. .

La costante α , invece, è 0,01 per i tensioattivi ionici e -0,06 per i non-ionici. Sostituendo nell'equazione generale di HLD (3.1) i valori di k e α otteniamo due equazioni: per i tensioattivi ionici (3.6) e per i non-ionici (3.7).

$$HLD_{ionico} = \ln(S) - k \cdot EACN - \alpha \Delta T - Cc \quad (3.6)$$

$$HLD_{non-ionico} = 0,13 \cdot S - k \cdot EACN + \alpha \Delta T - Cc \quad (3.7)$$

Il segno diverso del parametro ΔT nelle due equazioni, per i due tipi di tensioattivi, permette di progettare formulazioni a sistema misto ionico/non-ionico insensibili alla variazione della T [32].

3.1.5 HLD=0

Quando $HLD=0$ la formulazione possiede energia interfacciale molto bassa e si verifica la più alta disperdibilità di olio in acqua e acqua in olio, ottenendo così un sistema ottimale, dove il tensioattivo presenta la stessa affinità per l'olio e l'acqua. Come riportato da Zemb [33], HLD è legato a due concetti fisici: il parametro di impacchettamento del tensioattivo e la sua curvatura spontanea all'interfaccia. Con valori di $HLD=0$, il tensioattivo è ugualmente solubile in olio e in acqua e il sistema esibisce un comportamento descrivibile con una fase Winsor di tipo III, con curvatura netta vicina a zero (punto critico). Quando i valori di HLD sono negativi il tensioattivo ha una maggior affinità per la fase acquosa, forma preferenzialmente microemulsioni olio in acqua O/W ed è assimilabile a

fasi Winsor di tipo I. Invece, quando i valori di HLD sono positivi il tensioattivo ha una maggior affinità per la fase olio, forma microemulsioni acqua in olio W/O ed e' assimilabile a fasi Winsor di tipo II. [19]

4. MATERIALI E METODI

4.1 Materiali

Sodio dodecil solfato (Sigma-Aldrich, purezza $\geq 99\%$) (SDS), benzalconio cloruro (Fluka, purezza $\geq 95\%$) (ADBAC) e Triton X-100 (Sigma-Aldrich), (TX100) sono stati utilizzati senza purificazione supplementare (Tabella 2). L'acqua è stata purificata con Milli-RO6 Millipore e sistema Milli Q (Organex Systems) (resistenza $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Il pH è stato variato aggiungendo una soluzione acquosa allo 0,56 %p/p di $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck, purezza 99%).

Decano (Merk, purezza $>99\%$) e cicloesano (Merk, purezza 99,7%) sono stati scelti per studiare la stabilità delle formulazioni e per esplorare la possibilità di aggiungere oli alla formulazione per aumentarne le capacità pulenti. Olio di argan è stato acquistato a livello locale (Argan biologica; Argan Cosmetics, Italia) e, vista la composizione molto simile, è stato utilizzato come sistema modello per riprodurre i grassi che sono in genere presenti nel sebo umano, presente sulla pelle, in particolare nelle mani.

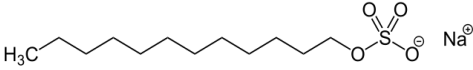
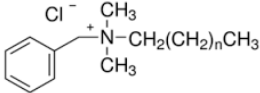
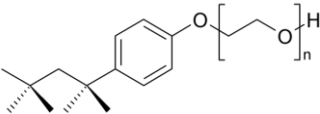
Squalene (Sigma-Aldrich, purezza $\geq 98\%$), trioleina (AKZO NOBEL, purezza 89%), acido oleico (Aldrich, purezza $\geq 90\%$), acido stearico (Fluka, purezza 90-95%) e olio di argan sono stati usati per preparare il "sebo artificiale".

Un vetrino da microscopio è stato usato come substrato, previo trattamento con vapori di esametildisilazano (Fluka, purezza 97%) (HMDS), per tutta la notte, in modo da rendere la superficie idrofoba.

Diocil solfosuccinato di sodio (Aldrich, purezza $>98\%$) (AOT), ortoclorobenzene (Riedel-de Haen, purezza 99%), dodecano (Merk, purezza 99%) sono stati usati per valutare il numero di carboni alchilici

equivalenti (EACN) e la curvatura caratteristica (Cc), necessari per calcolare il parametro HLD.

Tabella 2. Nome, sigla e struttura chimica dei tensioattivi studiati in questo lavoro di tesi

Nome composto	Struttura chimica
sodio dodecil solfato (SDS)	
benzalconio cloruro (ADBAC)	
Triton X-100 (TX100)	

4.2 Preparazione dei campioni

4.2.1 Preparazione delle formulazioni detergenti

Sodio dodecil solfato (Sigma-Aldrich, purezza $\geq 99\%$) (SDS), benzalconio cloruro (Fluka, purezza $\geq 95\%$) (ADBAC) e Triton X-100 (Sigma-Aldrich) (TX100) sono stati scelti per preparare tre soluzioni “madri” al 10% in p/p in acqua Milli Q, di ciascun tensioattivo, aggiungendo 0,56% p/p di $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ per aggiustare il pH a 10.

Dalla combinazione delle tre soluzioni madri sono stati preparati 41 campioni, la cui composizione chimica è mostrata nel diagramma ternario di Figura 8 e riportata in Tabella 3, in modo da caratterizzarne la stabilità.

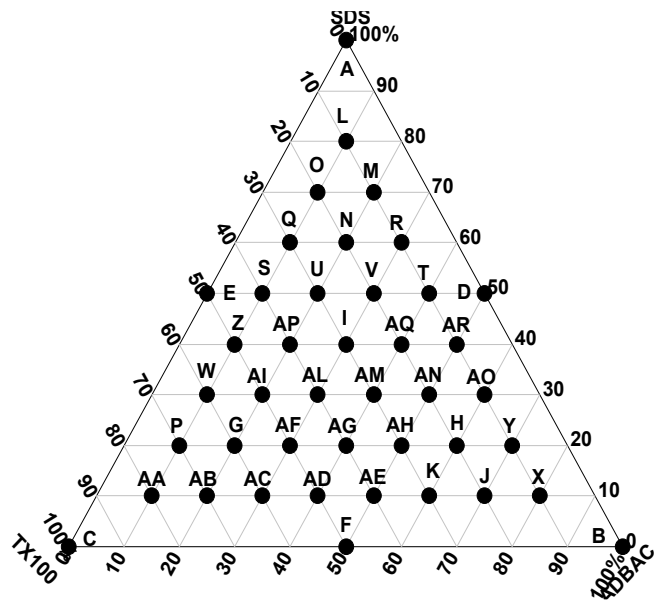


Figura 8. Diagramma ternario: i cerchi neri rappresentano le formulazioni studiate

Tabella 3. Composizione chimica dei campioni studiati.

Campione	SDS	ADBAC	TX100
A	10	0	0
B	0	10	0
C	0	0	10
D	5	5	0
E	5	0	5
F	0	5	5
G	2	2	6
H	2	6	2
I	4	3	3
L	8	1	1
M	7	2	1
N	6	2	2
O	7	1	2
P	2	1	7
Q	6	3	1
R	5	1	4
S	5	4	1
T	5	2	3
U	5	3	2
V	4	1	5
Z	3	1	6
W	1	6	3
K	2	7	1
Y	1	7	2
J	1	8	1
X	1	1	8
AA	1	2	7
AB	1	3	6
AC	1	4	5
AD	1	5	4
AE	2	3	5
AF	2	4	4
AG	2	5	3
AH	3	2	5
AI	3	3	4
AL	3	4	3
AM	3	5	2
AN	3	6	1
AO	4	5	4
AP	4	4	2
AR	4	5	1

Le medesime formulazioni sono state studiate anche in presenza di esano e cicloesano (0,5% p/p), sia in termini di cambiamenti nella stabilità e nelle proprietà chimico-fisiche dei campioni studiati.

Decano



Cicloesano

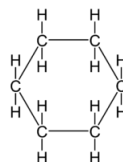


Figura 9. Formule di struttura del decano e cicloesano.

Tutte le formulazioni utilizzate negli esperimenti di rimozione dello sporco sono state diluite 1 a 10 in volume con acqua Milli Q, in modo da utilizzare concentrazioni analoghe a quelle tipicamente impiegate in prodotti commerciali.

4.2.2 Preparazione del sebo artificiale

Squalene, trioleina, acido stearico e olio di argan sono stati combinati nel rapporto indicato nella Tabella 4.

Tabella 4. Composizione sebo artificiale.

Composizione	%p/p
Squalene	12,8
Olio di argan	25,0
Trioleina	44,7
Acido stearico	17,5

Per ottenere una miscela, ogni componente è stato sciolto singolarmente in cloroformio: metanolo 2:1 a concentrazioni note (ca. 100 mg mL⁻¹). Le soluzioni sono state combinate in una provetta ed il solvente è stato

rimosso mediante evaporazione sotto leggera corrente d'azoto come descritto da Wertz et al. [33].

4.2.3 Preparazione dei campioni per le prove di detergenza

Come substrato sono stati scelti dei vetri da microscopio, visto che il vetro è una superficie già ampiamente studiata e caratterizzata ed essendo simile ad alcune delle superfici di interesse nel campo della detergenza di superfici domestiche. I vetri sono stati tagliati in modo da ottenere quadrati di 2,5 x 2,5 cm² e sono stati trattati in atmosfera di esametildisilazano (HMDS) per tutta una notte in modo da aumentare l'adesione dello sporco alla superficie.

L'olio di argan e il sebo artificiale (ridisolto in una miscela cloroformio metanolo 2:1) sono stati depositati sul vetro trattato mediante Spin Coating in modo da ottenere film sottili e uniformi. La procedura di deposizione è stata ripetuta per tre volte. Su ogni vetrino è stato depositato un film con uno spessore di circa 250 µm. I campioni, lasciati asciugare sotto cappa per una notte a RT, sono stati utilizzati nelle prove di rimozione dello sporco.

4.3 Tecniche per la caratterizzazione chimico-fisica delle formulazioni detergenti

4.3.1 Scattering dinamico di luce (DLS)

Le misure di scattering dinamico della luce (DLS) sono state eseguite mediante uno strumento 90Plus della *Brookhaven Instruments* (Figura 10), con detector BI-APD e sorgente di luce laser a diodo (35mW, 633 nm). Tutti i campioni sono stati misurati a 25°C e lasciati termostatare nell'apposita cella per qualche minuto. L'intensità di luce diffusa è stata rilevata ad un angolo di 90°. Le funzioni di autocorrelazione sono state analizzate con il metodo dei cumulanti di secondo grado, ricavando il raggio idrodinamico e la polidispersità del sistema.



Figura 10. Scattering dinamico della luce 90Plus *Brookhaven Instruments*.

Lo scattering dinamico è dovuto alle fluttuazioni temporali dell'intensità della luce diffusa, causate dal moto browniano delle particelle in soluzione. In una misura DLS, il detector raccoglie la luce diffusa ad un angolo fisso rispetto alla direzione della luce laser incidente. L'analisi delle fluttuazioni nel tempo dell'intensità della radiazione diffusa può essere eseguita attraverso lo studio della funzione di autocorrelazione temporale. La

funzione di autocorrelazione è uno strumento matematico che permette di descrivere il grado di correlazione nel tempo esistente tra due proprietà dinamiche. In un esperimento di diffusione dinamica, l'intensità della luce diffusa $I(t)$ viene misurata ad intervalli di tempo (τ), molto più piccoli della scala temporale della fluttuazione di intensità e viene determinata la funzione di autocorrelazione $G_2(\tau)$, dove con 2 si indica la funzione di autocorrelazione del secondo ordine.

$$G_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (4.1)$$

Per un campione monodisperso di particelle sferiche, la funzione $G_2(\tau)$ può essere scritta come

$$G_2(\tau) = B [1 + \beta e^{-2\Gamma\tau}] \quad (4.2)$$

dove B è la linea di base della funzione di autocorrelazione $B = \langle I(t)^2 \rangle$, β è un fattore dipendente dalla geometria sperimentale, Γ è l'inverso del tempo di decadimento della funzione di autocorrelazione.

In teoria, B dovrebbe essere uguale a 1 ma, in pratica, una piccola quantità di rumore nella misura può portare a valori di B significativi minori di 1.

$G_2(\tau)$ viene normalizzata dividendo per B e si ottiene $g_2(\tau)$

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad (4.3)$$

$g_2(\tau)$ può essere correlata a $g_1(\tau)$, funzione di autocorrelazione del campo elettrico, mediante la relazione di Siegert.

$$g_2(\tau) = 1 + a|g_1(\tau)|^2 \quad (4.4)$$

in cui

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E^*(t+\tau) \rangle}{\langle E(t)E^*(t) \rangle} = A_0 e^{-\Gamma\tau} = A_0 e^{-D_T q^2 \tau} \quad (4.5)$$

dove A_0 è l'intercetta della funzione esponenziale, cioè $g_1(\tau=0)$, Γ è l'inverso del tempo di decadimento pari a $\Gamma = Dq^2$, dove q è l'ampiezza del vettore di diffusione e D_T è il coefficiente di diffusione traslazionale.

Dalle misure di diffusione dinamica di luce possiamo ottenere informazioni sui tempi di rilassamento delle particelle disperse nel sistema, sul coefficiente di diffusione e sul raggio idrodinamico, che dipende fortemente dal volume e dalla forma delle particelle. Per un sistema con una popolazione di sfere monodisperse, $g_1(q, \tau)$ è una funzione di decadimento esponenziale singolo:

$$g_1(q, \tau) = e^{-\Gamma\tau} \quad (4.6)$$

Per piccoli ritardi temporali, la correlazione è elevata perché le particelle si sono mosse poco dalle loro posizioni di partenza, mentre a tempi lunghi la correlazione tra intensità di scattering istantanea e iniziale viene persa esponenzialmente a causa dei movimenti delle particelle. Per campioni diluiti è possibile ricavare il diametro idrodinamico medio delle specie dal coefficiente di diffusione tramite la relazione di Stokes Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (4.7)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta, η è la viscosità del mezzo e R_h è il raggio idrodinamico.

Nel caso in cui il campione è polidisperso, la funzione di autocorrelazione è la somma dei decadimenti esponenziali delle singole specie. Per esempio nei metodi dei cumulanti la funzione $g_1(q, \tau)$ viene espansa in serie di Taylor intorno al valore medio della velocità di decadimento [34].

4.3.2 Scattering di raggi X a basso angolo (SAXS)

Le misure SAXS sono state effettuate con uno strumento SAXS-WAXS Hecus X-ray System GMBH (Graz, Austria) dotato di una sorgente di raggi X Genix Microfocus X-Ray. Lo strumento è equipaggiato di due detector, ognuno dei quali è lungo 50 mm (1024 canali). La temperatura è controllata da un sistema Peltier TCCS-3 Hecus. I campioni sono stati analizzati in capillari di diametro 1.5 mm. È stato creato il vuoto, durante le misure, affinché fosse minimizzato lo scattering dell'aria. In questa tecnica viene usato come sorgente un fascio di raggi X di lunghezza d'onda di 1,54 Å (Cu $K\alpha$). In modalità SAXS, la radiazione diffusa viene raccolta a angoli compresi tra 0.1° a 10°. Come è noto, in generale, per i fenomeni di scattering ad una certa lunghezza d'onda λ misurata, la dimensione esplorata ad un certo angolo θ è dell'ordine di $\lambda/2\theta$ (per piccoli angoli $\sin\theta \approx \theta$). Nel *range* angolare di questa tecnica è dunque possibile studiare le caratteristiche di forma e dimensioni di particelle dell'ordine dei 5-25 nm. Quando i raggi X attraversano il campione, gli elettroni degli atomi colpiti sono indotti a oscillare alla frequenza dell'onda incidente e, di conseguenza, a emettere onde secondarie. Nel SAXS si verifica un'interazione tra raggi X e elettroni. Generalmente l'intensità di luce diffusa, mediata su tutte le orientazioni delle particelle sotto esame, può essere espressa come:

$$I(q) = N_p \left(\frac{1}{q} \right) n_e^2 \left(\frac{1}{q} \right) \quad (4.8)$$

dove: $q=4\pi\text{sen}\theta/\lambda$ ed è definito come il vettore di scattering, ottenuto dalla differenza tra il vettore d'onda della radiazione diffusa e il vettore d'onda della radiazione incidente; $N_p(1/q)$ è il numero di elementi che diffondono nel volume irradiato e $n_e(1/q)$ è il numero di elettroni in un atomo a basso angolo. A bassi angoli, l'intensità è funzione del raggio di girazione R_g :

$$I(q) \sim I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (4.9)$$

Il risultato di un esperimento di scattering a basso angolo è influenzato dalla struttura delle particelle e del loro arrangiamento spaziale. La curva di diffusione è il prodotto della funzione di scattering dell'aggregato, noto come fattore di forma $P(q)$, e della funzione di interazione tra i vari aggregati, noto come fattore di struttura $S(q)$. Per tale motivo, possiamo scrivere la seguente relazione:

$$I(q) = P(q) \cdot S(q) \quad (4.10)$$

A diluizione infinita, il fattore di struttura $S(q)$ è uguale a 1 e non interferisce nella determinazione della forma delle particelle [34].

In Appendice I si riporta una breve introduzione alle tecniche di scattering.

4.3.3 Viscosimetro Ubbelohde

La reologia studia la deformazione di un corpo sotto l'effetto delle sollecitazioni. In questo contesto, il corpo è un fluido complesso che può comportarsi come un fluido Newtoniano o meno [35].

La scelta del tipo di viscosimetro o reometro dipende dalle proprietà del liquido da misurare, in funzione alla sua risposta allo *shear stress* a cui è sottoposto. In questo lavoro di tesi, le misure sono state effettuate utilizzando un viscosimetro Ubbelohde, in quanto, da misure preliminari eseguite mediante reometro Paar-Physica UDS 200 su campioni selezionati, le formulazioni analizzate sono risultate comportarsi come fluidi newtoniani.

Il viscosimetro Ubbelohde è uno strumento di vetro, a forma di U, usato per misurare la viscosità cinematica di un liquido (Figura 11).

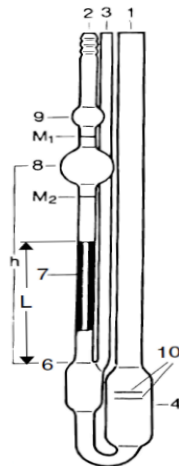


Figura 11. Viscosimetro Ubbelohde

Il viscosimetro Ubbelohde si compone di tre tubi:

- tubo 1 è un serbatoio di stoccaggio (4) come mostrato in Figura 11, dove il fluido viene versato fino alle due linee di riempimento (10);
- tubo 2 contiene un capillare (7), una sfera di misura (8) ed una sfera pre-misura (9) e si estende verso l'alto dal bulbo di livellamento (6).

Il capillare limita il flusso in modo che il fluido possa scorrere a velocità misurabile;

- tubo 3 si estende dal basso del capillare nel bulbo di livellamento verso l'alto, e corre parallelo al tubo 2. Il tubo 3 serve per equilibrare la pressione sopra la superficie del liquido e sotto il fluido (pressione atmosferica). Equilibrando queste due pressioni, la pressione nella colonna del fluido è equivalente alla pressione idrostatica del fluido all'interno e al di sopra del capillare.

A livello operativo, il campione è trasferito nel tubo 1, evitando la formazione di bolle nella soluzione campione. Il menisco del campione è regolato tra le due tacche della posizione 10. Il viscosimetro è fissato verticalmente, ed è lasciato riposare per circa 20 minuti per termostatare il campione. Il tubo 3 è chiuso con un dito, il campione è trasferito al tubo 2 per aspirazione fino al centro del bulbo 9, il dito è rimosso dal tubo 3 e immediatamente posto all'ingresso del tubo 2. Nel momento in cui il campione viene fatto scendere dall'estremità inferiore del tubo capillare, il dito è rimosso dall'ingresso del tubo 2 e con un cronometro è misurato il tempo t (in secondi) necessario al menisco del campione per passare da M1 a M2 nel tubo 2. La viscosità è misurata monitorando il tempo necessario affinché il fluido passi attraverso il tubo capillare, calibrato, sotto la forza generata dalla forza di gravità.

La viscosità cinematica (ν), generalmente espressa in cSt, è quindi calcolata dalla seguente formula:

$$\nu = C \cdot t \quad (4.11)$$

dove C è la costante strumentale del viscosimetro e t il tempo di efflusso misurato da M1 a M2.

Ogni viscosimetro è certificato per misurare un certo intervallo di viscosità, definito dalla sua costante C. I viscosimetri sono prodotti con un diametro capillare calibrato secondo gli standard internazionali per aumentare gli intervalli di misura; esistono vari viscosimetri Ubbelohde in modo da coprire un intervallo di viscosità da 0,3 a 100.000 cSt. Per minimizzare gli errori di turbolenza all'ingresso e ottenere misure affidabili, i capillari sono costruiti in modo da avere un rapporto lunghezza/diametro $L/D > 50$, in modo da consentire al liquido di raggiungere la velocità stazionaria necessaria per generare un flusso laminare stabile.

Poiché le misure sono effettuate sotto la forza di gravità, liquidi ad alta viscosità sono difficili da indagare con questo tipo di viscosimetri. Pertanto la tecnica Ubbelohde si adatta bene a indagare i liquidi che mostrano una viscosità moderata e un comportamento newtoniano.

In Appendice II si riporta un breve confronto tra la viscosità dinamica e la viscosità cinematica.

4.4 Protocollo prove di detergenza

Prove di detergenza sono state eseguite su vetrini da microscopio ricoperti con un film sottile e uniforme di olio di argan puro o sebo artificiale. Il provino è stato immerso in una placca di Petri, contenente 5 ml della soluzione di lavaggio, a RT per 5 minuti sotto agitazione meccanica (240 rpm). Dopo tale processo, il campione è stato immerso per 1 minuto in acqua Milli Q ed infine è stato lasciato asciugare per una notte in essiccatore per evaporare l'acqua in eccesso. L'efficienza di detergenza è stata valutata con metodo gravimetrico, come descritto da Chateau et al [36].

La quantità di sporco rimossa è stata determinata dall'equazione (4.12):

$$\%Sporco\ Rimosso = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

(4.12)

dove m_0 è la massa del provino prima del rivestimento con lo sporco, m_1 è la massa del provino dopo la deposizione dello sporco e m_2 è la massa del provino dopo il test di detergenza con la formulazione testata. [36]

4.5 Tecniche di valutazione efficienza di detergenza

4.5.1 Microscopia a forza atomica (AFM)

La microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica appartenente alla categoria delle tecniche di microscopia a scansione a sonda (SPM). Queste tecniche si basano sulle misura di forze di tipo attrattivo, repulsivo, magnetico, elettrostatico e di Van der Waals, che una punta acuminata esercita sulla superficie del campione. La punta è collegata ad un cantilever ed esplora la superficie del campione, eseguendo scansioni tridimensionali e interagendo con il campione stesso. L'immagine è ottenuta misurando la forza di interazione della punta alla superficie tramite la deflessione del cantilever. In AFM queste forze sono essenzialmente forze repulsive interatomiche a corto raggio. Le interazioni a corto raggio diventano più deboli, aumentando la distanza punta-campione. Quando questa separazione raggiunge valori da 10 a 100 nm, le forze di Van der Waals prevalgono su quelle a corto raggio, anche se sono più deboli. È quindi necessario utilizzare un metodo di rilevazione con una sensibilità elevata. In particolare, nel caso di campioni morbidi, (come materia biologica, materiali polimerici, gel, ecc) le misure AFM in modalità di contatto sono estremamente difficili da realizzare. Per questo motivo, la modalità non-contatto è stata sviluppata negli ultimi venti anni, diventando il metodo più utilizzato in questo tipo di campioni. In modalità non-contatto, grazie ad un elemento piezoelettrico, il cantilever vibra alla sua frequenza di risonanza in direzione perpendicolare alla superficie del campione e cambia la sua ampiezza e/o fase di risonanza a causa dell'interazione punta-superficie. In questo lavoro di tesi, è stato utilizzato un microscopio AFM (XE-7, Park Systems, Figura 12) in modalità non-contatto (sonde NCHR, raggio di

curvatura ca. 5 nm) per studiare la topografia del campione e valutare i risultati delle prove di detergenza delle formulazioni applicate sui provini ricoperti di sporco.



Figura 12. Microscopio a forza atomica PARK Systems XE-7

4.5.2 Microscopia ottica (OM)

La microscopia ottica si basa sull'interazione fra campione e luce visibile (lunghezza d'onda: ca. 400 - 800 nm). È costituito da due sistemi principali:

1. sistema di illuminazione formato dalla sorgente luminosa e da un condensatore (lente e diaframma)
2. sistema ottico formato da una lente obiettivo e una di proiezione.

La radiazione, emessa dalla sorgente luminosa viene indirizzata sul campione per mezzo della lente e l'area illuminata viene determinata dal diaframma, mentre la lente obiettivo ingrandisce e capovolge l'immagine reale, la quale viene nuovamente ingrandita e capovolta dalla lente di proiezione.

La risoluzione è limitata da effetti di diffrazione e interferenza, portando

alla formazione di dischi di Airy di diametro:

$$D_d = \frac{1,22\lambda}{NA} \quad (4.13)$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente ed NA l'apertura numerica, pari a $n\sin(\theta)$ con n indice di rifrazione del mezzo tra campione e lente e θ il semiangolo sotteso dall'apertura. Secondo il criterio di Rayleigh, due oggetti risultano essere distinti fino a quando il massimo di un disco non si sovrappone al minimo dell'altro, quindi il potere risolutivo viene definito dalla legge di Abbe come $D_d/2$. La risoluzione viene aumentata, per esempio, diminuendo la lunghezza d'onda, o aumentando l'apertura numerica (NA), oppure immergendo il campione in un mezzo a indice di rifrazione maggiore come un olio.

Per valutare le proprietà di detergenza delle formulazioni applicate sui provini sporchi è stato utilizzato un microscopio ottico invertito in trasmissione (Nikon Diaphot 300) registrando le immagini con un obiettivo 20x e acquisendole grazie a una camera Nikon DS5M CCD direttamente collegata al PC (Figura 13).



Figura 13. Microscopio ottico Diaphot 300 (Nikon).

4.5.3 Angolo di Contatto

L'angolo di contatto descrive l'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con un'interfaccia liquido-solido. Generalmente è misurato per determinare la bagnabilità di una superficie. Lo strumento utilizzato per misurare questa grandezza termodinamica in questo lavoro è stato un Rame-Hart goniometer Modello 190 CA (Figura 14). Lo strumento è costituito da una camera U1 series (100 fps), illuminatore ottico a luce alogena, porta campione a base inclinata con controllo manuale, sistema di erogazione della goccia automatizzato. Sono state generate gocce sessili di 5 μ l di acqua Milli Q. Gli angoli di contatto di equilibrio sono stati misurati in quattro diverse aree su dieci provini diversi.

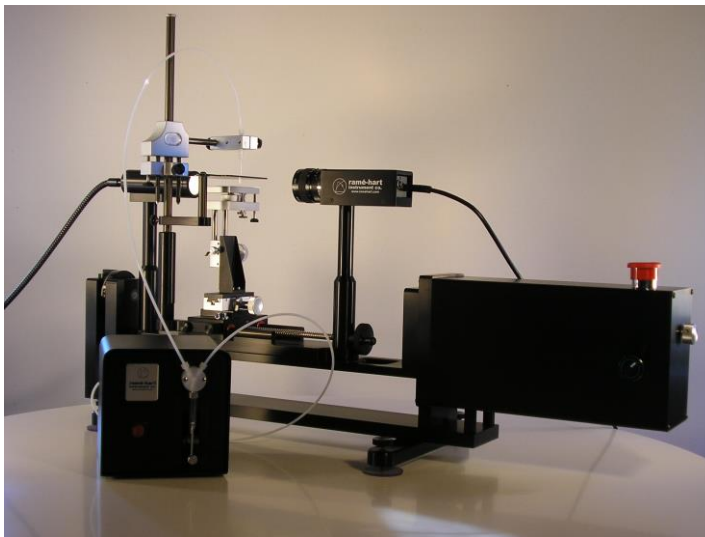


Figura 14. Angolo di contatto Rame-Hart goniometer Modello 190 CA..

5. Caratterizzazione chimico-fisica

Tutte le formulazioni preparate sono state investigate in termini di stabilità e, quando stabili nel tempo, sono state analizzate mediante differenti tecniche chimico-fisiche, ottenendo in particolare informazioni sulle strutture presenti in dispersione e sulla viscosità.

5.1 Diagrammi di fase e Stabilità

Una miscela a tre componenti può essere rappresentata mediante un diagramma ternario (descritto in Figura 15) rappresentata da un triangolo equilatero, dove i vertici indicano i tre tensioattivi puri al 10%p/p, i lati le miscele binarie e i punti interni le formulazioni ternarie.

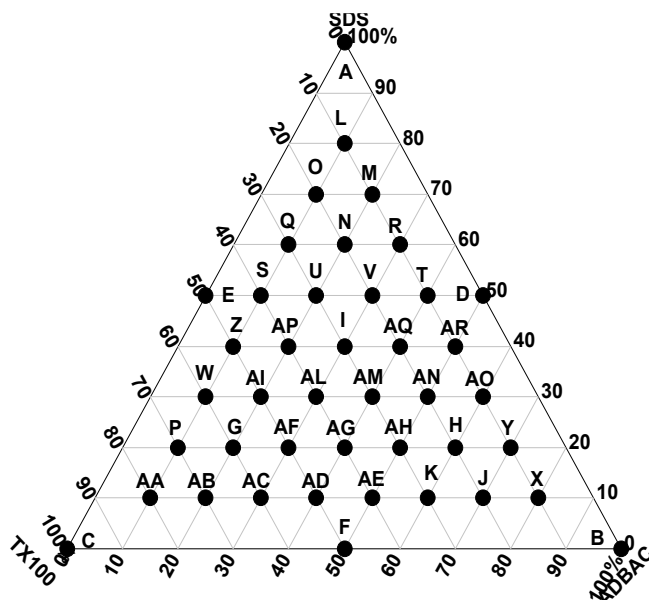


Figura 15. Diagramma ternario rappresentato da triangolo equilatero i cui vertici sono SDS, ADBAC, e TX100 al 10%p/p, i cerchi neri indicano i sistemi puri, binari o ternari ottenuti dalla combinazione di una, due o tre soluzioni madri al 10%p/p.

La stabilità è stata valutata su tutte le possibili combinazioni delle tre soluzioni madri del diagramma ternario a due diversi valori di pH, 7 e 10, per verificare l'effetto del pH alcalino e in particolare l'effetto del $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ utilizzato per ottenere tale pH. Il protocollo utilizzato prevedeva la classificazione dei sistemi secondo il loro aspetto dopo tre settimane a temperatura ambiente (RT): trasparenti, torbide o separate. In Figura 16 in verde sono indicate le formulazioni stabili, in giallo quelle torbide mentre in rosso quelle in cui si è verificata una separazione di fase. La Figura 17 mostra a titolo di esempio un campione stabile (A), uno torbido (D) e uno in cui si ha separazione di fase (G).

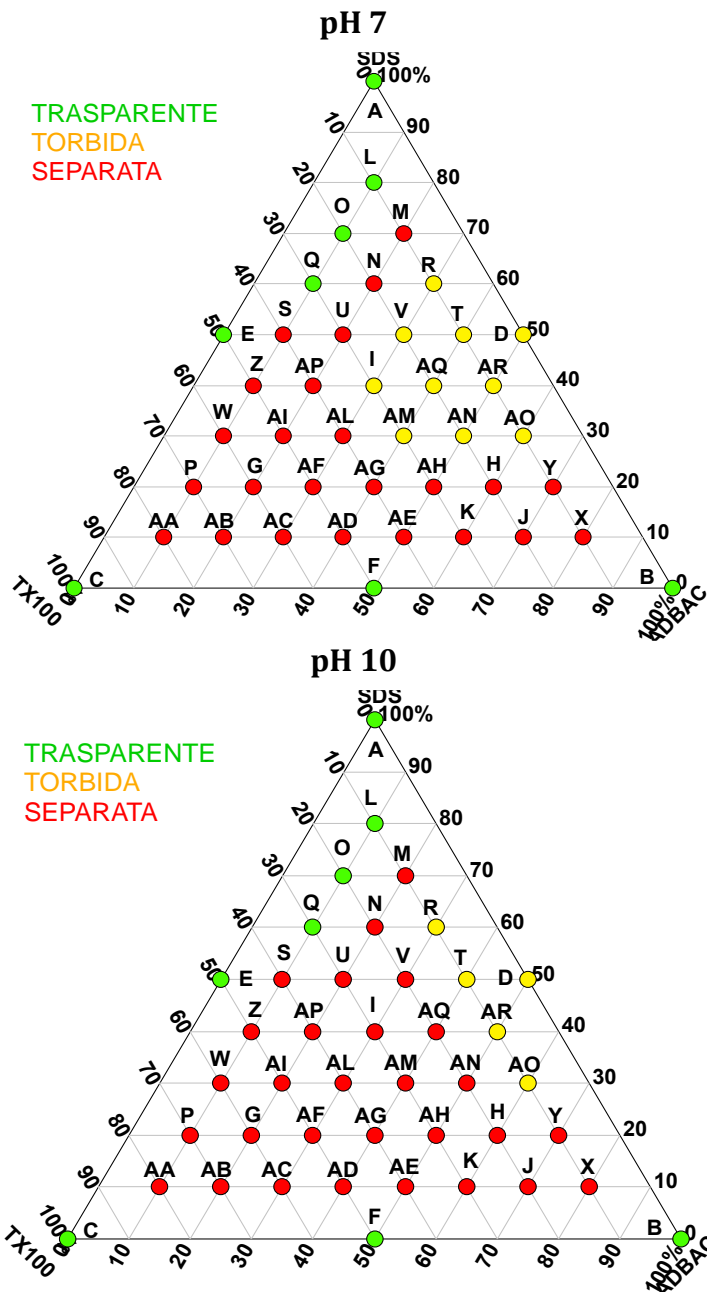


Figura 16. Diagramma ternari a pH 7 e 10: in verde i campioni stabili, in giallo i torbidi e in rosso quelli con separazione di fase.

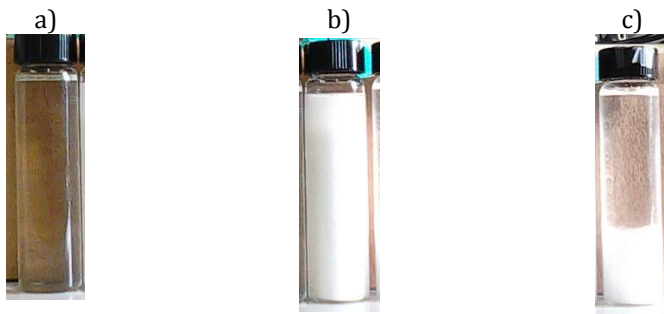


Figura 17. Campioni senza olio: a) formulazione A trasparente, b) formulazione D torbida e c) formulazione G con separazione di fase.

I diagrammi ternari evidenziano una zona estesa di formulazioni instabili, sia a pH neutro che alcalino. In particolare, nelle formulazioni a pH alcalino (di maggiore interesse in vista della loro applicazione commerciale), la regione instabile mostra un'estensione maggiore. Questo può essere intuitivamente interpretato in termini di interazioni tra i tensioattivi carichi presenti nelle formulazioni e nella modulazione di tali interazioni in funzione del pH.

Nelle formulazioni a pH 10 è stato introdotto 0,5% p/p di decano o cicloesano. Le Figure 18 e 19 mostrano i diagrammi ternari in assenza e presenza di decano o cicloesano nelle formulazioni, evidenziando un aumento della regione in cui i campioni appaiono torbidi a scapito di campioni con separazione di fase. I campioni risultati essere separati dopo l'introduzione di 0,5% p/p di cicloesano sono stati classificati seguendo la teoria delle fasi di Winsor. Tutti i campioni separati possono essere assimilati a una fase Winsor di tipo I, dove il tensioattivo è preferenzialmente solubile in acqua formando microemulsioni olio-in-acqua (o/w). [19]

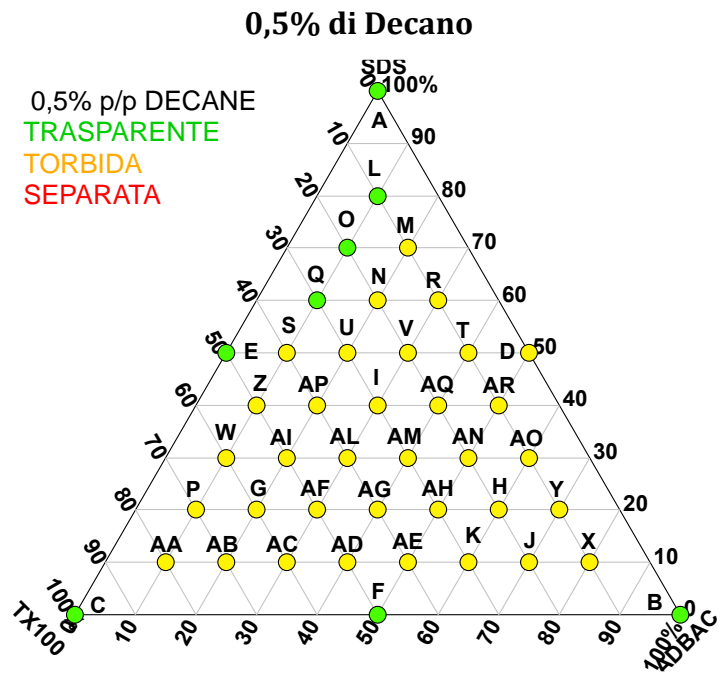
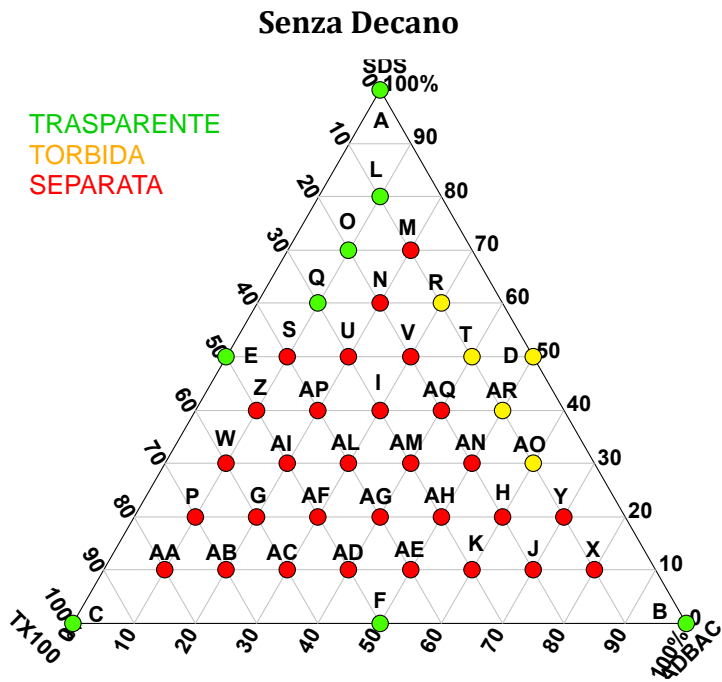
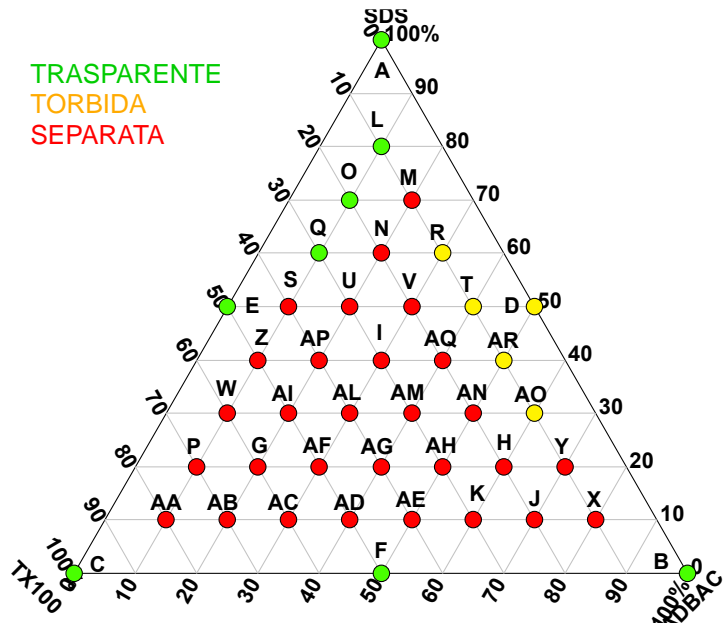


Figura 18. Diagramma ternari a pH 10 senza e con decano: in verde campioni stabili, in giallo torbidi e in rosso separati.

Senza Cicloesano



0,5% di Cicloesano

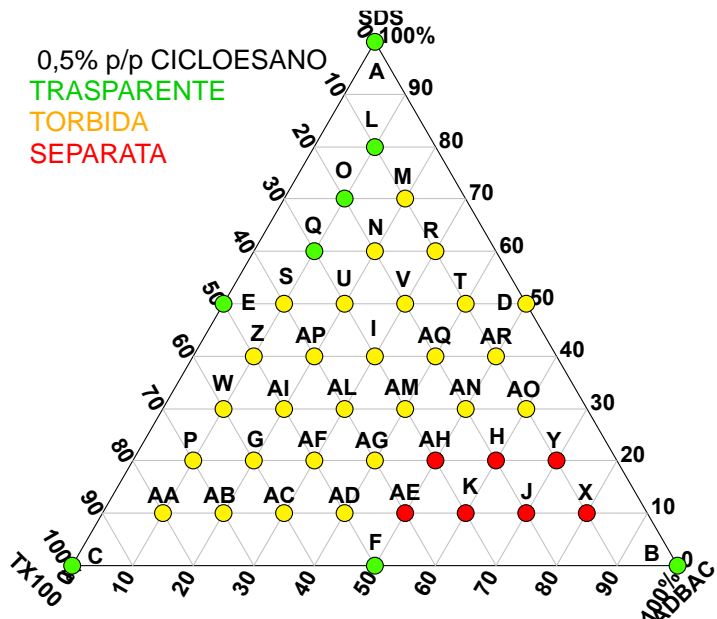


Figura19. Diagramma ternari a pH 10 senza e con cicloesano: in verde campioni stabili, in giallo torbidi e in rosso separati.

Le formulazioni riportate in Tabella 5 sono risultate essere stabili a RT e sono state caratterizzate per essere successivamente applicate nelle prove di rimozione dello sporco da superfici dure.

Tabella 5. Composizione in peso delle formulazioni stabili a RT a pH 10 con e senza 0,5% p/p di olio.

Composizione (% p/p)			
Campioni	SDS	ADBAC	TX100
A	10	0	0
B	0	10	0
C	0	0	10
E	5	0	5
F	0	5	5
L	8	1	1
O	7	1	2
Q	6	1	3

5.2 Dimensione, forma e interazione particelle

Per comprendere il tipo di strutture presenti nelle formulazioni, sono state effettuate misure di scattering dinamico della luce (DLS) e scattering di raggi X a basso angolo (SAXS) sulle soluzioni detergenti stabili dopo tre settimane a RT.

5.2.1 Scattering dinamico di luce (DLS)

Lo scattering dinamico di luce (DLS) è una tecnica in cui la luce diffusa dalle particelle in sospensione viene analizzata da un correlatore di fotoni, per ottenere informazioni sui tempi di rilassamento delle particelle disperse nel sistema, sul coefficiente di diffusione e sul raggio idrodinamico delle particelle stesse, che dipende fortemente dal volume e dalla forma delle particelle.

L'approccio più semplice per l'analisi dei dati è quello di modellare la funzione di autocorrelazione in accordo ad una singola funzione esponenziale, corrispondente ad una singola distribuzione di oggetti monodispersi:

$$g_1(q, \tau) \propto e^{-\Gamma\tau} \quad (5.1)$$

dove $\Gamma = D_T q^2$ (in cui q è il vettore di scattering e D_T è il coefficiente di diffusione traslazionale) e τ è il tempo di correlazione. Se le particelle hanno dimensioni piccole, il loro moto in soluzione sarà rapido e di conseguenza la curva di autocorrelazione relativa avrà tempi di rilassamento minori; viceversa, se le particelle hanno dimensioni maggiori, il loro moto sarà più lento e la curva registrata avrà tempi di rilassamento maggiori.

Le prime misure sono state effettuate su miscele formate da un singolo tensioattivo al 10% p/p (Figura 20). Come si può vedere chiaramente dalle curve (in particolare dall'assenza di una linea di base a tempi lunghi ben definita), i risultati ottenuti sui campioni A e Q non sono compatibili con la presenza di una singola distribuzione di oggetti. Piuttosto, le curve ottenute sperimentalmente sono compatibili la presenza di oggetti di dimensioni ridotte assieme a oggetti la cui dimensione supera i valori massimi investigabili mediante la tecnica. I risultati suggeriscono quindi che i campioni A e Q siano prossimi alla separazione di fase, seppur ciò non sia evidente ad occhio nudo.

Le curve di auto-correlazione sono state analizzate mediante il metodo dei cumulanti al secondo ordine. In Tabella 6 sono riportati i valori dell'inverso del tempo di correlazione Γ espresso in μs^{-1} i, del tempo di correlazione τ

espresso in μs e del raggio idrodinamico R_h espresso in nm dei campioni studiati senza l'aggiunta di oli. E' importante sottolineare come, nel caso dei campioni A e Q, i risultati si riferiscono unicamente agli oggetti di dimensioni minori: infatti, nella modellizzazione delle curve, sono stati considerati unicamente i tempi di rilassamento corrispondenti alla distribuzione di oggetti più piccoli.

Tabella 6. Valori dell'inverso del tempo di correlazione Γ espresso in μs^{-1} , del tempo di correlazione τ espresso in μs e del raggio idrodinamico R_h espresso in nm, per le formulazioni al 10 %p/p di tensioattivo

Campioni	G	t	R_h
	ms^{-1}	ms	nm
A	5,55E-2	18,0	3,2
B	8,01E-2	12,5	1,7
C	1,36E-2	73,5	11,6
E	6,04E-2	16,6	2,6
F	5,59E-2	17,9	2,8
L	3,07E-2	32,6	5,1
O	3,42E-2	29,2	4,6
Q	2,40E-2	41,7	6,6

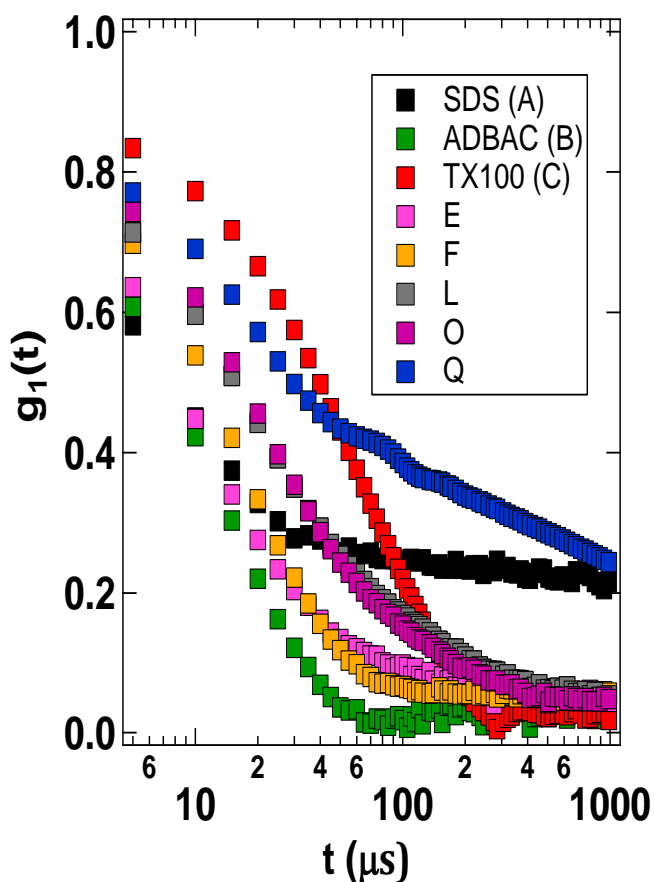


Figura 20. Curve di correlazione, registrate al DLS, dei campioni con il 10% p/p di tensioattivo. In nero formulazione SDS, in verde ADBAC, in rosso TX100, in rosa E, in arancione F, in grigio L, in viola O e in blu Q.

Successivamente sono state studiate le formulazioni in presenza di 0,5% p/p di decano o cicloesano.

In Figura 21 sono riportate le curve di auto-correlazione delle formulazioni in presenza di 0,5% p/p di decano. La linea di base è più alta in confronto alle curve di auto-correlazione riportate in Figura 20, senza decano.

Le curve di auto-correlazione sono state analizzate mediante il metodo dei cumulanti ricavando valori di raggio idrodinamico compresi tra 2,2-12,2nm.

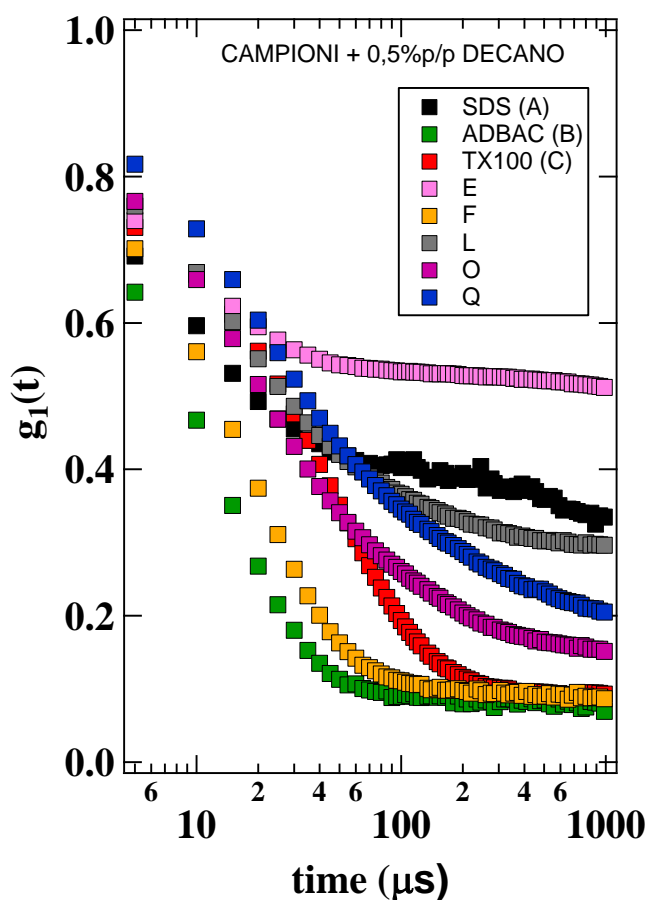


Figure 21. Curve di auto-correlazione, registrate al DLS, per le formulazioni al 10% p/p di tensioattivo e 0,5% p/p di decano. In nero formulazione SDS, in verde ADBAC, in rosso TX100, in rosa E, in arancione F, in grigio L, in viola O e in blu Q.

In Tabella 7 sono confrontati i valori dell'inverso del tempo di correlazione Γ espresso in μs^{-1} , del tempo di correlazione τ in μs e del raggio idrodinamico R_h in nm dei campioni studiati in assenza olio e in presenza dell'0,5% p/p di decano.

Dal confronto del raggio idrodinamico (R_h) delle soluzioni detergenti analizzate in assenza e in presenza di decano si osserva un aumento delle

dimensioni per tutte le formulazioni, ad eccezione del campione C, costituito dal solo TX100, dove si evidenzia una diminuzione di R_h .

Il raggio idrodinamico per il campione di solo TX100 è pari a circa 9 nm in presenza di decano, mentre avevamo ottenuto un valore di circa 12 nm in assenza di olio. In letteratura [37] è stato recentemente dimostrato come l'inserimento in formulazioni a base di TX100 (non alla stessa concentrazione e allo stesso pH del nostro sistema) di un alcano con un numero di atomi di carbonio > 10 induce una diminuzione delle dimensioni, in quanto le molecole di olio sono in competizione per le catene etossiliche sia con il gruppo tetrametilbutil fenolico del TX100 sia con l'acqua di idratazione. Nel nostro caso, anche il decano porta ad un effetto analogo.

I valori di R_h aumentano per le formulazioni a base di SDS e ADBAC. Nel caso di SDS le dimensioni aumentano considerevolmente passando da un valore di R_h di circa 3 nm in assenza di olio a circa 8 nm in presenza di decano. Questo fenomeno è ragionevolmente dovuto alla presenza dell'olio all'interno delle micelle, il quale tende a rigonfiarne la struttura. Nel caso di ADBAC le strutture micellari in soluzione passano da 1,7 nm in assenza di olio a 2,2 nm in presenza di decano. Il rigonfiamento è minore se confrontato con quello verificatosi nella soluzione di SDS. Questo fenomeno può essere ricondotto al rapporto tra olio disciolto e moli di tensioattivo in soluzione. Un incremento minimo di R_h si verifica anche per la formulazione binaria F (50:50 di ADBAC e TX100), mentre R_h aumenta dell'80% in presenza di decano per la formulazione binaria E (50:50 di SDS e TX100). In entrambi i casi, i valori descrivono micelle ingrossate dal decano aggiunto in soluzione, a dispetto della presenza di TX100. Per le miscele ternarie i valori di R_h delle formulazioni L, O e Q mostrano,

rispettivamente, un incremento del 40%, 11,5% e 7% all'aumentare della concentrazione di TX100 nel sistema detergente.

Tabella 7. Valori dell'inverso del tempo di correlazione Γ espresso in μs^{-1} , del tempo di correlazione τ espresso in μs e del raggio idrodinamico R_h espresso in nm per le formulazioni al 10 %p/p di tensioattivo in assenza e presenza di 0,5% di decano.

Campioni	Γ		τ		R_h	
	μs^{-1}		μs		nm	
	/	decano	/	decano	/	decano
A	5,6E-2	1,9E-2	18,0	52,6	3,2	8,2
B	8,0E-2	7,0E-2	12,5	14,3	1,7	2,2
C	1,4E-2	1,8E-2	73,5	55,4	11,6	8,8
E	6,0E-2	1,3E-2	16,6	77,5	2,6	12,2
F	5,6E-2	4,8E-2	17,9	21,1	2,8	3,3
L	3,1E-2	1,9E-2	32,6	52,9	5,1	8,4
O	3,4E-2	3,0E-2	29,2	33,1	4,6	5,2
Q	2,4E-2	2,1E-2	41,7	47,2	6,6	7,1

In Figura 22 sono riportate le curve di auto-correlazione delle formulazioni in presenza di 0,5% p/p di cicloesano. Anche in questo caso è difficile individuare accuratamente una linea di base nei campioni A e Q, per ragioni verosimilmente analoghe a quanto detto in precedenza per i campioni in assenza di olio.

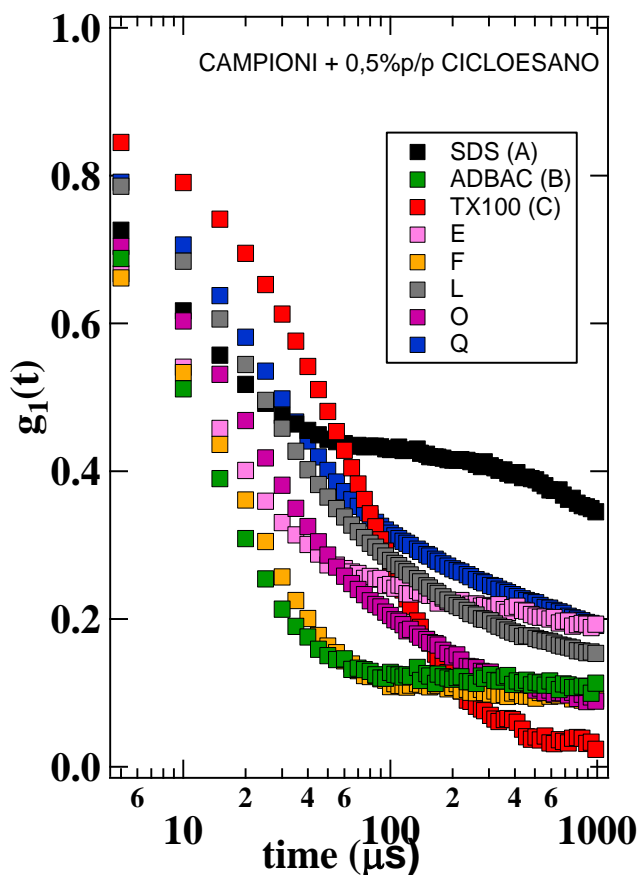


Figure 22. Curve di auto-correlazione, registrate al DLS, dei campioni con 10% p/p di tensioattivo e 0,5% p/p di cicloesano. In nero formulazione SDS, in verde ADBAC, in rosso TX100, in rosa E, in arancione F, in grigio L, in viola O e in blu Q.

In Tabella 8 sono riportati i valori dell'inverso del tempo di correlazione Γ espresso in μs^{-1} , del tempo di correlazione τ in μs e del raggio idrodinamico R_h in nm dei campioni studiati in assenza di oli e in presenza dell'0,5% p/p di cicloesano. I valori di raggio idrodinamico ottenuti mostrano generalmente un aumento delle dimensioni delle micelle in tutte le formulazioni, ad eccezione del campione C in cui è presente solo TX100. Questo risultato non è in totale accordo con quanto recentemente riportato

in letteratura, ma è da sottolineare come le condizioni dei nostri esperimenti siano significativamente differenti.

Il raggio idrodinamico (R_h) per il campione di solo TX100 è pari a 11,7 nm in presenza di cicloesano e di 11,6 nm in assenza di olio. L'inserimento nella formulazione a base di TX100 di un olio di piccole dimensioni, come il cicloesano favorisce l'ingrossamento delle micelle fino ad un 20% in ottimali rapporti di frazione in volume di olio disciolto e tensioattivo ($\varphi_{\text{olio}}/\varphi_{\text{tensioattivo}}=0,2$). Nel nostro caso l'aggiunta di cicloesano nella formulazione di TX100 modifica le dimensioni delle micelle solo di 0,1 nm riconducibile al rapporto $\varphi_{\text{olio}}/\varphi_{\text{tensioattivo}}=0,05$. [37]

Nel caso di sistemi a base di SDS, le dimensioni aumentano considerevolmente passando da un valore di R_h di circa 3 nm in assenza di olio a 5 nm in presenza di cicloesano. Questo fenomeno può essere ricondotto alla presenza di olio all'interno delle micelle, il quale tende a rigonfiarne la struttura. Nel caso di ADBAC le strutture micellari in soluzione passano da 1,7 nm in assenza di olio a 2,4 nm in presenza di cicloesano. Il rigonfiamento è minore se confrontato con quello verificatosi nella soluzione di SDS. Un incremento di R_h si verifica sia per la formulazione binaria F (50:50 di ADBAC e TX100) che per la E (50:50 di SDS e TX100) dove le dimensioni delle micelle in presenza di cicloesano aumentano rispettivamente del 32% e del 18%, descrivendo micelle ingrossate dalla presenza di olio. Anche nel caso delle miscele ternarie i valori di R_h delle formulazioni L, O e Q mostrano, rispettivamente, un aumento del 7%, 16% e 3% delle dimensioni delle micelle confermando la presenza di olio all'interno delle micelle.

Tabella 8. Valori dell'inverso del tempo di correlazione Γ espresso in μs^{-1} , del tempo di correlazione τ espresso in μs e del raggio idrodinamico R_h espresso in nm al 10 %p/p di tensioattivo in assenza e presenza di 0,5% di cicloesano.

Campioni	Γ		τ		R_h	
	μs^{-1}		μs		nm	
	/	cicloesano	/	cicloesano	/	cicloesano
A	5,6E-2	3,0E-2	18,0	33,4	3,2	5,3
B	8,0E-2	6,7E-2	12,5	15,0	1,7	2,4
C	1,4E-2	1,4E-2	73,5	74,1	11,6	11,7
E	6,0E-2	4,2E-2	16,6	23,9	2,6	3,8
F	5,6E-2	4,7E-2	17,9	21,5	2,8	3,4
L	3,1E-2	2,9E-2	32,6	34,7	5,1	5,5
O	3,4E-2	2,9E-2	29,2	35,1	4,6	5,5
Q	2,4E-2	2,3E-2	41,7	42,8	6,6	6,8

5.2.2 Scattering di raggi X a basso angolo (SAXS)

Il SAXS è una tecnica che permette di determinare la forma, la dimensione, da pochi nanometri a 100 nanometri, e la struttura interna di aggregati supramolecolari, come micelle o sistemi “self-assembled”.

Gli esperimenti, su campioni stabili, sono stati eseguiti a 25°C con un HECUS S3-MICRO SWAXS-camera (Kratky), dotato di un rivelatore sensibile alla posizione (OED 50 M 1024 canali di larghezza di 54 μm). La radiazione di lunghezza d'onda, pari a $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ $\text{K}\alpha\text{Cu}$, è stata fornita da un generatore di raggi X Genix operante ad una potenza massima di 50W. La distanza campione-rivelatore era di 281 mm. Il volume tra il campione e il rivelatore è stato tenuto sotto vuoto, durante le misure, per minimizzare lo scattering dell'aria. I campioni sono stati posti in tubi capillari di borosilicato con cammino ottico di 1,5 mm e sigillati con colla a caldo. Le formulazioni analizzate tramite SAXS sono riportate in Figura 23 in cui

sono mostrati i profili di diffusione per i campioni contenenti un tensioattivo puro A, B, C, per le binarie E ed F; ed infine per le miscele ternarie L, O e Q. Ad eccezione del campione B, in tutti gli altri casi si evidenzia la presenza di un picco associabile a una interazione tra gli oggetti presenti in soluzione.

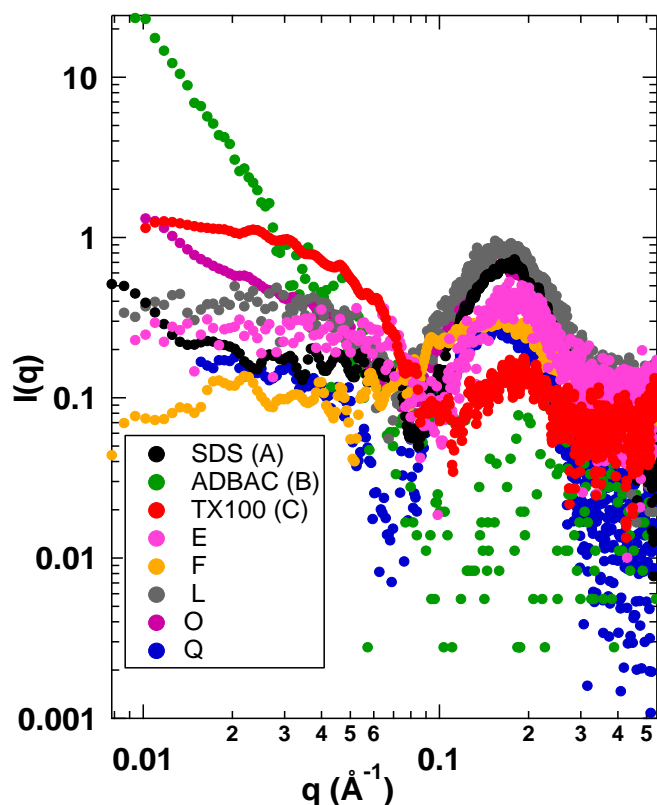


Figura 23. Profili di scattering delle formulazioni: in nero SDS (A), in verde ADBAC (B), in rosso TX100 (C), in rosa E, in arancione F, in grigio L, in viola O e in blu Q.

I valori Scattering Length Density (SLD), riportati in Tabella 9, sono stati calcolati per ogni tensioattivo sulla base della sua composizione chimica, differenziando il valore per le sezioni idrofobiche e idrofiliche, tenendo conto del suo probabile orientamento nella formazione delle micelle in

acqua. Le code idrofobiche affollano l'interno, al fine di minimizzare il loro contatto con l'acqua mentre le teste idrofile restano sulla superficie esterna al fine di massimizzare il loro contatto con l'acqua.

Tabella 9. Valori di Scattering Length Density del solvente acqua, SDS, TX100, ADBAC utilizzati nell'analisi dei profili SAXS.

Composti	Formula	Densità	SLD
		g/cm^3	10^{-6}\AA^{-2}
Solvente	H ₂ O	1,0	9,47
SDS	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	1,01	9,33
SDS testa	SO ₄ Na	2,66	22,6
SDS coda	C ₁₂ H ₂₅	0,75	7,30
TX100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) ₁₀	1,07	9,97
TX100 testa	O(C ₂ H ₄ O) ₁₀	0,882	8,14
TX100 coda	C ₁₄ H ₂₂	0,764	7,30
ADBAC	C ₁₇ H ₃₀ NCl	0,98	9,18
ADBAC testa	C ₂ H ₆ NCl	1,04	9,78
ADBAC coda	C ₁₅ H ₂₄	0,77	7,30

In Figura 24 è riportato la curva di SAXS del campione A, SDS al 10%p/p. La curva è stata fittata con il programma IGOR PRO, utilizzando la macro NCNR analysis, applicando la funzione PolyCore con fattore di struttura_Screened Coulomb. La macro (così come tutte le macro successive) è stata modificata in modo da tenere conto del fatto che i risultati sperimentali non sono in intensità assolute. La funzione che ha fornito il miglior fitting corrisponde al profilo di scattering per particelle sferiche cariche polidisperse con una struttura core-shell. Gli SLD del core $7,3 \cdot 10^{-6}$, del solvente acqua $9,47 \cdot 10^{-6}$ e dello shell a $2,2 \cdot 10^{-5}$ ⁵ insieme a temperatura, costante dielettrica e concentrazione di sale monovalente nel sistema sono mantenuti fissi durante il fitting. I risultati ottenuti sono stati: raggio del core (R_{core}) 19,6 Å, spessore shell=2,2 Å e polidispersità di 0,1. La carica è di circa 12. [38]

Maggiori dettagli sulle funzioni utilizzate sono riportate in Appendice I.

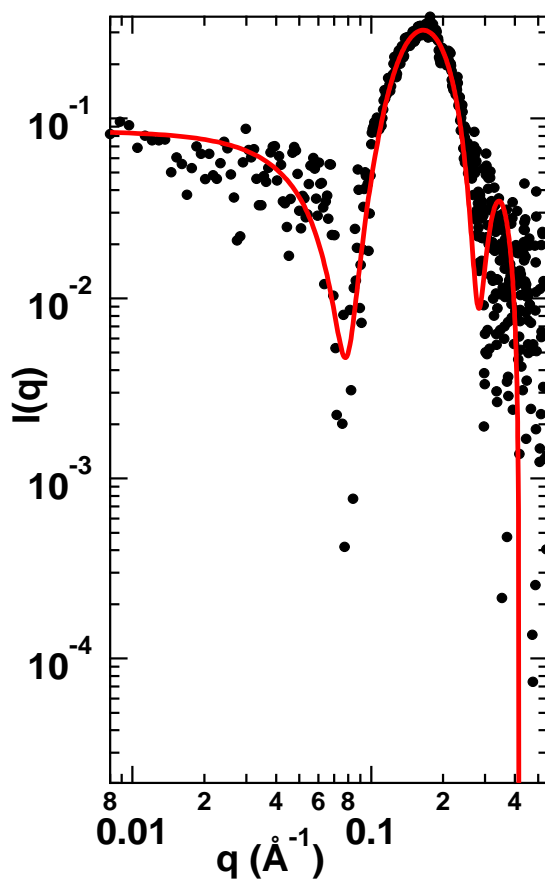


Figura 24. Profilo di scattering del campione SDS (A) al 10 p/p rappresentato da cerchi neri. La linea rossa mostra il fitting ottenuto applicando la funzione PolyCore con fattore di struttura_Screened Coulomb.

In Figura 25 è riportato il profilo di scattering del campione B, ADBAC al 10%p/p. La curva è stata fittata applicando la funzione PolyCoreShell associata a un fattore di struttura di tipo pearl-necklace (Chen-Teixeira) La funzione calcola il profilo di scattering di particelle sferiche polidisperse con una struttura core-shell, associate in una struttura frattalica. Gli SLD del core $7,3 \cdot 10^{-6}$, del solvente acqua $9,47 \cdot 10^{-6}$ e dello shell a $9,78 \cdot 10^{-6}$. In

Tabella 10 sono riportati i valori dei parametri principali ottenuti dal miglior fitting.

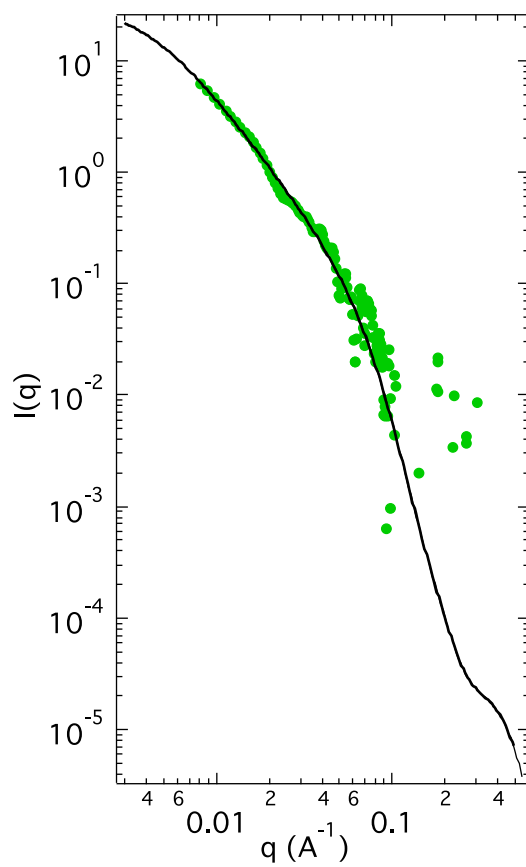


Figura 25. Profilo di scattering del campione ADBAC (B) al 10 p/p rappresentato da cerchi verdi. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione PolyCoreShell con fattore di struttura di Chen_Teixeira.

Tabella 10. Valori di raggio del core (Rcore) in Å, spessore dello shell in Å, diametro frattale, lunghezza di correlazione in Å ottenuti per il campione ADBAC al 10 p/p dopo fitting del profilo di scattering.

Parametri principali di fitting	Valori
Raggio del core (Å)	17,4
Raggio dello shell (Å)	13,5
Diametro frattale (D)	2,1
Lunghezza di correlazione (Å)	233,5

La formulazione al 10% p/p di TX100, riportata in Figura 26, è stata analizzata utilizzando una funzione Prolate con fattore di struttura_Screened Coulomb. La macro è stata modificata per mantenere reale la frazione in volume dei campioni analizzati. La funzione calcola il fattore di forma per particelle prolate con una struttura core-shell. Gli SLD del core $7,3 \cdot 10^{-6}$, del solvente acqua $9,47 \cdot 10^{-6}$ e dello shell a $8,14 \cdot 10^{-6}$ insieme a temperatura, costante dielettrica e concentrazione di sale monovalente nel sistema sono stati mantenuti fissi. In Tabella 11 sono riportati i valori dei parametri principali ottenuti dal miglior fitting. Il potenziale di interazione è di 31.

Tabella 11. Valori di raggio del core maggiore e minore in Å e di raggio dello shell maggiore e minore in Å, ottenuti per il campione TX100 al 10 p/p dopo fitting del profilo di scattering.

Parametri principali di fitting	Valori
Raggio maggiore del core (Å)	145,1
Raggio minore del core (Å)	11,9
Raggio maggiore dello shell (Å)	149,8
Raggio minore dello shell (Å)	25,9

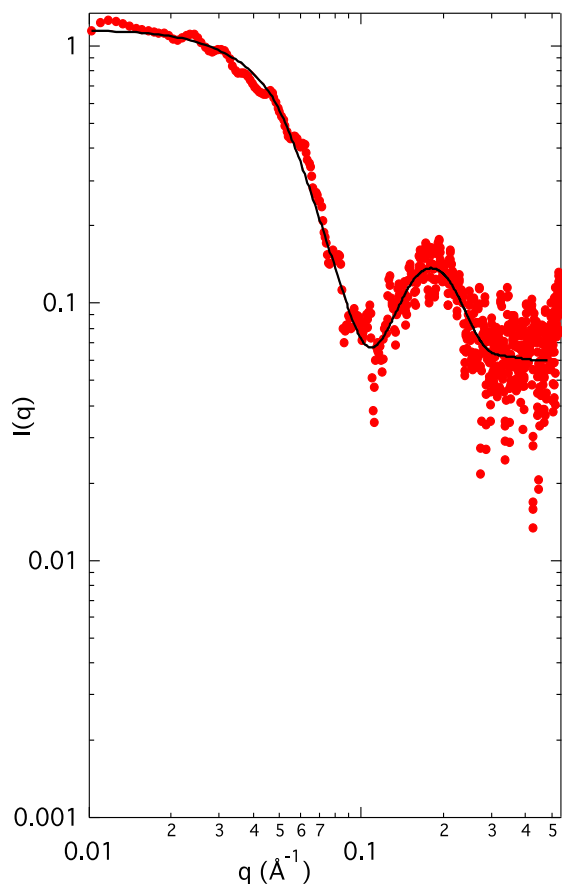


Figura 26. Profilo di scattering del campione TX100 (C) al 10 p/p rappresentato da cerchi rossi. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione Prolate con fattore di struttura_Screened Coulomb.

In Figura 27 è riportato il profilo di scattering del campione E, miscela binaria al 50:50 di SDS e TX100 entrambi al 10% p/p. La curva è stata fittata con il programma IGOR PRO, utilizzando la macro NCNR analysis, applicando la funzione PolyCore con fattore di struttura_Screened Coulomb. La funzione calcola il fattore di forma per particelle sferiche polidisperse con una struttura core-shell.

In Tabella 12 sono riportati i valori dei parametri principali ottenuti dal miglior fitting mantenendo fissi SLD del core $7,3 \cdot 10^{-6}$, del solvente acqua $9,47 \cdot 10^{-6}$, insieme alla temperatura, costante dielettrica e concentrazione di sale monovalente nel sistema.

Tabella 12. Valori di raggio del core in Å, polidispersità espresso come frazione dell'unità [0 e 1], spessore dello shell in Å, ottenuti per il campione E al 10 p/p dopo fitting del profilo di scattering.

Parametri principali di fitting	Valori
Raggio del core (Å)	19,2
Polidispersità [0,1]	0,12
Spessore dello shell (Å)	1,58

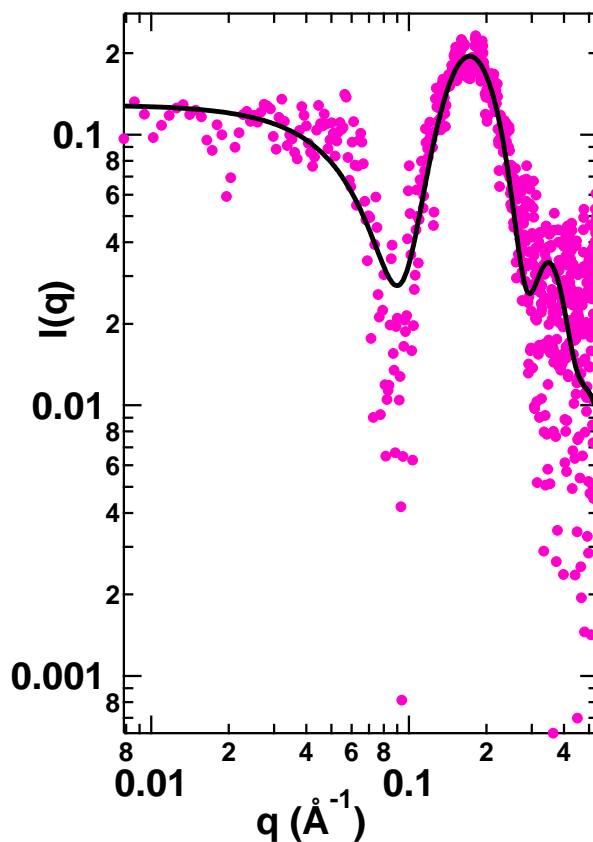


Figura 27. Profilo di scattering del campione E, miscela binaria 50:50 di TX100 e SDS, entrambi al 10% p/p rappresentato da cerchi rosa. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione PolyCore con fattore di struttura_Screened Coulomb.

In Figura 28 è riportato il profilo di scattering del campione F, miscela binaria al 50:50 di ADBAC e TX100 entrambi al 10% p/p. La curva è stata fittata con il programma IGOR PRO, utilizzando la macro NCNR analysis, applicando la funzione Prolate. La funzione calcola il fattore di forma per particelle sferiche polidisperse con una struttura core-shell. Il potenziale di interazione è -1,1.

In Tabella 13 sono riportati i valori dei parametri principali ottenuti dal miglior fitting mantenendo fissi SLD del core $7,3 \cdot 10^{-6}$, del solvente acqua $9,47 \cdot 10^{-6}$, insieme alla temperatura, costante dielettrica e concentrazione di sale monovalente nel sistema. La carica ottenuta è pari a -1,1.

Tabella 13. Valori di raggio del core maggiore e minore in Å e di raggio dello shell maggiore e minore in Å, ottenuti per il campione F al 10 p/p dopo fitting del profilo di scattering.

Parametri principali di fitting	Valori
Raggio maggiore del core (Å)	66,2
Raggio minore del core (Å)	35,2
Raggio maggiore dello shell (Å)	40,6
Raggio minore dello shell (Å)	6,6

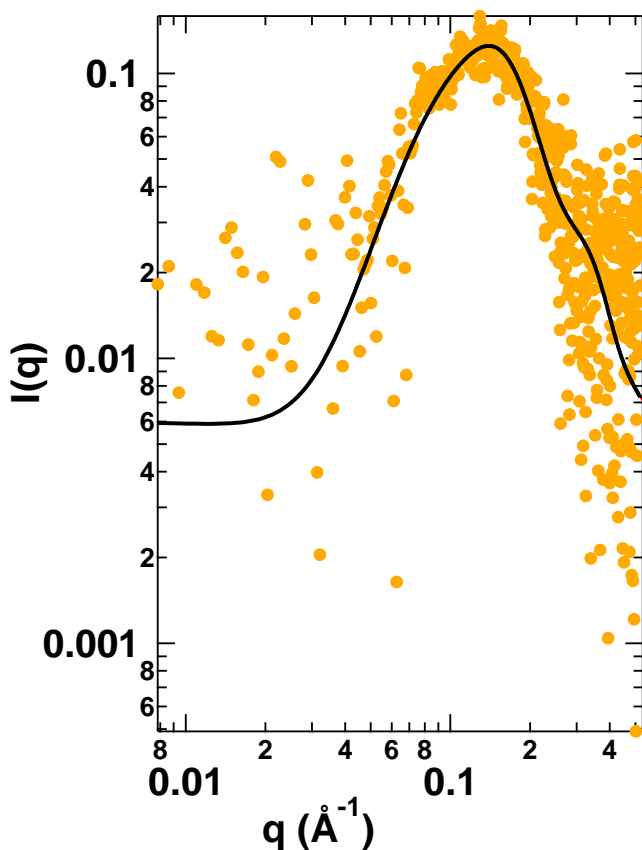


Figura 28. Profilo di scattering del campione F, miscela binaria 50:50 di ADBAC e TX100 entrambi al 10% p/p rappresentato da cerchi arancioni. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione Prolate

In Figura 29, 30, 31 sono riportati i profili di scattering dei campioni L, O e Q, miscele ternarie formate dall' 80, 70, 60 % dalla soluzione madre di SDS 10% p/p. Le curve sono state fittate con il programma IGOR PRO, utilizzando la macro NCRS analysis, applicando la funzione Prolate con fattore di struttura_Screened Coulomb. La funzione calcola il profilo di scattering per particelle sferiche polidisperse con una struttura core-shell. In Tabella 14 sono riportati i valori dei parametri principali ottenuti dal fitting mantenendo fissi SLD del core $7,3 \cdot 10^{-6}$, del solvente $9,47 \cdot 10^{-6}$,

insieme a temperatura, costante dielettrica e concentrazione di sale monovalente nel sistema. Il valore di potenziale di interazione ottenuto è pari a 3,3 per la formulazione L, -5,5 per O e -5,7 per Q.

Tabella 14. Valori di raggio del core maggiore e minore in Å e di raggio dello shell maggiore e minore in Å, ottenuti per i campione ternari L, O e Q al 10 p/p dopo fitting del profilo di scattering

Parametri principali di fitting	Valori		
	L	O	Q
Raggio maggiore del core (Å)	84,0	83,4	83,2
Raggio minore del core (Å)	9,4	11,8	9,8
Raggio maggiore dello shell (Å)	75,1	90,4	74,1
Raggio minore dello shell (Å)	29,6	25,4	28,1

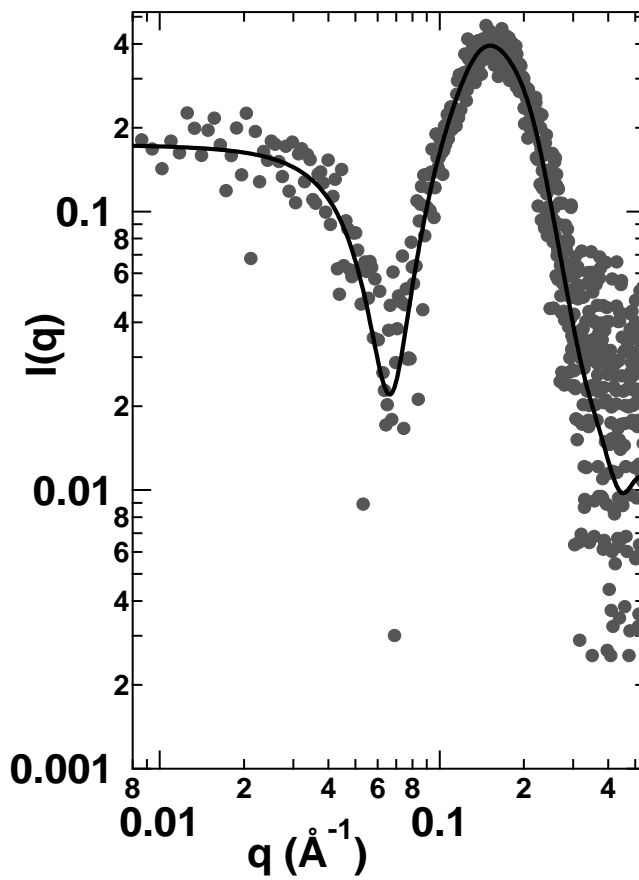


Figura 29. Profilo di scattering del campione L, miscela ternaria 80:10:10 di SDS, ADBAC, TX100 al 10% p/p rappresentato da cerchi grigi. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione Prolate con fattore di struttura_Screened Coulomb.

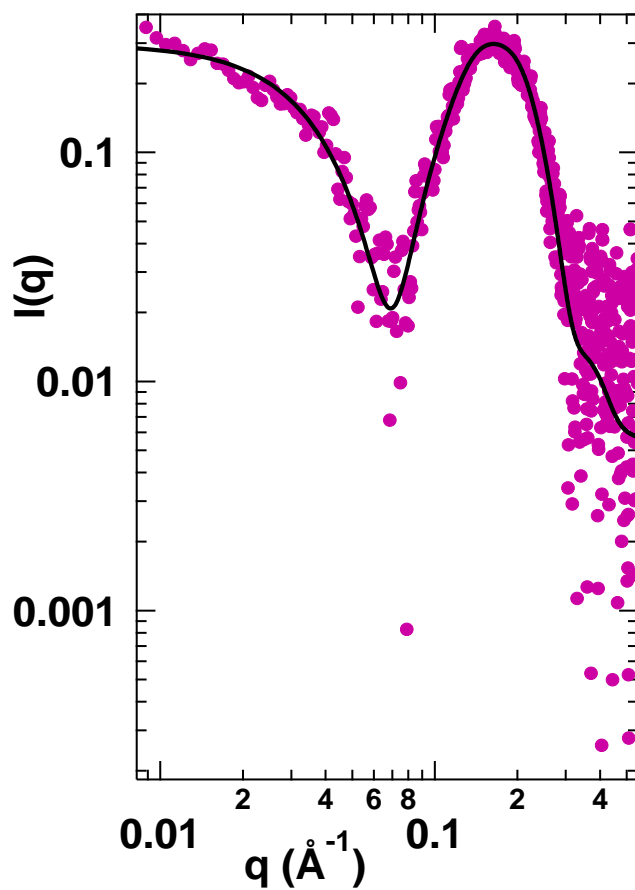


Figura 30. Profilo di scattering del campione O, miscela ternaria 70:10:20 di SDS, ADBAC, TX100 al 10% p/p rappresentato da cerchi viola. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione Prolate con fattore di struttura_Screened Coulomb.

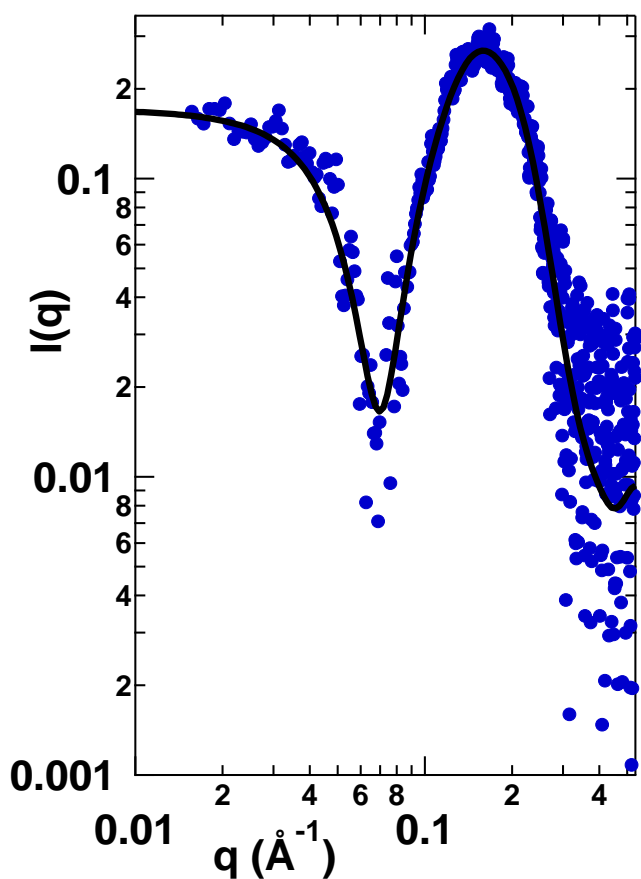


Figura 31. Profilo di scattering del campione Q, miscela ternaria 60:10:30 di SDS, ADBAC, TX100 al 10% p/p rappresentato da cerchi blu. La linea nera mostra il fitting ottenuto applicando la funzione Prolate con fattore di struttura_Screened Coulomb.

In Tabella 15 sono riportate le funzioni applicate nel fittare le curve SAXS delle formulazioni detergenti in assenza di olii, assieme ai principali valori ottenuti dal fitting.

Le curve SAXS dei sistemi puri evidenziano la formazione di strutture core-shell e la presenza di un picco d'interazione per la formulazione a base di SDS e di TX100, mentre non è presente nella formulazione a base di ADBAC. I sistemi binari E ed F, miscele binarie 50:50 di TX100:SDS e TX100:ADBAC, mostrano curve con picchi di interazione ma con geometrie diverse. Il

profilo della curva E assomiglia molto a quello ottenuto per la soluzione detergente di solo SDS e anche i valori di raggio di core, spessore dello shell e la polidispersità sembrano confermarlo. La carica diminuisce in modo consistente e questo suggerisce la formazione di micelle miste. Invece il profilo della curva F evidenzia un allargamento del picco di interazione seguita dalla diminuzione delle dimensioni della micella prolata e una conseguente diminuzione del potenziale di interazione. I dati ottenuti evidenziano un'interazione tra le molecole dei due tensioattivi con conseguente presenza di micelle miste. La presenza di picchi di interazione è evidente anche nelle curve SAXS relative alle micelle ternarie. Le curve sono molto simili alla curva ottenuta per il sistema detergente a base di SDS, in accordo con la composizione di tali sistemi; infatti le formulazioni L, O e Q contengono 80, 70 e 60% di SDS con un aumento della concentrazione di TX100. I profili SAXS sono analizzati applicando una funzione consistente con micelle prolate, come nel caso del campione a base di TX100, ottenendo micelle di dimensioni più piccole. La carica, nel caso della formulazione L, presenta valori vicini a quelli ottenuti per il TX100. In questa formulazione la concentrazione di TX100 è inferiore a quella nei sistemi O e Q. Questo valore sembra indicare la presenza di interazione tra micelle e la formazione di strutture miste.

Tabella 15. Tabella riassuntiva. Funzione applicata per fittare la curva SAXS, valori principali ottenuti dal miglior fitting e parametro di interazione per le formulazioni detergenti analizzate in assenza di olii.

Campioni	Funzione	Valori principali ottenuti dal fitting		Interazione
A	PolyCore_Screened Coulomb	R Core (Å)	19,6	Carica 12
		Spessore Shell(Å)	2,2	
		Poly	0,1	
B	PolyCoreShell_Chen Texeira	R Core (Å)	17,4	Lunghezza di correlazione 233 Å
		R Shell(Å)	13,5	
		Diametro frattale (D)	2,1	
C	Prolate_Screened Coulomb	R _{max} Core (Å)	145,1	Carica 31
		R _{min} Core (Å)	11,9	
		R _{max} Shell (Å)	149,8	
		R _{min} shell (Å)	25,9	
E	PolyCore_Screened Coulomb	R Core (Å)	19,2	Carica -4,2
		Spessore Shell(Å)	1,58	
		Poly	0,12	
F	Prolate_Screened Coulomb	R _{max} Core (Å)	66,2	Carica -1,1
		R _{min} Core (Å)	35,2	
		R _{max} Shell (Å)	40,6	
		R _{min} shell (Å)	6,6	
L	Prolate_Screened Coulomb	R _{max} Core (Å)	84,0	Carica 3,3
		R _{min} Core (Å)	9,4	
		R _{max} Shell (Å)	75,1	
		R _{min} shell (Å)	29,6	
O	Prolate_Screened Coulomb	R _{max} Core (Å)	83,4	Carica -5,7
		R _{min} Core (Å)	11,8	
		R _{max} Shell (Å)	90,4	
		R _{min} shell (Å)	25,4	
Q	Prolate_Screened Coulomb	R _{max} Core (Å)	83,2	Carica -5,5
		R _{min} Core (Å)	9,8	
		R _{max} Shell (Å)	74,1	
		R _{min} shell (Å)	28,1	

5.3 REOLOGIA

5.3.1 Viscosimetro Ubbelohde

Per valutare la viscosità delle formulazioni detergenti è stato utilizzato viscosimetro capillare di tipo Ubbelohde, il quale misura il tempo necessario al fluido per passare attraverso un tubo capillare calibrato sotto la forza di gravità. Tale tempo è quindi moltiplicato per la costante strumentale del viscosimetro C , ottenendo la viscosità cinematica espressa in cSt. In questo lavoro è stato utilizzato un viscosimetro certificato con una costante di 0,01055.

In Tabella 16 sono riportati i valori di viscosità delle formulazioni al 10 p/p in assenza di oli. La misura è stata ripetuta tre volte per ogni campione.

Tabella 16. Valori di viscosità e deviazione standard delle formulazioni al 10% p/p a RT in assenza di olii.

Campioni	Viscosità	Deviazione standard
	cSt	
A	1,19	0,04
B	1,37	0,02
C	2,26	0,01
E	1,60	0,02
F	1,46	0,01
L	1,95	0,01
O	7,67	0,05
Q	8,18	0,04

I valori di viscosità sono compresi tra 1,19 e 2,26 cSt per le formulazioni a A, B, C, E F e L; invece i campioni O e Q mostrano valori di viscosità 4 volte maggiori del valore ottenuto per il campione L.

In Tabella 17 sono confrontati i valori di viscosità ottenuti per i sistemi di detergenza in assenza di olii e in presenza di 0,5% p/p decano o di cicloesano. Tutte le misure sono state ripetute tre volte al fine di minimizzare l'errore della misura.

Tabella 17. Valori di viscosità e deviazione standard delle formulazioni in assenza di olii, in presenza di 0,5% p/p di decano e in presenza di 0,5%p/p di cicloesano.

Campioni	Senza olio		0,5% decano		0,5% cicloesano	
	Viscosità	Deviazione standard	Viscosità	Deviazione standard	Viscosità	Deviazione standard
	cSt		cSt		cSt	
A	1,19	0,04	1,55	0,01	1,77	0,02
B	1,37	0,02	1,46	0,004	1,56	0,003
C	2,26	0,01	1,70	0,01	2,54	0,01
E	1,60	0,02	1,62	0,01	1,83	0,04
F	1,46	0,01	1,56	0,004	1,83	0,03
L	1,95	0,01	1,82	0,01	2,53	0,01
O	7,67	0,05	1,92	0,02	2,87	0,07
Q	8,18	0,04	2,17	0,01	3,95	0,04

Dal confronto dei dati di viscosità delle soluzioni detergenti analizzate in assenza e in presenza di decano si osserva un aumento della viscosità per tutte le formulazioni, ad eccezione delle viscosità sia per il campione C costituito dal solo TX100 sia per le formulazioni ternarie, mentre in presenza di cicloesano per le formulazioni ternarie.

In presenza di decano la viscosità per il campione di solo TX100 è pari a 1,7 cSt rispetto a 2,26 cSt in assenza di olio e per le miscele ternarie i valori sembrano indicare la formazione di micelle miste, in particolare le viscosità delle formulazioni L, O e Q mostrano, rispettivamente, una diminuzione dal 6 al 75% all'aumentare della concentrazione di TX100 nel sistema detergente. L'inserimento di un olio di grandi dimensioni e di non facile penetrazione nelle micelle formate da TX100, come il decano, evidenzia una forte correlazione tra le dimensioni delle micelle e la viscosità del sistema. [37]

La correlazione tra il raggio idrodinamico e la viscosità spiega bene anche l'aumento della viscosità per le formulazioni a base di SDS e ADBAC, oltre che per la formulazione binaria E (50:50 di SDS e TX100) e per la formulazione binaria F (50:50 di ADBAC e TX100) in presenza di decano. In particolare i valori di viscosità ottenuti per le miscele binarie descrivono micelle ingrossate dal decano disciolto in soluzione le quali non sembrano risentire della presenza del TX100. (Figura 32) Dal confronto dei dati di viscosità delle soluzioni detergenti analizzate in assenza e in presenza di cicloesano si osserva un aumento della viscosità per tutte le formulazioni, ad eccezione delle viscosità per le formulazioni ternarie O e Q.

In presenza di cicloesano la viscosità per formulazioni O e Q mostrano una diminuzione superiore al 50% del valore di viscosità all'aumentare della concentrazione di TX100 nel sistema detergente. Questo valore sembra indicare la formazione di micelle miste con una conseguente diminuzione del numero di interazioni particella-particella. (Figura 32)

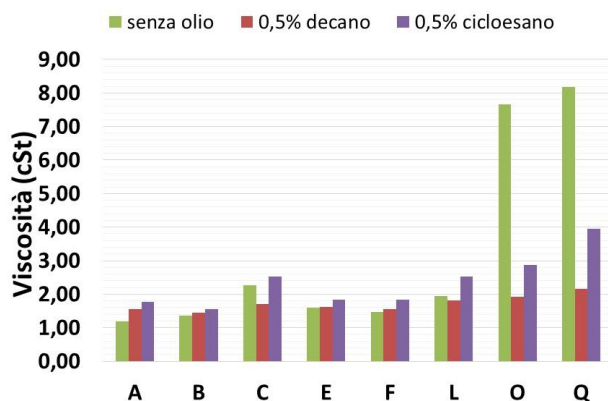


Figura 32. Grafico ad istogramma: confronto tra i valori di viscosità in cSt per le formulazioni al 10% p/p di tensioattivo, in verde senza olio, in rosso in presenza di 0,5% p/p di decano, in viola in presenza di 0,5% p/p di cicloesano.

5.4 Discussione dati

Le formulazioni detergenti, studiate in questo lavoro di tesi, dopo essere state valutate stabili a RT, sono state caratterizzate a livello chimico-fisico evidenziando dei cambiamenti sia in dimensioni sia in viscosità dopo aver disciolto 0,5% p/p di decano o cicloesano. I valori delle formulazioni detergenti in assenza di olio sono state utilizzate come riferimento per evidenziare le variazioni delle proprietà in presenza di oli.

Tabella 18. Valori di raggio idrodinamico (R_h) in nm e viscosità in cSt delle formulazioni detergenti in assenza di olio e in presenza di 0,5% p/p di decano o cicloesano di olio.

Campioni	Raggio idrodinamico R_h			Viscosità		
	nm			cSt		
	senza olio	0,5% p/p decano	0,5% p/p cicloesano	senza olio	0,5% p/p decano	0,5% p/p cicloesano
A	3,2	8,2	5,3	1,19	1,55	1,77
B	1,7	2,2	2,4	1,37	1,46	1,56
C	11,6	8,8	11,7	2,26	1,70	2,54
E	2,6	12,2	3,8	1,60	1,62	1,83
F	2,8	3,3	3,4	1,46	1,56	1,83
L	5,1	8,4	5,5	1,95	1,82	2,53
O	4,6	5,2	5,5	7,67	1,92	2,87
Q	6,8	7,1	6,8	8,18	2,17	3,95

In Tabella 18 sono riportati i valori di raggio idrodinamico (R_h) e di viscosità per le formulazioni detergenti in assenza di olio e in presenza di 0,5% p/p di decano o cicloesano.

I dati di raggio idrodinamico R_h e di viscosità delle soluzioni detergenti analizzate in assenza e in presenza di decano o di cicloesano mostrano una diversa affinità dei sistemi all'olio disciolto. Infatti i valori di R_h per i sistemi

sia in presenza di decano sia in presenza di cicloesano aumentano per tutte le formulazioni se confrontati ai valori in assenza di olio, ad eccezione del campione C, solo TX100, con 0,5% p/p di decano dove avviene una diminuzione delle dimensioni. Questo può essere ricondotto alla maggior affinità dei gruppi etossilati agli alcani rispetto all'acqua. L'eliminazione dell'acqua di idratazione potrebbe anche spiegare la diminuzione della viscosità del sistema a base di solo TX100.

Confrontando i valori di R_h con cicloesano disciolto non si verifica una diminuzione di R_h , ma un incremento minimo che può essere ricondotto alla rapporto tra il volume di olio disciolto e di tensioattivo in soluzione. Normalmente i cicloalcani, in particolare il cicloesano, riescono a penetrare all'interno della struttura micellare con un conseguente aumento delle dimensioni e della viscosità. [37]

Dai dati riportati in Tabella 16 emerge un incremento delle dimensioni una forte diminuzione della viscosità per le formulazioni ternarie. In particolare le viscosità delle formulazioni L, O e Q mostrano, rispettivamente, una diminuzione dal 6 al 75% all'aumentare della concentrazione di TX100 nel sistema detergente. Analogamente, in presenza di cicloesano le formulazioni O e Q mostrano una diminuzione superiore al 50% del valore di viscosità all'aumentare della concentrazione di TX100 nel sistema detergente. Questo valore sembra indicare la formazione di micelle miste con una conseguente diminuzione del numero di interazioni particella-particella.

6. DETERGENZA

Il processo di detergenza è di fondamentale importanza in molte applicazioni quotidiane. In genere sono studiati sistemi a base acquosa formati da miscele di tensioattivi ai quali sono aggiunti altri composti chimici per rendere le caratteristiche del prodotto idonee alla sua funzione. In questo lavoro di tesi sono state studiate le capacità detergenti di formulazioni semplificate a base di SDS, ADBAC e TX100 in acqua al 10%p/p. Sono stati scelti modelli di sporco a base lipidica come olio di argan e sebo artificiale e sono stati depositati su superfici di vetro trattate con HMDS. L'efficienza di detergenza è stata valutata mediante gravimetria, microscopia a forza atomica (AFM), microscopia ottica (OM) e angolo di contatto hanno fornito ulteriori informazioni circa l'efficienza di rimozione dello sporco. I risultati ottenuti sono stati discussi anche in termini di differenza idrofila-lipofila (HLD), parametro capace di descrivere l'intero sistema detergente definito dalla curvatura caratteristica (C_c) del tensioattivo, dalla salinità della fase acquosa (S), dalla temperatura (T) e dal numero di carbonio alchilico equivalente (EACN) della fase oleosa.

6.1 Prove di detergenza

Per valutare le prestazioni di detergenza delle formulazioni descritte nel capitolo Materiali e Metodi sono stati scelti, come modelli di sporco da rimuovere dalle superfici di vetro trattato con HMDS, olio di argan e sebo artificiale preparato in laboratorio. L'olio di argan e sebo artificiale concentrati sono stati depositati su vetro trattato mediante Spin Coating ottenendo film sottili e uniformi di circa 0,26 nm. I provini dopo una notte a RT sono stati utilizzati per le prove di detergenza.

Il provino è stato immerso per 5 minuti in 5 ml di soluzione detergente al 1%p/p, sotto agitazione a 240 rpm, successivamente lavato per 1 minuto in acqua Milli Q e infine seccato in essiccatore per tutta una notte, per eliminare l'acqua in eccesso. Per ogni formulazione, i test sono stati ripetuti tre volte, ottenendo una deviazione standard di 1,5. L'efficienza di detergenza è stata valutata con metodo gravimetrico come descritto da Chateau et al. [36]

La quantità di sporco rimossa è stata determinata dall'equazione (19)

$$\%Sporco\ Rimosso = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (19)$$

dove m_0 è la massa del provino prima del rivestimento con lo sporco, m_1 è la massa del provino dopo la deposizione dello sporco e m_2 è la massa del provino dopo il test di detergenza con la formulazione testata [36]. In Tabella 19 e Figura 33 sono riportati le percentuali di sporco rimosso per ogni formulazione.

Tabella 19. Percentuale di sporco rimosso da ogni formulazione.

Formulazioni	Percentuale sporco rimosso	
	olio di argan rimosso	sebo artificiale rimosso
H₂O	10,8	8,7
A	36,2	98,4
B	59,5	46,2
C	96,4	46,4
E	5,9	76,5
F	62,8	57,7
L	38,2	97,7
O	23,2	96,3
Q	17,7	95,5

Le formulazioni C (TX100) e la miscela F (50:50 di TX100:ADBAC), hanno evidenziato buone prestazioni nella rimozione dell'olio di argan. [39-40] Buone prestazioni sono state ottenute anche con la soluzione B formata da ADBAC al 10% p/p. L'ADBAC è capace di solubilizzare composti insolubili in acqua ma raramente è utilizzato da solo in quanto il processo di sintesi prevede una reazione d'idrogenazione ad alta pressione con un notevole incremento dei costi. [41]

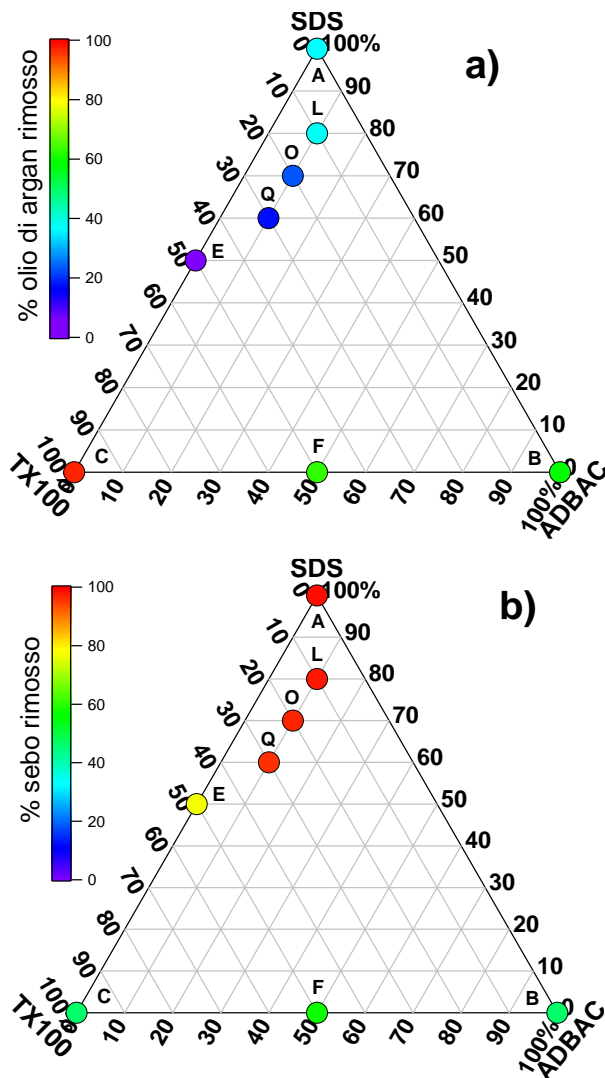


Figura 33: Percentuale di sporco rimosso utilizzando formulazioni diverse: a) olio di argan b) sebo artificiale. In viola-blu inferiore al 50% mentre in, verde-rosso efficienza di rimozione maggiore del 50%.

I risultati ottenuti dopo le prove di detergenza hanno mostrato che i tensioattivi non ionici con gruppi etossilici come TX100 sono efficienti a concentrazioni piccole permettendo una maggiore flessibilità della formula. [41] Nel processo di detergenza, l'intera molecola di tensioattivo

non-ionico è coinvolto nel meccanismo di rimozione; infatti la catena di EO sono attive in quanto possiedono una alta capacità di penetrazione dello sporco, [42] mentre la catena alchilica (C9-C11) aiuta la rimozione dello sporco grazie alla sua proprietà solubilizzante. [43]

Le formulazioni A, L, O e Q ad alto contenuto di SDS hanno mostrato buone prestazioni per rimuovere il sebo artificiale. Nel 1985 Thomson e collaboratori [44-45] avevano osservato buone prestazioni per le formulazioni a base di tensioattivo ionico nella rimozione di sebo ricreando prodotti per il lavaggio di capelli. Nel 1991, Raney aveva studiato il meccanismo di detergenza della miscela ionico/non-ionico, concentrandosi sulla rimozione dello sporco oleoso (cetano-squalene), mostrando buone prestazioni come le formulazioni studiate in questo lavoro di tesi. [46] I risultati ottenuti dimostrano come sia necessario costruire formulazioni con tipi diversi di tensioattivi utilizzando la sinergia del sistema al fine di rimuovere lo sporco.

6.2 Tecniche per analizzare la rimozione dello sporco

6.2.1 Microscopio a forza atomica (AFM) e ottico (OM)

Dopo le prove di detergenza i campioni sono stati analizzati mediante tecniche di microscopia a forza atomica (AFM) e ottica (OM). Le immagini AFM sono state acquisite in modalità non contatto, utilizzando sonde NCHR, mentre le immagini a microscopio ottico sono state acquisite con un obiettivo 20X.

La superficie di vetro non trattata, la superficie di vetro dopo trattamento con HMDS e due provini rivestiti uno con un film di olio di argan e l'altro con sebo artificiale dopo lavaggio, per 5 minuti a 240 rpm, in acqua Milli Q sono state caratterizzate sia all'AFM sia al microscopio ottico al fine di ottenere dei riferimenti.

I campioni rivestiti di olio di argan e incubati per 5 minuti a 240rpm con le formulazioni C e F sono stati caratterizzati mediante AFM e microscopio ottico. Le immagini e informazioni ottenute sono state confrontate con quelle dei riferimenti descritti in precedenza e con quelle ottenute dallo studio del campione immerso nella formulazione E per 5 minuti a 240 rpm; formulazione in grado di rimuovere solo il 10% di olio di argan, come riportato in Tabella 19.

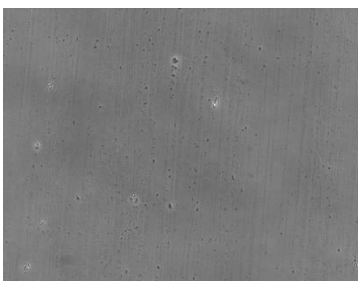
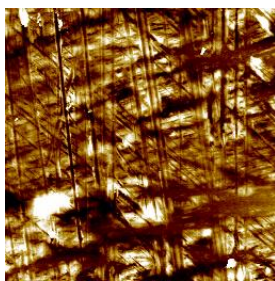
In Figura 34 sono riportate le immagine AFM e OM dei campioni di vetro, vetro trattato e dei quattro campioni rivestiti con olio di argan, lavati con acqua Milli Q e con le formulazioni al 1% p/p C, E e F.

Campione

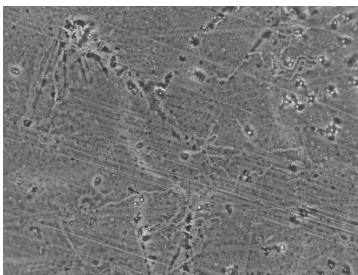
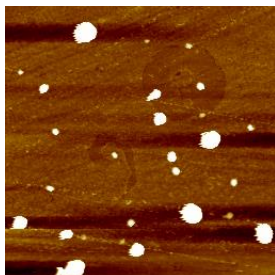
Immagine AFM

Immagine OM

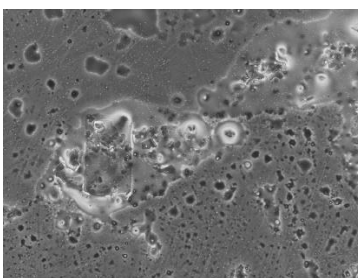
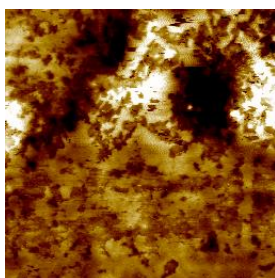
**1) Vetro
non
trattato**



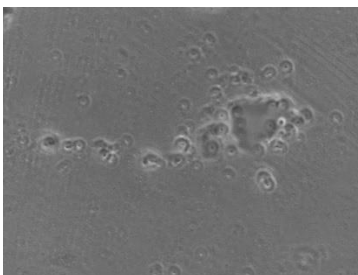
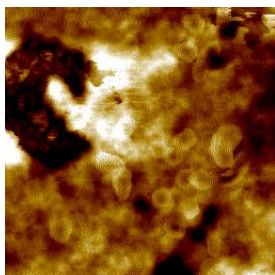
**2) Vetro
trattato
con HMDS**



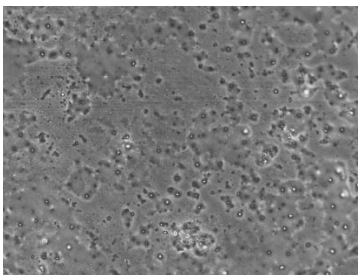
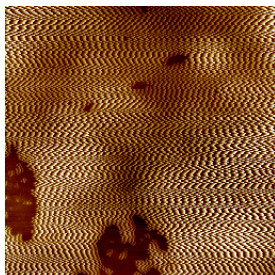
**3) Lavaggio
con
Acqua
MilliQ**



**4) Lavaggio
con C**



**5) Lavaggio
con E**



**6)
Lavaggio
con F**

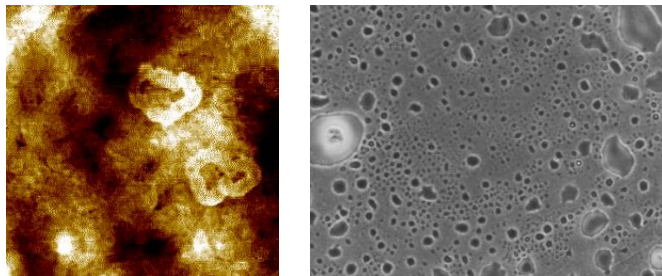


Figura 34. Immagini AFM e OM acquisite studiando campioni in vetro senza rivestimento di olio di argan 1) superficie non trattata e 2) superficie trattata con HMDS e analizzando campioni rivestiti di olio di argan dopo prove di detergenza 3) lavaggio con acqua Milli Q 4) lavaggio con formulazione C al 1%p/p 5) lavaggio con formulazione E al 1% p/p e 6) lavaggio con formulazione F al 1% p/p. Le immagini AFM riportate hanno dimensioni 5X5 μm^2 e le immagini OM 220X170 μm^2 . La scala Z è tra 0-100nm.

Dal trattamento con HMDS si ottiene una morfologia diversa confrontata con quella del vetro non trattato; infatti è possibile osservare, in Figura 34, la formazione di aggregati rispetto al vetro non trattato. Il processo di detergenza risulta essere efficace se la superficie ottenuta dopo le prove di detergenza mostra nuovamente la morfologia del vetro trattato con HMDS. Le immagini AFM e OM, riportate in Figura 34, hanno evidenziato che:

- il campione pulito con solo acqua presenta una riorganizzazione strutturale dell'olio di argan depositato quando entra in contatto con essa;
- la formulazione C presenta strutture piatte e lo sporco depositato sembra essere rimosso completamente;
- la rimozione di olio di argan utilizzando la formulazione E conferma i dati gravimetrici. L'immagine AFM è estremamente rumorosa, verosimilmente perché rimane uno strato oleoso che rende la superficie di difficile analisi con AFM,

- la formulazione F mostra residui di olio, infatti sembra non riesca ad emulsionare completamente lo sporco oleoso formando delle strutture alte.

Le informazioni di rugosità ottenuti dall'AFM sembrano confermare le osservazioni evidenziate precedentemente. Infatti confrontando i dati di rugosità riportati in Tabella 20 si osserva che il campione lavato con acqua Milli Q e con la formulazione E hanno valori di 52,4nm e 42 nm a fronte di una rugosità di circa 12,3 e 28,3nm per i campioni immersi nelle formulazioni C e F, rispettivamente.

Tabella 20. Valori di rugosità ottenuti da misure di AFM del: vetro non trattato, del vetro trattato con HMDS senza sporco usati come riferimento; quattro campioni rivestiti con olio di argan lavati con H₂O Milli Q, C, E e F.

Campioni	Rugosità (nm)
Vetro non trattato	5
Vetro trattato con HMDS	6,7
Lavaggio con H₂O Milli Q	52,4
Lavaggio con C	12,3
Lavaggio con E	42
Lavaggio con F	28,3

I campioni rivestiti di sebo artificiale e incubati per 5 minuti a 240rpm con le formulazioni A, E, L e Q sono stati caratterizzati mediante AFM e microscopio ottico. Le immagini e informazioni ottenute sono state confrontate con quelle dei riferimenti descritti in precedenza. In Figura 35 sono riportate le immagine AFM e OM dei campioni di vetro e di vetro trattato e dei cinque campioni rivestiti con sebo artificiale lavati con acqua Milli Q e con le formulazioni al 1% p/p A, E, L e Q.

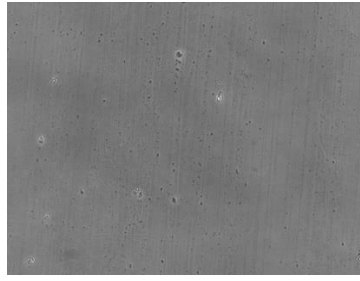
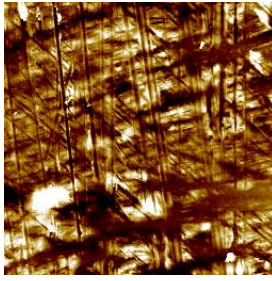
**Descrizione
campione**

Immagine AFM

Immagine OM

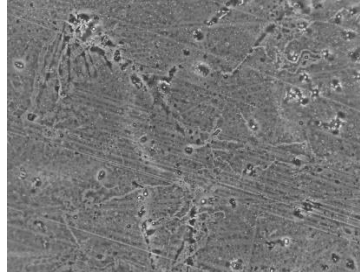
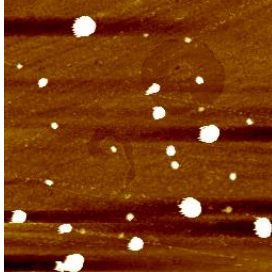
1)

**Vetro non
trattato**



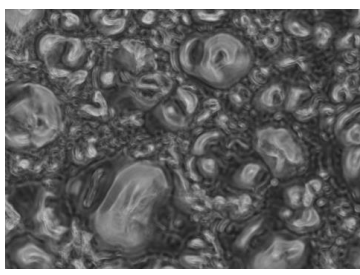
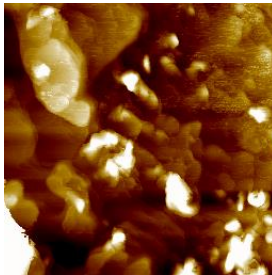
2)

**Vetro dopo
trattamento
con HMDS**



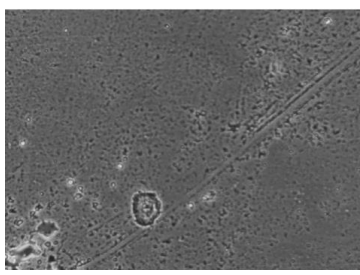
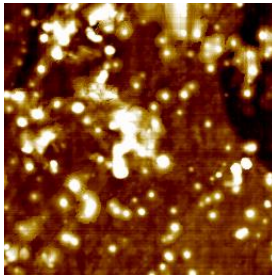
3)

**Lavaggio
con H₂O
Milli Q**



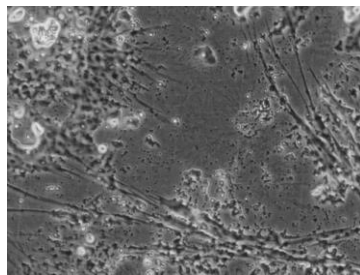
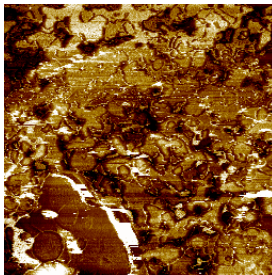
4)

**Lavaggio
con A**



5)

**Lavaggio
con E**



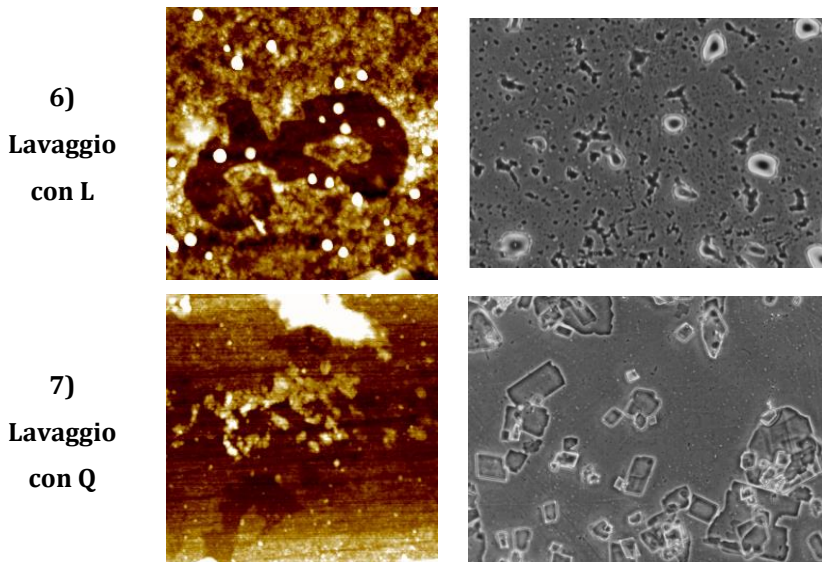


Figura 35. Immagini AFM e OM acquisite studiando campioni in vetro senza rivestimento di sebo artificiale 1) superficie non trattata e 2) superficie trattata con HMDS e analizzando campioni rivestiti di sebo artificiale dopo prove di detergenza 3) lavaggio con acqua Milli Q 4) lavaggio con formulazione A al 1%p/p 5) lavaggio con formulazione E al 1% p/p, 6) lavaggio con formulazione L al 1% p/p e 7) lavaggio con formulazione Q al 1% p/p Le immagini AFM riportate hanno dimensioni 5X5 μm^2 e le immagini OM 220X170 μm^2 . La scala Z è tra 0-100nm.

Come per la rimozione dell'olio di argan, anche per i campioni ricoperti di sebo artificiale il processo di detergenza risulta essere efficace se la superficie ottenuta dopo le prove di detergenza mostra nuovamente la morfologia del vetro trattato con HMDS. (Figura 35).

Le immagini AFM e OM, riportate in Figura 35, hanno evidenziato che:

- il campione lavato con solo acqua Milli Q presenta una riorganizzazione strutturale del sebo artificiale. Questo comportamento è riconducibile sia alla composizione più complessa sia ad una consistenza più solida del sebo artificiale rispetto all'olio di argan;

- i campioni lavati con la formulazione A sembrano rimuovere completamente il sebo artificiale, evidenziando la presenza di aggregati sferici confrontabili con quelli osservati per il vetro trattato con HMDS;
- i campioni immersi nella formulazione E mostrano una zona centrale in cui è possibile osservare le strutture caratteristiche del vetro trattato con HMDS ma è ancora evidente la presenza di numerose zone in cui sono presenti aggregati di sebo artificiale;
- i campioni lavati con la formulazione L mostrano residui di olio, infatti sembra che la soluzione detergente non riesca ad emulsionare completamente lo sporco oleoso formando delle strutture alte;
- i campioni immersi nella formulazione Q evidenziano la presenza di cristalli sulla superficie attribuibili probabilmente a SDS o Na_2CO_3 .

Le informazioni di rugosità ottenuti dall'AFM sembrano confermare le osservazioni evidenziate precedentemente. Infatti confrontando i dati di rugosità riportati in Tabella 21 si osserva che il campione lavato con acqua Milli Q di 55 nm a fronte di una rugosità di circa di circa 15,7, 17,0, 11,3 e 9,7 nm per i campioni lavati con le formulazioni A, E, L e Q rispettivamente.

Dalla caratterizzazione mediante AFM e OM è stato possibile ottenere informazioni relative alla rimozione dello sporco depositato, in particolare sulla sua riorganizzazione dopo le prove di detergenza. I valori di rugosità hanno confermato i risultati ottenuti dall'analisi gravimetrica. E' stato possibile osservare una selettività delle soluzioni detergenti a seconda del tipo di sporco da rimuovere. Per esempio i dati gravimetrici (Tabella 19) e di rugosità ottenuti da AFM (Tabella 20 e 21) della formulazione E

evidenziano una maggiore selettività nell'emulsionare il sebo artificiale rispetto all'olio di argan.

Tabella 21. Valori di rugosità ottenuti da misure di AFM del vetro non trattato, del vetro trattato con HMDS usati come riferimento e di cinque campioni rivestiti con sebo artificiale lavati con H₂O Milli Q, A, E, L e Q.

Campioni	Rugosità (nm)
Vetro non trattato	5
Vetro trattato con HMDS	6,7
Lavaggio con H₂O Milli Q	55,1
Lavaggio con A	15,7
Lavaggio con E	17,0
Lavaggio con L	11,3
Lavaggio con Q	9,7

6.2.2 Angolo di contatto

La tecnica di angolo di contatto è stata utilizzata come parametro per verificare l'efficienza del processo di detergenza. Quest'ultimo risulta essere efficace se i valori di angolo di contatto del campione analizzato mostra nuovamente valori vicini a quelli della superficie trattata con HMDS. La superficie di vetro non trattata, la superficie di vetro dopo trattamento con HMDS e due provini rivestiti uno con un film di olio di argan e l'altro con sebo artificiale, prima e dopo il lavaggio per 5 minuti a 240rpm in acqua Milli Q, sono state caratterizzate all'angolo di contatto come riferimenti. La Tabella 22 riporta i valori di angolo di contatto per tutte le formulazioni studiate. Il valore di angolo di contatto di riferimento è $50,3^\circ$, misura ottenuta per il vetro trattato con HMDS la quale indica una bagnabilità parziale della superficie. Gli angoli di contatto ottenuti su campioni rivestiti di olio di argan e sottoposti a prove di detergenza hanno evidenziato una bagnabilità parziale della superficie, ottenendo valori compresi tra 47 e 72° ad eccezione della formulazione C e E i cui valori sono inferiori 25° . In particolare la formulazione C mostra un valore di angolo di contatto di 4° mentre la formulazione E di 22° , descrivendo superfici altamente bagnabili. Questi valori evidenziano la presenza sulla superficie di residui idrofili, riconducibili ai tensioattivi rimasti adsorbiti sul campione.

Gli angoli di contatto ottenuti su campioni rivestiti di sebo artificiale e sottoposti a prove di detergenza hanno evidenziato una scarsa bagnabilità per il campione lavato con sola acqua Milli Q (105°) e una bagnabilità parziale della superficie con valori compresi tra 53 e 72° per tutte le formulazioni ad eccezione dei sistemi detergenti ternari L, O e Q ed binaria E i cui valori sono inferiori a 20° . In particolare la formulazione E mostra

un valore di angolo di contatto di circa 11° mentre le formulazioni ternarie L, O e Q di $13,1$, $16,6$ e $14,1^\circ$, descrivendo superfici altamente bagnabili. Anche in questo caso i valori evidenziano la presenza sulla superficie di residui idrofili, riconducibili ai tensioattivi rimasti adsorbiti sul campione. (Tabella 22)

Le informazioni ottenute dall'angolo di contatto hanno dato indicazioni sul monostrato rimasto sulla superficie analizzata evidenziando la presenza di residui idrofili riconducibili alle teste dei tensioattivi. Per questo motivo, basandoci esclusivamente sui valori di angolo di contatto ottenuti, non è possibile confermare l'efficienza di detergenza dei sistemi detergenti studiati.

Tabella 22. Valori di angoli di contatto ottenuti per il vetro non trattato, per il vetro trattato con HMDS e per due superfici con rivestimento di olio di argan e sebo artificiale prima e dopo il lavaggio in acqua Milli Q usati come riferimento e per le superfici rivestite di olio di argan e sebo artificiale dopo le prove di detergenza con le formulazioni al 1% p/p A, B, C, E, F, L, O e Q.

Campioni	Angolo di contatto (deg)	
	Olio di argan	Sebo artificiale
Vetro non trattato	21,7±1,3	21,7±1,3
Vetro trattato con HMDS	50,3±1,0	50,3±1,0
Superficie No Cleaning	70,4±0,8	81,1±0,4
Lavaggio con H₂O Milli Q	50,5±1,3	105,5±0,07
A	50,8±0,2	65,2±0,7
B	72,7±0,8	71,4±1,1
C	4±0,2	53,8±0,6
E	22,8±0,4	11,1±1,4
F	52,6±0,5	68,8±1,0
L	50,9±0,6	13,1±1,0
O	67,4±2,1	16,6±0,3
Q	47,8±1,0	14,1±0,5

6.3 Differenza idrofila-lipofila (HLD) come parametro predittivo

Il concetto di differenza idrofila-lipofila (HLD), introdotto da Salanger nello studio del recupero del petrolio [5,6] è stato applicato in questo lavoro di tesi per predire l'efficienza di detergenza delle formulazioni studiate. Dal punto di vista chimico fisico, il parametro HLD è correlato all'energia libera standard di trasferimento di una molecola di tensioattivo dalla fase acquosa alla fase olio. [5]

HLD descrive la proprietà del sistema utilizzando: la salinità del sistema (S), il numero di carboni alchilici equivalenti (EACN) per le proprietà degli olii, la curvatura caratteristica (Cc) per le proprietà dei tensioattivi e la temperatura (T). [7]

Il parametro HLD è calcolato dall'equazione generale (6.1):

$$HLD = S - k \cdot EACN - \alpha \Delta T - Cc \quad (6.1)$$

Sostituendo i valori di k e α nell'equazione generale (6.1), otteniamo due equazioni: la (6.2) per i tensioattivi ionici e la (6.3) per i tensioattivi non ionici

$$HLD_{ionico} = \ln(S) - k \cdot EACN - \alpha \Delta T - Cc \quad (6.2)$$

$$HLD_{non-ionico} = 0,13 \cdot S - k \cdot EACN + \alpha \Delta T - Cc \quad (6.3)$$

Confrontando le due equazioni (6.2) e (6.3) è possibile osservare come il parametro ΔT abbia segno opposto e permetta di progettare formulazioni a sistema misto ionico/non-ionico insensibili alla variazione della T. [32]

La composizione chimica delle soluzioni detergenti e il tipo di sporco da rimuovere dalla superficie sono stati considerati nel validare l'HLD, come parametro in grado di predire l'efficienza di detergenza di una formulazione. In questo lavoro di tesi il contributo dell'EACN da applicare nell'equazioni 6.2 e 6.3 dell'HLD è stato calcolato considerando gli sporchi rimossi, l'olio di argan e il sebo artificiale, in quanto le formulazioni detergenti utilizzate nelle prove di efficienza di detergenza erano semplificate e prive di olio. (Tabella 23)

Tabella 23. Composizione delle soluzioni detergenti salinità, temperatura e tensioattivi e tipo di sporco considerati per validare il parametro HLD.

Salinità	Olio	T	Tensioattivo
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	Olio di argan	25°C	SDS (1) Anionico
	Sebo artificiale		ADBAC (2) Cationico
			TX100 (3) non-ionico

Di seguito sono spiegati in dettaglio le ipotesi, i calcoli e gli esperimenti effettuati per ottenere i valori da applicare nell'equazione di HLD. E' fondamentale tener presente che le formulazioni applicate in questo studio sono miscele di tensioattivi ionici e non-ionici. Un limite della teoria di HLD è aver applicato questo parametro solo a formulazioni miste ionico/ionico o non-ionico/non-ionico. [47]

Quindi l'HLD_{mix} per sistemi detergenti misti ionico/non-ionico è stato calcolato ipotizzando l'applicazione della regola di linearità di miscelazione ovvero

$$\mathbf{HLD_{mix} = x_1 \cdot HLD_1 + x_2 \cdot HLD_2 + x_3 \cdot HLD_3 \quad (6.4)}$$

dove x_1 , x_2 e x_3 sono le frazioni molari dei tensioattivi 1, 2 e 3 costituenti la miscela, moltiplicate per i valori di HLD di ciascun componente.

6.3.1 Salinità (S)

La salinità (S), utilizzata nell'equazione (6.1), si riferisce sempre al sale NaCl. Le soluzioni madri, come descritto nel capitolo Materiali e Metodi, contengono 0,56% p/p di Na₂CO₃·10H₂O. La salinità effettiva, in g su 100 ml di acqua, calcolata secondo l'equazione (6.5) [8] è pari a 0,07.

$$S_{eff} = \frac{58 \times 0,56}{286,14} \times 0,666 \quad (6.5)$$

dove 58 è il peso molecolare del NaCl.

La salinità dei tensioattivi ionici è calcolata come ln(S), dove S è dato dalla somma della salinità della soluzione e del contributo di salinità fornito dal

singolo tensioattivo ionico. Il contributo è ottenuto applicando l'equazione (6.6).

$$0,3 \times \frac{PM_{NaCl}}{PM_{tensioattivo}} \quad (6.6)$$

Applicando l'equazione (6.6), il contributo alla salinità dell'SDS è pari a 0,058

$$0,3 \times \frac{58}{298,88}$$

mentre quello dell'ADBAC è pari a 0,048 .

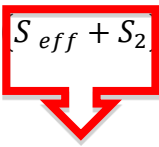
$$0,3 \times \frac{58}{360}$$

Invece la salinità dei tensioattivi non-ionici è calcolata come $0,13 \cdot S_{eff}$.


Per questo motivo la salinità totale dei sistemi ionici/non-ionici è calcolata come la somma di due salinità (equazione 6.7):

- contributo della salinità ionica: $\ln(S^*)$, dove S^* è dato dalla somma della salinità effettiva più il contributo della salinità intrinseca in ciascun tensioattivo ionico,
- contributo della salinità non-ionica: $0,13 S_{eff}$.

$$S_{tot} = \left[\ln \left[S_{eff} + S_2 \right] + 0,13 S_{eff} \right] \quad (6.7)$$



**Tensioattivo
ionico**



**Tensioattivo
non-ionico**

6.3.2 Numero di carbonio alchilico equivalente (EACN)

L'olio di argan e sebo artificiale sono stati considerati come gli oli del sistema. Gli EACN sono stati calcolati come media ponderata dei singoli EACN dei composti costituenti l'olio di argan e il sebo artificiale (equazione 6.8). I valori di EACN di numerosi oli sono stati tabulati da Abbott e collaboratori. [27] . L'olio di argan è composto per il 99% da trigliceridi. Considerando i valori di EACN tabulati e applicando l'equazione (6.8)

$$EACN_{mix} = \frac{g_1 EACN_1 + g_2 EACN_2}{PM_1 + PM_2} \quad (6.8)$$

dove g_1 e g_2 sono i grammi di olio di tipo 1 e 2 presenti in miscela, PM_1 e PM_2 sono i pesi molecolari dei due oli [27], l'olio di argan ha un EACN pari a 18. Applicando le stesse regole, il sebo artificiale, la cui composizione è riportata in Tabella 4, ha un valore di EACN pari a -9.42. I valori di EACN ottenuti sono stati validati utilizzando il metodo della scansione di sale seguendo la procedura descritta nel paragrafo EACN del capitolo 3. Il tensioattivo AOT è stato scelto come tensioattivo noto con un valore di Cc di -2,6. E' stata preparata una miscela 50:50 v/v di una soluzione al 10% p/p del tensioattivo AOT e di olio di argan, introducendo NaCl in un intervallo compreso tra 0 e 0.04g in 4mL e considerando il contributo di salinità fornito dal tensioattivo AOT. (Figura 36) Un sistema a tre fasi, olio, tensioattivo e acqua il cui valore di EACN è pari a 18 è stato ottenuto con l'introduzione di 0,032g di NaCl. Un sistema trifasico rappresenta la formulazione ottimale in quanto descritta da un valore di HLD=0, il tensioattivo presenta la stessa affinità per l'olio e l'acqua Lo stesso esperimento è stato svolto anche per il sebo artificiale. Un sistema a tre fasi,

olio, tensioattivo e acqua il cui valore di EACN è pari a -9.42 è stato ottenuto con l'introduzione di 0,015g di NaCl.



Figura 36. Esperimento per validare EACN dell'olio di argan. Campioni al 50:50 v/v di AOT al 10% p/p e olio di argan a diversa concentrazione di NaCl. Il primo campione a sinistra mostra un sistema a tre fasi dopo l'introduzione di 0,035 g di NaCl.

In Tabella 24 sono riportati i valori di EACN per olio di argan e sebo artificiale.

Tabella 24. Valori di EACN di olio di argan e sebo artificiale.

Olio	Valore di EACN
Olio di Argan	18
Sebo artificiale	-9,42

6.3.3 Curvatura caratteristica (Cc)

I valori di Cc dei tensioattivi SDS, ADBAC e TX100 sono stati calcolati utilizzando il metodo della scansione di sale seguendo la procedura descritta nel paragrafo curvatura caratteristica del capitolo 3. L'ortodichlorobenzene è stato scelto come olio a EACN (-5). E' stata preparata una miscela 50:50 v/v di una soluzione al 10% p/p del tensioattivo SDS e di orto-dichlorobenzene, introducendo NaCl in un intervallo compreso tra 0 e 0.04g in 4mL e considerando il contributo di salinità fornito da SDS in quanto tensioattivo ionico. (Figura 37a) Un sistema a tre fasi, olio, tensioattivo e acqua il cui valore di Cc è pari a -2,3 è stato ottenuto con l'introduzione di 0,011g di NaCl dopo 10 giorni di stabilità a RT. (Figura 37b) [31] Un sistema trifasico rappresenta la formulazione ottimale in quanto descritta da un valore di HLD=0, il tensioattivo presenta la stessa affinità per l'olio e l'acqua. Lo stesso esperimento è stato svolto anche per ADBAC e TX100. Un sistema a tre fasi, olio, tensioattivo e acqua il cui valore di Cc pari a 1.5 e 1.4 a -9.42 è stato ottenuto con l'introduzione di 0,025g e 0,030g di NaCl per ADBAC e TX100.

a)



b)



Figura 37. Esperimento per ottenere i valori di Cc di SDS. In a) Campioni al 50:50 v/v di SDS al 10% p/p e ortodichlorobenzene a diversa concentrazione di NaCl. In b) campione a tre fasi in presenza di 0,011g di NaCl dopo 10 giorni a RT come descritto da Sabatini. [31]

In Tabella 25 sono riportati i valori di Cc dei tensioattivi SDS, ADBAC e TX100.

Tabella 25. Valori di Cc di SDS, ADBAC e TX100

Tensioattivo	Valore di Cc
SDS	-2,3
ADBAC	1,5
TX100	1,4

6.4 Parametro HLD per la formulazione

I valori di HLD per le miscele sono stati calcolati secondo l'equazione (6.4)

$$HLD_{mix} = x_{SDS}HLD_{SDS} + x_{ADBAC}HLD_{ADBAC} + x_{TX100}HLD_{TX100} \quad (6.4)$$

dove x_{SDS} , x_{ADBAC} e x_{TX100} sono le frazioni molari dei tensioattivi nelle formulazioni studiate. HLD è calcolato tenendo conto della natura chimica del tensioattivo, ionico o non-ionico.

In Figura 38a e b sono riportati i valori di HLD ottenuti per le formulazioni utilizzate nelle prove di detergenza per rimuovere l'olio di argan o il sebo artificiale. I valori di HLD sono stati confrontati con la percentuale di sporco rimosso riportate in Tabella 26. Per valori di HLD vicino a 0 la formulazione possiede energia interfacciale molto bassa e si verifica la più alta solubilità di olio in acqua e acqua in olio, ottenendo così un sistema ottimale, dove il tensioattivo presenta la stessa affinità per l'olio e l'acqua. Le soluzioni detergenti utilizzate per rimuovere olio di argan mostrano valori di HLD

lontani dallo zero. L'efficienza di rimozione dell'olio di argan per le formulazioni B, C e F sono superiori al 50% e i valori di HLD sono -1,7, -1,2 e -1,8. (Tabella 26). Invece, le soluzioni detergenti utilizzate per rimuovere sebo artificiale mostrano valori di HLD vicini allo zero per le formulazioni A, E, L, O e Q le cui efficienze di detergenza mostrano valori superiori al 75%. (Tabella 26).

Tabella 26. Valori di HLD delle formulazioni detergenti ottenuti applicando l'equazione 6.4 e valori di efficienza di detergenza ottenuti durante le prove di rimozione di olio di argan e sebo artificiale.

Campioni	Olio di argan		Sebo artificiale	
	HLD	Efficienza di detergenza	HLD	Efficienza di detergenza
A	-5,4	36,2	-1,1	98,4
B	-1,7	59,5	2,5	46,2
C	-1,2	96,4	3,0	46,4
E	-4,1	5,9	0,1	76,5
F	-1,8	62,8	2,5	57,7
L	-5,1	38,2	-0,8	97,7
O	-4,8	23,2	-0,6	96,3
Q	-4,6	17,7	-0,3	95,6

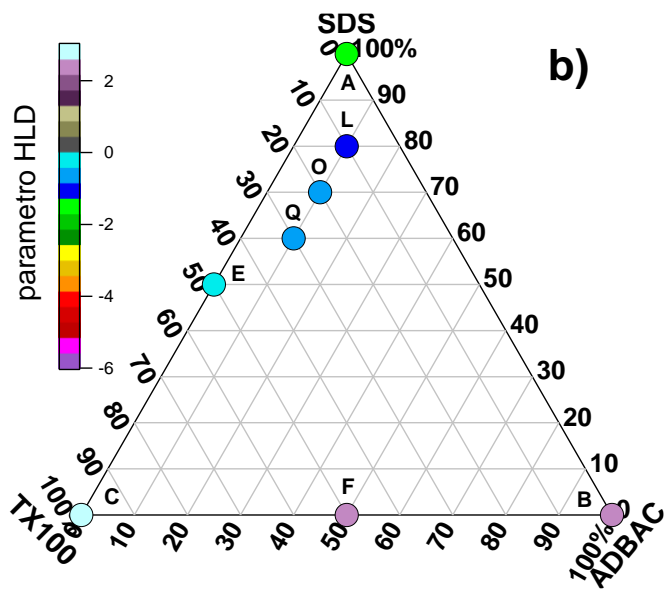
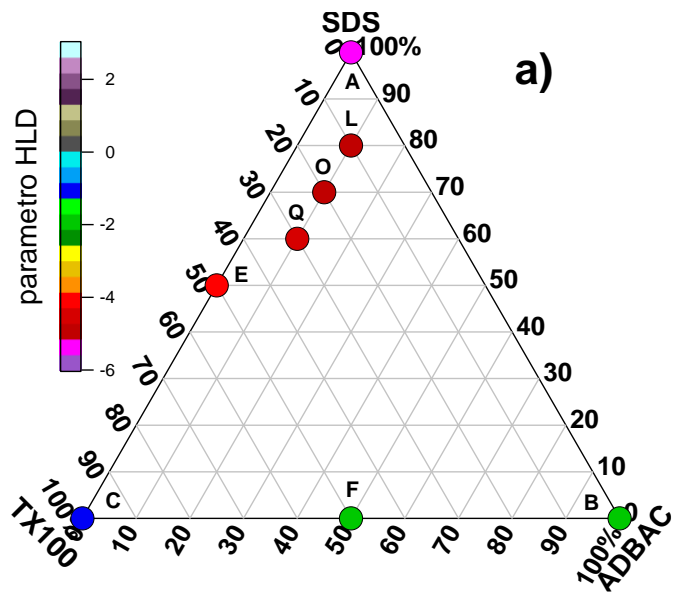


Figura 38. Valori di HLD in a) valutata sulla rimozione dell'olio di argan e in b) del sebo artificiale.

I parametri di HLD calcolati sembrano predire bene le efficienze di detergenza evidenziate dai dati sperimentali. Infatti le formulazioni ternarie L, O e Q e la formulazione A hanno mostrato efficienza di detergenza superiori al 75% nella rimozione del sebo artificiale e sono descritte da valori di HLD vicini a 0, mentre le formulazioni B, C e F con efficienze intorno al 50-60% sono descritte da valori di HLD maggiori di zero, lontani dalla condizione di formulazione ottimale. Questo studio preliminare sembra poter aprire la strada all'applicazione di HLD come parametro predittivo nella costruzione di una formulazione detergente.

7. CONCLUSIONI

Il progetto di dottorato ha riguardato lo studio, la caratterizzazione e l'applicazione di sistemi detergenti a base acquosa per la pulitura di superfici dure. Le formulazioni detergenti sono prodotti di uso frequente nella vita quotidiana. Sono utilizzati in molte applicazioni spaziando dalla cura personale alla pulizia della casa. I prodotti per la detergenza sono formulazioni complesse a base di tensioattivi e sostanze complementari, che favoriscono il processo di rimozione dello sporco. Tutti gli ingredienti, in particolare i tensioattivi, interagiscono gli uni con gli altri, mostrando auspicabilmente non solo una somma di vantaggi, ma anche un comportamento sinergico. Ad esempio, nel caso di addolcitore, sbiancante e profumi, i singoli ingredienti rispondono in maniera additiva a una specifica esigenza nel processo di detergenza. Nel caso di miscele di più tensioattivi non è altrettanto semplice individuare il ruolo di ogni singolo ingrediente, specialmente a causa delle interazioni che possono instaurarsi. Tali interazioni possono manifestarsi come una variazione delle proprietà interfacciali dei sistemi misti, incluse tensione superficiale, bagnabilità e detergenza. Analogamente, altre proprietà chimico-fisiche dei sistemi misti, quali viscosità, dimensione delle strutture presenti in dispersione e concentrazione micellare critica (CMC), sono spesso sostanzialmente diverse da quelle attese in base alle proprietà dei componenti singoli. Proprio sfruttando queste interazioni, le miscele di tensioattivi sono utilizzate in molte applicazioni grazie alle loro migliori prestazioni e al minore consumo di tensioattivi, riducendo i costi e l'impatto ambientale[1-4].

L'ottimizzazione della miscela di tensioattivi in soluzione acquosa è quindi una parte importante della formulazione dei prodotti commerciali per la

detergenza. La chiave del successo dell'uso di miscele nelle formulazioni commerciali è quello di approfittare di queste interazioni in modo sinergico; purtroppo predire il comportamento e le proprietà chimico-fisiche di sistemi fortemente interagenti non è banale.

Durante il primo anno di dottorato, grazie alla collaborazione con *Procter&Gamble*, è stato possibile studiare formulazioni detergenti semplificate, formate da tensioattivi comunemente utilizzati in prodotti commerciali. Le formulazioni sono state studiate in termini di stabilità nel tempo e sono state caratterizzate con tecniche chimico-fisiche quali ad esempio:

- Scattering dinamico della luce (DLS) al fine di comprendere l'effetto della composizione della formula sulle dimensioni delle strutture auto-assemblate;
- Viscosimetro di tipo Ubbelohde per misurare la viscosità dei campioni e per valutare il comportamento dei sistemi misti e validare i dati di DLS;
- Tensione superficiale per modulare l'interazione tra le nanostrutture nel sistema detergente e la superficie da pulire.

Grazie alle conoscenze chimico-fisiche acquisite nel primo anno di dottorato, è stato possibile a partire dal secondo anno focalizzare l'attività di ricerca sui criteri chimico-fisici utili per progettare un sistema detergente efficace nella rimozione dello sporco.

A tal fine sono stati individuati tre tensioattivi modello, ampiamente studiati e caratterizzati singolarmente in letteratura, ma mai in miscela ternaria, rappresentativi dei prodotti di interesse commerciale.

In questo lavoro di tesi sono state studiate formulazioni detergenti a base di sodio dodecil solfato (Sigma-Aldrich, purezza $\geq 99\%$) (SDS), benzalconio cloruro (Fluka, purezza $\geq 95\%$) (ADBAC), Triton X-100 (Sigma-Aldrich) (TX100), usati per preparare le soluzioni "madri" al 10% in p/p di

tensioattivo in acqua Milli Q e aggiungendo 0,56% p/p di $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ per fissare il pH a 10. In questo lavoro di tesi, a partire dalla combinazione delle tre soluzioni madri, sono stati preparati 41 campioni, che sono stati inizialmente caratterizzati in termini di stabilità, come è mostrato nel diagramma ternario di Figura 39

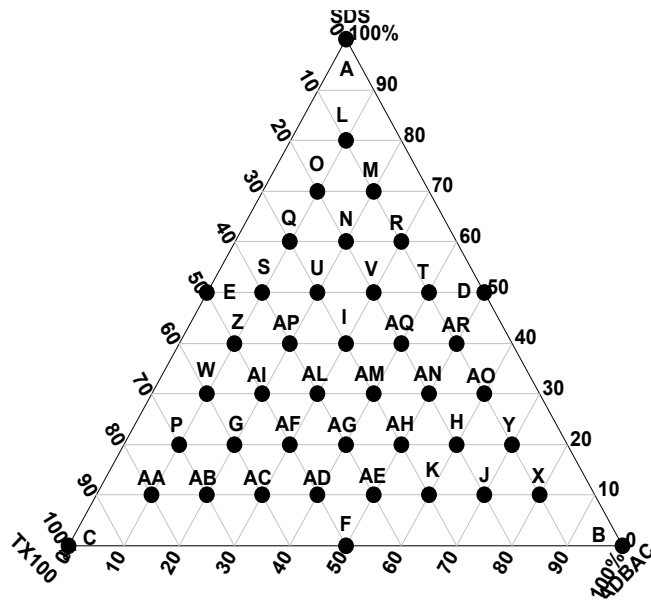


Figura 39. Diagramma ternario delle formulazioni studiate

Le formulazioni sono state tutte preparate a RT e conservate in tali condizioni per tre settimane e quindi ne è stata verificata la stabilità. In Tabella 27 sono riportati i campioni stabili, che sono stati caratterizzati mediante scattering dinamico di luce (DLS), scattering di raggi X a basso angolo (SAXS) e viscosimetro Ubbelohde. I dati di raggio idrodinamico R_h ottenuti da DLS e di viscosità ottenuti con viscosimetro Ubbelohde delle formulazioni detergenti sono stati analizzati in assenza e in presenza di

decano o di cicloesano, mostrando una diversa affinità dei sistemi per l'olio disciolto. Infatti i valori di R_h per i sistemi sia in presenza di decano sia in presenza di cicloesano, se confrontati ai valori in assenza di olio, aumentano o rimangono invariati per tutte le formulazioni, ad eccezione del campione C, solo TX100, con 0,5% p/p di decano dove avviene una diminuzione delle dimensioni. Questo può essere ricondotto alla diversa affinità dei gruppi etossilati per gli alcani rispetto all'acqua. La conseguente eliminazione dell'acqua di idratazione potrebbe inoltre spiegare la diminuzione della viscosità del sistema a base di solo TX100.

Il raggio idrodinamico (R_h) per il campione di solo TX100 è pari a 11,7 nm in presenza di cicloesano e di 11,6 nm in assenza di olio. L'inserimento nella formulazione a base di TX100 di un olio di piccole dimensioni, come il cicloesano, favorisce l'ingrossamento delle micelle fino ad un 20% in rapporti ottimali di frazione in volume di olio disciolto e tensioattivo ($\varphi_{olio}/\varphi_{tensioattivo} = 0,2$) con un conseguente aumento delle dimensioni e della viscosità. Nel nostro caso l'aggiunta di cicloesano nella formulazione di TX100 modifica le dimensioni delle micelle solo di 0,1 nm riconducibile al rapporto $\varphi_{olio}/\varphi_{tensioattivo} = 0,05$. [37] Tuttavia, i sistemi da noi studiati si trovano in condizioni di pH decisamente differenti dai sistemi studiati in letteratura.

Dai dati emerge per le formulazioni ternarie un incremento delle dimensioni e una significativa diminuzione della viscosità. In particolare i valori di viscosità delle formulazioni L, O e Q diminuiscono all'aumentare della concentrazione di TX100 nel sistema detergente. Andamento analogo si verifica in presenza di cicloesano per le formulazioni O e Q. Questi valori di viscosità sembrano indicare la formazione di micelle miste con una conseguente diminuzione delle interazioni particella-particella. Dalle misure SAXS è stato possibile evidenziare la formazione di strutture core-

shell e la presenza di un picco d'interazione per la formulazione a base di SDS e di TX100, mentre non è presente nella formulazione a base di ADBAC. Invece per i sistemi binari E ed F, miscele binarie 50:50 di TX100:SDS e TX100:ADBAC, sono state osservate curve con picchi di interazione ma con geometrie diverse. La presenza di picchi di interazione è stata osservata anche nelle curve SAXS relative alle micelle ternarie. Le curve sono molto simili alla curva ottenuta per il sistema detergente a base di SDS, in accordo con la composizione di tali sistemi; infatti le formulazioni L, O e Q contengono 80, 70 e 60% di SDS con un aumento della concentrazione di TX100.

Dalla caratterizzazione chimico-fisica dei sistemi detergenti emergono quindi comportamenti non facilmente prevedibili, risultanti dalle interazioni tra i diversi tensioattivi presenti nella formulazione.

Tabella 27 Composizione in peso delle formulazioni detergenti a pH 10, stabili dopo 3 settimane a RT.

Composizione (p/p)			
Campioni	SDS	ADBAC	TX100
A	10	0	0
B	0	10	0
C	0	0	10
E	5	0	5
F	0	5	5
L	8	1	1
O	7	1	2
Q	6	1	3

Le formulazioni in assenza di olio sono state quindi studiate per valutare la loro efficienza in termini di detergenza di superfici dure.

Sono stati scelti modelli di sporco a base lipidica come olio di argan e sebo artificiale: il primo perché è un ingrediente presente in molti prodotti di cura della persona e il secondo per mimare lo sporco lasciato da impronte digitali, sudore etc. Sono stati scelti vetrini da microscopio come substrato, essendo un tipo di superficie già ampiamente studiato e caratterizzato. Sono stati tagliati in modo da avere quadrati di $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ e trattati in atmosfera di esametildisilazano (HMDS) per una notte per aumentare l'adesione tra la superficie e lo sporco oleoso scelto. L'olio di argan o sebo artificiale concentrati sono stati depositati su vetro trattato con mediante Spin Coating ottenendo film sottili e uniformi di circa $250 \mu\text{m}$. I campioni dopo una notte a RT sono stati utilizzati per le prove di detergenza.

Il campione è stato immerso in 5 ml di una soluzione detergente al 1 %p/p, agitato per 5 minuti a 240 rpm, successivamente lavato per 1 minuto in acqua Milli Q ed infine seccato, in essiccatore, per una notte per eliminare l'acqua in eccesso. Per ogni formulazione sono state effettuate tre prove di rimozione dello sporco. L'efficienza di detergenza è stata valutata con metodo gravimetrico, calcolando la percentuale di sporco rimosso.

In Tabella 28 è riportata l'efficienza di detergenza per ogni formulazione studiata.

Tabella 28. Composizione delle formulazioni utilizzate nelle prove di rimozione dello sporco e relative percentuali di efficienza di detergenza.

Campioni	Composizione (p/p)			Efficienza di detergenza	
	SDS	ADBAC	TX100	Olio di argan	Sebo artificiale
A	10	0	0	36,2	98,4
B	0	10	0	59,5	46,2
C	0	0	10	96,4	46,4
E	5	0	5	5,9	76,5
F	0	5	5	62,8	57,7
L	8	1	1	38,2	97,7
O	7	1	2	23,2	96,3
Q	6	1	3	17,7	95,6

I valori di efficienza di detergenza ottenuti hanno evidenziato che le formulazioni detergenti risultano selettive per un tipo di sporco piuttosto che per l'altro. Infatti i sistemi B (ADBAC), C (TX100) e la miscela binaria F, 50:50 di B e C rimuovono più del 50% di olio di argan; mentre le formulazioni ternarie al massimo il 30%. Invece per il sebo artificiale, le miscele ternarie hanno una maggior selettività per il sebo artificiale, rimuovendone più del 90% dalla superficie del campione

Dalla caratterizzazione mediante microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia ottica (OM) è stato possibile ottenere informazioni relative alla rimozione dello sporco depositato, in particolare sulla sua riorganizzazione dopo le prove di detergenza. I valori di rugosità hanno confermato i risultati ottenuti dall'analisi gravimetrica. E' stato possibile osservare una selettività delle soluzioni detergenti a seconda del tipo di sporco da rimuovere. Per esempio i valori di efficienza di detergenza (Tabella 28) e di rugosità ottenuti da AFM (Tabella 20 e 21) della

formulazione E evidenziano una maggiore selettività nell'emulsionare il sebo artificiale rispetto all'olio di argan.

Il terzo anno di dottorato è stato dedicato anche alla costruzione di un modello predittivo, al fine di individuare una formulazione ottimale con buone proprietà detergenti, applicando il concetto di differenza idrofila-lipofila (HLD), introdotto da Salager negli anni 70 nello studio del recupero del petrolio. [5]

La stabilità di una formulazione è influenzata da fattori come la concentrazione di elettroliti (salinità); la composizione di olio; la temperatura; il tipo di tensioattivo e la sua concentrazione.

HLD è allo stato attuale l'unico approccio formulativo che tiene conto di tutti questi parametri chimico-fisici.

Il parametro HLD è calcolato dall'equazione (8.1):

$$\text{HLD} = S \cdot k \cdot \text{EACN} - \alpha \Delta T - C_c \quad (8.1)$$

dove S è la salinità in peso di NaCl; k è una costante empirica a seconda della natura della testa del tensioattivo; EACN è il numero di carboni alchilici equivalenti e indica l'idrofobicità della fase olio; C_c è la curvatura caratteristica del tensioattivo e rispecchia la tendenza del tensioattivo a formare micelle (C_c negativo) o micelle inverse (C_c positivo); α è una costante empirica relativa alla natura del tensioattivo; ΔT è la differenza di temperatura misurata dalla temperatura di riferimento, espressa in °C, di 25°C.

Una formulazione risulta essere ottimale quando il valore di HLD è vicino a 0, ovvero quando la formulazione possiede energia interfacciale molto bassa e si verifica la più alta solubilità di olio in acqua e acqua in olio, ottenendo così un sistema ottimale, dove il tensioattivo presenta la stessa

affinità per l'olio e l'acqua. Dal punto di vista chimico-fisico la formulazione ottimale è descritta da un sistema a tre fasi, olio, tensioattivo e acqua, dove il sistema esibisce un comportamento di tipo Winsor III. [19]

Applicando la regola di miscelazione lineare, HLD_{mix} è stato calcolato secondo la seguente equazione:

$$HLD_{mix} = x_{SDS}HLD_{SDS} + x_{ADBAC}HLD_{ADBAC} + x_{TX100}HLD_{TX100}$$

dove x_{SDS} , x_{ADBAC} e x_{TX100} sono le frazioni molari dei tensioattivi nelle formulazioni studiate.

E' fondamentale tener presente che le formulazioni applicate in questo studio sono miscele di tensioattivi ionici e non-ionici. Un limite della teoria di HLD è che allo stato attuale questo approccio è stato applicato solo a formulazioni miste ionico/ionico o non-ionico/non-ionico. [47]

In Tabella 29 sono riportate le composizioni delle formulazioni detergenti utilizzate nelle prove di rimozione dello sporco, l'efficienza di detergenza e i valori di HLD ottenuti sia per l'olio di argan che per il sebo artificiale.

Tabella 29. Composizione delle formulazioni utilizzate nelle prove di rimozione dello sporco, efficienza di detergenza e valori di HLD ottenuti per l'olio di argan e sebo artificiale.

Composizione (p/p)				Efficienza di detergenza		HLD	
Campioni	SDS	ADBAC	TX100	Olio di argan	Sebo artificiale	Olio di argan	Sebo artificiale
A	10	0	0	36,2	98,4	-5,4	-1,1
B	0	10	0	59,5	46,2	-1,7	2,5
C	0	0	10	96,4	46,4	-1,2	3,0
E	5	0	5	5,9	76,5	-4,1	0,1
F	0	5	5	62,8	57,7	-1,8	2,5
L	8	1	1	38,2	97,7	-5,1	-0,8
O	7	1	2	23,2	96,3	-4,8	-0,6
Q	6	1	3	17,7	95,6	-4,6	-0,3

Confrontando i valori ottenuti dalle prove di detergenza e i valori di HLD, calcolati applicando le ipotesi riportate nel capitolo Detergenza, è stato possibile evidenziare che:

- le formulazioni B, C e F, capaci di rimuovere fino al 60% di olio di argan, sono descritte da valori di HLD inferiori a zero, pari a -1,7, -1,2 e -1,8;
- le formulazioni L, O e Q, capaci di rimuovere più del 90% di sebo artificiale, sono descritte da valori di HLD vicini allo zero pari a -0,8, -0,6 e -0,3;
- la formulazione E capace di rimuovere 76% di sebo artificiale è descritta da valori di HLD pari a 0,1.
-

I parametri di HLD calcolati sembrano predire bene le efficienze di detergenza evidenziate dai dati sperimentali, infatti le formulazioni ternarie L, O e Q rimuovono bene il sebo artificiale e sono descritte da valori di HLD vicini a 0. Questo studio preliminare sembra poter aprire la strada

all'applicazione di HLD come parametro predittivo nella costruzione di una formulazione detergente.

In conclusione, possiamo quindi affermare che questo lavoro di tesi rappresenta un primo passo verso l'utilizzo dell'HLD come strumento nella progettazione di formulazioni ternarie contenenti tensioattivi di natura diversa.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Kalyanasundaram, J.K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 99 2039(1977).
- [2] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry in Microheterogeneous Systems*, Academic Press, New York, (1987).
- [3] Moulik, *Langmuir*, 12 4084-4089 (1996).
- [4] P.M. Holland, D. N., Rubingh, *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, 501 (1992).
- [5] L. Salanger, *Colloid Surf. A*, 100, 217-224 (1995).
- [6] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, L.M. Prince, *J. Phys. Chem.* 63 1677-1680 (1959).
- [7] Danielsson, B. Lindman, *Colloids and Surfaces* 3 391-392 (1981).
- [8] Tanford, C., *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., New York: Wiley (1980).
- [9] M. J. Lawrence, *Eur. J. Drug Metab. Pharmacokinet.* 3, 257-269. (1994).
- [10] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., Eds. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution* 2nd edition; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2003.)
- [11] Rosen, M. J., Ed. *Surfactants and Interfacial Phenomena*; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, (2004).
- [12] Evans, D. F., Wennerström, H., Eds. *The Colloidal Domain*, 2nd edition; Wiley-VCH, Weinheim, (1999).

- [13] Holmberg, K., Ed. Handbook of Applied Surfaces and Colloid Chemistry, Volume 1-2; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2002).
- [14] Myers, D., Ed. Surfactants and Science Technology, 3rd edition; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, (2006).
- [15] Chevalier, Y. and Zemb, T., Rep. Prog. Phys., 53:279-371 (1990).
- [16] Liu, C.L., Nikas, Y.J., and Blankschtein, D., Biotechnol. Bioeng., 52:185-192 (1996).
- [17] Israelachvili, J.N., Intermolecular and surface forces, 2ed., London: Academic (1991).
- [18] Puvvada, S. and Blankschtein, D., J. Chem. Phys., 92(6):3710-3724 (1990).
- [19] .P.A. Winsor, Trans. Faraday Soc. 44 376–398 (1948).
- [20] W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1 311–326 (1949).
- [21] P.A. Winsor, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Butterworth Scientific Publication, London, (1954).
- [22] K. Shinoda, , J. Colloid Interface Sci. 24 4–9 (1967)
- [23] K. Shinoda, H. Saito, J. Colloid Interface Sci. 26 70–74 (1968).
- [24] J.L. Salager, N. Marquez, A. Graciaa, J. Lachaise, Langmuir 16 5534–5539 (2000).
- [25] S.E. Salager, E.C. Tyrode, M.A.-T. Celis, J.-L. Salager, Ind. Eng. Chem. Res. 40 4808–4814 (2001).
- [26] B.P. Binks, Emulsions-recent advances in understanding, in: B.P. Binks (Ed.), Modern Aspects of Emulsion Science, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 3. (1998).
- [27] S. Abbott, N. Holmes, Nanocoating Principle and Practice from Research to Production, Destech Publications, Inc. (2013).

- [28] S. Abbott, *Surfactant Science Principles & Practice*, Creative Commons BY-ND, attribution and No-Derivatives license, (2015/16).
- [29] G. Braze, *Handbook of Detergent: Part A properties*, Surfactant Science series, CRC Press, volume 82, (1999).
- [30] E. J. Acosta, S.K. Kiran, C.E. Hammond, *J. Surfact. Deterg* 15, 495-504 (2012).
- [31] Witthayapanyanon A., Harwell J.H, Sabatini D.A, *Journal of Colloid and Interface Science* 325, 259–266, (2008).
- [32] Kunz W, Testard F, Zemb T, *Langmuir* 25:112–115 (2009).
- [33] Wertz P. W, Human synthetic sebum formulation and stability under conditions of use and storage, *International Journal of Cosmetic Science*, 31, 21–25, (2009).
- [34] Borsali R., Pecora R., *Soft Matter Characterization*, Springer Reference, (2008).
- [35] Schramm G., *A practical approach to rheology and rheometry*, Haake ed. , (2002).
- [36] Chateau M.E, Galet L., Soudais Y., Fages J., *Journal of Surfactants and detergents*, 7, 4, p 355-362, (2004).
- [37] G.Giorgio, G. Colafemmina, F. Mavelli, S. Murgia, G. Palazzo, *RSC Adv.*, 6, 825-836 (2016).
- [38] M. Raudino, G. Selvolini, C. Montis, M. Baglioni, M. Bonini, D. Berti, and P. Baglioni, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 6244–6253 (2015).
- [39] Wüstneck R., Wasow G., *Tenside Surf. Deterg.* 33:130 (1996).
- [40] Ax L.C., Misra S.K., Sköld R.O., *Tenside Surf. Deterg.* 36:114 (1999).
- [41] Bäckström K., Engström S., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65:412 (1988).

- [42] Hilgers T., Bluhm T., Kruessmann H, *Tenside Surf. Deterg.* 33:37 (1996).
- [43] Prieto, N.E., Lilienthal W., Tortorici P.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73:9 (1996).
- [44] Thompson D, Lemaster C., Allen R., Whittam J., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 271-286 (1985).
- [45] Clarke J., Robbins C.R, Schroff B., *J. Soc Cosmet.Chem.*, 40, 309-320 (1989).
- [46] Raney K. H, *JAOCS Surfactant & detergent*, 68, 7, 525-531 (1991).
- [47] Acosta E. J., Yuan J. Sh., Bhakta A. Sh. ,*J Surfact Deterg*, 11:145-158 (2008).

Appendice I

Scattering a Basso Angolo

I.Introduzione

Diffusione a basso angolo o, più comunemente, scattering a basso angolo (SAS) è il nome collettivo con cui si indicano le seguenti tecniche: scattering a basso angolo di neutroni (SANS), di raggi X (SAXS) e di luce (SALS), o più semplicemente LS). In ognuna di queste tecniche la radiazione viene diffusa elasticamente dal campione ed il pattern di scattering risultante viene analizzato in modo da fornire informazioni circa le dimensioni, la forma e l'orientazione degli oggetti scatteranti presenti nel campione.

Il tipo di campione che può essere studiato mediante scattering a basso angolo, l'ambiente in cui il campione può essere immerso, le dimensioni che possono essere investigate, il genere di informazioni che si possono ricavare, tutto ciò dipende dalla natura della radiazione impiegata. Per esempio, lo scattering di luce non può essere applicato allo studio di campioni otticamente opachi, così come il SAXS non può essere impiegato facilmente su campioni spessi o che richiedono contenitori in materiali particolari.

In Tabella I abbiamo cercato di riassumere le caratteristiche principali di queste tecniche. Si può vedere come queste siano per vari aspetti complementari (principalmente grazie al fatto che vanno ad indagare dimensioni diverse), ma anche come allo stesso tempo abbiano molte similitudini. Forse la più importante è rappresentata dal fatto che le stesse

equazioni di base possono essere utilizzate per analizzare i dati ottenuti mediante queste tre tecniche (SAXS, SANS e SLS).

Tabella I. Caratteristiche delle radiazioni usate comunemente nelle tecniche di scattering a basso angolo.

Radiazione	Raggi X	Neutroni	Luce Laser
Lunghezza d'onda	0,1 – 5 Å	1 – 15 Å	100 – 1000 nm
Sensibile ad inomogeneità	Densità elettrica	Densità Nucleare	Polarizzabilità (indice di Rifrazione)
Tecnica di Scattering	SAXS,WAXS	SANS,USANS,WANS	SLS,DLS
Spessore del campione	1 – 2 mm	1 – 2 mm	1 – 10 mm

Le leggi ottenute da Guinier, Kratky, Zimm e Porod[1, 2], con piccoli aggiustamenti che tengano conto delle differenze tra le radiazioni, possono essere usate indifferentemente in qualsiasi esperimento di scattering a basso angolo e questo ha certamente contribuito a rendere più semplice sia lo sviluppo di queste tecniche che l'analisi dei risultati ottenuti.

Di seguito è riportata una panoramica dei concetti fondamentali di queste tecniche, soffermandoci in particolare sul SAXS, tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi. scattering di raggi X [1-3]

II Nozioni Teoriche Fondamentali

In un esperimento di scattering a basso angolo, una radiazione collimata, non necessariamente monocromatica, viene diretta su di un campione, andando ad interessare un volume V , detto volume di scattering.

Tale volume è dato da:

$$V = A \cdot t_s$$

dove A è l'area della cross-section del raggio incidente e t_s è il cammino della radiazione nel campione, ovvero molto spesso semplicemente lo spessore del campione stesso.

Quando la radiazione incidente colpisce il campione, essa va incontro a tre diversi fenomeni: una parte viene trasmessa, un'altra viene assorbita dal campione stesso, ed un'altra parte ancora viene scatterata.

Consideriamo adesso un detector, o meglio ancora, una cella di un detector capace di misurare l'intensità della radiazione che lo colpisce. Supponiamo che questa cella abbia delle dimensioni date da dx e dy e che la sua posizione sia caratterizzata da una certa distanza L_{sd} dal campione e da un certo angolo di scattering, q . In pratica questa cella registra il flusso della radiazione scatterata all'interno di un angolo solido $d\Omega$, dato da:

$$d\Omega = \frac{dx \cdot dy}{L_{sd}^2}$$

Questo flusso $I(Q)$ può essere espresso in termini generali mediante la seguente equazione:

$$I(\lambda, \theta) = I_0(\lambda) \Delta\Omega \eta(\lambda) TV \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$$

dove I_0 rappresenta il flusso incidente, η è un coefficiente che rende conto dell'efficienza del detector (a volte indicato come risposta del detector), T è la trasmissione del campione e $(d\sigma/d\Omega)$ è una funzione che dipende dal modulo del vettore di scattering Q ed è denominata sezione d'urto differenziale. I primi tre termini dell'equazione precedente sono specifici dello strumento, mentre gli ultimi tre dipendono dal campione.

Al fine di semplificare la descrizione, da questo momento in poi, per questioni di semplicità, ci riferiremo esplicitamente allo scattering a basso angolo di raggi X. Ciò nonostante è importante ricordare che le considerazioni riportate in questo paragrafo sono valide anche per esperimenti con neutroni o luce laser.

L'obiettivo di un esperimento SAXS è la determinazione della sezione d'urto differenziale; grandezza che contiene tutte le informazioni riguardanti le dimensioni, la forma e le interazioni degli oggetti scatteranti presenti nel campione in esame.

La sezione d'urto differenziale è data da:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = N_p V_p^2 (\Delta\delta)^2 P(Q) S(Q) + B_{inc}$$

dove:

- ✓ N_p rappresenta la concentrazione numerica degli oggetti scatteranti (numero di particelle per unità di volume);
- ✓ V_p è il volume di un singolo scatteratore;
- ✓ $\Delta\delta^2$ è il quadrato della differenza delle neutron scattering length density, vale a dire quello che per convenienza viene chiamato più comunemente contrasto;
- ✓ $P(Q)$ è una funzione nota come fattore di forma (in pratica racchiude le informazioni sulle dimensioni e sulla forma degli oggetti);
- ✓ $S(Q)$ è anch'essa una funzione, detta fattore di struttura, che fornisce informazioni sulle interazioni tra gli oggetti;
- ✓ Q è il modulo del vettore di scattering;
- ✓ B_{inc} è il segnale (isotropico) di background incoerente.

La sezione d'urto differenziale ($d\sigma/d\Omega$) ha le dimensioni dell'inverso di una lunghezza e viene normalmente espressa in cm^{-1} . La sezione d'urto è comunemente definita sezione d'urto differenziale microscopica e spesso viene sostituita dalla cosiddetta sezione d'urto differenziale macroscopica, ($d\Sigma/d\Omega$), data da:

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega} \right) = N_p \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$$

È inoltre molto comune trovare le grandezze $(d\sigma/d\Omega)$ e $(d\Sigma/d\Omega)$ indicate semplicemente come $I(Q)$, mentre il fattore di forma viene indicato talvolta come $P(Q)$, come $F(Q)$, o addirittura, in maniera decisamente confusa, come $S(Q)$ e il vettore di scattering indicato come Q , q , h , k e s .

III Vettore di Scattering

La quantità comunemente indicata come vettore di scattering è il modulo del vettore risultante dalla differenza tra i vettori d'onda incidente \vec{k}_i e scatterato \vec{k}_s (vedi la figura I.II):

$$Q = |\vec{k}_s - \vec{k}_i| = (4\pi \sin(\theta/2)) / \lambda$$

Q ha le dimensioni dell'inverso di una lunghezza ed è espresso generalmente in \AA^{-1} o in nm^{-1} . Se adesso combiniamo l'equazione precedente con la ben nota legge di Bragg:

$$\lambda = 2d \sin(\theta/2)$$

ottenendo una relazione molto utile:

$$d = 2\pi / Q$$

dove d è una distanza caratteristica.

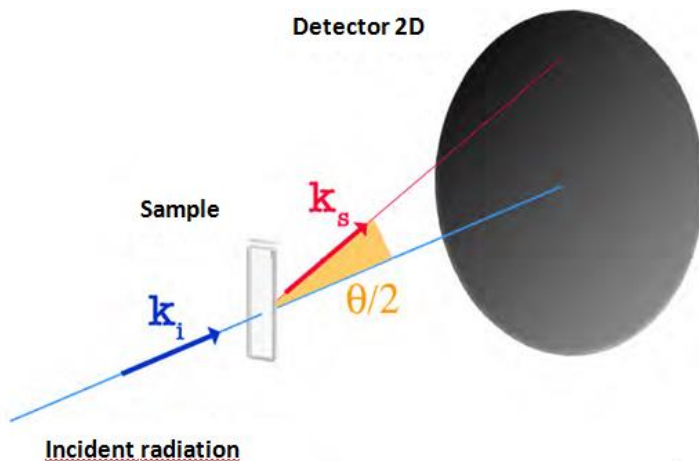


Figura II. Rappresentazione schematica della geometria di un esperimento di scattering a basso angolo.

Queste relazioni sono fondamentali negli esperimenti di scattering a basso angolo.

In merito alla mancanza di una nomenclatura unificata, testi di fisica si riferiscono al vettore di scattering comunemente come momento trasferito (momentum transfer) in quanto il prodotto $\hbar Q$ è uguale alla variazione della quantità di moto dell'elettrone durante lo scattering.

IV Contrasto

Il parametro più importante nella valutazione del contrasto, in un esperimento di scattering, è la densità di scattering (δ) che può essere positiva o negativa.

Tale grandezza per una molecola formata da i atomi può essere calcolata mediante una semplice espressione:

$$\delta = \sum_i \mathbf{b}_i \frac{\mathbf{D} \cdot \mathbf{N}_a}{M_w}$$

dove D è la densità bulk dell'oggetto scatterante e M_w è il suo peso molecolare.

Il contrasto è dato dalla differenza tra la densità di scattering della particella scatterante, δ_p , e quella della matrice in cui la particella si trova, δ_m , il tutto elevato al quadrato:

$$\delta^2 = (\delta_p - \delta_m)^2$$

Chiaramente, se il contrasto è uguale a zero, l'intensità scatterata è nulla. Non si deve però pensare che questa sia una situazione sfortunata. Poiché lo scattering a basso angolo di un campione costituito da più di un componente è essenzialmente dato dalla somma pesata per il contrasto delle intensità scatterate da ogni singolo componente, la cosiddetta tecnica di contrast matching viene spesso utilizzata per semplificare drasticamente l'analisi dei dati ottenuti da un esperimento di scattering a basso angolo.

Per esempio, quando si studiano particelle di tipo core-shell, vale a dire formate da un nucleo interno e da un rivestimento esterno di composizione differente, è utile utilizzare una matrice che abbia una scattering length density uguale a quella del rivestimento.

V Fattore di Forma

Il fattore di forma è una funzione che descrive come $(d\sigma/d\Omega)$ è modulata dagli effetti di interferenza tra la radiazione scatterata e le differenti parti dello stesso oggetto scatterante. Di conseguenza questa funzione dipende fortemente dalla forma dell'oggetto.

L'equazione generale del fattore di forma $P(Q)$ è stata data da Van de Hulst [4]:

$$P(Q) = \frac{1}{V_p^2} \left| \int_0^V \exp[i\mathbf{f}(Q, \alpha)] dV_p \right|^2$$

dove α è un parametro di forma che può rappresentare, ad esempio, una lunghezza o un raggio di girazione.

Fortunatamente sono disponibili espressioni analitiche per le forme più comuni, mentre le espressioni relative a forme più complesse normalmente possono essere dedotte a partire da quelle più semplici (per esempio cilindri concentrici [6]). Le espressioni analitiche per le forme più comuni sono riportate qui di seguito:

Sfera di Raggio R_p	$P(Q) = \left[\frac{3(\sin(QR_p) - QR_p \cos(QR_p))}{(QR_p)^3} \right]^2$
Disco di Spessore Trascurabile e Raggio R_g (J_1 è una funzione di Bessel del Primo Ordine)	$P(Q) = \frac{2}{(QR_p)^2} \left[1 - \frac{J_1(2QR_p)}{QR_p} \right]$
Cilindro di Cross-Section Trascurabile e Lunghezza L (S_i è la Funzione Integrale del Seno)	$P(Q) = \frac{2S_i(QL)}{QL} - \frac{\sin^2(QL/2)}{(QL/2)}$

VI Fattore di Struttura

Il fattore di struttura è dato da:

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi N_p}{QV} \int_0^\infty [g(r) - 1] r \sin(Qr) dr$$

Questa funzione descrive come $(d\sigma/d\Omega)$ è modulato dagli effetti di interferenza tra la radiazione scatterata da diversi oggetti scatteranti. Di conseguenza questa funzione dipende fortemente dall'ordine locale all'interno del campione presente, ad esempio, in un sistema interagente. Questo significa che lo scattering a basso angolo può essere usato per

ricavare informazioni sulle posizioni relative degli oggetti scatteranti, generalmente attraverso la cosiddetta funzione di distribuzione radiale:

$$G(r) = \frac{4 \pi N_p r^2}{V} g(r)$$

dove r rappresenta una distanza radiale, diretta dal centro verso l'esterno di ogni oggetto scatterante nel campione, mentre $g(r)$ si ottiene mediante inversione di Fourier dell'equazione che fornisce il fattore di struttura stesso. Tipicamente $G(r)$ è una funzione oscillante e smorzata, che descrive una distribuzione di densità, i cui massimi corrispondono alla distanza d'ogni primo vicino nella sfera di coordinazione. Inoltre, il logaritmo naturale di questa funzione, $\ln[G(r)]$, è direttamente correlato alla funzione dell'energia potenziale che descrive le interazioni tra gli oggetti.

L'ottenimento del fattore di struttura esatto, in sistemi complessi, è spesso un obiettivo irraggiungibile. Una procedura alternativa consiste nell'utilizzo di una delle tante forme approssimate di $S(Q)$ che sono state sviluppate nel corso degli anni per descrivere sistemi particolari [7, 8]. Queste forme approssimate possono poi essere utilizzate per simulare i dati sperimentali mediante un modello appropriato.

È importante sottolineare che, al tendere della concentrazione degli oggetti a zero (vale a dire $N_p \rightarrow 0$), il valore di $S(Q)$ tende a 1, ovvero l'andamento dell'intensità scatterata è determinato unicamente dal fattore di forma[9].

VII Bibliografia

- (1) O. Glatter; O. Kratky *Small Angle X-ray Scattering*; Academic Press: London, 1982.
- (2) A. Guinier; G. Fournet *Small Angle Scattering of X-Rays*; John Wiley: New York, 1955.
- (3) P. Lindner, T. Zemb, Eds.; *Neutron, X-Ray and Light Scattering*; European Workshop on Neutron, X-ray and Light Scattering as an Investigative Tool in Colloidal and Polymeric Systems, Bombannes (France), 1990.
- (4) H. C. Van de Hulst *Light Scattering by Small Particles*; John Wiley: New York, 1957.
- (5) M. Kerker *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*; Academic Press, 1969.
- (6) I. Livsey *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1987**, *83*, 1445.
- (7) J. P. Hansen; J. B. Hayter *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 651.
- (8) J. B. Hayter; J. Penfold *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 109.
- (9) R. H. Ottewill In *Colloidal Dispersions*; J. W. Goodwin, Ed.; Royal Society of Chemistry, 1982.

Appendice II

Viscosità dinamica e cinematica

I Viscosità dinamica vs. Viscosità cinematica

La viscosità può anche essere considerata come una misura dell'attrito dei fluidi, in quanto descrive anche la resistenza interna del flusso del fluido. Ci sono due modi per misurare la viscosità di un fluido. Può essere sia espressa come viscosità dinamica o viscosità cinematica. Le due espressioni di viscosità sono significativamente diverse.

- Viscosità dinamica (o assoluta) si ottiene mediante misure al reometro
- Viscosità cinematica si ottiene dalle misure tramite viscosimetro Ubbelohde.

La viscosità dinamica, nota anche come viscosità assoluta, è l'espressione quantitativa della resistenza di un fluido a scorrere (taglio).

Nel sistema SI delle unità di viscosità dinamica sono N s/m^2 ,
 Pa s oppure kg/(m s) dove

$$1 \text{ Pa s} = 1 \text{ N s/m}^2 = 1 \text{ kg/(m s)}$$

La viscosità dinamica può essere espressa, nel sistema metrico CGS (centimetro-grammo-secondo), in g/(cm s) ,
 dyne s/cm^2 o poise (p), dove

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ dyne s/cm}^2 = 1 \text{ g/(cm s)} = 1/10 \text{ Pa s} = 1/10 \text{ N s/m}^2$$

In pratica, il Poise è normalmente troppo grande e l'unità è spesso divisa per 100 - nell'unità più piccola centipoise (cP) - dove

$$1 \text{ p} = 100 \text{ cP}$$

$$1 \text{ cP} = 0,001 \text{ Pa s} = 1 \text{ mPa s} = 0,001 \text{ N s / m}^2$$

La viscosità cinematica, d'altra parte, è il rapporto tra la forza viscosa e la forza inerziale. La forza inerziale è caratterizzata dalla densità del fluido (ρ). Così la viscosità cinematica può essere ottenuta dividendo la viscosità assoluta di un fluido con la densità di massa del fluido.

$$\nu = \mu / \rho$$

dove

ν = viscosità cinematica (m^2/s)

μ = assoluta o viscosità dinamica ($\text{N s}/\text{m}^2$)

ρ = densità (kg/m^3)

Nel sistema internazionale (SI), la viscosità cinematica è espressa da m^2/s - o Stoke (St) dove

$$1 \text{ St (Stokes)} = 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s} = 1 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

Poiché lo Stoke è una grande unità è spesso diviso per 100 nell'unità più piccola Centistoke (cSt) dove:

$$1 \text{ St} = 100 \text{ cSt}$$

$$1 \text{ cSt (centistoke)} = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$$

II. Relazione tra Viscosità cinematica e viscosità dinamica

Viscosità cinematica = viscosità dinamica / densità

$$v = \mu/\rho$$
$$\text{Centistokes} = \text{Centipoise} / \text{Densità}$$

Per comprendere le unità metriche coinvolte in questa relazione sarà necessario usare un esempio:

viscosità dinamica $\mu = \text{Pa}\cdot\text{s}$
Sostituito per $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$ and $\text{N} = \text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$

Pertanto $\mu = \text{Pa}\cdot\text{s} = \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$
Densità $\rho = \text{kg}/\text{m}^3$

Viscosità cinematica
 $v = \mu/\rho = (\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s} \cdot 10^{-3}))/(\text{kg}/\text{m}^3) = \text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{-6}$

Abbreviazioni

SDS: sodio docil solfato

ADBAC: benzalconio cloruro

TX100: Triton X100

HMDS: esametildisilazano

DLS: Scattering dinamico di luce

R_h : Raggio idrodinamico

SAXS: Scattering di raggi X a basso angolo

R_{core} : Raggio di core

R_{shell} : Raggio di shell

AFM: Microscopia a Forza atomica

OM: Microscopia Ottica

HLD. Differenza idrofila-lipofila

S: Salinità

EACN: Numero di carboni alchilici equivalenti

Cc: Curvatura caratteristica