

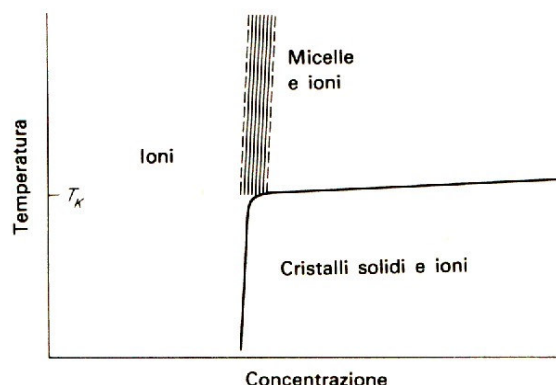
Elementi di chimica micellare

I *colloidi micellari*, detti anche *colloidi di associazione*, sono *colloidi liofili* (= con affinità per il solvente), e pertanto, dispersi nel mezzo disperdente, formano delle soluzioni colloidali molto stabili nel tempo. Esempi classici di sistemi colloidali micellari sono forniti dai saponi e dai detergenti sintetici.

La differenza sostanziale tra colloidi molecolari (anch'essi liofili) e colloidi micellari, è dovuta non solo al fatto che nei primi le particelle disperse sono grosse molecole solvatate isolate (ad es. proteine, polisaccaridi, polimeri plastici, ecc.), mentre nei secondi sono aggregati di molecole (*micelle*), ma anche al fatto che nelle macromolecole, i gruppi liofili (affini alle molecole del solvente) si trovano distribuiti uniformemente su di esse, mentre nelle micelle, esiste una netta separazione tra una parte liofila e una parte liofoba (ciò è stato già ampiamente descritto). È stato già detto anche che tali micelle possono essere cationiche, anioniche, zwitterioniche o neutre.

La stabilità dei colloidi micellari, sia ionici sia non ionici, è dovuta essenzialmente a due fattori: la *carica elettrica* della micella e l'*idratazione* dei suoi gruppi polari o ionici. È ovvio che nel caso dei colloidi non ionici, l'unico fattore di stabilità è l'idratazione dei gruppi polari delle micelle. Comunque, in tutti i casi, la carica elettrica e/o l'idratazione dei gruppi idrofili, impediscono il contatto diretto delle micelle che, non potendo aggregarsi e quindi flocculare, rimangono stabilmente disperse in un mezzo acquoso.

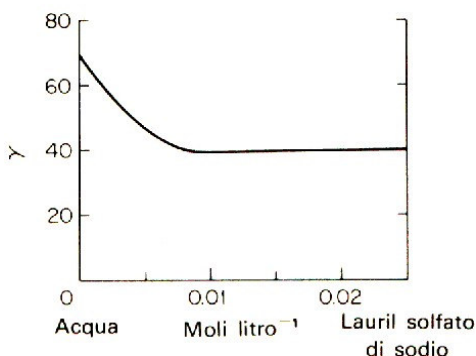
La soluzione di un sapone, o, più in generale, di un detersivo, manifesta proprietà colloidali solo in determinate condizioni. Il comportamento dei saponi più comuni (cioè, dei sali di sodio o potassio di acidi grassi a catena lunga, come l'acido stearico o l'oleico) è rappresentato qualitativamente dal seguente diagramma di fase:



Al disotto di una certa temperatura T_k , a cui si dà il nome di *temperatura di Kraft*, la solubilità del sapone mostra un andamento del tutto normale, ma, per temperature maggiori di T_k , esiste una concentrazione critica al disopra della quale la soluzione, oltre agli ioni liberi, contiene anche aggregati colloidali. Questi aggregati sono appunto le micelle e contengono da 50 a 200 monomeri, disposti in modo che l'unità risultante venga ad assumere una forma più o meno sferica, con circa la metà dei cationi legati (se il tensioattivo è anionico), mentre il rimanente va a costituire un doppio strato elettrico.

Le micelle sono in equilibrio termodinamico con l'elettrolita monomero e la loro formazione si verifica in un campo di concentrazioni piuttosto ristretto (come risulta chiaro dal grafico precedente); per questo motivo, si parla di *concentrazione critica micellare (c.m.c., critical micellar concentration)*. La presenza di micelle sembra essere necessaria, o, almeno, è in relazione con l'azione detergente delle soluzioni di tensioattivi. Per esempio, un sapone, al disotto della sua temperatura di Kraft, non manifesta un effetto detergente notevole. Una possibile interpretazione del fenomeno è che le micelle hanno la possibilità di assorbire o "solubilizzare" i materiali oleosi presenti nello sporco, tramite le catene idrofobe del "cuore" micellare, e una delle funzioni di un sapone, nei procedimenti di lavaggio, è proprio quella di distaccare le particelle di sporco dai tessuti e di tenerle emulsionate.

Le soluzioni acquose molto diluite di tensioattivi hanno proprietà simili a quelle di soluzioni di non tensioattivi (elettroliti o semplici molecole organiche). Ad una più alta concentrazione, a seconda del tensioattivo, si osserva una grande deviazione dal comportamento ideale di varie proprietà fisiche della soluzione, tra le quali la tensione superficiale γ , proprio per il raggiungimento della c.m.c.:



È possibile determinare sperimentalmente la c.m.c. misurando la variazione di una proprietà chimico-fisica di una soluzione (tensione superficiale, conducibilità elettrica, densità, solubilità in presenza di tensioattivo di un composto poco solubile, pressione osmotica, ecc.) in funzione della concentrazione del tensioattivo. Si è trovato che la c.m.c. di una data classe di tensioattivi diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica secondo la relazione lineare $\log(\text{c.m.c.}) = a - b \cdot n$, dove a e b sono costanti ed n rappresenta il numero di atomi di carbonio della catena alchilica. Le ramificazioni e le insaturazioni di quest'ultima portano ad un aumento della c.m.c. rispetto ai corrispondenti composti a catena lineare. Un effetto minore

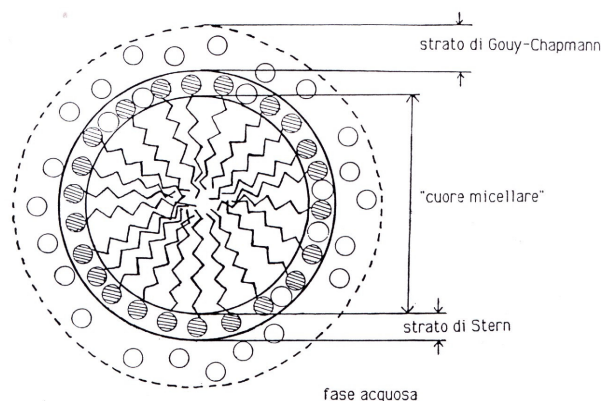
ha la dimensione del gruppo di testa, mentre è importante la sua carica: tensioattivi ionici hanno valori di c.m.c. più alti (a volte fino ad un fattore 100) dei tensioattivi non ionici aventi la stessa catena idrocarburica.

L'aggiunta di elettroliti ad una soluzione di tensioattivo ionico abbassa notevolmente la c.m.c. a causa della riduzione delle repulsioni elettrostatiche tra i gruppi di testa (per i cationici l'effetto è più pronunciato). L'effetto dell'aggiunta di non elettroliti dipende essenzialmente se questi vanno a localizzarsi nelle micelle o rimangono nella fase acquosa intermicellare. La forza ionica non ha, invece, grossi effetti sulla c.m.c. di tensioattivi non ionici, la quale può dipendere dalla dimensione e dalla natura del gruppo di testa idrofilo.

Ad alte concentrazioni di tensioattivo si osserva, in generale, una transizione dalle micelle più o meno sferiche ad aggregati di forma cilindrica che, a concentrazioni ancora più alte, lasciano il posto ai *crystalli liquidi liotropici*. Questi sono caratterizzati da uno stato liquido a livello molecolare, ma, diversamente dalle soluzioni micellari isotropiche, presentano un certo grado di ordine ripetitivo in una, due o tre dimensioni.

MODELLI DI STRUTTURA MICELLARE

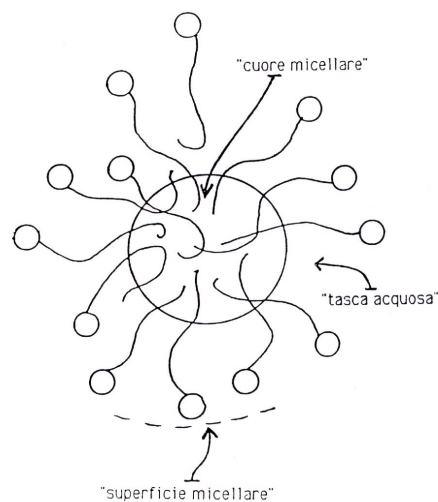
Il primo modello di una micella si deve ad Hartley che, nel 1935, la descrisse come un aggregato più o meno sferico, dalla superficie "ruvida", contenente da 50 a 200 monomeri, ciascuno dei quali è orientato con la parte idrocarburica verso il centro e con la parte idrofila verso l'esterno.



Il raggio della micella corrisponde circa alla lunghezza della catena idrocarburica estesa del tensioattivo. I gruppi di testa e i controioni ad essi associati (nel caso di micelle ioniche) formano lo *strato di Stern*. I controioni che si trovano in questo strato, sufficienti a neutralizzare anche più del 50% della carica superficiale, sono fortemente legati e possono prendere parte alla cinetica micellare. Un aumento della concentrazione e della idrofobia del controione fa aumentare la frazione di carica che, alla superficie micellare, è

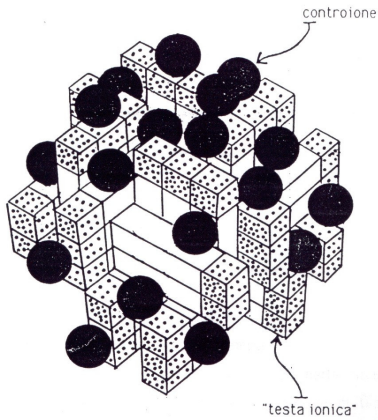
neutralizzata per inclusione dei controioni nello strato di Stern. I rimanenti controioni sono localizzati nel *doppio strato elettrico di Gouy-Chapmann*, liberi dalla micella e capaci di essere scambiati con ioni della soluzione.

Questo modello è stato messo in discussione da Menger, nel 1979. Egli osservò che è impossibile occupare una sfera con 60 molecole di tensioattivo completamente estese, in un arrangiamento più o meno radiale, senza lasciare una cavità al centro dell'aggregato. Costringendo le catene a riempire completamente ogni cavità, Menger pensò ad un modello di micella dalla superficie molto più irregolare, con delle "tasche" piene d'acqua create dalle catene di alcuni monomeri che si protendono verso l'esterno e che, quindi, sono a diretto contatto con l'acqua.



Il volume del "cuore" è più piccolo che nel modello di Hartley. Inoltre, mentre nella micella di Hartley la solubilizzazione di molecole apolari è prevista nel cuore micellare, in questo modello si può pensare ad una sostituzione di acqua da una "tasca" o ad un legame idrofobo su una catena idrocarburica che si estende al di fuori dell'aggregato.

Fromherz propose nel 1980 un altro modello nel quale le micelle sono formate da "blocchi" di molecole di tensioattivo, costituiti da sottounità di doppietti e tripli. Queste sottounità hanno le catene fra loro parallele e si sistemano in maniera ortogonale per formare le micelle. Il contatto sterico tra i gruppi di testa entro ciascuna sottounità è diminuito da una conformazione "gauche" (sinistra, tradotto dal francese; indica una conformazione in cui i gruppi sono lateralmente vicini l'uno rispetto all'altro) della catena vicina al gruppo stesso. Il "binding" dei controioni diminuisce l'eventuale repulsione tra le teste ioniche. La micella viene ad assumere così una forma quasi sferica, ma al tempo stesso è assicurato un buon impacchettamento delle catene idrocarburiche.



I modelli di Hartley e di Menger sono molto utilizzati a scopo didattico, mentre le differenze funzionali essenziali tra le diverse strutture sopra elencate trovano importanti riscontri solo in ambiti di ricerca. Negli ultimi anni le diverse tecniche spettroscopiche hanno dato un notevole contributo alla verifica sperimentale dei modelli micellari