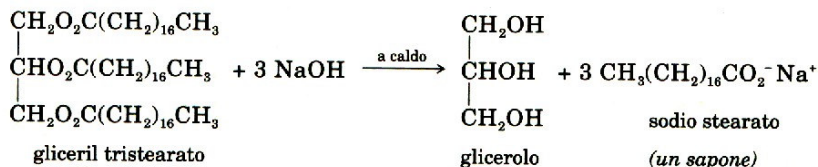


Saponi e detergenti: i tensioattivi

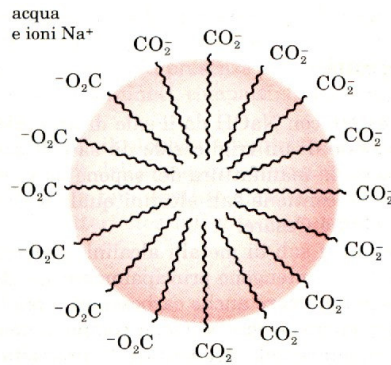
L'idrolisi di un estere con NaOH dà il sale di un acido carbossilico; la saponificazione di un trigliceride (idrolisi basica a caldo) dà sali di acidi grassi superiori, i *saponi*. È di antica data la manifattura da grasso di maiale o di bue con cenere di legna (che contiene sali alcalini quali K_2CO_3). Tale produzione è ricordata nei libri di Giulio Cesare.

Saponi sono definiti i sali di metalli alcalini (generalmente di sodio) degli acidi grassi superiori. Essi contengono di regola sali di acidi da 12 a 18 atomi di carbonio disposti in una catena lineare. Gli acidi contenenti numeri pari di atomi di carbonio sono quelli prevalenti e le catene possono contenere anche insaturazioni. Nell'industria saponiera, il grasso viene completamente idrolizzato a caldo con soda caustica; si aggiunge sale (NaCl) per aiutare la precipitazione del sapone (si aumenta la forza ionica degli elettroliti in soluzione, col risultato di diminuirne la "concentrazione attiva"). Dal liquido si recupera per distillazione il glicerolo, che trova largo uso come umidificatore (tabacco, farmaceutici, cosmetici; le proprietà umidificanti sono dovute ai gruppi ossidrilici che si legano con legami di idrogeno all'acqua e ne prevengono l'evaporazione). Il sapone viene purificato con acqua bollente che estrae i residui di base, alcoli, sale e glicerolo, trattato con additivi (pomice, coloranti, profumi), e infine rifuso e lavorato con appropriati stampi.

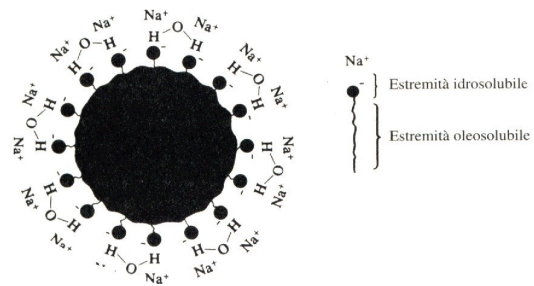
Saponificazione:



Una molecola di sapone contiene una lunga catena idrocarburica ed un'estremità ionica. *La parte idrocarburica della molecola è idrofoba e solubile nei composti apolari, mentre la testa ionica è idrofila e si scioglie in acqua.* A causa della catena idrocarburica la molecola di sapone non può sciogliersi completamente in acqua, ed il sapone resta sospeso nell'acqua in forma di *micelle*, cioè di aggregati di 50-200 molecole aventi l'estremità ionica verso l'acqua e le catene idrocarburiche legate tra loro da forze dispersive Heitler-London a costituire il cosiddetto "cuore micellare":

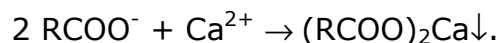


Il pregio di un sapone sta nella sua capacità di emulsionare lo sporco "unto", in modo che lo si può sciacquare con acqua. Le proprietà emulsive sono dovute al fatto che la parte idrocarburica delle molecole di sapone si scioglie in sostanze apolari, quali una gocciolina d'olio, mentre le teste ioniche sono attratte dall'acqua, e si respingono tra di loro obbligando l'olio a rimanere sospeso in forma di microgocce di olio e di sapone.



Una micella di sapone che solvata una gocciolina di olio

Il principale svantaggio dei saponi è il fatto che essi formano sali insolubili con metalli alcalino-terrosi (quali Ca^{2+} e Mg^{2+}) e metalli pesanti (Fe^{3+} , ecc.) presenti nelle acque dure a seguito della reazione



Questi sali formano dei grumi, che rendono visibile il precipitato come un anello untuoso intorno alla vasca. Un vantaggio importantissimo del sapone è che si tratta di una sostanza *biodegradabile*: i microrganismi possono consumare le molecole lineari del sapone trasformandole in anidride carbonica e acqua. Il sapone viene quindi eliminato dall'ambiente.

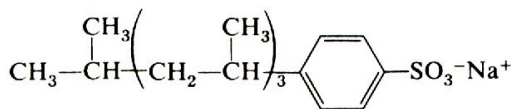
Dopo la seconda guerra mondiale, sono stati sviluppati i *detergenti*, composti sintetici aventi una catena idrocarburica e un gruppo ionico del tipo *solfato* o *solfonato*. I primi detergenti sintetici a basso prezzo sono stati messi in commercio intorno al 1950. Si tratta di *alchilbenzensolfonati* (ABS) che possono essere preparati da derivati poco costosi del petrolio. L'uso dei detergenti è rapidamente cresciuto poiché possono essere usati efficacemente in qualsiasi tipo di acqua (non danno precipitati con le acque dure) e costano poco. Hanno rapidamente soppiantato il sapone diventando gli agenti pulenti

più diffusi. Un problema dei detergenti del tipo suddetto è che essi attraversano gli impianti di trattamento delle acque di scarico senza essere degradati dai microrganismi presenti. La degradazione è invece necessaria per il trattamento delle acque sottoposte a depurazione. In caso contrario i fiumi e i corsi d'acqua di molte località risulterebbero inquinati di schiuma di detergente e alla fine i detergenti troverebbero il modo di arrivare nelle acque potabili di numerosi centri abitati. Il motivo della persistenza di questi composti è rappresentato dal fatto che gli enzimi batterici, in grado di degradare i saponi a catena lineare e il laurilsolfato di sodio, non sono in grado di distruggere i detergenti ad alto grado di ramificazione come gli ABS.

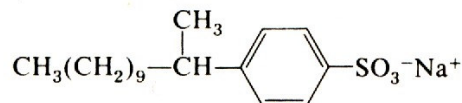
Non fu difficile scoprire che gli enzimi batterici erano in grado di degradare soltanto una catena di atomi di carbonio contenente al massimo una ramificazione e numerosi enti pubblici e stati bandirono il commercio dei detergenti non biodegradabili. Questi furono sostituiti nel 1966 da nuovi detergenti caratterizzati da biodegradabilità che presero il nome di *alchilsolfonati lineari (LAS)*.



Laurilsolfato di sodio



Alchilbenzensolfonato (ABS)



Detergente costituito da alchilsolfonato lineare (LAS)

Saponi e detergenti appartengono ad una classe di composti chiamati *surfattanti* o *tensioattivi* (agenti attivi in superficie), composti capaci di diminuire la tensione superficiale dell'acqua. Le loro molecole contengono una parte idrofoba (una o più catene idrocarburiche) ed una parte idrofila (spesso, ma non necessariamente, ionica). Per essere efficace la parte idrocarburica di una molecola tensioattiva deve contenere almeno 12 atomi di carbonio.

I tensioattivi si possono classificare come *anionici*, *cationici*, *anfionici* o *neutri*, a seconda della natura del gruppo idrofilo.

Tensioattivi anionici - i principali rappresentanti di questa classe sono i saponi, cioè sali di tipo alcalino o d'ammonio o di etanolammine ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) d'acidi carbossilici. Si fa notare che i "classici" alchilcarbossilati di acidi grassi rappresentano i cosiddetti <<saponi semplici>>, mentre altri carbossilati contenenti svariati gruppi funzionali (es. -O-, -NH-, -(C=O)-NRR', ecc.) costituiscono i <<saponi modificati>>. Come già stato detto, negli ultimi decenni notevole importanza hanno assunto anche le catene lipofile unite ai gruppi solfato ($-\text{OSO}_3^-$) e solfonico ($-\text{SO}_3^-$).

Tensioattivi cationici - costituiscono quella classe nota in gergo col termine di *saponi invertiti* (perché, appunto, hanno carica opposta a quella dei saponi "classici"). Menzioniamo i sali di alchilammonio, di piridinio, isochinolinio e altri con più gruppi funzionali presenti e diversi radicali R legati all'ammonio quaternario caricato +.

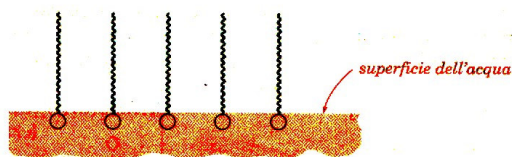
Es.

R_4N^+ , $(ArCH_2)(CH_3)_2N^+C_{12}H_{25} Cl^-$ (cloruro di benzalconio, ad azione antibatterica), ecc.

Tensioattivi anfionici - questi composti sono costituiti da una parte idrofila a struttura dipolare intramolecolare: $RN^+H_2R'COO^-$, $(RCH_2)(CH_3)_2N^+CH_2COO^-$, $(RCH_2)(CH_3)_2N^+CH_2SO_3^-$, ecc.

Tensioattivi neutri - caratterizzati dal non possedere alcuna carica, ma annoverano la presenza di siti polari. La parte idrofila è qui rappresentata da una funzione o, più spesso, un insieme di funzioni organiche di natura appunto polare e la lipofila risulta, al solito, essenzialmente idrocarburica. Es. $RCONHCH_2CH_2OH$, $RCON(CH_2CH_2OH)_2$, $(CH_3)_2(R)NO$, $RArO(CH_2CH_2O)_nH$, ecc.

I tensioattivi abbassano la tensione superficiale dell'acqua distruggendone i



legami d'idrogeno: essi si dispongono con la testa idrofila sulla superficie dell'acqua, e con la coda idrofoba dalla parte opposta. Quando si parlerà dei meccanismi d'azione si approfondirà tutto ciò che questo comporta.

Non si creda che l'uso dei tensioattivi sia solamente ristretto al pur ampio e importante campo della detergenza civile ed industriale! Le loro utilizzazioni, infatti, sono rivolte in campi molto vari: trovano impiego come solubilizzanti di molti prodotti per l'agricoltura e di sostanze coloranti, nell'industria farmaceutica, nelle elettrosintesi organiche, come inibitori della corrosione, in processi fotografici, e l'elenco potrebbe ancora continuare. Dal punto di vista scientifico, per esempio, i tensioattivi sono impiegati per lo studio delle interazioni elettrostatiche in soluzione, del comportamento dei sistemi colloidali e per controllare la velocità e l'equilibrio delle reazioni chimiche (catalisi micellare). Trovano anche impiego in ricerche biologiche come modello di studio semplificato di microambiente di membrana e nel vasto campo della fisica delle superfici.