

Proprietà di strati misti di adsorbimento alle interfacce liquide e stabilità di emulsioni e schiume

Santini E., Zabiegaj D., Llamas S., Cirisano F., Ferrari M., Ravera F., Liggieri L.

IENI- UOS Genova

Molti processi sia naturali che tecnologici coinvolgono fenomeni interfacciali che avvengono tra le fasi liquide. Importanza della chimica-fisica delle interfacce liquide e di sistemi dispersi



Lubrificanti

Prodotti petroliferi

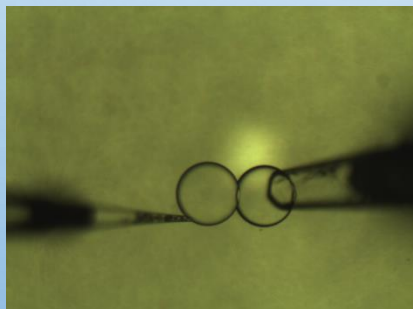
Prodotti farmaceutici

Prodotti alimentari

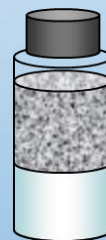
Molecole attive alla superficie modificano le proprietà di queste interfacce: **TENSIOATTIVI**
Permettono di controllare le proprietà all'interfaccia liquido/fluido- come la stabilità di films liquidi - in quanto giocano un ruolo fondamentale nella coalescenza di gocce o bolle.



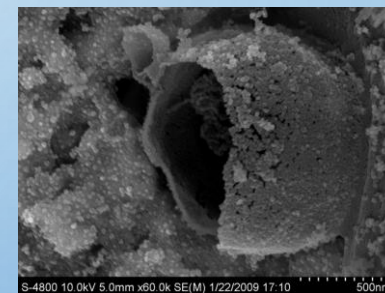
Dispersione



Film liquido



Sistema disperso



Particelle all'interfaccia

Dinamica dell'adsorbimento:

fenomeno conseguente ad una perturbazione di uno stato di equilibrio

variazione della concentrazione del tensioattivo nel bulk

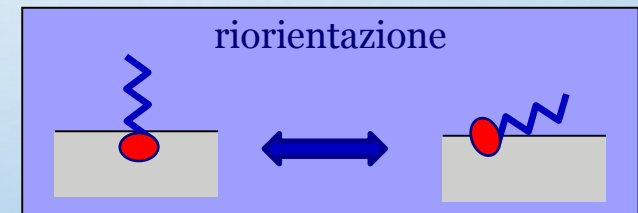
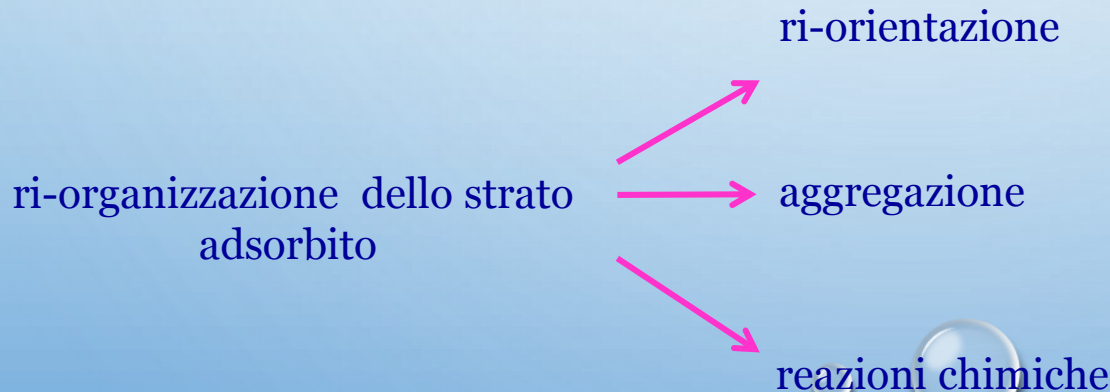
variazione dell'area interfacciale

formazione di una interfaccia fresca

Il vero e proprio processo di adsorbimento consiste nello scambio di materia tra lo strato della soluzione che si trova a diretto contatto con l'interfaccia (sublayer) e l'interfaccia stessa.

La diffusione è un processo più lento dell'adsorbimento e il meccanismo di controllo della dinamica di adsorbimento

Per tensioattivi aventi struttura complessa:



Lo studio dell'adsorbimento all'interfaccia liquida è basato su misure di quantità macroscopiche:

- ✓ tensione interfaciale di equilibrio e dinamica γ
- ✓ visco-elasticità superficiale ε



ε esprime la risposta della tensione superficiale allo stress dilatazionale:

$$\varepsilon = \frac{\delta\gamma}{\delta \ln A} \quad A = \text{area superficiale}$$

ε è il modulo visco-elastico ed è un numero complesso

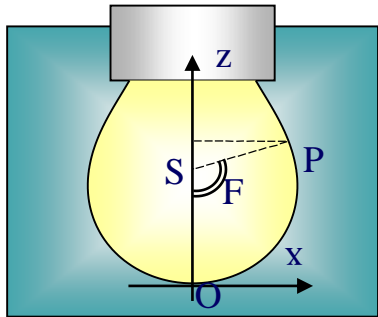
$$\varepsilon = \varepsilon_R + i\varepsilon_i = \varepsilon_R + i2\pi\nu\eta$$

Elasticità dilatazionale

Viscosità dilatazionale

È possibile studiare processi che avvengono nello strato adsorbito

Profile Analysis Tensiometer

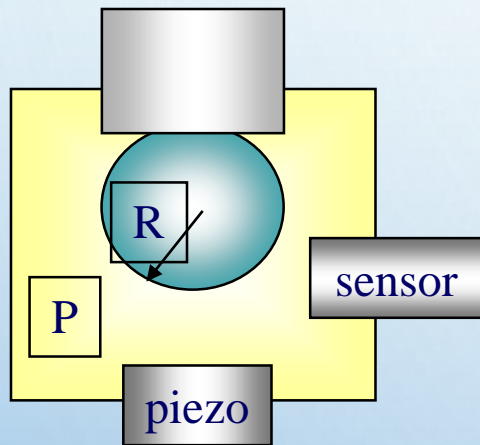


Basato sull'acquisizione del profilo della goccia

γ_{eq} vs. Conc. Tensioattivo

γ_{din} per processi con elevati tempi caratteristici

Visco-elasticità a basse ν : 0.005-0.2 Hz



Capillary Pressure Tensiometer

Basato sulla misura della pressione della fase liquida intorno alla goccia

γ_{eq} vs. Conc. Tensioattivo

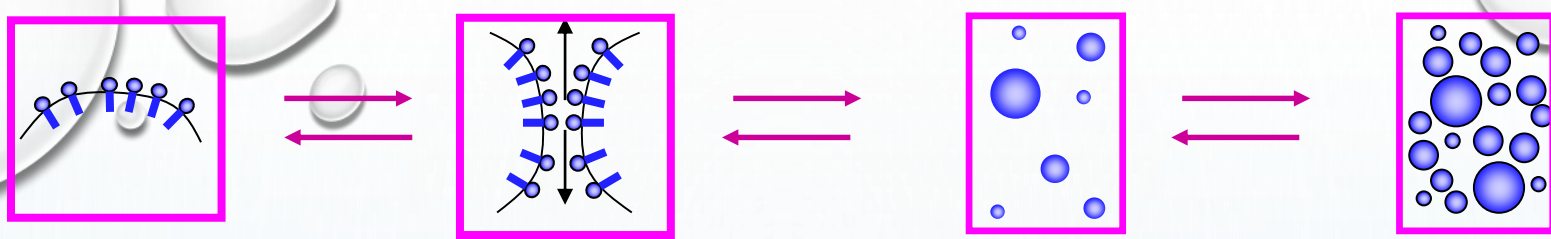
γ_{din} per processi con bassi tempi caratteristici

Visco-elasticità ad alte ν : 0.1-100 Hz

- ◆ Isoterma di adsorbimento
- ◆ Cinetica di adsorbimento
- ◆ Studio reologico di superficie vs. ν



Interfacce l/l e l/a



Le proprietà dell'adsorbimento di tensioattivi sono responsabili del comportamento meccanico delle interfacce fluide

→ Comportamento di film liquidi

→ Coalescenza di gocce o bolle

→ Schiume ed emulsioni

- formazione

- stabilità

Dipende dalla tensione interfacciale dinamica

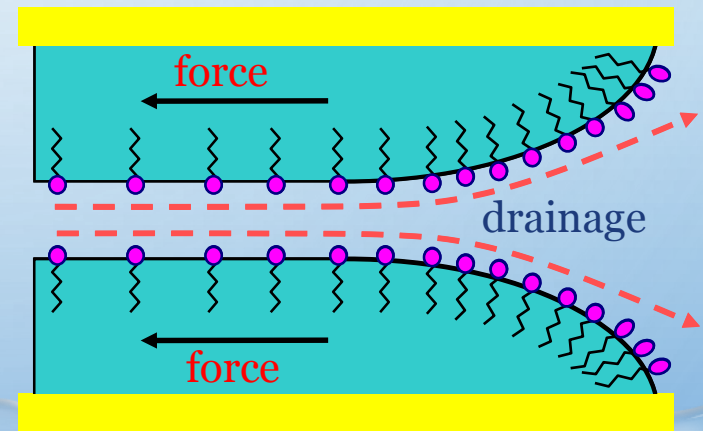
Dipende dalla reologia

La coalescenza in schiume ed emulsioni dipende dalla stabilità dei film liquidi.

Film spessi: drenaggio del liquido

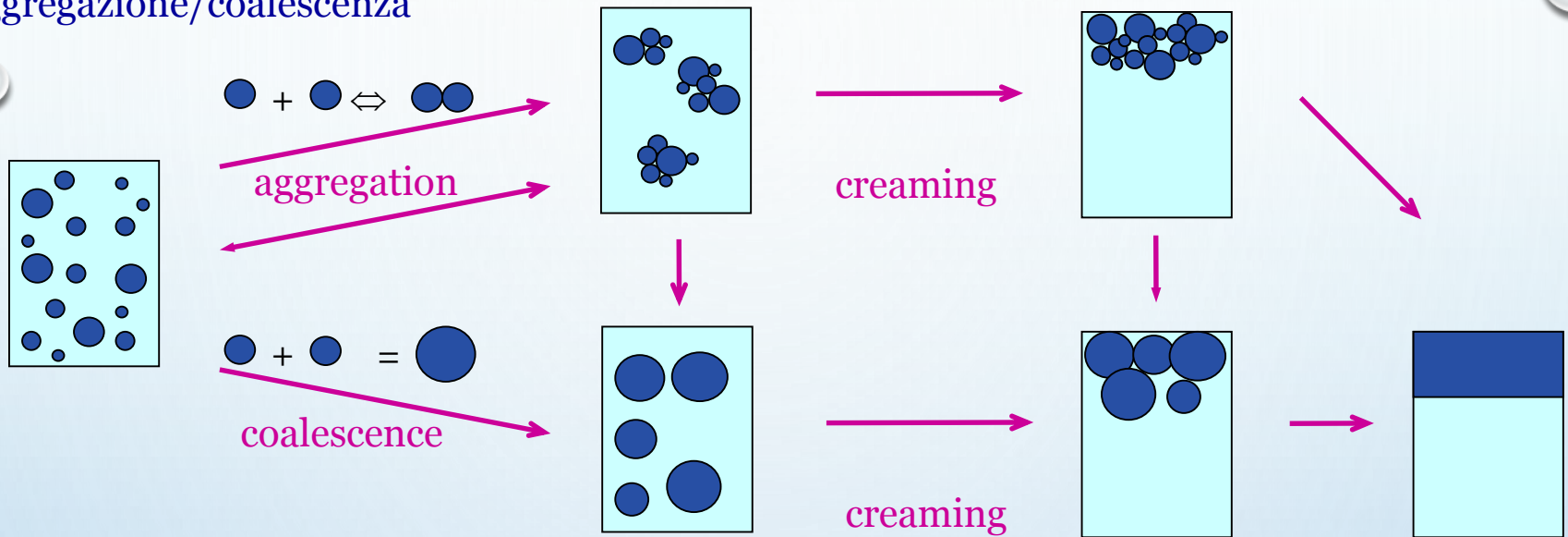
→ proprietà reologiche

Film sottili: interazione tra strati adsorbiti (Disjoining Pressure- Surface Forces)

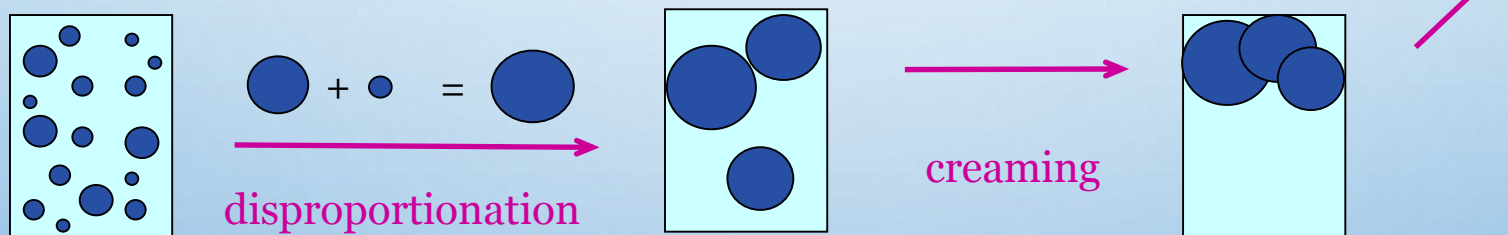


Meccanismi di destabilizzazione

aggregazione/coalescenza



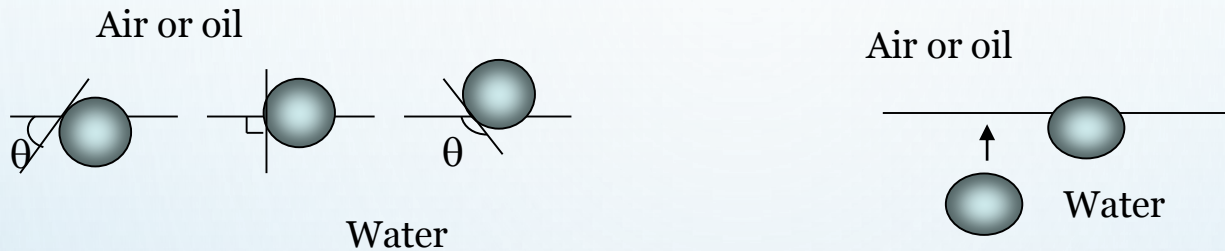
Ostwald ripening



Nanoparticelle come sistemi stabilizzanti

Particelle solide di dimensioni colloidali possono stabilizzare i sistemi dispersi.

L'affinità tra NPs e le interfacce fluide dipende dalla bagnabilità delle NPs



$$\Delta E_p = -\pi R^2 \gamma (1 - \cos \vartheta)^2$$

Il trasferimento delle NPs all'interfaccia è irreversibile e può prevenire la coalescenza tra gocce/bolle



Ingombro sterico

Formazione di uno strato quasi-solido



Variazione proprietà interfacciali

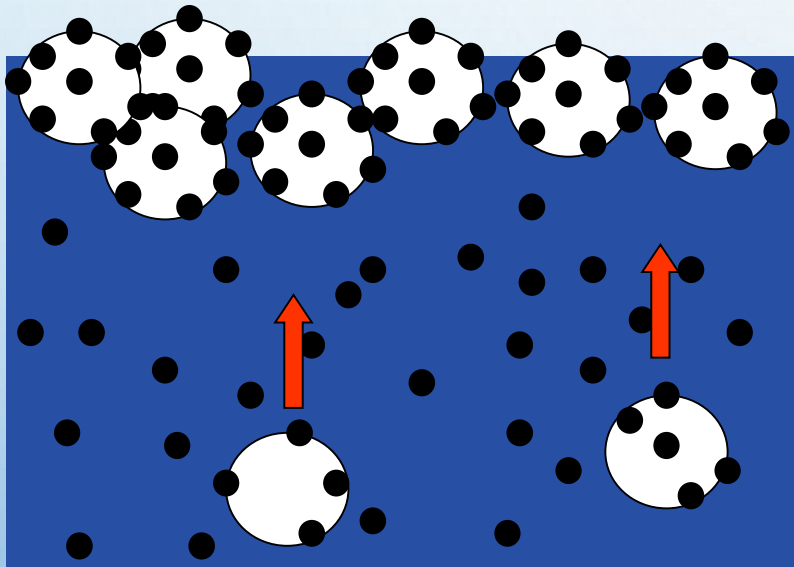
A bassa densità

Campi applicativi

Ambientale → Acqua di mare

Alimentare → Utilizzo di tensioattivi/NPs biocompatibili

Petrolifero → Processo di estrazione



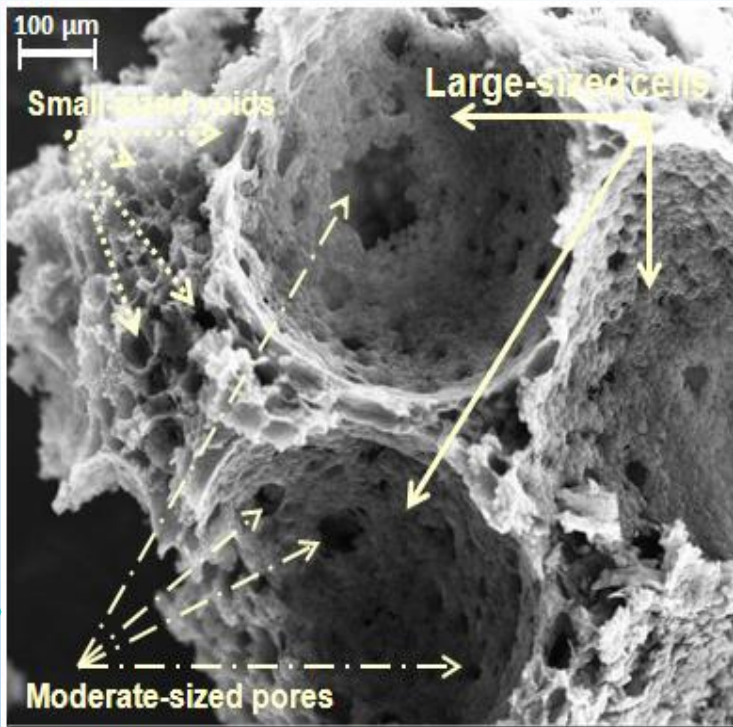
Incremento del processo di flottazione

- ✓ Depurazione acque
- ✓ Processi di separazione

Materiali



Sviluppo di materiali porosi



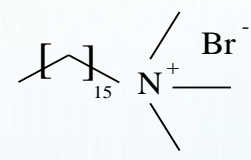
Materiali porosi carboniosi ottenuti da schiume liquide stabilizzate da NPs di carbone

- ✓ Materiali assorbenti
- ✓ Cattura della CO₂

Effetto delle Nanoparticelle sulle Proprietà Interfacciali

nanoparticelle + tensioattivo → Variazione idrofobicità delle particelle

CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide)

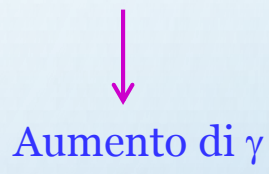


Soluzione Colloidale di SiO₂ Amorfa Levasil® 200/30%

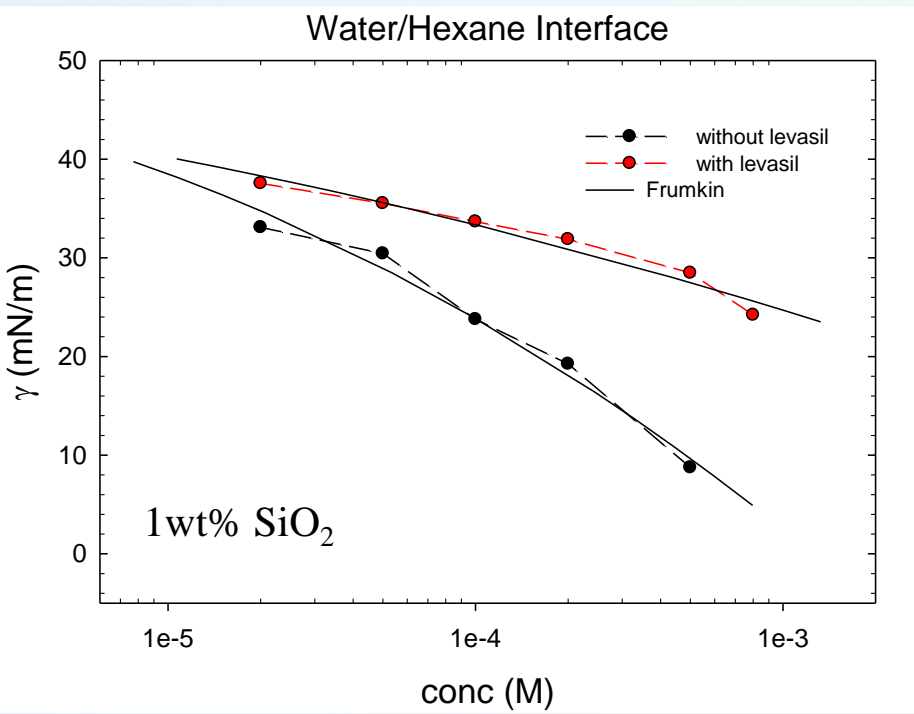
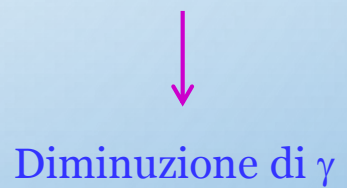
Studi all'interfacce Acqua/Esano

Due effetti opposti delle particelle

1. Impoverimento delle soluzioni di tensioattivo



2. Attaccamento di SiO₂ agli strati interfacciali



Isoterma di adsorbimento

Reologia Interfacciale

$$\varepsilon = \frac{i\sqrt{2\omega\tau_D}}{1+i(1+\sqrt{2\omega\tau_D})} \left(\frac{\varepsilon_{0G} + i\omega\tau_k\varepsilon_{0\Gamma}}{1+i\omega\tau_k} \right)$$

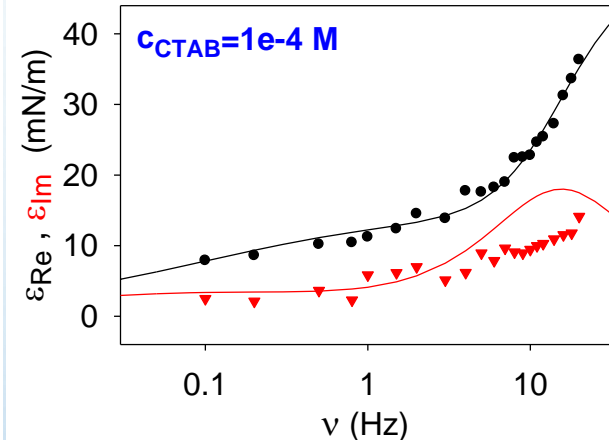
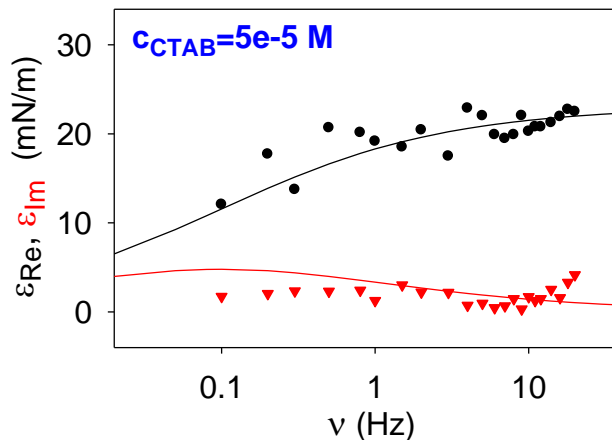
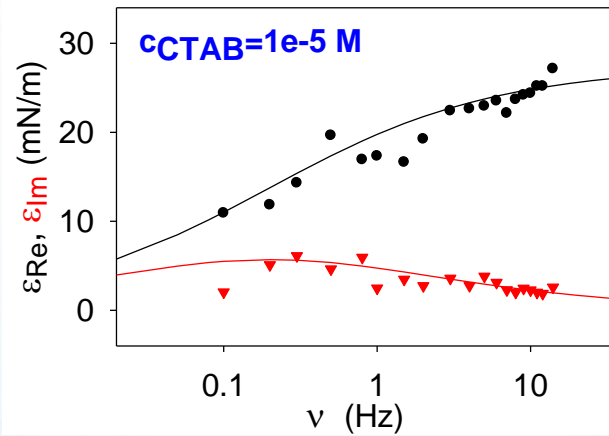
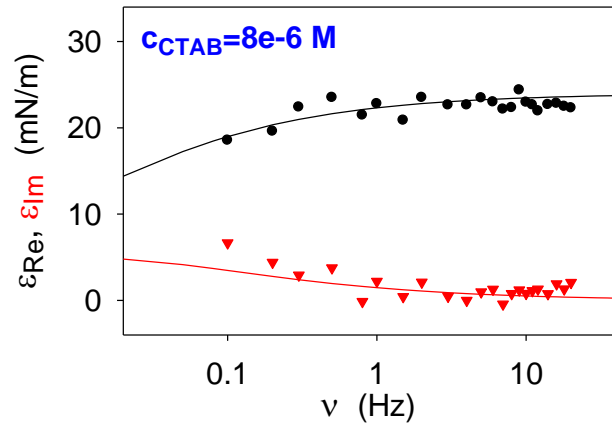
$$\omega = 2\pi\nu$$

τ_D e τ_k tempi caratteristici di diffusione e del processo cinetico all'interfaccia

$\varepsilon_{0\Gamma}$ e ε_{0G} quantità termodinamiche

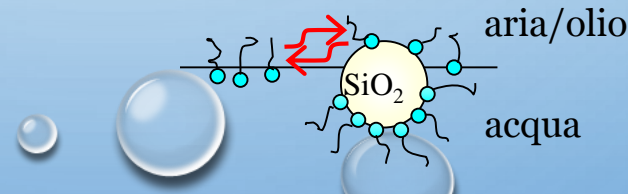
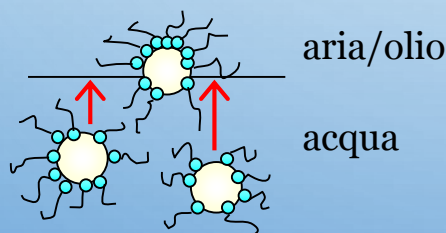
$$\varepsilon_{0\Gamma} = -\frac{\partial\gamma}{\partial \ln\Gamma}$$

$$\varepsilon_{0G} = -\frac{d\gamma}{d \ln\Gamma} \quad \text{Elasticità di Gibbs}$$

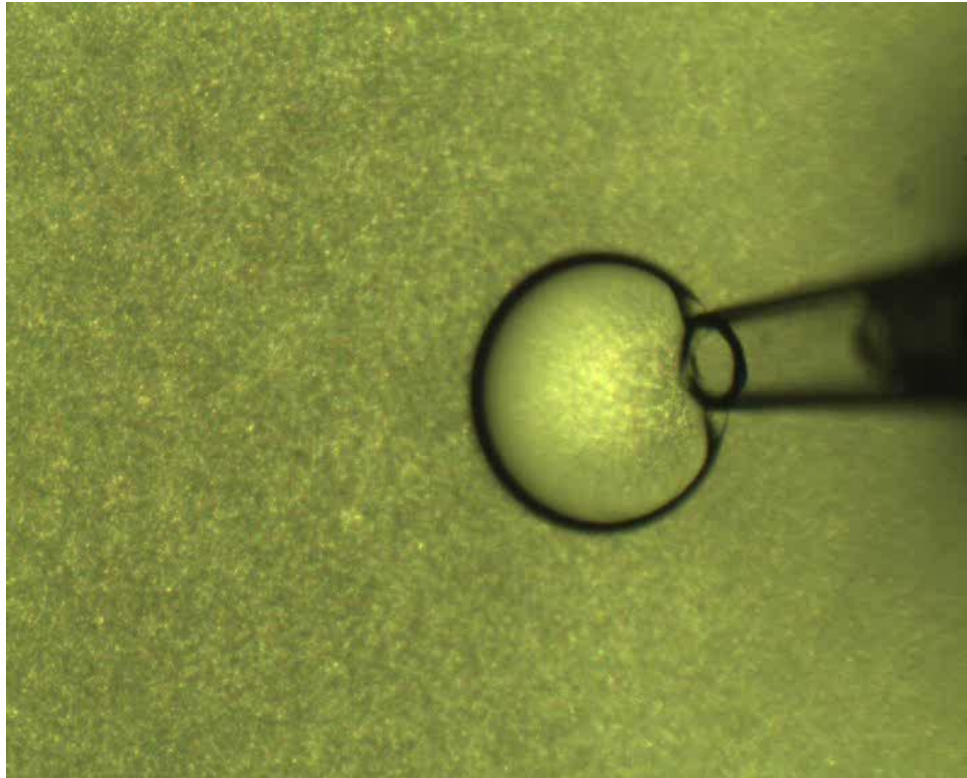


→ Diffusione delle particelle e loro accumulo all'interfaccia

→ Ri-arrangiamento dello strato composto con ri-distribuzione del tensioattivo tra la superficie solida e l'interfaccia fluida



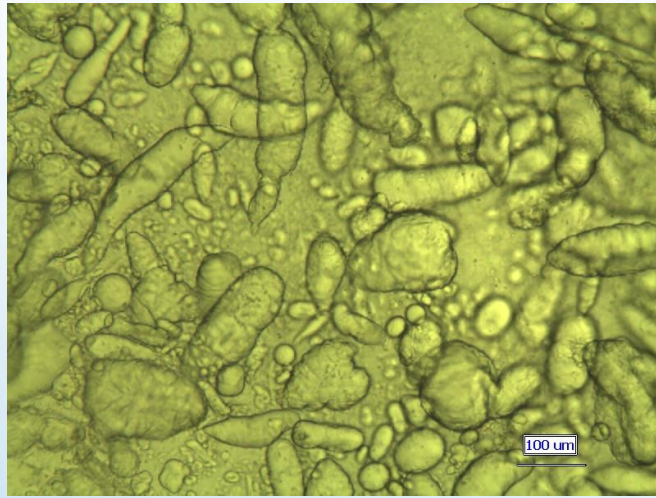
$$C_{\text{CTAB}}=1\text{e-}4 \text{ M}, C_{\text{SiO}_2}=1\text{wt}\%$$



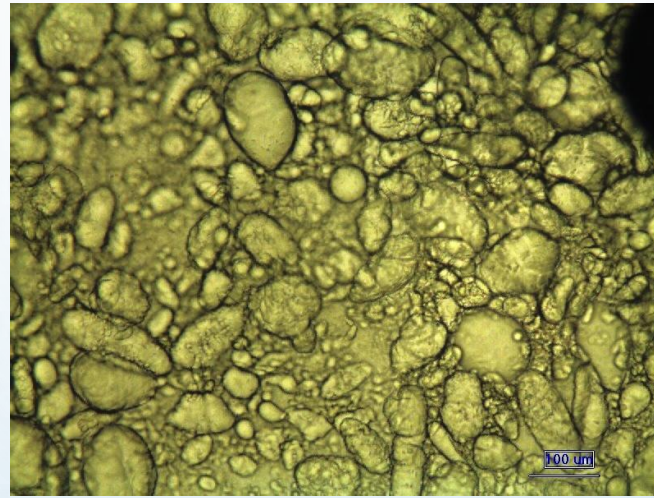
Comportamento tipico del trasferimento irreversibile delle nanoparticelle



$C_{\text{CTAB}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$

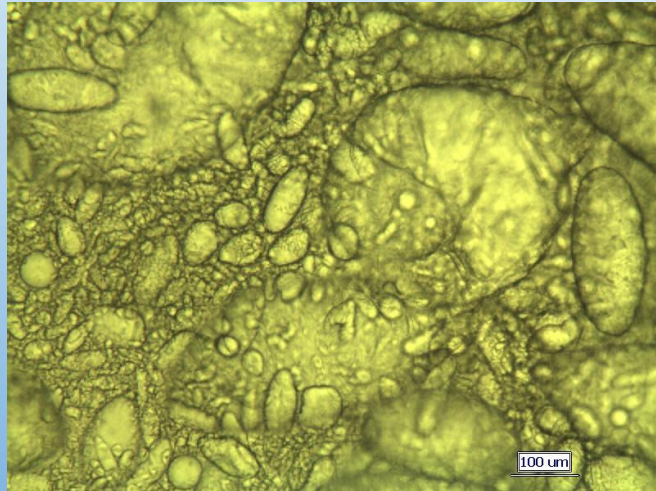


$C_{\text{CTAB}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$



- ✓ aumento di gocce piccole
- ✓ gocce più grosse non sono sferiche

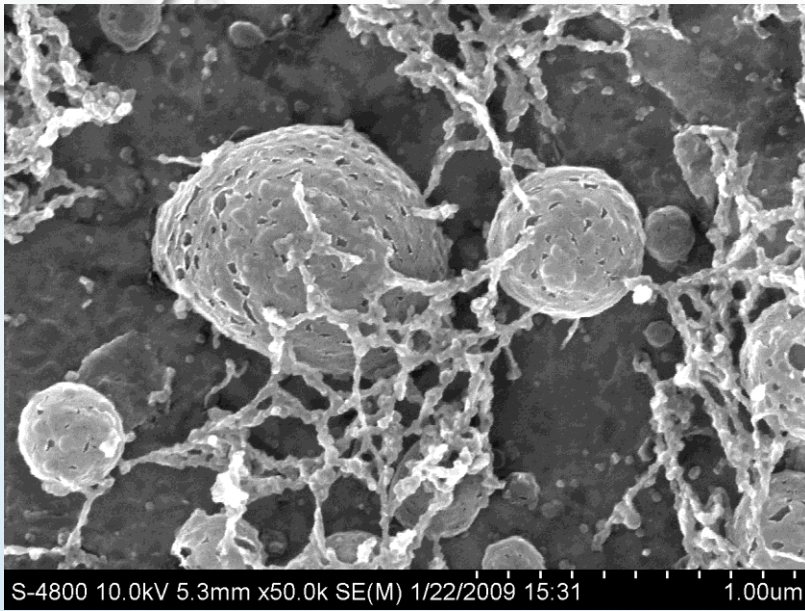
$C_{\text{CTAB}} = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$



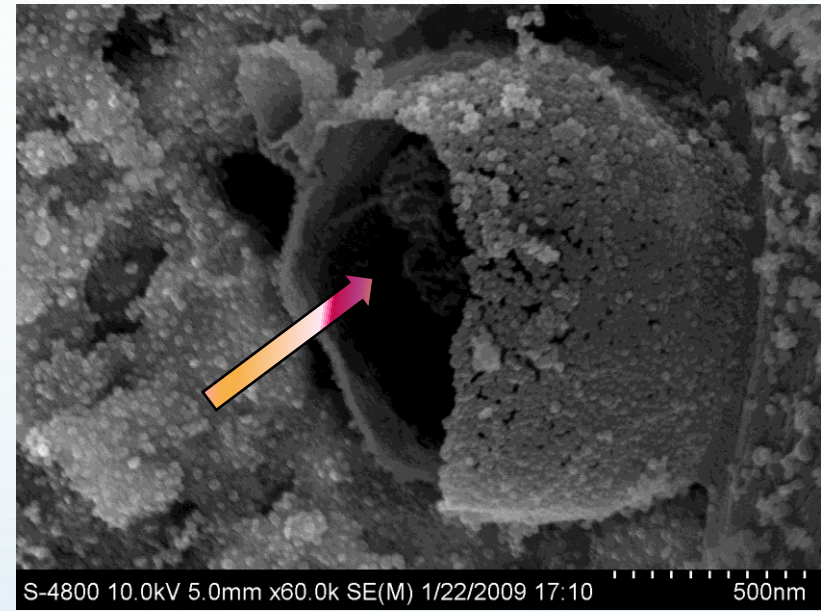
Aumentando la concentrazione di CTAB:

- Gocce piccole
- Polidispersità
- Le gocce perdono la sfericità della forma

$$C_{\text{CTab}} = 2e-4\text{M}$$



$$C_{\text{CTab}} = 5e-4\text{M}$$



La **reologia dilatazionale** ha messo in evidenza i meccanismi che determinano l'equilibratura dell'interfaccia

- ✓ Attaccamento irreversibile delle nanoparticelle all'interfaccia
- ✓ Ri-organizzazione dello strato composito

Osservazioni al microscopio

- ✓ formazione di un film quasi solido all'interfaccia delle gocce di olio
- ✓ morfologie differenti delle emulsioni dipendenti dallo stato di idrofobicità delle particelle

NPs capsules from oil-in-water-emulsions
(Hexane in SiO₂ NPs aqueous dispersion + CTAB)