

Università degli Studi di Palermo

Facoltà di Agraria - Dipartimento dei Sistemi Agro-Ambientali
Dottorato di Ricerca in "Tecnologie per la Sostenibilità ed il Risanamento
Ambientale" – ciclo XXIII
Settore Scientifico Disciplinare
AGR/13 Chimica Agraria

Microcapsule sol-gel dopate per applicazioni industriali ecocompatibili

Marzia Sciortino

Tutor

Dr. Mario Pagliaro

Prof. Giuseppe Alonzo

Coordinatore del Dottorato

Prof. Sebastiano Calvo

Indice

Scopo della Tesi e Somario	1
2. Introduzione	3
2.1. Microincapsulazione sol-gel	3
2.2. Microparticelle a base di silice da microemulsioni A/O	12
2.3. Microparticelle a base di silice da emulsioni O/A	21
2.3.1. Microparticelle uniformi a base di silice da emulsioni O/A	24
2.3.2. Microparticelle da emulsioni senza tensioattivo	29
2.4. Applicazioni delle microparticelle catalitiche	55
2.4.1. Lieviti a lunga durata	37
2.4.2. Microparticelle catalitiche	39
2.5. Schiume poliuretatiche	44
2.5.1. Polioli	46
2.5.2. Isocianati	47
2.5.3. Catalizzatori	49
2.5.4. Tipologie di schiume poliuretatiche	53
2.6. Bibliografia	60
3. Risultati e Discussione	63
3.1. Materiali	63
3.2. Preparazione di microparticelle di silice da una microemulsione A/O	63
3.3. Preparazione di microparticelle di silice da microemulsione O/A	70
3.4. Nuovi metodi per ottenere microparticelle dopate con catalizzatori	78
3.4.1. Preparazione di microparticelle a partire da una microemulsione O/A con l'utilizzo di etanolo come cosolvente	78

3.4.2. Preparazione di microparticelle senza l'impiego di tensioattivi e di solventi organici	80
3.4.3. Test con le schiume poliuretatiche	83
3.5. Analisi DRIFT FT-IR	94
3.6. Bibliografia	102
4. Conclusioni e Prospettive	103
Appendice	113

Ringraziamenti

Ringrazio il Dr. Mario Pagliaro e il Prof. Giuseppe Alonzo, per avermi seguito nel mio percorso che è stato innanzitutto formativo oltre che lavorativo.

Grazie alla Dr. Rosaria Ciriminna dell'Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati del Cnr di Palermo, per i Suoi preziosi consigli e per la Sua disponibilità.

Ringrazio il Prof. Bakul Dave, per la Sua ospitalità durante il mio periodo di studio speso presso i laboratori alla Southern Illinois University of Carbondale (USA).

Grazie alla Prof. Laura M. Ilharco dell'Istituto Superior Tecnico di Lisbona, per le importanti analisi FTIR. Ringrazio Mr. Aster De Schrijver per la fattiva collaborazione di *Greenseal Chem*, che ha compreso anche il Prof. João M. Bordado e il Dr. George Georgiev.

Grazie al Dr. Francois Beland ed alla Dr. Delphine Desplantier-Giscard della *SiliCycle*, per la professionalità con cui hanno effettuato lo sviluppo su larga scala dei nostri prodotti.

Grazie alla Dr. Anna Micalizzi del Dipartimento dei Sistemi Agro-Ambientali, per l'affabilità dimostrata.

1. Scopo della Tesi e Sommario

Il presente lavoro di dottorato è stato rivolto allo sviluppo di un metodo per la sintesi di microcapsule innovative a base di silicati funzionalizzati con specie catalitiche, che possano indurre polimerizzazione dei precursori delle schiume poliuretatiche al momento desiderato.

È stato così possibile isolare il catalizzatore adoperato dall'ambiente di reazione fino al momento dell'impiego, per ottenere sistemi *one-pot* in cui i reagenti sono consumati in modo quantitativo durante il loro utilizzo senza complicati sistemi di separazione e senza sprechi di reagenti e materiali.

I risultati rappresentano un importante contributo al vasto campo della *green chemistry*.

Le microcapsule vengono dopate con il benzoino perossido (BPO), una specie adoperata per indurre la polimerizzazione dei precursori poliuretatici. Tali materiali sono risultati *leach-proof*, ovvero capaci di ritenere il notevole contenuto di dopante nel solvente comunemente utilizzato nelle formulazioni per l'applicazione diretta delle schiume poliuretatiche. Le microcapsule, una volta ottimizzate le metodologie di preparazione delle matrici ceramiche di silice in funzione dell'ottenimento di sistemi a rilascio indotto da agenti fisici come la

pressione meccanica, sono state miscelate al polimero liquido e quindi trasferite in lattine (*cans*) simili a quelle utilizzate commercialmente.

Il risultato di questi studi è di notevole interesse pratico e ambientale, vista la rilevanza che le schiume poliuretatiche assumono nei più svariati contesti applicativi, tra cui ad esempio il comune utilizzo come isolanti. Gli esiti del lavoro inoltre sono suscettibili di generalizzazione per l'impiego in numerosi processi chimici, con rilevanti vantaggi in termini di sostenibilità (eliminazione di sprechi, sostituzione di reazioni stechiometriche con processi catalitici, economia di reazione ecc.).

Parte del lavoro di dottorato è stato svolto presso la Southern Illinois University of Carbondale (USA), nei laboratori del Prof. Bakul Dave presso il Department of Chemistry and Biochemistry. È stato effettuato anche uno stage presso i laboratori del Prof. Joao Bordado all'Instituto Superior Tecnico di Lisbona (Portogallo).

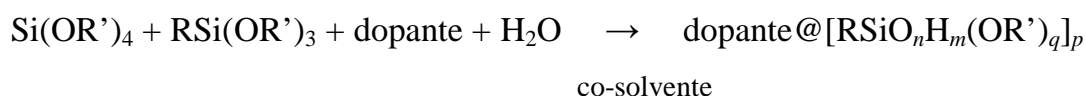
Il lavoro di dottorato è stato condotto in collaborazione con una primaria azienda belga attiva nel settore delle schiume poliuretatiche e della *green chemistry*,^a la Altachem NV, con l'Istituto per lo Studio dei Materiali Nonostrutturati del Cnr di Palermo e con il Dipartimento di Ingegneria e Tecnologia Agro-Forestali della Facoltà di Agraria dell'Università degli Studi di Palermo.

a. La *green chemistry* o chimica sostenibile, si propone di sostituire l'esistente per prevenire eventuali problemi futuri. Lo sviluppo sostenibile, chiave di volta del progresso tecnologico nel nuovo secolo, impone alle scienze chimiche di giocare un ruolo primario nella riconversione e nella progettazione di vecchie tecnologie in nuovi processi puliti ed eco-compatibili.

2. Introduzione

2.1. Microincapsulazione sol-gel

La chimica organica, generalmente condotta in soluzione, può essere – letteralmente – trasferita all'interno delle cavità sol-gel degli ossidi metallici, e in particolare all'interno della silice amorfa (SiO₂).¹ Tutte le molecole organiche, incluse quelle implicate nella biochimica,² possono essere incapsulate nei pori della matrice vetrosa, usata come materiale di partenza, attraverso la semplice aggiunta della specie dopante all'inizio del processo sol-gel.³



(Equazione 1.1, non bilanciata)

Le strutture della silice provvedono a stabilizzare chimicamente e fisicamente la molecola intrappolata, mentre le eccellenti proprietà fisiche del vetro - come la trasparenza ottica e la permeabilità - consentono applicazioni che attualmente abbracciano tutti i campi (analitici e sintetici) della chimica, incluse le applicazioni fotochimiche.⁴

Il processo sol-gel inizia dai precursori molecolari (**Equazione 1.1**) ed è ovviamente possibile preparare un ampio range di sistemi di silice modificata detti ORMOSIL,⁵ miscelando più di un precursore. Usando tale approccio si

possono introdurre inoltre le desiderate proprietà fisiche, meccaniche e funzionali in modo modulare e riproducibile.

La SiO_2 amorfa è un materiale meccanicamente stabile e chimicamente e biologicamente inerte, perciò compatibile con la maggior parte delle formulazioni di interesse medico e cosmetico. La straordinaria versatilità del processo sol-gel per la formazione degli ossidi in soluzione e in condizioni blande consente infatti l'incapsulazione di preziose molecole (inclusi composti biologicamente attivi ed enzimi) in particelle sferiche, generalmente con un diametro medio dell'ordine dei micron, delle quali è possibile controllare la forma, la densità e le proprietà di superficie e di conseguenza il rilascio della specie dopante.

Tra le differenti tecnologie di microincapsulazione utilizzate dal 1955 in poi, ancora nel 2004 l'intrappolamento all'interno dei liposomi e lo *spinning-disk* erano gli approcci dominanti, mentre la nanoincapsulazione, pur essendo in crescita, era poco adoperata.⁶ Tra gli approcci di nanoincapsulazione, la microincapsulazione sol-gel in materiali costituiti da silice è una tecnologia emergente tuttora. Il numero degli articoli pubblicati su Scopus nel 2011 (**Figura 2.1**) relativi alla microincapsulazione sol-gel supera i 600; tra questi la maggior parte riguarda un processo di incapsulazione che usa lunghe catene polimeriche come templati e non prevede la rimozione dei polimeri usati dal *core* delle risultanti microsferiche.

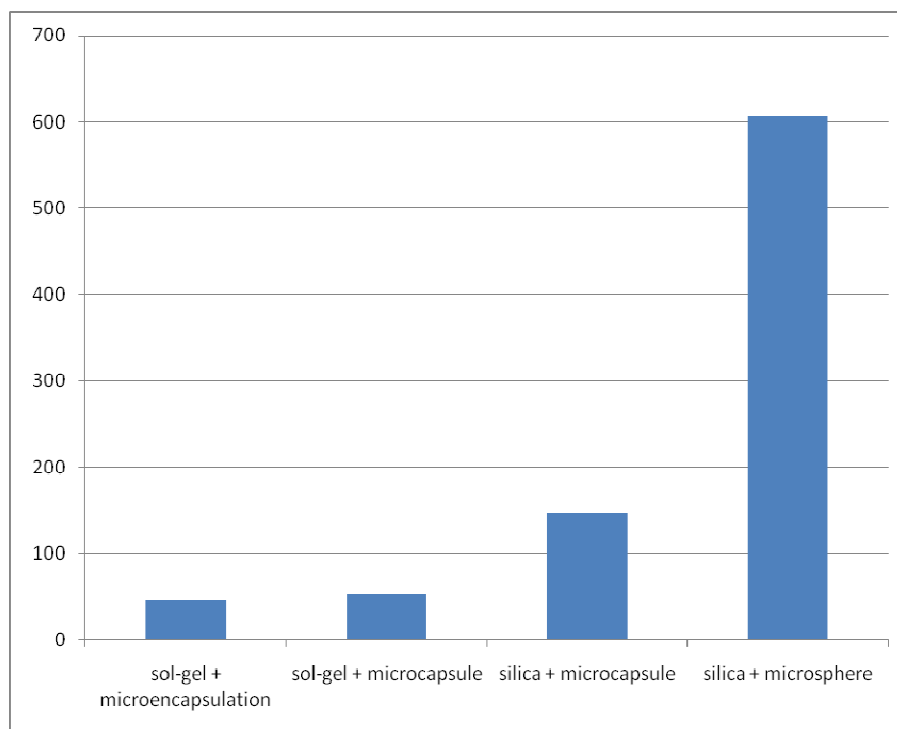


Figura 2.1. Numero di articoli e brevetti pubblicati relativi alla microincapsulazione sol-gel. Le parole chiave utilizzate per la ricerca booleana sono indicate sull'asse delle ascisse. Il periodo indagato è fino all'1 maggio 2010; fonte: Scopus.

La microincapsulazione è perciò una *hot topic* nella ricerca chimica contemporanea ed è indice dell'aumentato interesse delle imprese chimiche nello sviluppo di materiali funzionalizzati innovativi.⁷

La tecnologia sol-gel⁵ è adoperata principalmente per ritenere le proprietà chimiche e fisiche delle molecole di dopante, per renderle accessibili ai reagenti esterni che possono raggiungerle attraversando i pori e per permettere il rilascio controllato della specie chimica incapsulata, proteggendola allo stesso tempo da agenti quali acqua, radiazioni ed ossigeno; è inoltre utile per incorporare e isolare molecole che non potrebbero funzionare senza incapsulazione, per eliminare

lunghi processi che richiedono più di uno *step* e per usare in modo più efficiente reagenti chimici costosi.⁸

Inoltre, ed è stato l'oggetto del presente lavoro, l'incapsulamento consente di separare efficacemente composti fra loro incompatibili perché altamente reattivi (Figura 2.2).

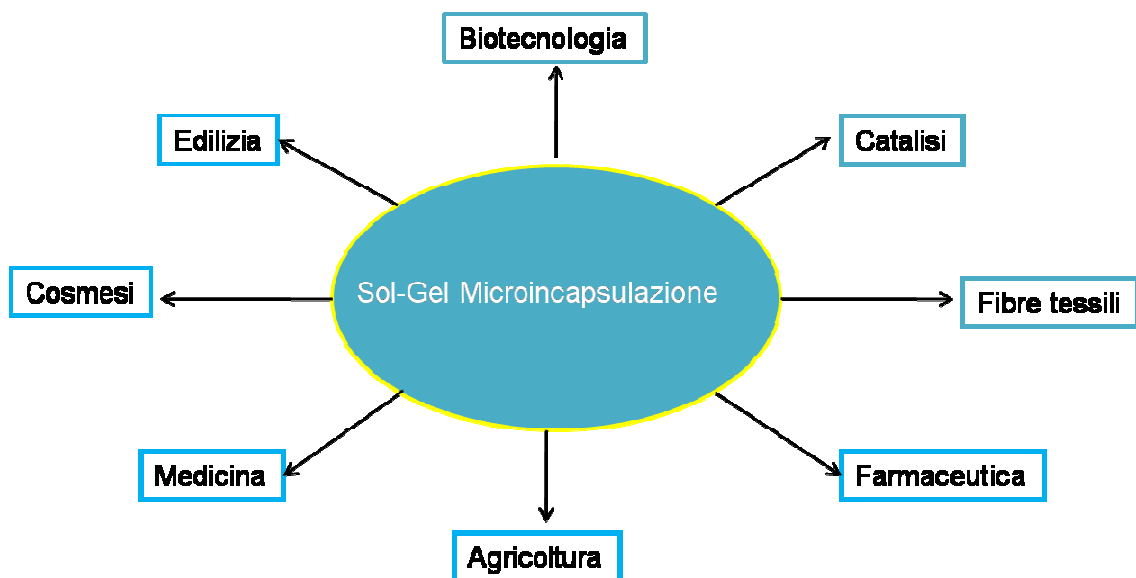


Figura 2.2. Potenziali applicazioni delle microparticelle sol-gel.

L'intrappolamento sol-gel in particelle a base di silice è una tecnologia relativamente nuova ed estremamente versatile per le formulazioni a rilascio controllato di sistemi dopati con le più svariate specie molecolari, che trova crescenti e molteplici applicazioni industriali grazie alle proprietà intrinseche alla tecnologia stessa.⁹ Le microcapsule possono avere forma regolare o irregolare, in

base alla loro morfologia che è strettamente correlata al processo di formazione delle microparticelle (microcapsule a matrice, mononucleari e polinucleari, **Figura 2.3**).

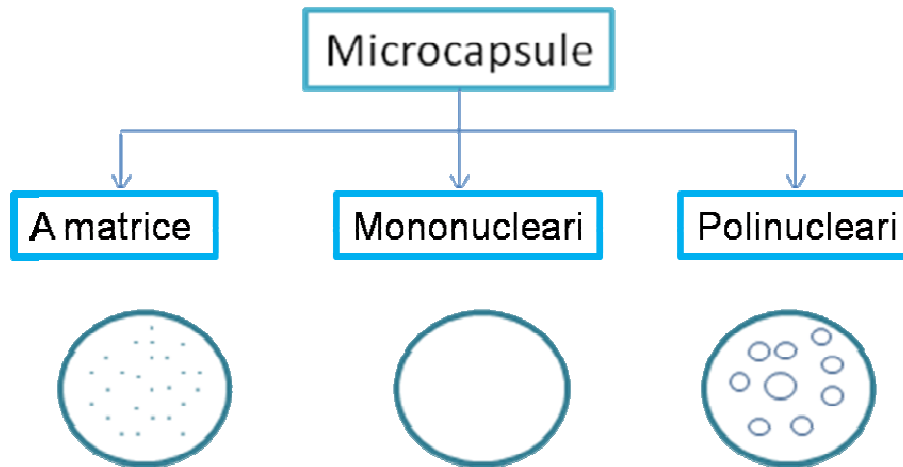


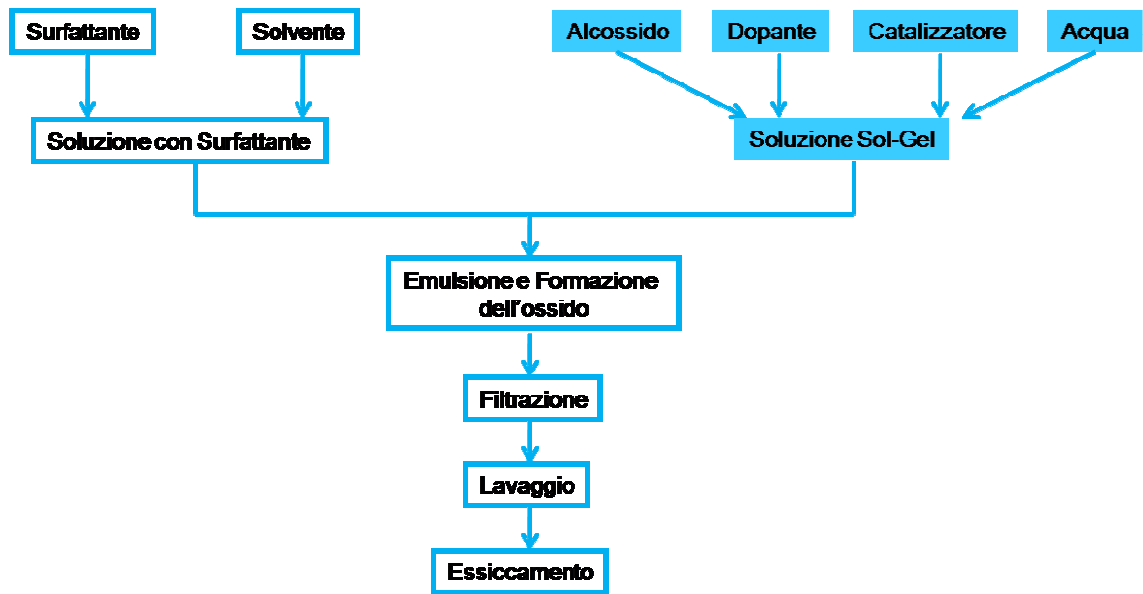
Figura 2.3. Morfologia delle microcapsule di silice.

Il processo sol-gel inoltre, almeno teoricamente, offre un buon numero di vantaggi rispetto alle formulazioni polimeriche.¹⁰ Esso avviene in un solo *step* in cui la specie da incapsulare viene disciolta nel precursore sol-gel (tipicamente, un alcossido di silicio). Attraverso metodologie e reagenti differenti, si ottiene una emulsione^a in cui la soluzione sol-gel è compartimentalizzata in gocce stabilizzate dal surfattante. La successiva e tipica policondensazione idrolitica della soluzione sol-gel, che avviene attorno alle microgocce o al loro interno,¹¹ ha

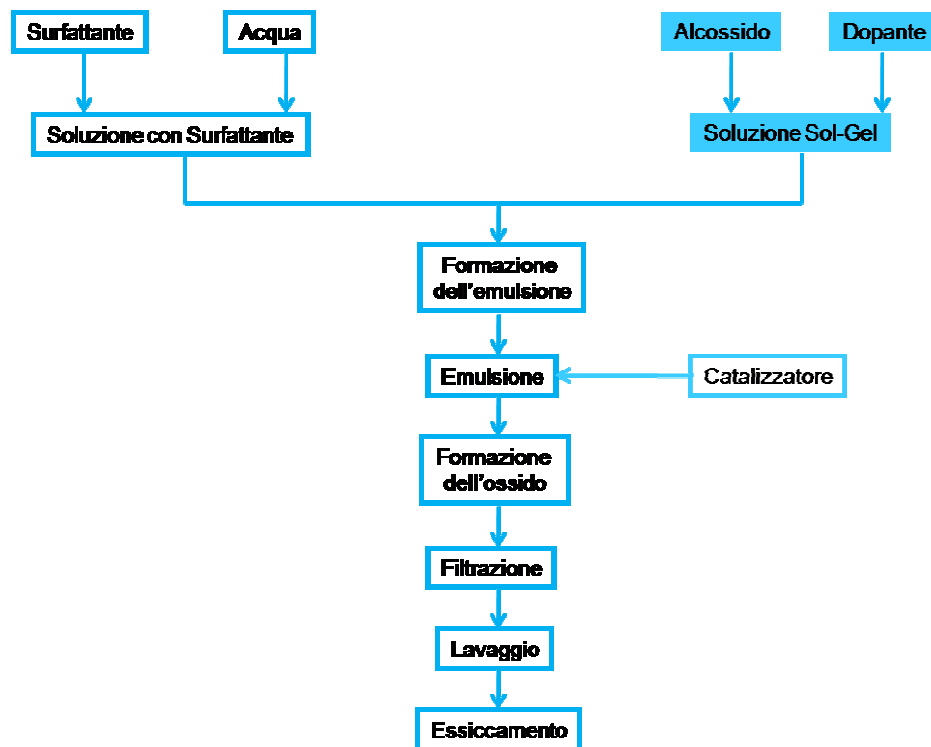
a. Le emulsioni sono sistemi costituiti da due distinte fasi di liquidi immiscibili e sono preparate disperdendo sotto agitazione un liquido - detto fase dispersa - in un altro in quantità maggiore - detto fase disperdente - in modo da formare delle gocce grazie alla presenza di un agente attivo di superficie come un tensioattivo.

come risultato ultimo la formazione di uno *shell* esterno e inerte, che protegge e isola le molecole incapsulate dall'ambiente circostante¹² e conduce in poche ore alla formazione di microcapsule dopate che possono essere facilmente isolate per deposizione.

Nel caso delle microparticelle sol-gel si utilizza un processo di polimerizzazione interfacciale in cui la blanda produzione di materiale vetroso a base di silice durante il processo è strettamente connesso alla chimica dell'emulsione. Le tipologie di emulsione più comunemente usate per la formazione di microparticelle sono quelle olio-in-acqua (O/A) e acqua-in-olio (A/O), entrambe adoperate nella sintesi di microparticelle vuote o piene (**Schema 2.1**).



(a)



(b)

Schema 2.1. Sintesi di microparticelle da emulsioni A/O (a) e da emulsioni O/A (b).

Le microgocce dell'emulsione assumono il ruolo di microreattori al cui interno avvengono le reazioni di idrolisi e condensazione degli alcossidi di silicio, grazie anche all'impiego di tensioattivi ionici o non ionici. I primi, tra cui il cetiltrimetilammonio bromuro (CTAB) e il sodio dodecil solfato (SDS), permettono di ottenere dimensioni dei pori comprese tra 2 e 4 nm, mentre i surfattanti non ionici come i Pluronic (una serie di copolimeri di ossido di polietilene-ossido di polipropilene) e i Tween (esteri di sorbitano etossilato) danno materiali con pori più grandi (circa 10 nm) e pareti più sottili.

Sia gli xerogel sia le microparticelle garantiscono alla specie incapsulata una marcata protezione chimica e fisica, derivante dall'isolamento del dopante dall'ambiente esterno (**Figura 2.4**), mentre la matrice di silice offre una più marcata resistenza alle forze di estrazione rispetto ai polimeri o alle cere.

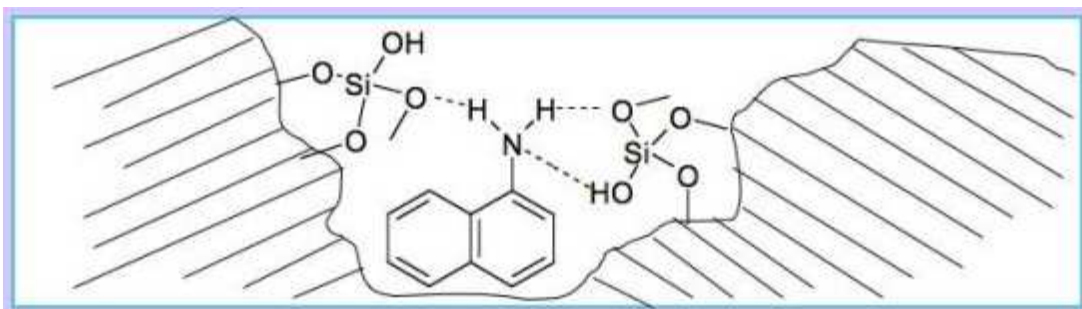


Figura 2.4. Intrappolamento fisico di una molecola di dopante all'interno di una matrice sol-gel di silice.

Tuttavia si preferisce optare per l'utilizzo delle microparticelle rispetto agli xerogel per svariati motivi, tra cui una più alta carica di specie attive che possono

essere intrappolate (più del 90% in peso dei materiali finali), un ampio controllo della velocità di rilascio (da ore a mesi) grazie a modifiche della microstruttura, una maggiore stabilità chimica delle microparticelle di silice, anche in un ambiente esterno corrosivo (**Figura 2.5**) rispetto agli xerogel.

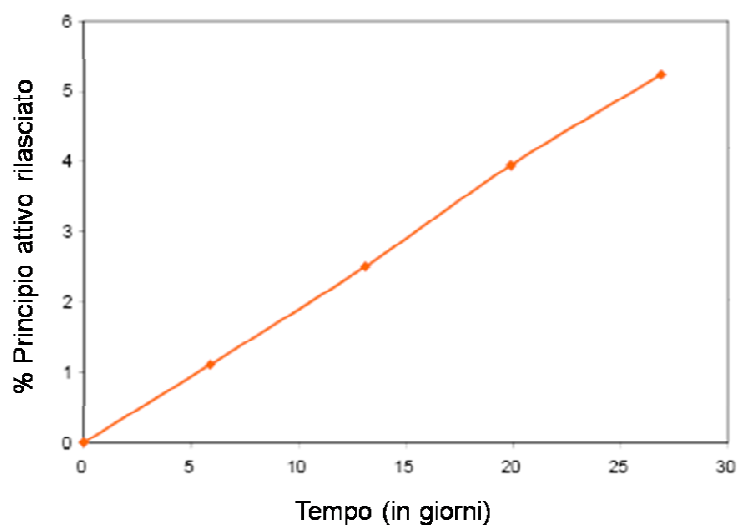


Figura 2.5. Lento rilascio di un biocida idrofobico incapsulato in microparticelle di silice derivatizzate, in una soluzione di idrossido di sodio (pH = 12); è rilevabile la stabilità delle particelle nonostante l'ambiente corrosivo [Immagine cortesemente concessa dalla *CeramiSphere Ltd*].

Complessivamente perciò la tecnologia delle microparticelle sol-gel assicura un aumentato grado di incapsulazione e un migliore rilascio controllato; qualsiasi potenziale dopante può essere incapsulato e stabilizzato in questo modo, con un'ampia possibilità di controllo sulla velocità di rilascio per un range di applicazioni (come il drug delivery, il rilascio di specie chimiche e applicazioni cosmetiche e farmaceutiche, **Figura 2.2**), senza la necessità di utilizzare formulazioni diverse per le differenti molecole.

2.2. Microparticelle a base di silice da microemulsioni A/O

Attraverso l'utilizzo di emulsioni inverse A/O è possibile intrappolare efficacemente molecole idrosolubili in particelle di silice, effettuando un controllo indipendente sulla velocità di rilascio e sulla dimensione delle particelle stesse¹². I principi attivi sono localizzati nelle goccioline acquose della emulsione, dispersi in un solvente apolare e stabilizzati da un surfattante. Il processo, esaurientemente indagato dallo spin-off australiano *CeramiSphere*,¹³ può essere visto come l'emulsificazione di una soluzione sol-gel in cui la gelazione avviene contemporaneamente (**Schema 2.1 a**).

L'incapsulazione si verifica poiché gli alcossidi di silicio, polimerizzando, costruiscono una gabbia ossidica attorno alle gocce polari di fase dispersa che, agendo da microreattori, producono microparticelle di dimensioni paragonabili alla grandezza delle microgocce stesse. Maggiore è la quantità di acqua adoperata, più grandi saranno le gocce e di conseguenza le microparticelle finali. La dimensione delle particelle di silice e la velocità di rilascio da esse possono essere quindi modificate attraverso il controllo delle condizioni del processo;¹⁴ variando perciò i parametri dell'emulsione, come ad esempio il rapporto solvente/surfattante, si può modificare il diametro delle particelle nell'ampio range compreso tra 10 nm e 100 μm (**Figura 2.6**).¹⁶

In particolare, tensioattivi con HLB minore di 10 (ad esempio Span 80, con HLB = 4.3, o Span 20, con HLB = 8.6) sono da preferire per la sintesi di microsfele,

mentre quelli con HLB compreso tra 10 e 15 sono normalmente utilizzati per la sintesi di nanoparticelle.^b

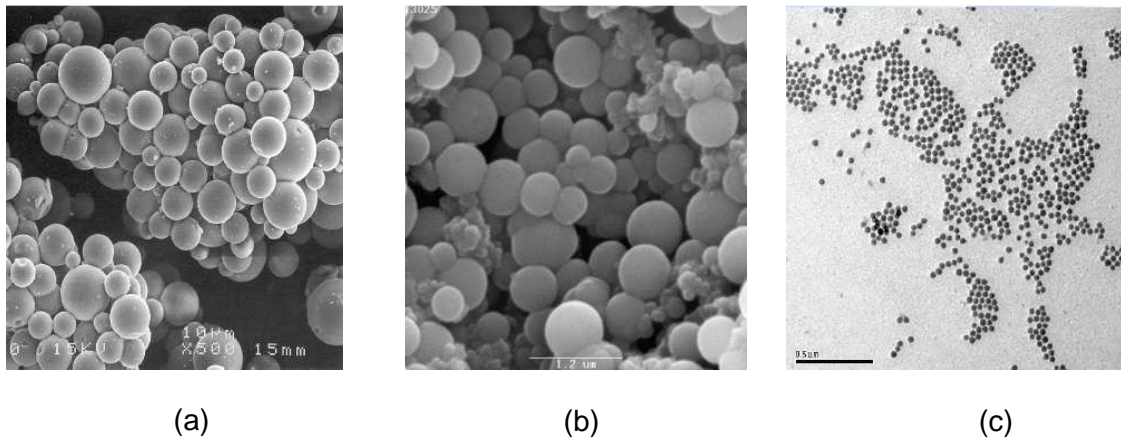
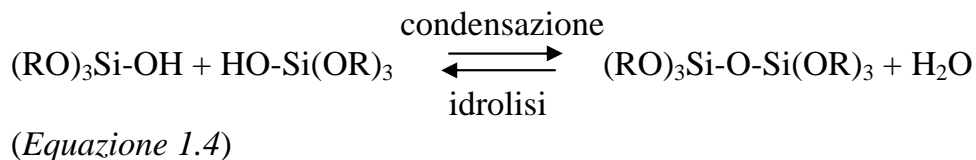


Figura 2.6. Il monitoraggio delle dimensioni delle particelle da emulsioni A/O è ottenuto mediante il controllo della chimica dell'emulsione, da cui dipende il diametro delle gocce di fase dispersa. (a) perline; (b) pigmenti; (c) nanoparticelle.

In base all'ordine di aggiunta dei vari reagenti, le microparticelle porose che si producono in seguito ai processi di idrolisi e di condensazione del tetraetil ortosilicato (TEOS) in una emulsione A/O saranno sfere piene o vuote. Se l'emulsificazione della soluzione sol-gel avviene ad esempio contemporaneamente alla gelazione, si formano microparticelle piene (a matrice) con le molecole dopanti omogeneamente distribuite all'interno dell'esteso reticolo poroso delle particelle (tipicamente, diversi centinaia di m^2/g).

b. L'HLB è un valore numerico (per i tensioattivi non ionici, compreso tra 1 e 20) che definisce l'affinità del surfattante per la fase acquosa o per quella oleosa; misura infatti il rapporto dei gruppi idrofilici e di quelli lipofilici nelle molecole anfipatiche. Un numero di HLB maggiore di 10 indica perciò una maggiore affinità per le componenti idrofile mentre un HLB inferiore a 10 indica affinità per i solventi organici.

Un altro parametro su cui agire per modulare il controllo del diametro e della forma delle microparticelle è il pH. La velocità di idrolisi di $\text{Si}(\text{OR})_4$ (**Equazione 1.2**) presenta un minimo a pH 7 e aumenta esponenzialmente sia a valori di pH più bassi sia a quelli più alti. Invece la velocità di condensazione (**Equazioni 1.3** e **1.4**) presenta un minimo a pH 2 ed un massimo a pH 7, al cui valore la solubilità di SiO_2 e le velocità di dissoluzione sono massime.⁹



A bassi pH la catalisi acida promuove l'idrolisi ma rallenta le reazioni di condensazione e di dissoluzione;¹⁵ perciò per la sintesi di particelle di silice dalle microemulsioni usando catalisi acida si osserva una piccola crescita e la formazione di particelle omogenee e più piccole (**Figura 2.7**).¹⁶

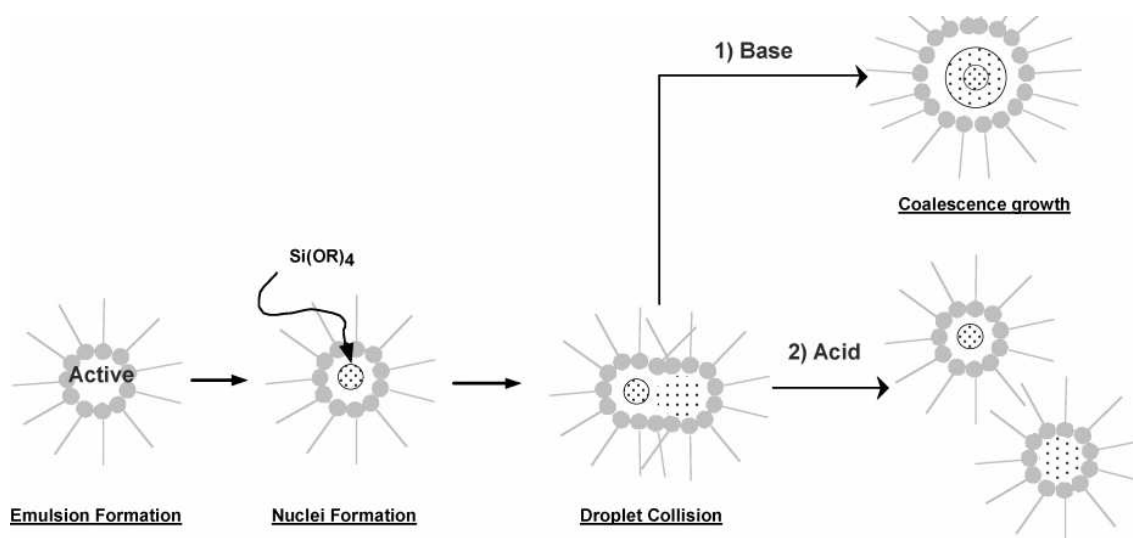


Figura 2.7. Meccanismo proposto per la formazione di particelle in condizioni acide e basiche.

Questo è mostrato da misure FT-IR *in situ* (**Figura 2.8**) le quali rivelano che, una volta introdotto nell'emulsione, il tetrametil ortosilicato (TMOS) diffonde lentamente nelle goccioline d'acqua delle micelle inverse, al cui interno esso viene idrolizzato. Il confronto tra l'intensità della banda $\nu(\text{C-O})$ del metanolo a 1028 cm^{-1} e la scomparsa delle bande $\nu_{\text{as}}\text{SiO}_4$ a 843 e 825 cm^{-1} sotto condizioni di catalisi acida e basica mostrano chiaramente che dopo appena 2 minuti il TMOS è idrolizzato al 70% nelle microemulsioni a pH 1.05, rispetto al 35% a pH 10.85. Dopo 30 minuti il TMOS è completamente idrolizzato nel sistema acido ma soltanto al 70% nella soluzione basica in cui, anche dopo un'ora, il 10% del precursore non ha subito ancora idrolisi.

L'idrolisi all'interno delle microgocce di acqua nelle emulsioni A/O avviene molto più velocemente (almeno di un ordine di grandezza) rispetto alle tipiche

soluzioni sol-gel ad unica fase con la stessa concentrazione, come risultato di una più alta concentrazione locale di acqua.

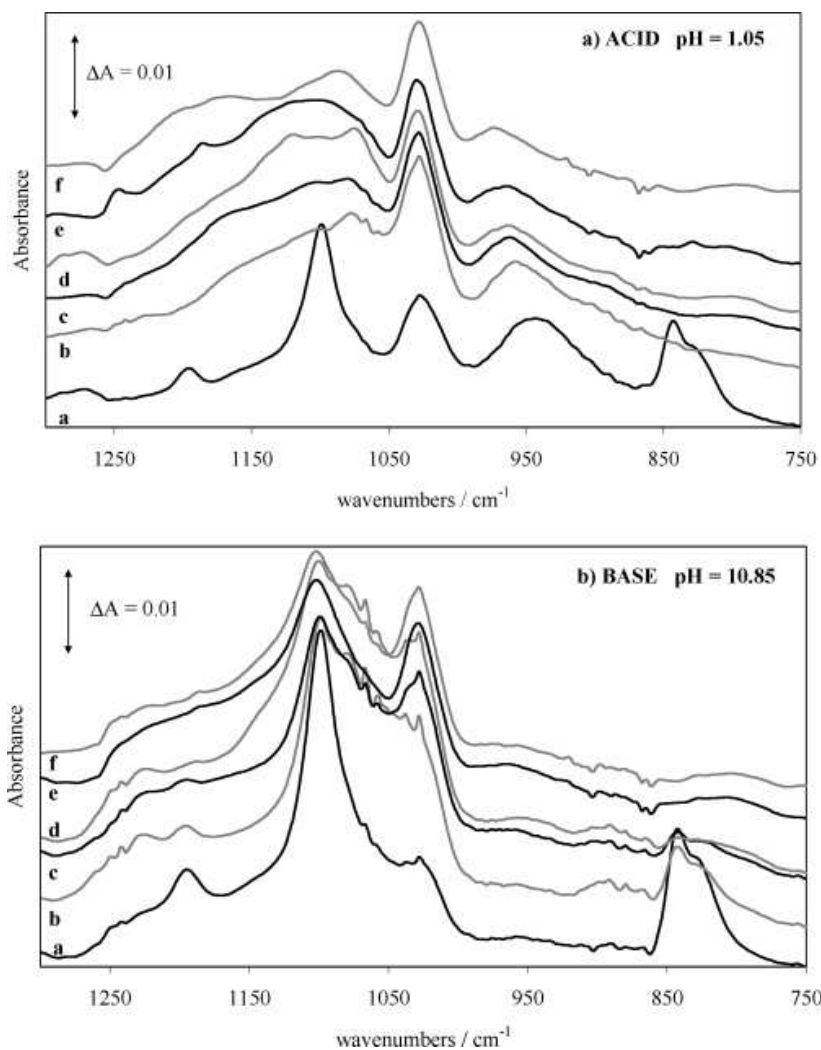


Figura 2.8. Spettri IR ($1300\text{-}750\text{ cm}^{-1}$) ottenuti in seguito all'aggiunta di TMOS a (a) microemulsioni acide (pH 1.05) e (b) basiche (pH 10.85), dopo agitazione per (a) 2, (b) 30, (c) 60, (d) 120, (e) 240, e (f) 360 min.

In condizioni acide, l'idrolisi dei precursori è rapida contrariamente alla condensazione che è il processo limitante della velocità di reazione.

La catalisi basica invece promuove idrolisi e condensazione veloci. Ciò comporta la produzione di un sistema non omogeneo a causa della rapida condensazione di tutti i monomeri precursori idrolizzati e a causa della formazione di particelle dense a base di silice che si formano durante la collisione delle microgocce (**Figura 2.7**). In altre parole, la sintesi di microparticelle con catalisi basica¹⁸ da microemulsioni A/O dà luogo alla formazione di particelle a matrice relativamente grandi, dalla bassa e a volte trascurabile porosità. Per ottenere particelle porose in condizioni di catalisi basica allora si può adoperare un processo di policondensazione in *due-steps*, in cui l'idrolisi è prima condotta sotto condizioni di forte catalisi acida e successivamente la condensazione in condizioni di catalisi basica; tale approccio permette infatti di sintetizzare grandi microsferi mesoporose anche da emulsioni A/O basiche. Invece le particelle sintetizzate in condizioni acide esibiscono una forte componente microporosa (**Figura 2.9**).

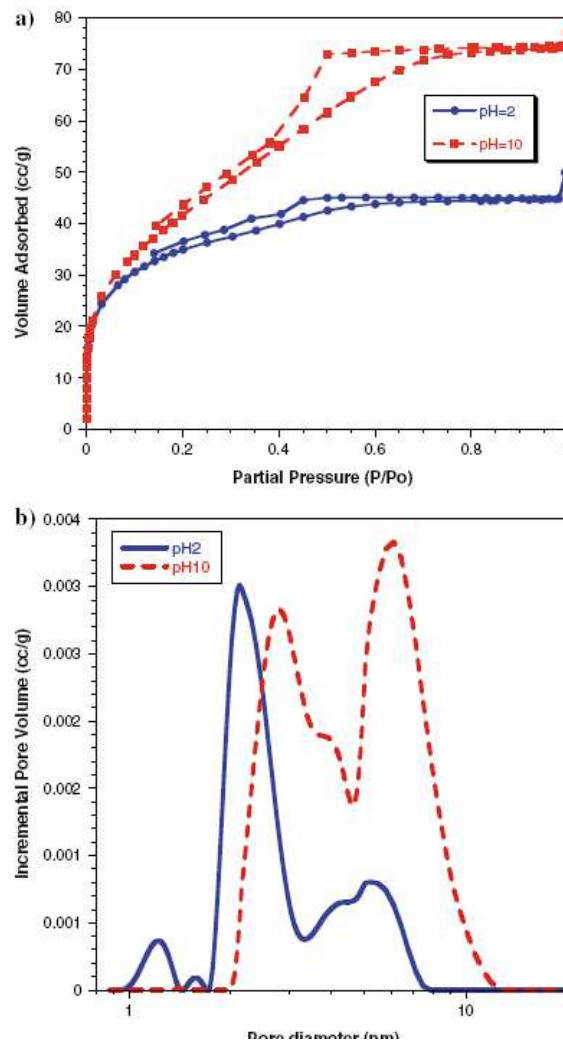


Figure 2.9. Isotherme di adsorbimento (a) e distribuzione dimensionale dei pori (b) per microparticelle sintetizzate da emulsioni A/O a pH acido e basico.

Una metodologia per ottenere sfere vuote in cui incapsulare e immagazzinare molecole idrosolubili si basa sull'aggiunta di TEOS ad una emulsione A/O già formata.¹⁷ L'alossido di silicio viene infatti introdotto nella fase oleosa e lentamente diffonde, attraverso la parete costituita dal tensioattivo, nelle gocce di acqua; all'interno di queste ultime esso subisce idrolisi e condensazione e dà all'interfaccia un miglioramento della graduale gelazione della microemulsione,

con la conseguente formazione di microcapsule invece che microparticelle (Figura 2.10).¹⁸

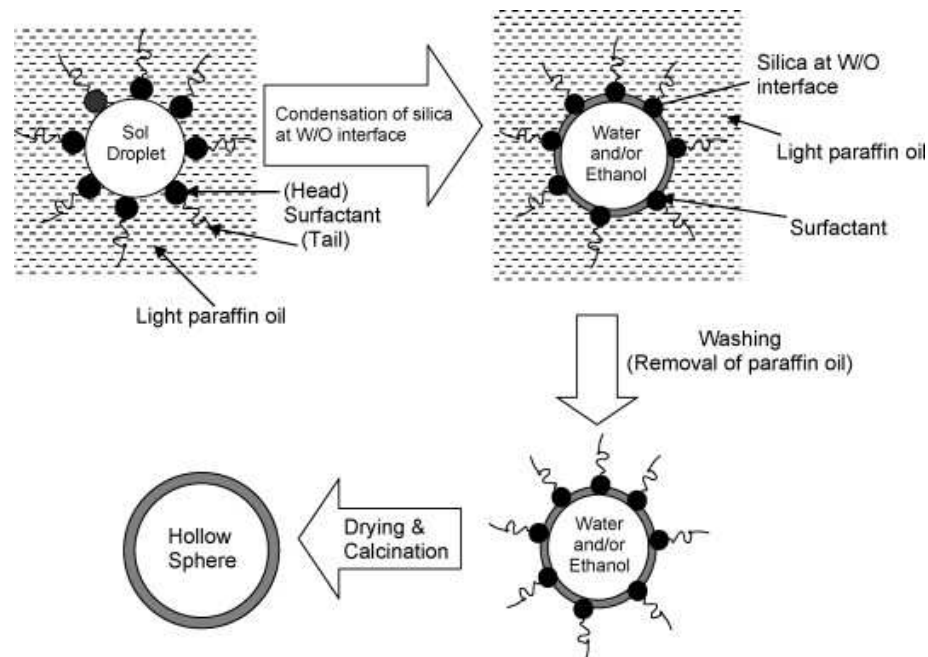


Figura 2.10. Rappresentazione schematica della formazione di sfere vuote di silice.

Una tipica procedura di preparazione usata per una soluzione acquosa di farmaco è ottenuta dissolvendo 0.2 g di principio attivo (l'antibiotico gentamicina solfato) e 0.04 g di Tween 80 in 2 ml di una soluzione acquosa 2 M di HCl.¹⁹ La risultante soluzione viene aggiunta a 50 ml di una soluzione di cicloesano contenente 2.0 g di Span 80 e, dopo vigorosa agitazione per 30 minuti, 1.865 ml di TEOS viene addizionato all'emulsione A/O così formata, lasciando ad agitare per 24 ore a temperatura ambiente. Il solido viene poi raccolto mediante filtrazione, lavato con cicloesano ed essiccato a 40°C per 2 ore. Infine, soltanto le

microcapsule dopate con gentamicina solfato vengono isolate dopo lavaggi con etanolo per rimuovere l'eccesso di tensioattivo e essiccate a 40°C per tutta la notte.

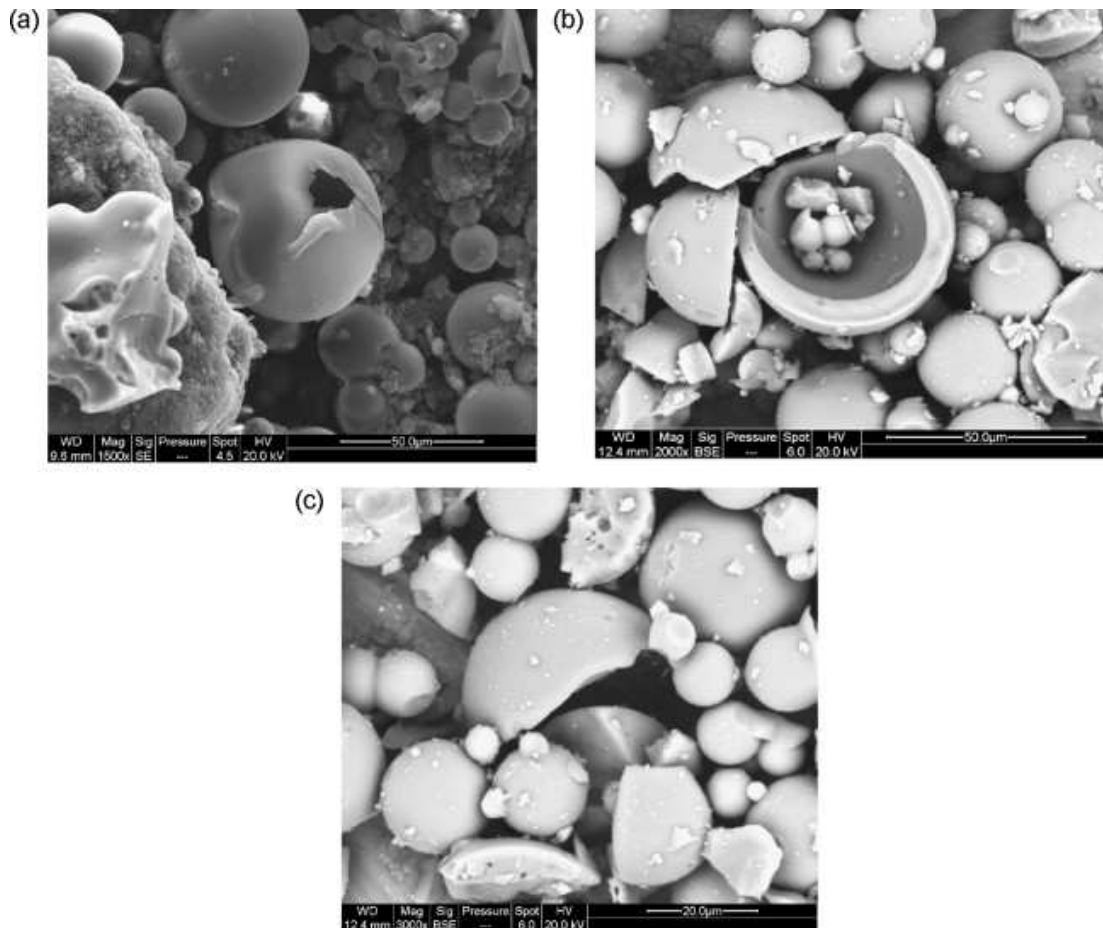


Figura 2.11. Immagini SEM di sfere vuote di silice con (a) densità inferiore ad 1 g cm^{-3} (calciate a 500°C), (b) densità inferiore ad 1 g cm^{-3} (calciate a 700°C) e (c) densità inferiore ad 1.74 g cm^{-3} (calciate a 700°C).

Le foto SEM (**Figura 2.11**) mostrano la natura capsulare delle microparticelle così ottenute, le quali sono state pestate leggermente in un mortaio per ispezionare l'effettiva presenza di cavità vuote al loro interno. Variando la

temperatura di calcinazione è stato possibile modificare la velocità di evaporazione del solvente intrappolato al loro interno e di conseguenza la densità risultante delle microcapsule.

2.3. Microparticelle a base di silice da emulsioni O/A

A causa del fatto che la diretta incapsulazione di molecole idrofobe da microemulsioni A/O non è possibile, per ottenere rapida e completa migrazione delle specie lipofile nella fase oleosa si deve ricorrere all'uso di emulsioni multiple O/A/O²⁰ o A/O/A.²¹ Se si adopera una doppia emulsione si ottengono microparticelle con uno *shell* di silice che circonda la specie dopante solida o, nel caso della **Figura 2.12**, liquida .

L'utilizzo di emulsioni O/A per incapsulare molecole idrofobe come oli essenziali, vitamine, proteine (inclusi gli enzimi) e tante altre biomolecole è l'approccio preferito. Per la prima volta nel 1998 è stato dimostrato come l'assemblaggio cooperativo di silice e surfattante avvenga all'interfaccia olio-acqua, con la conseguente produzione di microsferiche vuote.²² Per ottenere risultati soddisfacenti è richiesto che il rapporto molare acqua-surfattante sia elevato e che l'agitazione sia veloce, al fine di garantire la formazione di gocce di olio piccole e perciò microparticelle omogenee.



Figure 2.12. Vista tomografica a raggi X di olio incapsulato all'interno di microparticelle di silice pura [Immagine cortesemente concessa dalla *CeramiSphere Ltd*].

Nel 2001 è stato esteso il metodo per ottenere anche incapsulazioni di macromolecole, dimostrando l'utilità e la sfruttabilità della metodologia O/A per produrre microcapsule dopate per le più svariate applicazioni.²³ Una miscela contenente la specie dopante (un filtro UV lipofilo), l'alcolossido di silicio insolubile in acqua e un tensioattivo è stata emulsionata mediante l'aggiunta di tale soluzione ad una fase acquosa e contemporanea agitazione. In un secondo momento le microcapsule di silice amorfa sono state ottenute mediante policondensazione idrolitica in fase acquosa, in cui era stato disciolto un surfattante, catalizzata da base o acido, in genere ad una temperatura compresa tra 50 e 70°C.

Le particelle risultanti avevano una dimensione compresa tra 0.3 e 3 μm e una caratteristica struttura *core-shell* (**Figura 2.13**). Questo approccio consente l'incapsulamento nella preparativa di un'alta carica di dopante (anche fino al 90% del peso delle particelle) e perciò l'ottenimento di un rilascio sostenuto di molecole attive in seguito al manifestarsi di determinate condizioni meccaniche e chimiche.

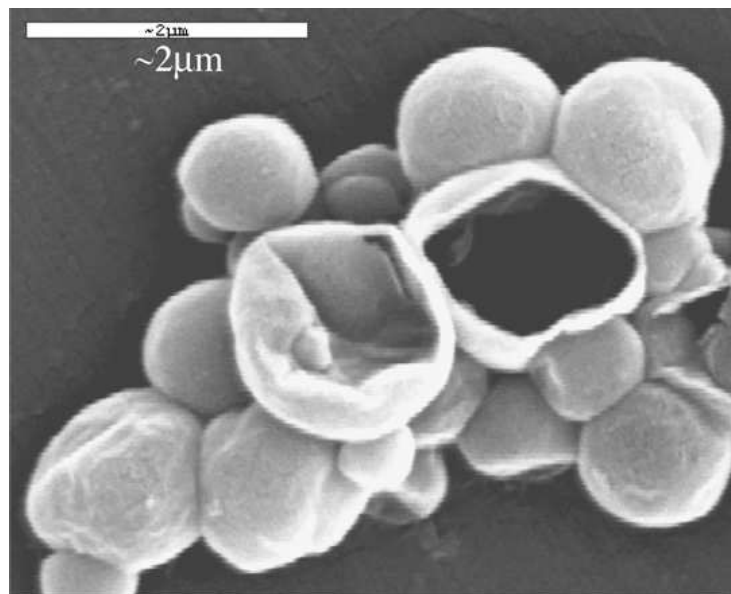


Figura 2.13. Immagine SEM di microcapsule dopate in cui è visibile una sfera parzialmente rotta.

Anche il colorante naturale β -carotene può essere facilmente incapsulato in microsfele di SiO_2 solubilizzando il colorante (1.2 g) nel TEOS (31.8 g). La fase organica è emulsionata in 200 g di soluzione acquosa contenente cetiltrimetilammonio cloruro (CTAC) all'1% mediante veloce agitazione (19000 rpm) con un omogenizzatore e con il vessel di reazione immerso in un bagno di

ghiaccio. L'emulsione risultante è poi posta in 200 g di soluzione acquosa a pH 11.3 (NaOH) e agitata a 400 rpm a temperatura ambiente per 24 ore, quindi a 50°C per 3 ore. Il prodotto è lavato, isolato e essiccato mediante *freeze-drying* per ottenere una eccellente polvere di silice arancione che, sospesa in una fase idrofila come l'acqua, non dà *leaching* del carotene incapsulato neppure in seguito a prolungato riscaldamento della sospensione acquosa a 90°C.²³

2.3.1. Microparticelle uniformi a base di silice da emulsioni O/A.

L'uniformità della dimensione e dello spessore dello *shell* delle sfere vuote di silice preparate mediante il metodo dell'emulsione O/A è spesso scarsa a causa del carattere dinamico delle microgocce dell'emulsione. È degno di nota che la sintesi di microcapsule molto uniformi di silice del tipo *core-shell* richieda semplicemente l'utilizzo di un alcol, come ad esempio l'etanolo, nell'emulsione stessa. Tale approccio, suggerito per la prima volta nel 2007, è stato adoperato per la sintesi di rivestimenti di particelle vuote di silice mesoporosa in soluzioni di acqua-etanolo, usando CTAB come templato.²⁴ Più recentemente si sono studiati in dettaglio gli effetti del rapporto in volume acqua-etanolo e del contenuto di TEOS e di CTAB nella morfologia finale delle microparticelle mesopore di silice.²⁵ È stato visto che la miscela di acqua ed etanolo aiuta a migliorare la stabilità delle goccioline di olio e quindi la monodispersità delle risultanti sfere vuote di silice rispetto all'approccio delle emulsioni convenzionali olio-in-acqua, dal momento che l'etanolo ha buona compatibilità sia con l'acqua

sia con il TEOS. Per esempio, le sfere vuote di silice con una elevata area superficiale ($924\text{-}1766\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e una dimensione dei pori di circa 3.1 nm possono essere sintetizzate conducendo la policondensazione del sol-gel con una catalisi basica delle microgocce oleose di TEOS, stabilizzate all'interfaccia olio-acqua/etanolo dal CTAB (**Figura 2.14**)

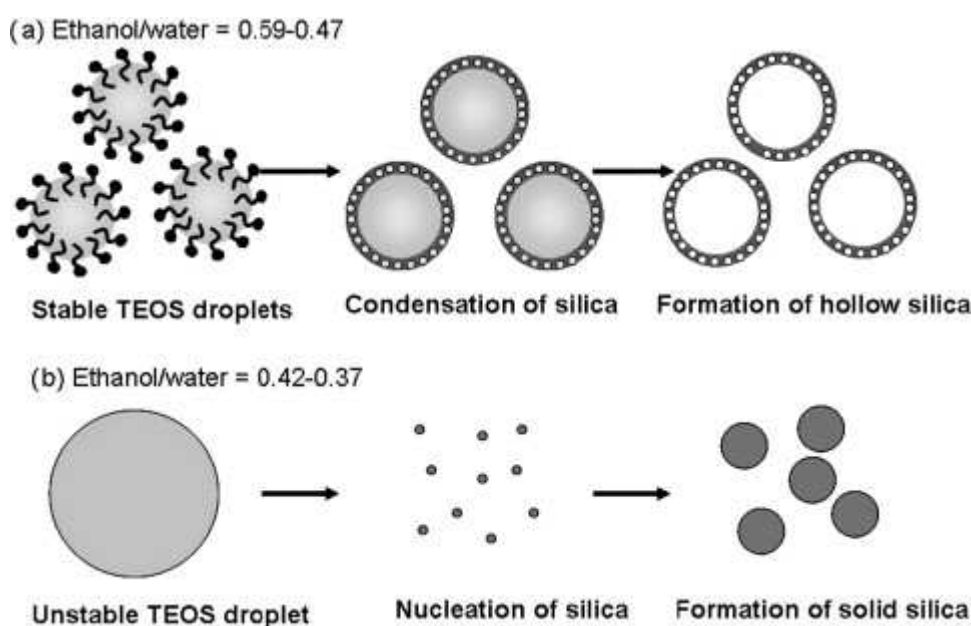


Figure 2.14. Illustrazione schematica del processo di formazione di sfere vuote di silice mesoporosa.

Osservazioni TEM dimostrano che le sfere sono effettivamente vuote con uno *shell* di silice mesoporosa dello spessore di circa 40 nm (**Figura 2.15 b**). La quantità di etanolo introdotto nel sistema dell'emulsione deve essere ottimizzato dal momento che l'alcol potrebbe essere in grado anche di dissolvere le gocce di TEOS oltre che di stabilizzarle. Quando il contenuto di etanolo introdotto non è

sufficiente ad aumentare la stabilità delle microgocce oleose, vengono ottenute sfere piene di silice poiché le goccioline instabili di TEOS nell'emulsione si rompono, dando luogo alla formazione di silice solida.

Nel range del rapporto di volume etanolo-acqua compreso tra 0.59-0.37 vengono ottenute microsfeere vuote. In particolare è stato visto che il diametro delle sfere diminuisce al decrescere del rapporto etanolo/acqua: da 720 nm, quando il rapporto tra i volumi dei solventi è 0.59 (**Figura 2.15 a**), a 350 nm, quando tale rapporto diminuisce a 0.53 (**Figura 2.15 c**), o a 150 nm quando il rapporto è ridotto a 0.37 (**Figura 2.15 h**).

Quando il rapporto etanolo/acqua usato è maggiore di 0.7 o inferiore a 0.37 si formano particelle piene e sferiche; ciò mette in risalto il ruolo cruciale esercitato dal rapporto etanolo/acqua impiegato nelle emulsioni. Infatti le funzioni di autocorrelazione ($C(t)$) delle miscele con differenti rapporti etanolo/acqua, sono regolari per le miscele di reazione con EtOH/H₂O pari a 0.59, 0.53 e 0.47, a dimostrazione della buona stabilità delle microgocce oleose in queste precise condizioni (**Figura 2.16**).

Le curve delle miscele con rapporti di etanolo/acqua di 0.42 e 0.37 oscillano, implicando poca stabilità delle goccioline di emulsione, con una piccola fluttuazione della curva per un rapporto etanolo/acqua di 0.47 che si riflette nella minore uniformità delle sfere di silice mesoporosa vuote (**Figura 2.15 e**).

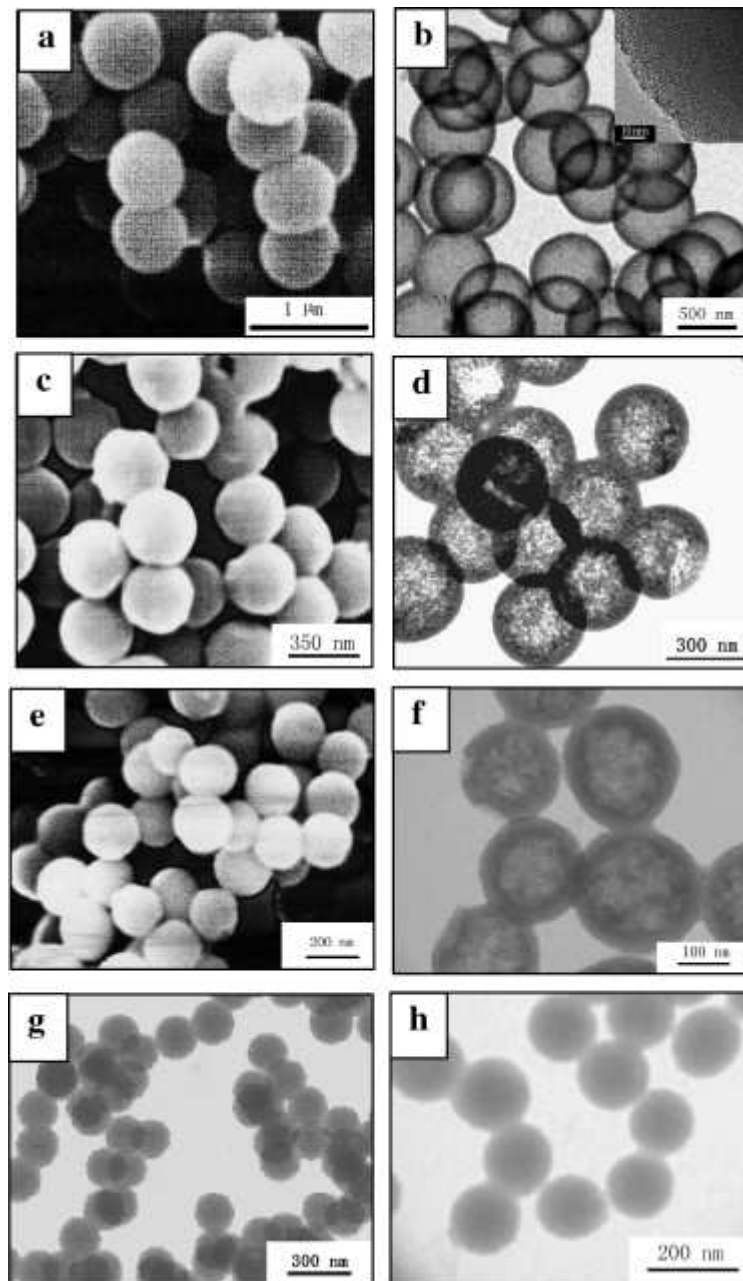


Figura 2.15. Immagini SEM di sfere di silice mesoporosa sintetizzate con un rapporto acqua:etanolo di (a) 0.59, (c) 0.53, ed (e) 0.47; immagini TEM [(b), (d), (f), (g), ed (h)] di sfere di silice mesoporosa ottenute con un rapporto acqua:etanolo di (b) 0.59, (d) 0.53, (f) 0.47, (g) 0.42, ed (h) 0.37. Il riquadro in (b) mostra l'immagine TEM dello *shell* di sfere vuote.

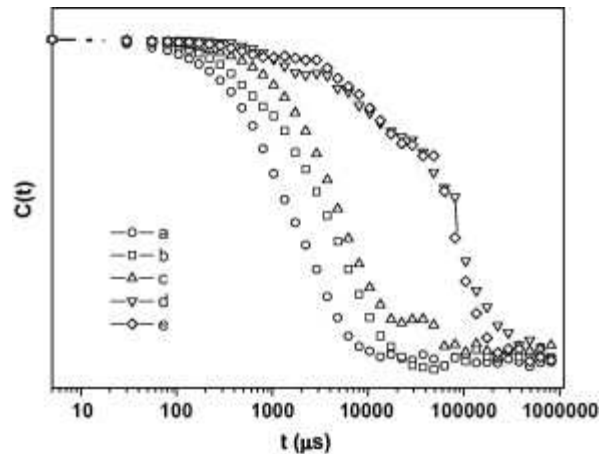


Figura 2.16. Curve di funzione di autocorrelazione ($C(t)$) da misure di light scattering dinamico, effettuate per valutare la stabilità delle gocce di olio nella miscela di reazione, con rapporti etanolo:acqua di a) 0.59, b) 0.53, c) 0.47, d) 0.42, ed e) 0.37.

Il diametro delle sfere vuote può essere regolato in un range compreso tra 210 e 720 nm mediante la variazione del rapporto etanolo-acqua, mentre lo spessore dello *shell* può essere modificato apportando dei cambiamenti nella concentrazione di CTAB (**Figura 2.17**). Si è notato infatti che lo spessore dello *shell* delle sfere di silice aumenta da 40 a 140 nm quando la concentrazione di CTAB viene incrementata da 5 a 10 mM. A precise concentrazioni di tensioattivo, le microgocce oleose sono relativamente stabili e i derivati di silice possono depositarsi all'interfaccia olio-acqua/etanolo, mentre concentrazioni troppo alte di surfattante accelerano l'idrolisi del TEOS e riducono la stabilità delle goccioline oleose.

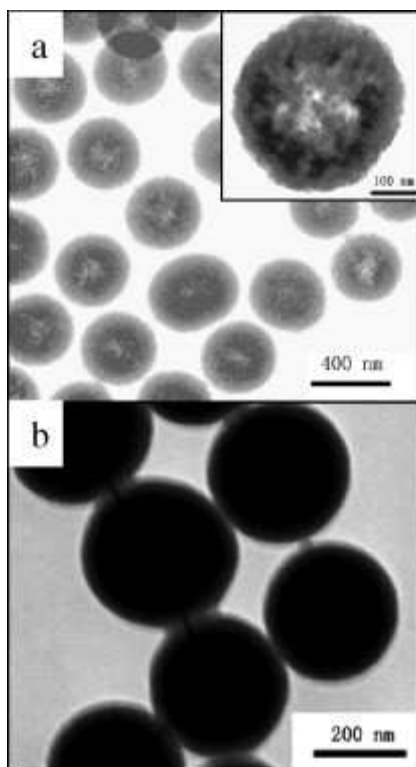


Figura 2.17. Immagini TEM di sfere di silice mesoporosa ottenute con (a) concentrazioni di CTAB di 10 mM e (b) concentrazioni di CTAB di 15 mM mentre il rapporto etanolo:acqua è stato fissato a 0.59. Il riquadro in (a) mostra una più alta magnificazione delle sfere di silice vuote.

2.3.2. Microparticelle da emulsioni senza tensioattivo. Usando il processo sol-gel in *due-steps* (idrolisi acido catalizzata e condensazione base catalizzata) in una miscela emulsionata, possono essere ottenute microsfeere di silice dopate senza l'utilizzo di un tensioattivo.²⁶ Il TEOS viene prima miscelato con una soluzione acquosa di HCl in un sol acido-catalizzato al quale viene aggiunta la specie dopante per l'incapsulazione.

Dopo l'idrolisi, viene aggiunta una soluzione acquosa basica (NH_4OH) e la miscela risultante (circa 5 ml) è versata goccia a goccia in 100 ml di olio

vegetale, agitando ad una velocità compresa tra 220 e 880 rpm. Dopo circa un'ora si producono microsfele con la tipica grande dimensione delle microparticelle ottenute mediante emulsione A/O (diametri con range di 100-300 μm e 10-40 μm), la cui morfologia superficiale compatta (**Figura 2.18**) è ampiamente differente dalla irregolare forma superficiale dei granuli di xerogel.

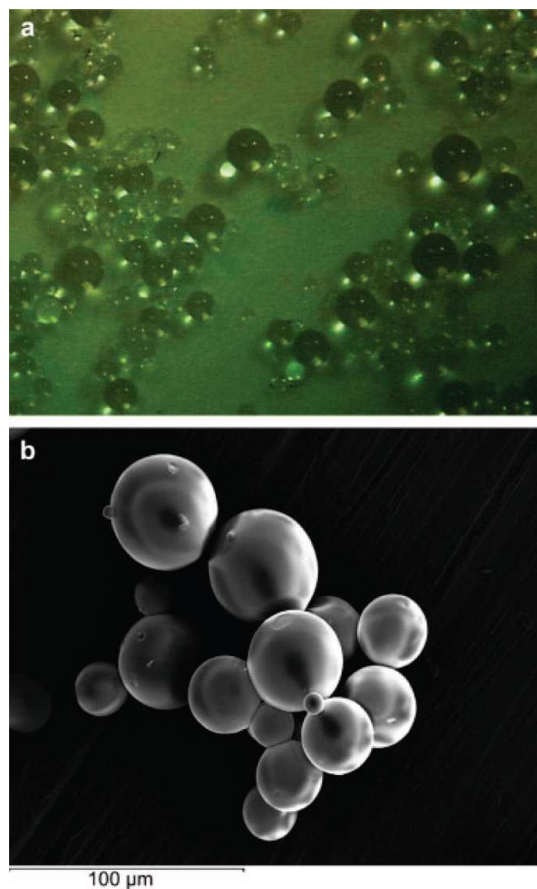


Figura 2.18. Immagini ottica (magnificazione 60x) e SEM (magnificazione 600x) di microsfele di silice ottenute mediante emulsificazione acido-base catalizzata.

Inoltre la dimensione delle microsfele è principalmente dipendente dalla velocità di agitazione durante l'emulsificazione (**Figura 2.19**). Quando tale velocità viene

aumentata, la dimensione delle microsfere diminuisce e tutte hanno forma sferica. Perciò ad una velocità di agitazione di 880 rpm, la maggior parte delle microsfere ha dimensioni nel range di 10-40 μm , mentre a 660 rpm la maggior parte di esse è inferiore a 100 μm . A basse velocità (circa 220 rpm), circa il 50% delle sfere è più grande di 710 μm e particelle non sferiche precipitano insieme alle microsfere.

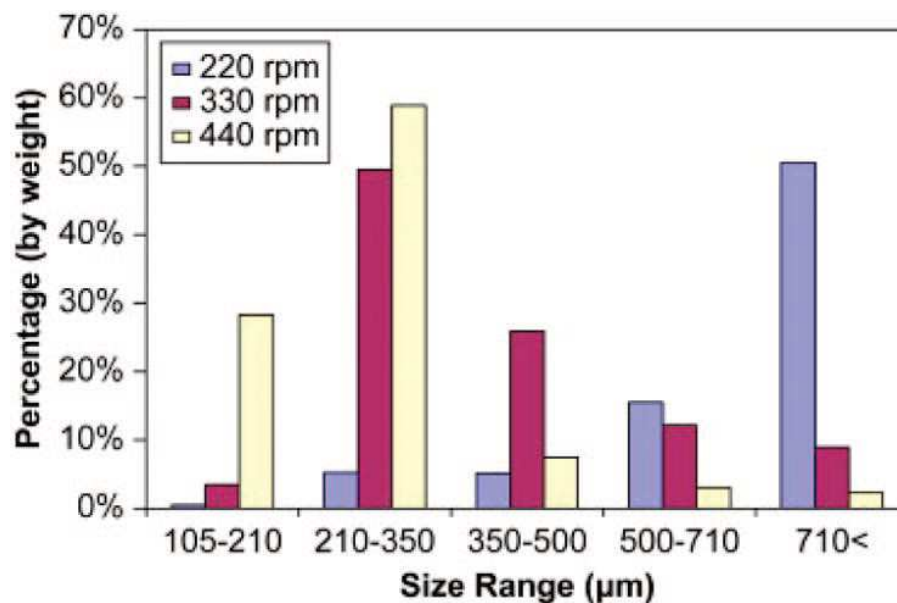


Figura 2.19. Distribuzione dimensionale di microsfere non dopate prodotte con differenti velocità di agitazione. Le dimensioni delle frazioni sono in micron. Con l'aumento della velocità di agitazione, diminuisce la dimensione delle microsfere. A 440 rpm, circa il 30% delle microsfere ha un range compreso tra 100 e 210 μm .

A 330 rpm il 50% delle microsfere ha un range di 210-350 μm mentre a 440 rpm la percentuale di microsfere in questo range aumenta fino a circa il 60%, con una percentuale di particelle nel range di 105-210 μm anche aumentate fino al 28%

(in contrasto con meno del 4% quando la velocità di emulsificazione è di 330 rpm).

L'approccio complementare, che prevede l'uso di agenti attivi di superficie - questa volta in emulsione O/A - è basato su reazione sol-gel autocatalizzata di organosilani all'interfaccia olio/acqua. Microcapsule di organosilice monodisperse e dopate con il repellente volatile e lipofilo *N,N*-diethyl-*m*-toluamide (DEET) sono state preparate in un unico *step* senza l'utilizzo di nessun surfattante.²⁷ Una tipica procedura sintetica prevede la preparazione di una miscela di 1 ml di metiltrimetossisilano (MTMS) e 1 ml di DEET, la quale viene aggiunta goccia a goccia ad una soluzione costituita da 50 ml di acqua e da 0.5 ml di 3-aminopropiltrimetossisilano (ATMS). Dopo un'agitazione di 6 ore a temperatura ambiente e a 1000 rpm, viene ottenuta una bianca dispersione di microsfere. In media le particelle hanno un diametro di 900 nm e uno *shell* dello spessore di 70 nm. Le immagini SEM delle capsule di organosilice (**Figura 2.20** in alto) dimostrano chiaramente la presenza di sfere monodisperse dal diametro di circa 900 nm. La **Figura 2.20 c** mostra una capsula rotta con molti granuli sulle superfici esterna ed interna. Le immagini TEM (**Figura 2.20** in basso) mostrano microcapsule con *shell* scuro e nucleo bianco.

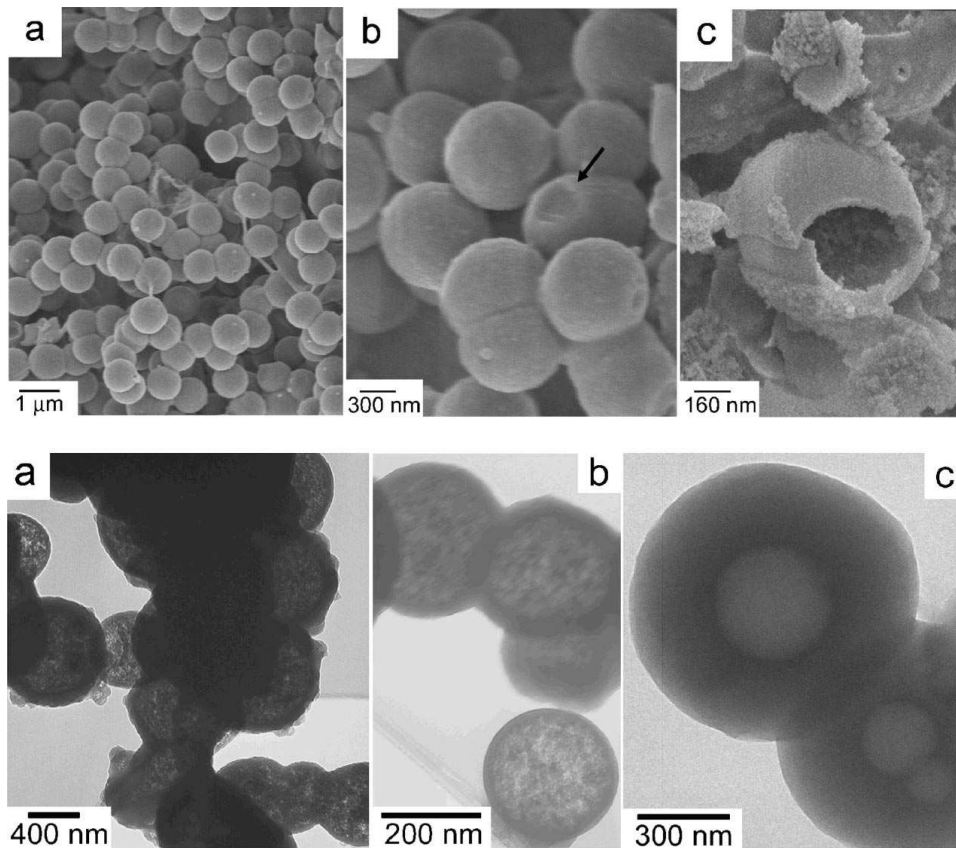


Figura 2.20. Immagini SEM di microcapsule monodisperse di organosilice (in alto) e immagini TEM di microcapsule di organosilice contenenti DEET (in basso).

L'ATMS catalizza il processo sol-gel mentre, quando il MTMS o l'ATMS da solo viene aggiunto all'acqua non si verifica nessuna gelazione neppure dopo 2 ore di agitazione. Quando invece sia l'MTMS sia l'ATMS sono addizionati *one pot*, la reazione di gelazione avviene velocemente e quella che prima era una soluzione diventa una bianca dispersione.

Le curve termogravimetriche delle sfere di sola organosilice ($\text{SiO}_{1.5}\text{R}_{0.5}$) e delle capsule di organosilice dopate con DEET ($\text{DEET@SiO}_{1.5}\text{R}_{0.5}$) in **Figura 2.21** mostrano che il peso delle sfere di solido si mantiene costante tra 100 e 250°C,

mentre le capsule perdono il 33% del peso allo stesso range di temperatura, a causa dell'evaporazione di DEET dalle capsule.

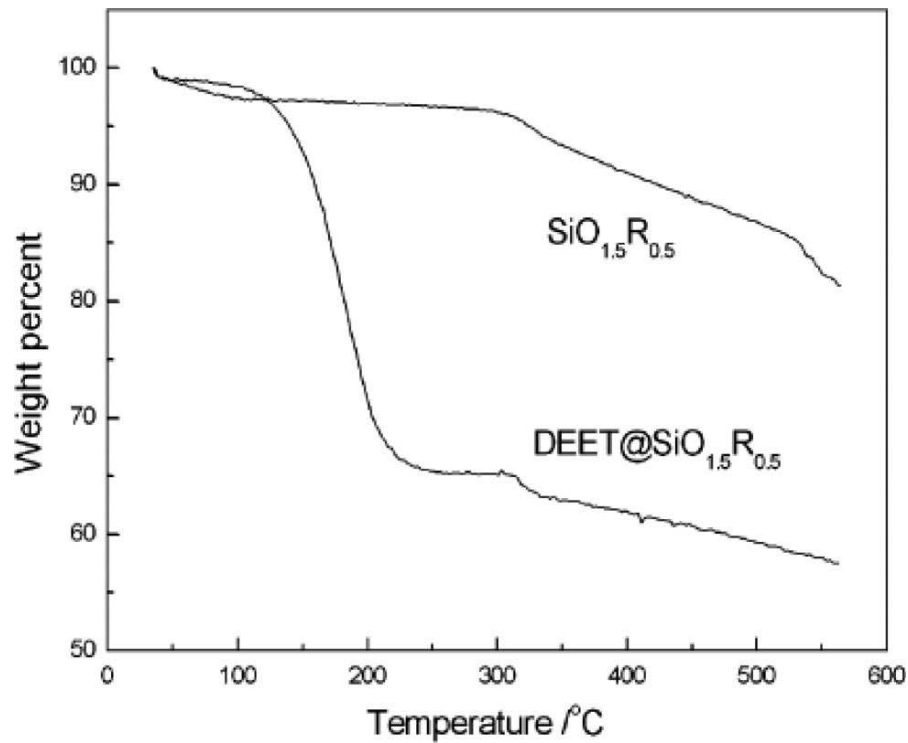


Figure 2.21. Curve termogravimetriche di sfere solide di organosilice vuote ($\text{SiO}_{1.5}\text{R}_{0.5}$) e dopate con DEET ($\text{DEET}@\text{SiO}_{1.5}\text{R}_{0.5}$).

Il concetto di autocatalisi usando un monomero basico come l'APTMS è piuttosto generico ed è stato precedentemente applicato alla sintesi O/A di diverse microparticelle ibride di ORMOSIL mediante l'uso di un surfattante.²⁸ Usando comonomeri del tipo $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$, dove R' può essere un metile, un vinile, un allile o un altro gruppo idrofobico, vengono ottenute microparticelle con range compreso tra 100 e 500 nm in cui più del 10% di APS è incorporato all'interno del network costituito dalle particelle di ossidi di silicio. I gruppi

amminici idrofilici sono localizzati principalmente alla superficie delle particelle, a causa del meccanismo di crescita interfacciale nel sistema acquoso. Queste capsule possono essere usate anche per incapsulare qualsiasi tipo di molecola idrofoba in un unico *step* a temperatura ambiente, mentre gli olii intrappolati possono essere rilasciati per diffusione attraverso i micropori nelle pareti delle microsfeere o in seguito a rottura meccanica delle pareti stesse.

2.4. Applicazioni delle microparticelle catalitiche

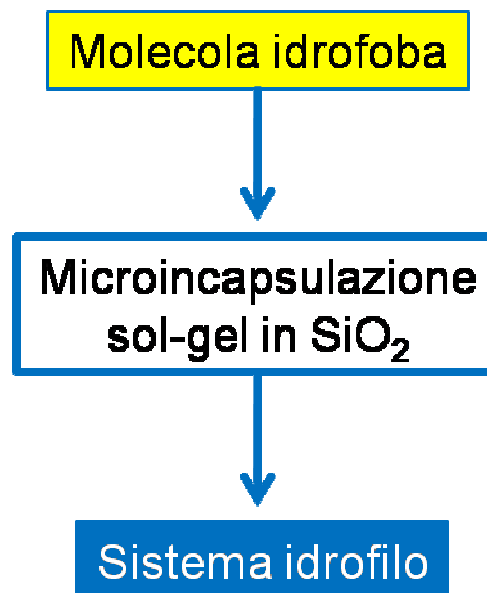
Le microparticelle porose sol-gel a base di SiO₂ amorfa sono stabili termicamente, biocompatibili e idrofiliche, quindi possono essere facilmente sospese in acqua per somministrazioni di principi attivi. La loro rapida biodegradabilità è stata dimostrata testandone la dissoluzione in soluzioni fisiologiche tamponate a pH 7.4, in sistemi aperti molto simili ai modelli in vivo.²⁹ La protezione fisica e chimica delle molecole incapsulate nei confronti di acidi o basi forti, della degradazione enzimatica e dei detergenti, apre il campo delle applicazioni almeno a tre grandi settori industriali:

- Campo farmaceutico (rilascio di farmaci poco solubili, terapia genica, cicatrizzazione delle ferite);
- Sostanze chimiche speciali (materiali a cambio di fase per applicazioni edili, incapsulazione e rilascio di composti reattivi come decoloranti);

- Campo cosmetico e alimentare (rilascio di olii e fragranze per applicazioni cosmetiche e alimentari).

Le microsfere dopate a base di silice sono materiali sfruttabili per numerosi impieghi e trovano perciò applicazioni nell'ambito di catalisi, coloranti, inchiostri, biomateriali, capsule a rilascio di farmaci e cosmetici.

Grazie all'innovativa tecnologia di produzione di microcapsule sol-gel, queste ultime possono inoltre contenere contemporaneamente molecole idrofobiche e liposolubili (**Schema 2.2**) in quanto le incompatibilità tra differenti sostanze della stessa preparazione possono essere evitate grazie alla possibilità, permessa da tali sistemi, di impedire il contatto tra le diverse specie chimiche nonostante si trovino nell'identica formulazione.



Schema 2.2. Una volta intrappolate nelle microparticelle idrofiliche di silice, le molecole organiche idrofobe possono essere facilmente incorporate nella fase acquosa.

2.4.1. Lieviti a lunga durata. Il lievito *Saccharomyces cerevisiae* (S.c.) incapsulato in microparticelle di SiO₂ mostra sia aumentata bioattività sia prolungata stabilità.³⁰ Il lievito provoca la fermentazione del glucosio e la sua attività biologica è perciò misurata dalla quantità di CO₂ rilasciata dalla coltura come risultato della fermentazione anaerobica del glucosio (**Equazione 2.6**).



I risultati ottenuti da 2 tipi di microparticelle (**Figura 2.22**), che sono state sintetizzate attraverso una emulsione A/O in cui la fase organica era costituita da un olio vegetale e la fase dispersa dal lievito commerciale sospeso in acqua e TMOS, agitata a 600 rpm o a 1200 rpr, mostrano che la produzione di CO₂ da parte del lievito incapsulato aumenta di circa il 150% rispetto a quella ottenuta con il lievito libero. Particelle più piccole (con dimensioni che decrescono da 175 a 110 µm in seguito all'aumento della velocità dell'agitazione da 600 a 1200 rpm) presentano inoltre un ulteriore incremento del 30% della bioattività.

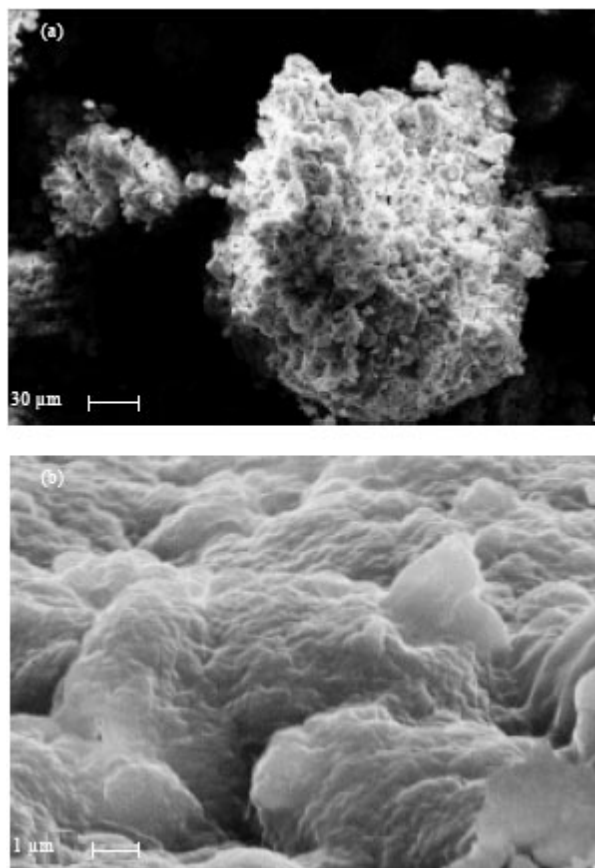


Figura 2.22a e b. Superficie delle microcapsule ottenute mediante immagini SEM che mostrano chiaramente un reticolo microporoso.

In particolare, la bioattività misurata nei giorni 1, 14, 21 e 28 dopo la microincapsulazione mostra che il primo giorno la quantità totale di CO₂ rilasciata dal S.c. libero raggiunge 6 g dopo 3 ore contro i 14 g per il lievito incapsulato (**Figura 2.23**). I giorni 14, 21 e 28 non mostrano evidenti variazioni per il S.c. libero mentre la quantità di CO₂ rilasciata da quello incapsulato aumenta fino a 16-17 g per entrambi i set di microparticelle. Infine, dopo 28 giorni la quantità totale di CO₂ dalle particelle più grandi diminuisce a 12 g ma senza cambiamento di bioattività nel caso delle particelle più piccole,

avvalorando così il dato dell'aumentata stabilità nei microsistemi con dimensioni minori.

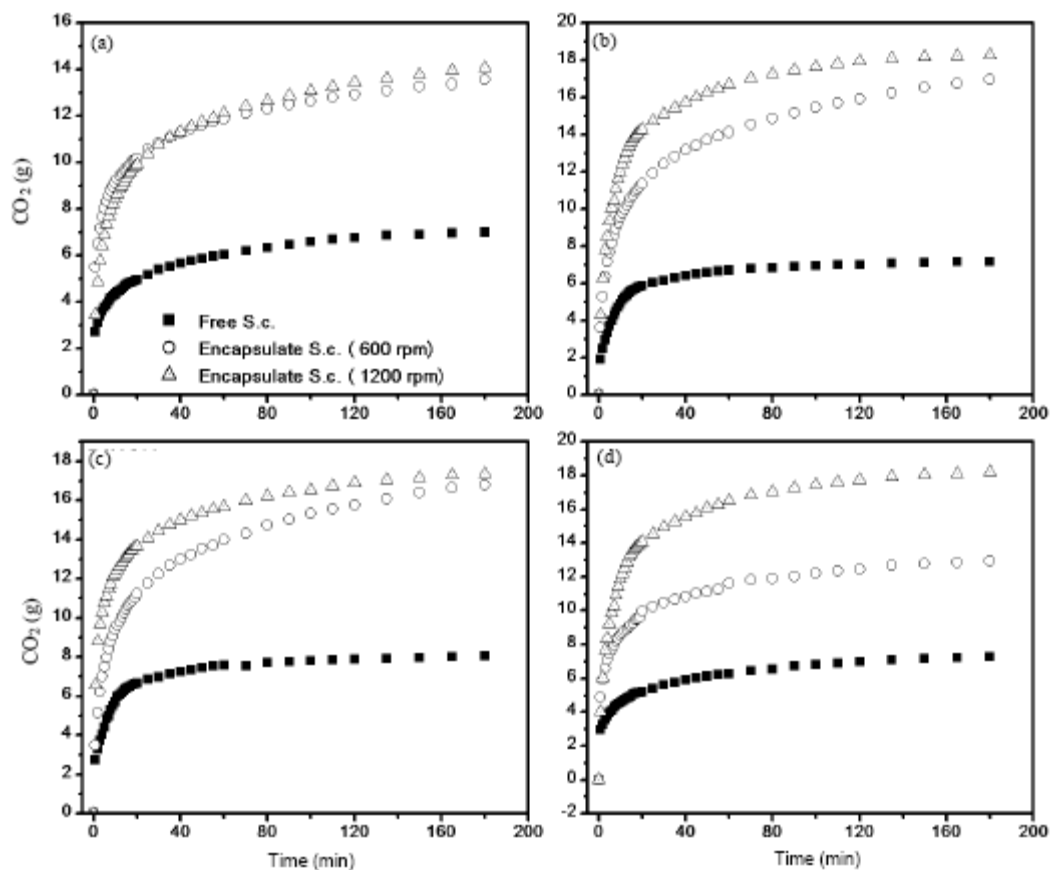


Figura 2.23 Rilascio di CO₂ da S.c. libero (■), S.c. microincapsulato a 600 rpm (○) ed a 1200 rpm (△): giorno 1 (a), giorno 14 (b), giorno 21 (c) e giorno 28 (d).

2.4.2. Microparticelle catalitiche. I catalizzatori omogenei sono strumenti potenti per la sintesi chimica in quanto rendono possibile il controllo della reattività con chemioselettività, regioselettività e stereoselettività.³¹ I processi che includono catalizzatori metallici solubili fanno potenzialmente parte della *green chemistry* mentre la possibilità di controllare la selettività è una

chiave per ridurre al minimo l'impiego di risorse ed aumentare la sostenibilità dell'industria chimica. Esiste comunque una più grande barriera all'implemento della catalisi omogenea nell'industria. La maggior parte dei catalizzatori omogenei usati in sintesi organica sono complessi di metalli dissolti nei solventi di reazione e, come tali, presentano un enorme svantaggio: la difficoltosa e perciò costosa separazione del catalizzatore dalla miscela dei prodotti di reazione. Il modo migliore per ottenere la specie catalitica consiste nel legare o complessare il catalizzatore molecolare con un materiale insolubile proprio durante gli *steps* finali del processo di separazione.

Molte strategie sono state adoperate per legare un catalizzatore omogeneo a un polimero inorganico³² o ad un ossido inorganico;³³ esse comprendono procedure che permettono di recuperare il catalizzatore grazie a legami covalenti o grazie ad attrazioni elettrostatiche. Questa prospettiva si concentra sull'intrappolamento "fisico" di un catalizzatore omogeneo all'interno dei pori di una matrice sol-gel. Il complesso del metallo viene sottratto mediante una struttura porosa dentro cui solo il substrato può diffondere; il prodotto di reazione può invece uscire all'esterno, contrariamente al catalizzatore che resta intrappolato (**Figura 2.24**).

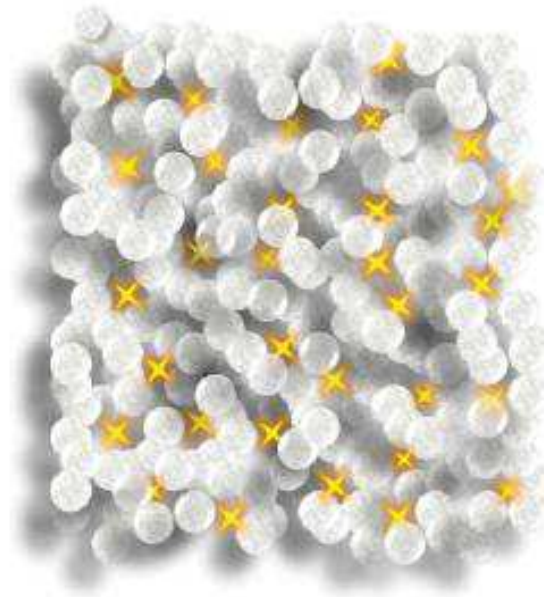


Figura 2.24. Rappresentazione schematica di un catalizzatore (raffigurato con una stella) intrappolato in una matrice porosa.

Usando metodi sol-gel un catalizzatore può essere imprigionato fisicamente all'interno di un ossido poroso attraverso la crescita del materiale di supporto attorno al catalizzatore stesso. Nelle tecnologie sol-gel la matrice di ossido solida agisce da precursore solubile in un solvente e si tramuta in gel nel momento in cui i legami chimici si formano tra le molecole di precursore, in seguito a condensazione ed idrolisi. Un catalizzatore omogeneo può essere aggiunto in soluzione all'inizio della sintesi in modo che, mentre il gel di silice si forma, la specie catalitica ne resta intrappolata. Il gel così prodotto può essere seccato per formare un materiale poroso, creando perciò un catalizzatore omogeneo con una procedura *bottom up* (**Figura 2.25**).

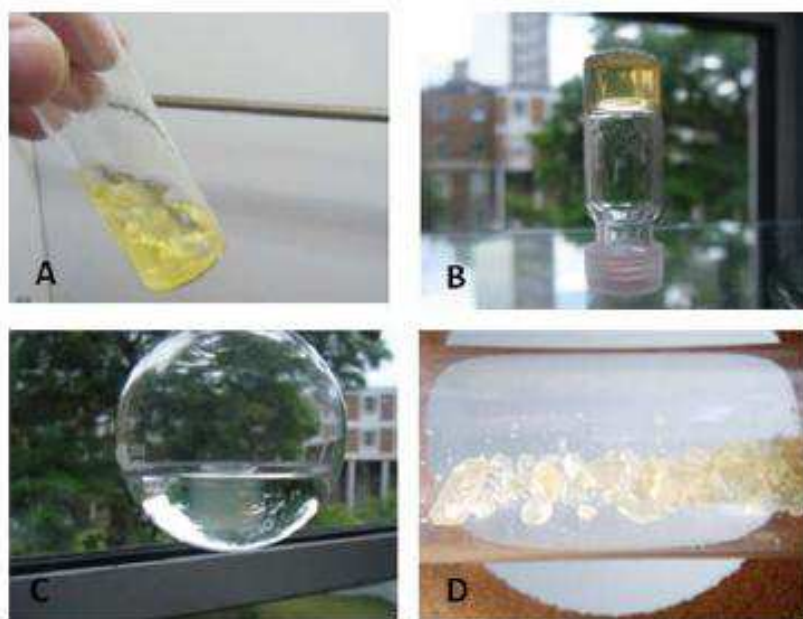


Figura 2.25. Le fasi dell'intrappolamento del catalizzatore. (A) Viene preparato un sol del catalizzatore e della matrice. (B) Il sol diventa un gel e viene posto ad invecchiare. (C) I catalizzatori che non sono stati intrappolati vengono estratti adoperando un appropriato solvente. (D) Il catalizzatore intrappolato è seccato e macinato.

Gli ossidi che si formano sono particolarmente robusti sia meccanicamente sia chimicamente e possono perciò essere impiegati in condizioni più spinte rispetto ai delicati catalizzatori impiegati nella catalisi eterogenea. Tale vantaggio, insieme alla facilità di preparazione della specie catalitica intrappolata nel sol-gel ed alla possibilità di mantenerne la sua struttura originale, è un incentivo ad incrementare ulteriormente le ricerche in questo campo.

L'intrappolamento di catalizzatori in sistemi sol-gel è stato per la prima volta sviluppato negli anni '90. Nuovi metodi sintetici che aumentano la riproducibilità e comportano un migliore controllo della struttura stanno portando

ad un rinnovato interesse nelle tecnologie sol-gel e a nuove possibilità per l'intrappolamento di catalizzatori.

Una delle prime preparative riguardanti catalizzatori riciclabili da sali di metalli preziosi come $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ risale al 1993³⁴ e consiste nella formazione di uno *ion pair* del tipo [ammonio][RhCl_4] che viene intrappolato mediante metodo sol-gel all'interno della silice.

Il sistema così costituito presenta attività catalitica con livelli molto bassi di *leaching*, dimostrata da reazioni di isomerizzazione, idrogenazione e idroformilazione.³⁵ Successivamente sono stati ottenuti risultati altrettanto incoraggianti grazie all'intrappolamento dei complessi di fosfine del rutenio, del rodio e dell'iridio, includendo i precursori di catalizzatori omogenei $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.³⁶ L'attività di isomerizzazione, associata al catalizzatore omogeneo, è stata mantenuta o aumentata dall'intrappolamento ed a 100°C le specie catalitiche sono state riciclate con una graduale diminuzione della loro attività. La stabilità del catalizzatore intrappolato non ha subito sostanziali variazioni, soprattutto quella di $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$; spesso invece essa è stata aumentata dall'intrappolamento.

Un alcossido di silice solubile come il TEOS ha subito polimerizzazione in una soluzione acquosa di un alcol o in tetraidrofurano (THF) per intrappolare le specie dopanti più lipofile. Nel caso di molecole sensibili agli agenti atmosferici, il processo è stato effettuato sotto atmosfera di argon o di azoto. I materiali

risultanti sono stati lavati per rimuovere dall'ambiente di reazione ogni possibile specie non incapsulata contenente metallo. È stato appurato comunque che la maggior parte del metallo è stata intrappolata ed è rimasta tale fino all'esplicazione dell'attività catalitica, la quale si è ridotta ogni volta che il catalizzatore è stato riciclato. L'attività di quest'ultimo tuttavia può spesso essere ripristinata lavando il materiale (ad esempio con CHCl_2), sonicando e lavando nuovamente con acqua bollente. La perdita di attività è stata attribuita a qualche disfunzione della matrice, come ad esempio l'ostruzione dei pori, oltre ad una perdita del catalizzatore metallico dal sistema. I catalizzatori intrappolati hanno attività paragonabile agli stessi che vengono adoperati in fase omogenea e a quelli preparati mediante ancoraggio chimico della specie attiva al gel di silice.

2.5. Schiume poliuretatiche

Con il termine poliuretano si indica una vasta famiglia di polimeri in cui la catena polimerica è costituita da legami uretanici $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}-$. Sono dunque compresi in tale categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e conseguente vasta gamma di applicazioni: dalle fibre tessili, agli adesivi, alle schiume espanse per materassi e cuscini, alle schiume rigide con proprietà isolanti, ai prodotti autopellanti per la riproduzione del legno e simili, agli elastomeri utilizzati nel settore automobilistico (**Figura 2.26**).

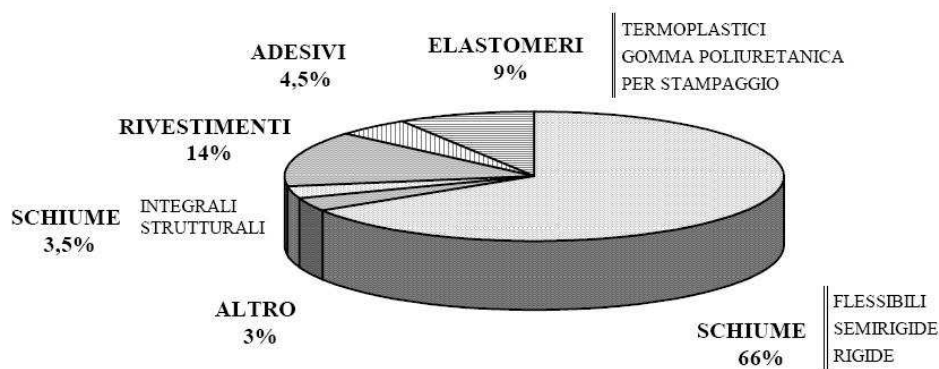


Figura 2.26. Suddivisione dei consumi e delle tipologie di prodotti poliuretanic in Europa (consumi in Europa Occidentale)

La reazione chimica dei due prodotti base, scoperta da Otto Bayer nel 1937,³⁷ si verifica quando degli alcoli con più gruppi ossidrilici per molecola (tipicamente glicoli polietilenici o poliesteri) e degli isocianati (aventi uno o più gruppi isocianici per molecola) vengono miscelati assieme; il processo è esotermico, tanto da essere sufficiente ad innescare eventuale materiale combustibile presente nell'ambiente e provoca - oltre alla formazione del poliuretano - l'evaporazione degli agenti espandenti all'interno del poliolo, i quali sono responsabili delle bolle d'aria che formano la schiuma.³⁸

Alla miscela vengono aggiunti alcuni additivi che conferiscono determinate caratteristiche al materiale e che sono necessari per ottenere una schiuma poliuretanic di elevata qualità: surfattanti, per modificarne l'aspetto superficiale; ritardanti di fiamma, che hanno il compito di prevenire e/o ridurre la possibilità

di un inizio di incendio; agenti espandenti; catalizzatori, per migliorare il rendimento della reazione.

Le proprietà e le caratteristiche del prodotto polimerico ottenuto dipendono sia dalla struttura dei prodotti di base, polioli e isocianati, sia dal tipo di catalizzatori e additivi impiegati. Catalizzatori e additivi vengono spesso premiscelati con i polioli e contribuiranno, durante la reazione con l'isocianato, a controllare la reazione di sintesi del poliuretano ed a modificare le proprietà del polimero finale.

2.5.1. Polioli. I polioli³⁹ utilizzati nella sintesi dei poliuretani sono prodotti poliossidrilici con peso molecolare compreso tra 400 e 6000 e con funzionalità (numero dei gruppi ossidrilici reattivi per molecola) comprese tra 2 ed 8. Possono essere di natura polietere (polioli polietere) o poliesteri (polioli poliesteri) o miscele dei due tipi, sono disponibili a diverse lunghezze di catena e a disposizione atomica da lineare a variamente ramificata.

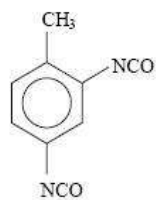
Le caratteristiche del poliolo utilizzato, in particolare la flessibilità della sua struttura molecolare, la funzionalità e il peso molecolare, contribuiscono in larga misura a determinare il grado di reticolazione e le proprietà finali del polimero poliuretano che si formerà quando l'alcol reagirà con un isocianato.

I polioli sono sostanze con tossicità generalmente bassa; la manipolazione e l'impiego richiede, oltre che il rispetto dei normali standard di igiene ambientale, la conoscenza approfondita delle specifiche caratteristiche di pericolosità del

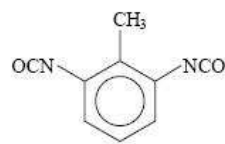
poliolo impiegato (infiammabilità e conseguenti rischi di incendio, rilascio di prodotti clorurati, ecc.).

2.5.2. Isocianati. Gli isocianati (R-NCO), i diisocianati (OCN-R-NCO) e più in generale i poliisocianati sono composti chimici caratterizzati dalla presenza rispettivamente di uno, due o più gruppi isocianici $-N=C=O$, che conferiscono loro una notevole affinità verso composti contenenti idrogeno attivo, nonché un certo grado di tossicità.³⁷ La natura chimica del gruppo R può essere di tipo alifatico o aromatico e incide sulla reattività dei diversi isocianati: gli isocianati aromatici sono infatti più reattivi di quelli alifatici. I poliisocianati possono essere costituiti da monomeri o da polimeri e sono caratterizzati in base alla loro funzionalità, ovvero dal numero medio di gruppi isocianici reattivi per molecola.

L'industria del poliuretano impiega essenzialmente due diisocianati aromatici, il toluen diisocianato (TDI, **Figura 2.27**), il difenilmetano diisocianato (MDI, **Figura 2.28**) e le loro miscele polimeriche. Entrambe queste sostanze vengono derivate da intermedi petrolchimici - il TDI dal toluene, l'MDI dal benzene - tramite procedimenti ormai standardizzati.

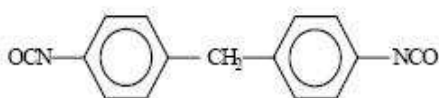


a)

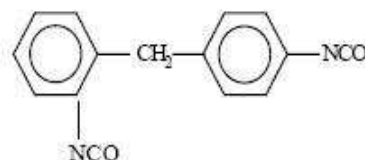


b)

Figura 2.27. (a) 2,4 toluen diisocianato; (b) 2,6 toluen diisocianato.



a)



b)

Figura 2.28. a) 4,4' difenilmetano diisocianato; b) 2,4' difenilmetano diisocianato

Nonostante l'MDI abbia un processo di produzione più complesso del TDI e il suo utilizzo sia stato introdotto successivamente al TDI nell'industria dei materiali poliuretani, esso è ormai più diffuso dell'MDI. La rapida crescita del consumo di quest'ultimo dipende dalla sua minore volatilità rispetto al TDI, che ne riduce la pericolosità e le connesse problematiche di sicurezza nell'impiego in ambienti chiusi o poco ventilati, e dalla possibilità di effettuare sull'MDI un numero considerevole di modificazioni che ha permesso di estenderne il campo delle funzionalità (tra 2 e 3.1) e, conseguentemente, di diversificare notevolmente le caratteristiche e la gamma dei prodotti finiti poliuretani ottenibili.

2.5.3. Catalizzatori. Le reazioni del gruppo isocianico sono sensibili a molti tipi di catalizzatore: acidi e basi di Lewis, catalizzatori metallici, sali alcalini di acidi organici e particolari fenoli. La catalisi relativa alle reazioni dei poliuretani è estremamente complessa a causa dei numerosi fattori che la influenzano, come l'effetto catalitico esercitato dal gruppo uretanico stesso, eventuali legami idrogeno o la natura dei vari solventi utilizzati. I catalizzatori metallici attivano il gruppo isocianico incrementandone il carattere elettrofilo, mentre le basi rendono maggiormente nucleofilo l'ossidrile.

I catalizzatori più diffusi sono comunque a base di ammine alifatiche terziarie e/o sali organici di stagno. Spesso i due catalizzatori sono impiegati contemporaneamente: in alcune formulazioni è presente solo quello amminico mentre il sale organico non agisce mai da solo.

Le ammine incrementano la velocità di reazione in modo proporzionale all'aumento della loro basicità: le ammine alifatiche cioè reagiscono più rapidamente di quelle aromatiche. La reazione degli isocianati con le ammine primarie, a temperatura ambiente e senza catalizzatori, è circa 100-1000 volte più veloce di quella con i gruppi ossidrili o con l'acqua. Nell'industria dei poliuretani le diammine vengono utilizzate come estensori di catena e come agenti indurenti: esse infatti creano un aumento di reattività della miscela di reazione, coadiuvate dai segmenti di poliurea che si formano nel polimero, i quali ne incrementano il potenziale di reticolazione.

Le ammine terziarie, poichè non contengono atomi di idrogeno attivo, non reagiscono con gli isocianati ma sono potenti catalizzatori sia delle reazioni del gruppo isocianico con l'acqua sia di quelle degli isocianati con i gruppi ossidrilici: l'effetto catalitico in questo caso è dovuto alla formazione di complessi con i gruppi isocianici che reagiscono più facilmente con composti che presentano atomi di idrogeno attivo.

Altro catalizzatore impiegato – in quanto iniziatore radicalico, agente di curing e di *cross-linking* - nella formazione delle schiume poliuretaniche è il benzoin perossido (BPO, **Figura 2.29**).

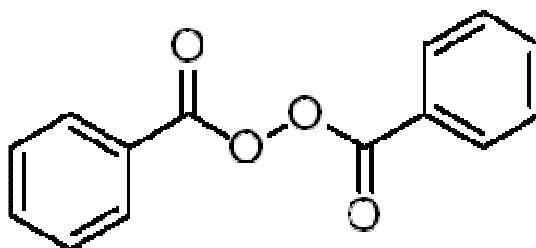
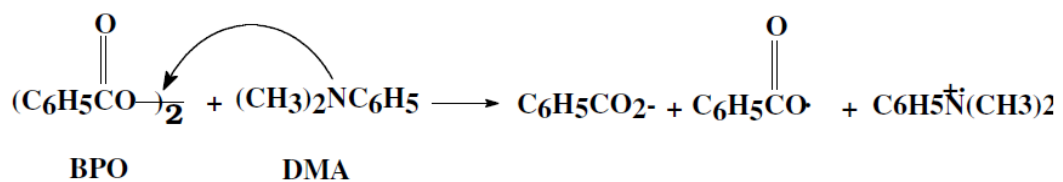


Figura 2.29. Struttura chimica del benzoin perossido.

A causa della sua elevata infiammabilità ed esplosività, è commercializzato in granuli in formulazioni al 70% di acqua, il Luperox®A70S (marchio registrato dalla Arkema Inc.).⁴⁰ Il clivaggio omolitico del legame debole ossigeno-ossigeno forma radicali liberi benzoilici che innescano reazioni successive. L'incapsulazione di tale molecola all'interno di microcaspule sol-gel permette perciò, oltre ad una maggiore maneggiabilità e sicurezza, anche l'abolizione di sistemi fisici che separino il catalizzatore dall'ambiente di reazione fino al

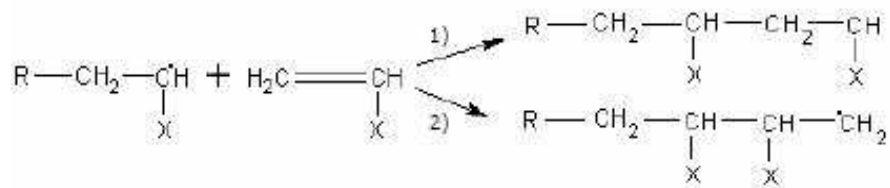
momento desidetato, quando la polimerizzazione cioè deve avvenire all'esterno della lattina in seguito alla erogazione.

L'impiego congiunto di BPO e dell'ammina terziaria dimetilamina (DMA, **Schema 2.3**) promuove la produzione di radicali liberi sia dalle specie benzoiliche sia da quelle aminiche. La velocità di *curing* osservata con i derivati dei perossidi e delle alchilaniline rende questi sistemi ideali per applicazioni a due componenti a temperatura ambiente o inferiore ad essa.⁴¹



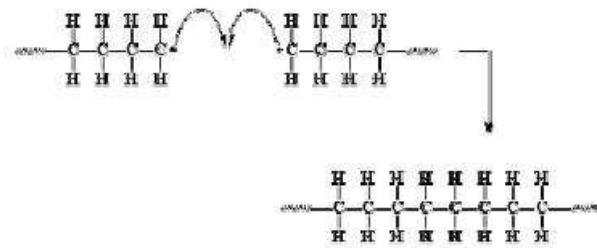
Schema 3.2. Meccanismo di reazione tra BPO e DMA che porta al processo di iniziazione radicalica, step iniziale per la polimerizzazione dei precursori delle schiume.

Lo step successivo all'iniziazione radicalica consiste nella cosiddetta propagazione, in cui la catena del polimero cresce a causa della rapida addizione del monomero al centro attivo. Tale meccanismo può avvenire con modalità testa-testa o testa-coda; quest'ultima è l'opzione predominante, che inoltre permette la formazione di un prodotto più stabile. Il tempo richiesto per l'addizione di ogni monomero è circa un millisecondo, in pochi secondi possono dunque avvenire diverse migliaia di addizioni (**Schema 3.3**).

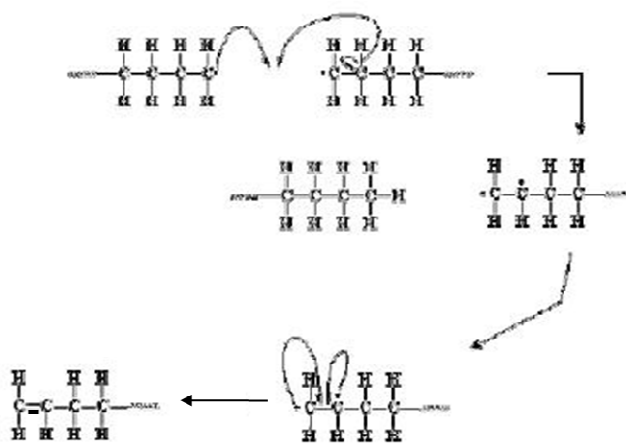


Schema 3.3. Due possibili meccanismi di propagazione: 1) addizione testa-coda e 2) addizione testa-testa.

L'ultima fase della polimerizzazione consiste nella fine del processo radicalico. Essa può avvenire mediante terminazione per accoppiamento, cioè quando due catene in crescita formano un solo polimero, o mediante terminazione per disproporzionamento, cioè quando un atomo di idrogeno di una catena in crescita viene sottratto dal radicale di un'altra, con la conseguente formazione di un polimero avente un doppio legame terminale (**Schema 3.4**).



(a)



(b)

Schema 3.4. Ultima fase del processo di polimerizzazione, meccanismo di terminazione per accoppiamento (a) o per disproporzionamento (b).

Tutti i catalizzatori utilizzati nella sintesi di prodotti poliuretanicici richiedono spesso una attenta cura nella manipolazione, evitando il contatto con la pelle e gli occhi; molte di queste sostanze infatti possono essere assorbite attraverso la pelle, e la maggior parte delle ammine terziarie, inoltre, sono fortemente irritanti.

2.5.4. Tipologie di schiume poliuretanicche.³⁸ Il poliuretano ha il vantaggio di essere un materiale plastico che è facile da modellare e che raggruppa caratteristiche salienti combinate assieme. A seconda dei campi di impiego e

delle sollecitazioni meccaniche o chimiche a cui sono devono essere sottoposti, i prodotti ed i rivestimenti in poliuretano possono assumere proprietà quali:

- resistenza all'abrasione;
- resistenza alla trazione;
- resistenza al taglio;
- ottimo smorzamento acustico e di sollecitazioni ad organi meccanici;
- altissima capacità di carico;
- resistenza alle pressioni lineari, intermittenti e continue;
- inerzia chimica rispetto ad oli e grassi;
- resistenza a vernici, inchiostri, benzine e solventi petroliferi;
- estensibilità;
- stabilità a contatto con ozono;
- resistenza alla luce ed agli agenti atmosferici;
- alta stabilità chimica e fisica nell'intervallo di temperature da 30°C a +95°C.

Nella produzione di schiume poliuretatiche (poliuretani espansi) sono coinvolti due meccanismi. Il primo è la reazione dell'isocianato, presente in eccesso, con i gruppi ossidrilici del poliolo, e permette l'allungamento della catena di quest'ultimo e la terminazione della stessa tramite gruppi isocianici.

Il secondo meccanismo produce il gas rigonfiante e dà origine alla struttura della schiuma espansa; esso può essere di natura chimica o fisica: nel primo caso, alla

reazione base della sintesi è appaiata quella del gruppo isocianico con l'acqua, così da ottenere la schiuma dalla formazione dei legami uretanici e dal simultaneo svolgersi di anidride carbonica gassosa risultante dalla reazione con l'acqua. Il secondo caso invece, cioè l'espansione fisica, sfrutta parte del calore della reazione di polimerizzazione per vaporizzare un liquido (l'agente rigonfiante) chimicamente inerte e con bassa temperatura di ebollizione. Attualmente si impiegano prodotti quali idroclorofluorocarburi (HCFC), utilizzati in combinazione con l'acqua oppure da soli. L'agente rigonfiante viene aggiunto nei polioli e la sua azione si manifesta con la vaporizzazione indotta dal calore sviluppato dalla reazione principale, che è esotermica. L'utilizzo di questi agenti è interessante, oltre che dal punto di vista strutturale, anche per alcune applicazioni delle schiume prodotte: il gas intrappolato nella struttura cellulare chiusa di alcune schiume può conferire ad esse ottime qualità coibentanti, impartendo loro un coefficiente di conduzione termica estremamente basso. A seconda dei reagenti è possibile realizzare una vasta gamma di prodotti, le cui caratteristiche vengono impartite da differenze nelle miscele di partenza.

2.5.4.1. Schiume flessibili. Nella produzione di tali schiume, il TDI reagisce normalmente con polioli polieteri dal peso molecolare compreso nell'intervallo tra 2500 e 6000, derivati da glicerina e ossido di propilene. Sono caratterizzate da deformabilità reversibile, da una struttura cellulare aperta e da permeabilità verso l'aria.

Le schiume flessibili si producono in minor misura impiegando MDI con polioli polieteri e da TDI con polioli poliesteri ottenuti da acido adipico e glicole etilenico, glicerina o trimetilolpropano.

Schiume caratterizzate da ponti eteri sono le più indicate per la fabbricazione di imbottiture per cuscini, materassi e schienali per auto, in quanto questa struttura conferisce loro morbidezza e comfort. Le schiume a base di poliestere invece presentano maggiore resistenza all'ossidazione ma sono sensibili all'idrolisi e trovano applicazione nella fabbricazione di fogli o lastre per l'isolamento termico.

2.5.4.2. Schiume semirigide. Il maggior grado di reticolazione distingue le schiume semirigide da quelle flessibili. Questa caratteristica permette loro di resistere alla compressione fino a subire una deformazione del 10% senza collasso strutturale (per le schiume rigide il collasso della struttura avviene prima); a temperature attorno ai 55°C però la rigidità delle schiume semirigide scompare quasi completamente.

Per la produzione di tali schiume si utilizzano polioli polieteri oligomeri dal peso molecolare tra 3000 e 6000, glicoli come estensori di catena e catalizzatori di vario tipo.

Le schiume semirigide, a causa della loro capacità ammortizzante, sono largamente impiegate nelle imbottiture delle parti interne degli autoveicoli: rivestimenti protettivi per i cruscotti, pannelli per le portiere ecc., spesso

realizzati con schiume semirigide rivestite esternamente con cloruro di polivinile (PVC).

2.5.4.3. Schiume rigide. Si ottengono migliori caratteristiche di rigidità impiegando PMDI (MDI polimerico) con polioli polieteri ramificati o polioli poliesteri con nuclei aromatici. Esse hanno strutture estremamente reticolate che conferiscono loro caratteristiche di durezza e fragilità; l'aggiunta di poliestere in piccole quantità può migliorare la resistenza alla frattura.

Le proprietà coibentanti derivano dalla struttura a celle chiuse e dal tipo di agente rigonfiante utilizzato, il quale può conferire alla schiuma un coefficiente di conduttività termica anche molto basso.

Un'altra proprietà importante è la facilità di adesione che queste schiume presentano verso svariati materiali; tale caratteristica è molto sfruttata nella tecnologia delle costruzioni in quanto si ottengono legami statici piuttosto forti tra la schiuma e, per esempio, lastre di acciaio verniciate.

Le schiume rigide presentano un ottimo comportamento verso gli agenti chimici, non si decompongono e possono essere impiegate in un range di temperatura piuttosto elevato, compreso tra -200° e $+150^{\circ}\text{C}$.

Le principali applicazioni riguardano l'isolamento termico: produzione di contenitori coibentati come containers frigo o cisterne per trasporti e nell'industria delle costruzioni, ma si utilizzano schiume rigide anche in campo automobilistico, navale ed aeronautico.

2.5.4.4 Schiume integrali. Le schiume integrali sono caratterizzate da un interno a struttura cellulare e da una superficie esterna non cellulare.

Il principio della loro sintesi sta nell'impiego, come agente rigonfiante, di idrocarburi alogenati, senza acqua, nonché nell'uso di stampi con pareti metalliche fredde al contatto con le quali avviene la condensazione del rigonfiante alla pressione di esercizio di 1-4 bar: questo fa sì che si formi un rivestimento esterno solido, mentre all'interno la miscela di reazione resta calda e polimerizza formando la schiuma.

Vengono impiegati polioli oligomeri dal peso molecolare tra 3000 e 6500, mentre per l'isocianato la scelta è vincolata ai PMDI ed ai TDI.

Questi prodotti hanno un gran numero di applicazioni: sono ampiamente usate nell'industria dei particolari per automobili, degli arredamenti per ufficio e nell'industria delle calzature.

2.5.4.5 Schiume strutturali. Le schiume poliuretatiche strutturali sono materiali plastici caratterizzati da un interno in schiuma, fortemente legato ad un rivestimento di materiale termoplastico come PVC.

Per le loro proprietà meccaniche e termiche, tali schiume vengono utilizzate per applicazioni di tipo strutturale e possono competere con materiali come legno, materiali termoplastici, polimeri rinforzati. E' frequente il loro uso per infissi di finestre, mobili, accessori per servizi igienici e nell'industria automobilistica.

L'utilizzo di risorse rapidamente rinnovabili, che riducano il *carbon footprint*^c e abbassino le emissioni, è diventata una questione critica per il successo a lungo termine dello sviluppo di qualsiasi tecnologia riguardante l'industria delle schiume poliuretatiche e di molte altre industrie,⁴² che concentrano i propri sforzi per essere al tempo stesso altamente competitive e interessate ad aumentare la qualità e la sostenibilità dei propri prodotti. Inoltre le tecnologie poliuretatiche stanno diventando molto complesse e richiedono una fatica crescente nella formulazione, nella progettazione e nella valutazione dei risultati ottenuti. Allo stesso tempo, l'industria è sotto pressione per ridurre i costi di produzione e minimizzare l'impatto ambientale. Una effettiva soluzione per l'ampia serie di sfide per la produzione di schiume è appunto l'utilizzo di catalizzatori più efficienti che permettano di ridurre lo spreco di materiali. L'incapsulazione di specie catalitiche all'interno di microsferi di silice sembra essere una risposta valida e concreta alle esigenze attuali dell'industria delle schiume poliuretatiche.

c. Il *carbon footprint*, ovvero il cosiddetto contenuto di CO₂, è la misura dell'impatto che le attività umane hanno sull'ambiente in termini di ammontare di gas serra prodotti, misurati in unità di diossido di carbonio.

2.6. Riferimenti bibliografici

1. D. Levy, R. Reisfeld, D. Avnir, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *55*, 5956
2. D. Avnir, T. Coradin, O. Lev, J. Livage, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1013.
3. D. Avnir, J. Blum, O. Lev, “Reactive Ceramic Nanocomposites with Organic and Bio-organic Dopants” In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H. Jurgens, R.W. Buschow, M.C. Cahn, B. Flemings, E. Ilschner, J. Kramer, S. Mahajan, Editors; Elsevier Science: Amsterdam, 2001.
4. M. Pagliaro, *Silica-Based Materials for Advanced Chemical Applications*, RSC Publishing: Cambridge, 2009.
5. M. Pagliaro, R. Ciriminna, M. Wong Chi Man, S. Campestrini, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 1976.
6. S. Gouin, *Trends Food Sci. Technol.* **2004**, *15*, 330.
7. A. Kreimeyer (BASF), “BASF keeps R&D spending at high level”, comunicato stampa, 28 January 2010.
8. *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*; S. Benita, Editor; Informa Healthcare: London, 2005.
9. C. Barbé, J. Bartlett, L.G. Kong, K. Finnie, H.Q. Lin, M. Larkin, S. Calleja, A. Bush, G. Calleja, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1.
10. I. van Driessche, S. Hoste, “Encapsulations Through the Sol-Gel Technique and their Applications in Functional Coatings” In *Functional Coatings*; S.K. Ghosh, Editor; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
11. *Microemulsions: Properties and Applications*, M- Fanun, Editor; CRC Press: Boca Raton, 2008.
12. S.K. Ghosh, “Functional Coatings and Microencapsulation: A General Perspective” In *Functional Coatings*; S.K. Ghosh, Editor; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
13. <http://www.ceramisphere.com.au>
14. C.J. Barbé, L. Kong, K.S. Finnie, S. Calleja, J.V. Hanna, E. Drabarek, D.T. Cassidy, M.G. Blackford, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, *46*, 393.
15. D.L. Meixner, P.N. Dyer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, *14*, 223.

-
16. K.S. Finnie, J.R. Bartlett, C.J. Barbe, L. Kong, *Langmuir*, **2007**, *23*, 3017.
 17. J.-X Wang, Z.-H. Wang, J.-F. Chen, J. Yun, *Mater. Res. Bull.*, **2008**, *43*, 3374.
 18. R.K. Singh, A. Garg, R. Bandyopadhyaya, B.K. Mishra, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2007**, *310*, 39.
 19. C.J. Brinker, W.D. Drotning, G.W. Scherer, "A comparison between the densification kinetics of colloidal and polymeric silica gels" In *Better Ceramics Through Chemistry*, Brinker, C.
 20. M.H. Lee, S.G. Oh, S.K. Moon, S.Y. Bae, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, *240*, 83.
 21. M. Fujiwara, K. Shiokawa, K. Hayashi, K. Morigaki, Y. Nakahara, *J. Biomed. Mater. Res.*, **2007**, *81A*, 103.
 22. O. Hideo, K. Takahashi, *J. Chem. Engineer. Japan*, **1998**, *31*, 808.
 23. Brevet 2001. S. Magdassi, D. Avnir, A. Seri-levy, N. Lapidot, C. Rottman, Y. Sorek, O. Gans, Method for the preparation of oxide microcapsules loaded with functional molecules and the products obtained thereof, US 6303149. (Granted to Sol-Gel Technologies Ltd).
 24. H. Zhang, J. Wu, L. Zhou, D. Zhang, L. Qi, *Langmuir*, **2007**, *23*, 1107.
 25. Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan, W. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, *127*, 67.
 26. S. Radin, T. Chen, P. Ducheyne, *Biomaterials*, **2009**, *30*, 850.
 27. B. Fei, H. Lu, R.H. Wang, J.H. Xin, *Chem. Letters*, **2006**, *35*, 622.
 28. R.M. Ottenbrite, J.S. Wall, J.A. Siddiqui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2004**, *83*, 3214.
 29. K.S. Finnie, D.J. Waller, F.L. Perret, A.M. Krause-Heuer, H.Q. Lin, J.V. Hanna, C.J. Barbé, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, *49*, 12.
 30. A. Mellati, H. Attar, M.F. Farahani, *Asian J. Biotechnol.* **2010**, *2*, 127.
 31. A.C. Marr, P.C. Marr, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 20.
 32. (a) N.E. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3217; (b) D.E. Bergbreiter, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3345; (c) M.R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 303.

-
- 33.** (a) T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature*, **1995**, 378, 159; (b) D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3615; (c) J.M. Thomas, R. Raja, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 708.
- 34.** A. Rosenfeld, D. Avnir, J. Blum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 583.
- 35.** J. Blum, A. Rosenfeld, N. Polak, O. Israelson, H. Schumann, D. Avnir, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 108, 217.
- 36.** H. Sertchook, D. Avnir, J. Blum, F. Joó, A. Kathó, H. Schumann, R. Weimann, S. Wernik, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **108**, 153.
- 37.** <http://poliuretanos.com.br>, February 2008.
- 38.** <http://www.technopuma.com/>
- 39.** <http://www.brian-jones.co.uk/> March 2008.
- 40.** <http://www.arkema-inc.com/>
- 41.** R.J. Young, P.A., *Lovell Introduction to Polymers*, 2nd edition, 1991, Chapman & Hall.
- 42.** “A Catalyst Solution For Eco-friendlier Foam” Jim Tobias, Air Products.

3. Risultati e Discussione

3.1. Materiali

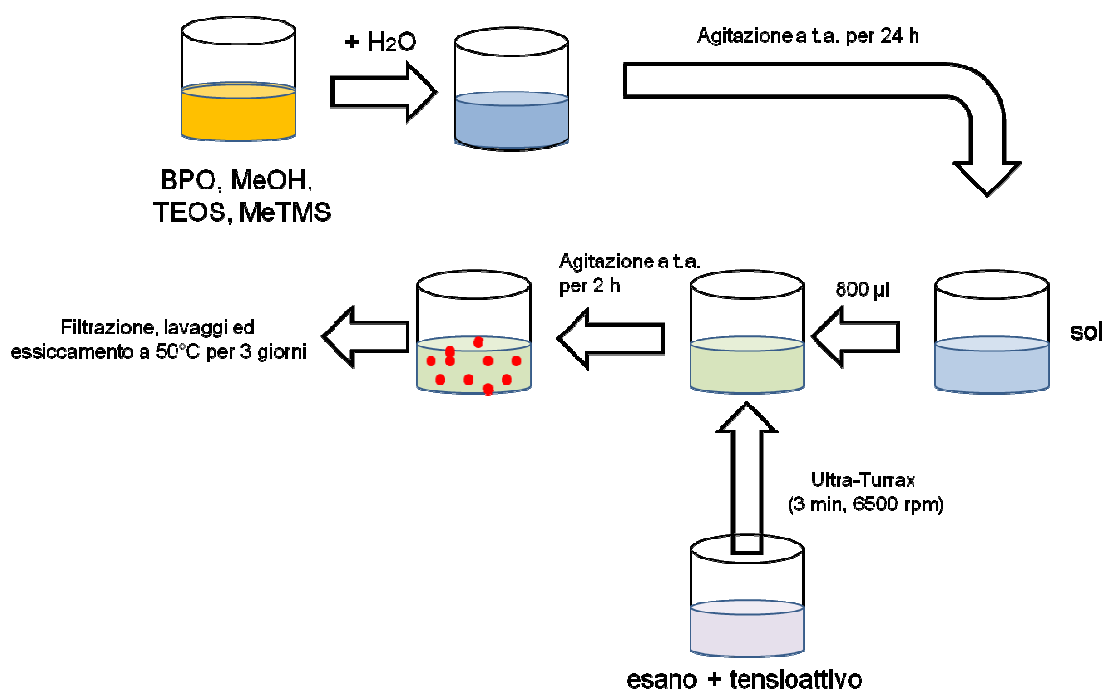
Tutti i reagenti utilizzati sono di grado analitico e sono stati acquistati presso la Sigma-Aldrich (Italia): tetraetil ortosilano (TEOS), tetrametil ortosilano (TMOS), metil trimetossisilano (MeTMS), metil trietossisilano (MeTES), propil trimetossisilano (PrTMS), fenil trimetossisilano (PhTMS), 3-aminopropil trimetossisilano (ATMS), metanolo (MeOH), etanolo (EtOH), cetil trimetilammonio bromuro (CTAB), Span 85, Span 20, Tween 60, esano, cicloesano.

Il Luperox®A70S (benzoin perossido in polvere al 70% in acqua, BPO, marchio registrato della Archema) è stato fornito dalla Altachem (Deinze, Belgio).

3.2. Preparazione di microparticelle a base di silice da una microemulsione A/O

50 mg di Luperox®A70S sono stati miscelati con 5.0 ml di TEOS, 350 µl di MeTMS, 1 ml di MeOH e 3.5 ml di acqua. La miscela risultante è stata lasciata ad invecchiare per 24 ore a temperatura ambiente, sotto agitazione magnetica a 500 rpm, in modo da ottenere una soluzione sol-gel. La fase disperdente dell'emulsione, ovvero una soluzione limpida di surfattante in solvente organico,

è stata poi preparata solubilizzando 9.6 g di un tensioattivo come Span 85 in 50 ml di esano (o cicloesano), mediante l'utilizzo per 3 minuti di un Ultra-Turrax T 25 a 6500 rpm. Una aliquota di 800 µl della soluzione sol-gel iniziale è stata aggiunta alla fase disperdente e la risultante emulsione è stata posta ad agitare a 500 rpm per 2 ore. Si è così ottenuta una sospensione di microsferi, le quali sono state separate dall'ambiente di reazione mediante filtrazione. Quindi sono state lavate 3 volte su filtro (Whatman 1) con esano per rimuovere l'eccesso di tensioattivo, ed essiccate per 3 giorni a 50°C (**Schema 3.1**).



Schema 3.1. Preparazione di microparticelle mediante emulsione A/O.

Sono state studiate differenti combinazioni solvente/tensioattivo^a e sono stati variati anche altri parametri del processo sol-gel come ad esempio il rapporto acqua/alcolossido, il pH, la concentrazione di alcolossido, il tempo di invecchiamento e di essiccamento e la temperatura.

In **Tabella 3.1** sono riportate le variazioni apportate alle preparative per quanto riguarda gli alcolossidi organicamente modificati, i solventi organici (esano e cicloesano) e i tensioattivi impiegati (Span 20, Span 85 e Span 80).

a. L'HLB dei surfattanti infatti, oltre ad essere idoneo per la stabilizzazione di emulsioni A/O oppure di quelle O/A, condiziona in modo decisivo le dimensioni delle particelle che si formano.

Tabella 3.1. Parametri sintetici per microparticelle dopate con BPO in emulsioni A/O*.

BPO@TMOS/MeTMS (esano)	BPO@ TEOS/PrTMS (esano)
350 µl MeTMS	440 µl PrTMS
3.50 ml TMOS	5.00 ml TEOS
3.50 ml H ₂ O	3.50 ml H ₂ O
50 ml hexane	50 ml hexane
9.6 g Span 85	9.6 g Span 85
BPO@TMOS/MeTMS (cicloesano)	BPO@ TMOS/MeTMS (esano)
350 µl MeTMS	350 µl MeTMS
3.50 ml TMOS	3.50 ml TMOS
3.50 ml H ₂ O	3.50 ml H ₂ O
50 ml cyclohexane	50 ml hexane
9.6 g Span 85	3.46 g Span 20
BPO@ TEOS/MeTMS (esano)	BPO@ TEOS/Ph-TMS (esano)
350 µl MeTMS	470 µl Ph-TMS
5.00 ml TEOS	5.00 ml TEOS
3.50 ml H ₂ O	3.50 ml H ₂ O
50 ml hexane	50 ml hexane
9.6 g Span 85	9.6 g Span 85

*Per ogni campione le quantità di BPO e metanolo aggiunte sono state, rispettivamente, 50 mg e 1 ml.

Tali metodi di preparazione hanno permesso, in genere, la formazione di microparticelle di buona forma sferica. Le immagini al microscopio ottico in **Figura 3.1** mostrano infatti le particelle ottenute da un campione costituito da silice metilata al 10%, sintetizzate utilizzando esano come solvente organico (BPO@TMOS/MeTMS). La struttura *ghost shell* è una comune illusione ottica provocata dalle stesse microsfe.

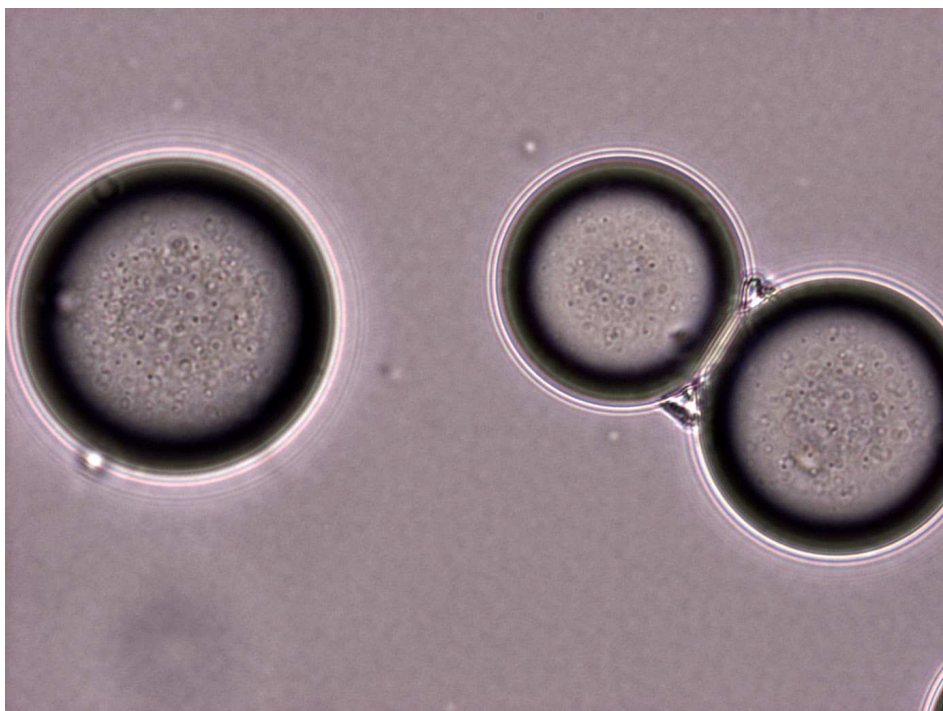


Figura 3.1. Immagine al microscopio ottico di BPO@TMOS/MeTMS (esano), particelle a matrice a base di silice metilata al 10%, ottenute usando una emulsione A/O con esano come solvente organico e Span 85 come tensioattivo.

Le immagini SEM (**Figura 3.2**) di tale materiale mostrano invece chiaramente la formazione di particelle di organosilice piene a matrice, dal diametro variabile di circa 100 μm .

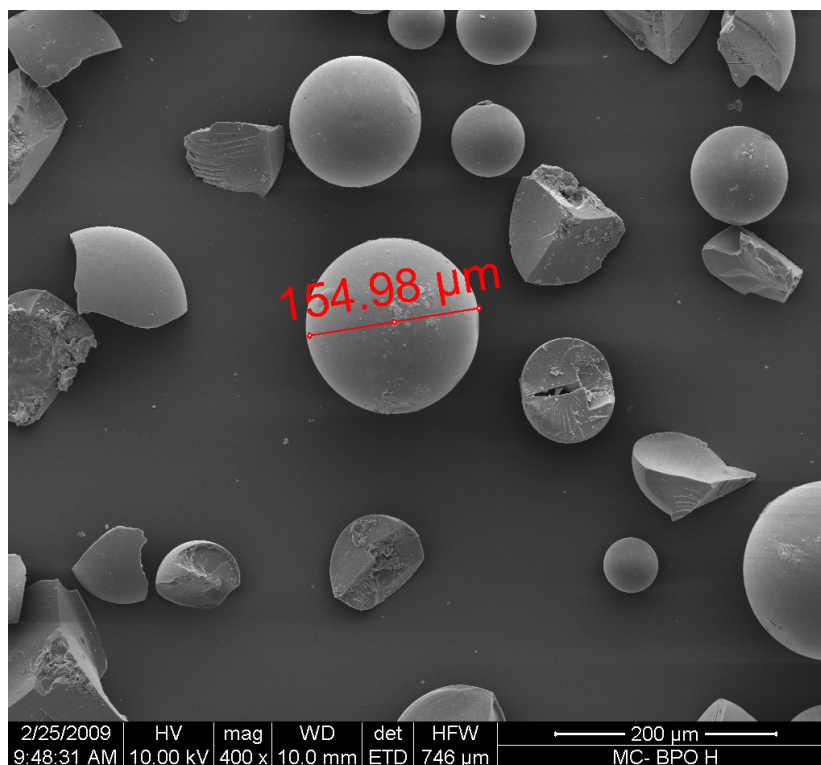


Figura 3.2. Immagine SEM di BPO@TMOS/MeTMS (esano), particelle a matrice a base di silice metilata al 10%, ottenute usando una emulsione A/O con esano come solvente organico e Span 85 come tensioattivo.

Nonostante la sfericità perfetta delle particelle prodotte, il limite maggiore di tale tipo di preparativa è la quantità davvero minima di BPO che viene intrappolato nel materiale risultante. Infatti lo spettro FT-IR delle microparticelle appena descritte mostra (**Figura 3.3**) i tipici modi vibrazionali di una silice organicamente modificata: la banda νOH ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$), quella $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ e $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ (a 2964 e 2887 cm^{-1} , rispettivamente), il $\delta\text{Si-C}$ (1254 cm^{-1}), la $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ (1080 cm^{-1}), la $\nu\text{Si-O}$ (950 cm^{-1}), e la $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ (800 cm^{-1}) parzialmente sovrapposte con la $\rho(\text{O})\text{-CH}_3$ (830 cm^{-1}). Le bande principali del benzoin perossido dovrebbero trovarsi a 1780 e 1760 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), a 1455 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$ dell'anello

aromatico) ed a 700 cm^{-1} (vO-O), tutti in un range di numero d'onda di basso assorbimento dalla matrice. Dal momento che essi sono assenti, è evidente che il BPO non è presente all'interno delle microparticelle.

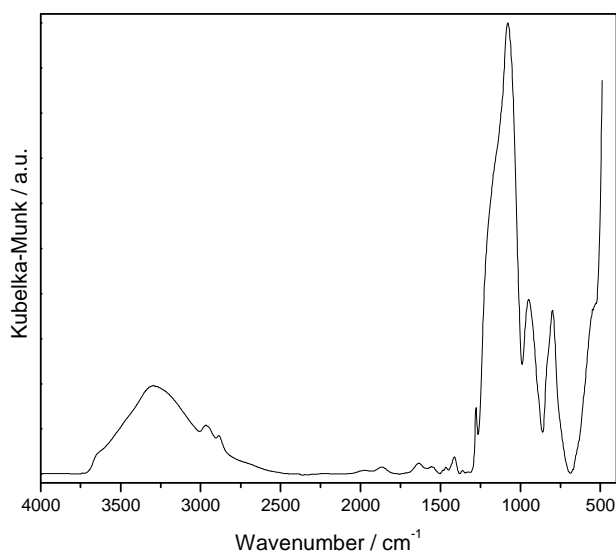


Figure 3.3. Spettro DRIFT di silice metilata al 10% (BPO@TMOS/MeTMS) che chiaramente indica che tutto il BPO precedentemente caricato è stato rilasciato nella fase oleosa.

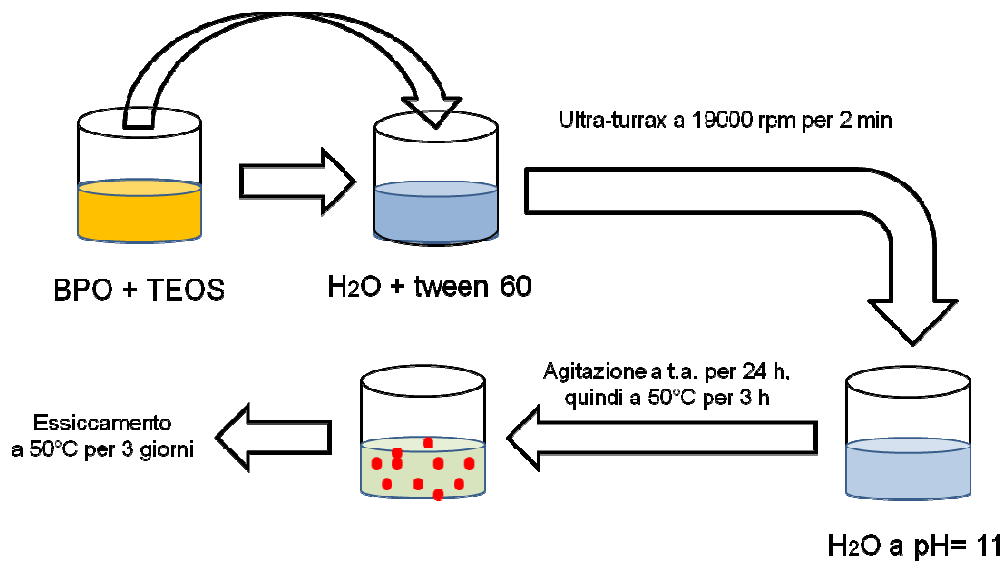
Il motivo di tale scarsa incapsulazione è da ricercare nel fatto che il catalizzatore è poco solubile in acqua ma solubile e stabile in una miscela di acqua e solventi idrati come il metanolo,¹ nella quale è stata disciolta la molecola per il processo di incapsulazione sol-gel. L'elevata lipofilia del BPO, caratteristica che lo rende ad esempio idoneo alla penetrazione all'interno dei follicoli sebacei per il trattamento dell'acne, comporta però, durante la fase di preparazione delle microparticelle, anche la sua migrazione dalle goccioline polari della emulsione alla fase organica. Questo risultato dimostra che

l'approccio dell'emulsione A/O è sfruttabile solamente per la microincapsulazione di molecole idrofile.² In altre parole, affinché si ottenga una efficiente incapsulazione di specie attive, neppure una molecola deve essere solubile nel sol di partenza acqua/alcol.

3.3. Preparazione di microparticelle a base di silice da microemulsione O/A

Alla luce dello scarso incapsulamento del catalizzatore nella precedente preparativa, si è tentato di effettuare una microincapsulazione adoperando una metodologia di emulsione O/A³ in catalisi basica e acida. In entrambi i casi il nuovo approccio ha permesso di ottenere materiale particolato con discreta carica di BPO intrappolato (circa 600 mg in 5 g di materiale finale).

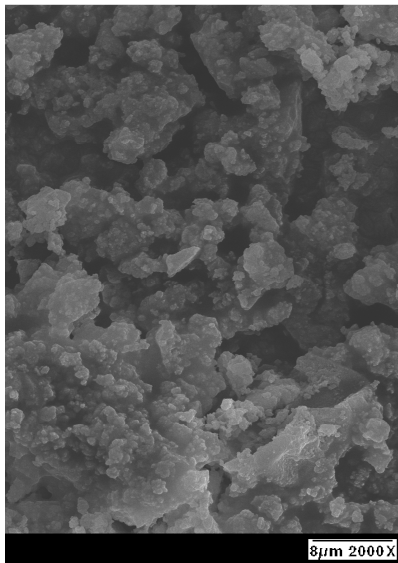
In particolare, 665 mg di BPO sono stati disciolti in 17.70 ml di TEOS. La fase organica è stata aggiunta a 100 ml di una soluzione acquosa contenente Tween 60 all'1%, sotto agitazione meccanica prodotta da un Ultra-Turrax a 19.000 rpm per qualche minuto. L'emulsione così prodotta è stata quindi addizionata, sotto agitazione magnetica a 400 rpm e a temperatura ambiente, a 100 ml di soluzione acquosa di NaOH con un pH pari a 11.3. La miscela è stata lasciata ad agitare a t.a., a 200 rpm per 24 ore, al termine delle quali si è effettuato un riscaldamento di 3 ore a 50°C. La polvere così ottenuta è stata lavata con acqua distillata e posta ad essiccare a 50°C per 3 giorni (**Schema 3.2**).



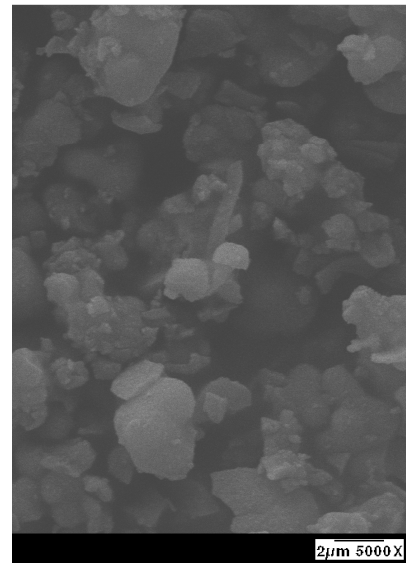
Schema 3.2. Preparazione di microparticelle mediante emulsione O/A.

La quantità di catalizzatore incapsulato è stata determinata dissolvendo le particelle di ogni campione in una base forte (NaOH 3M) ed estraendo in seguito il BPO con etil acetato. In tutti i campioni la percentuale di BPO intrappolato è stato maggiore del 90% rispetto alla quantità aggiunta inizialmente agli alcossidi.

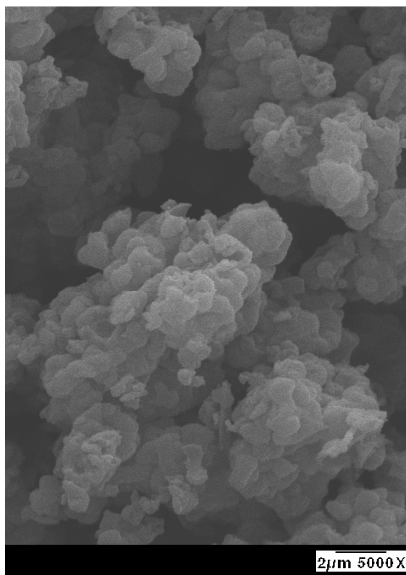
Le immagini SEM in **Figura 3.4** rappresentano 4 differenti campioni, costituiti da silice e da silice organicamente modificata al 10%, preparati in condizioni basiche (**Tabella 3.2**). Tali foto mostrano aggregati che assomigliano ad un classico precipitato sol-gel, ottenuto da una emulsione instabile.



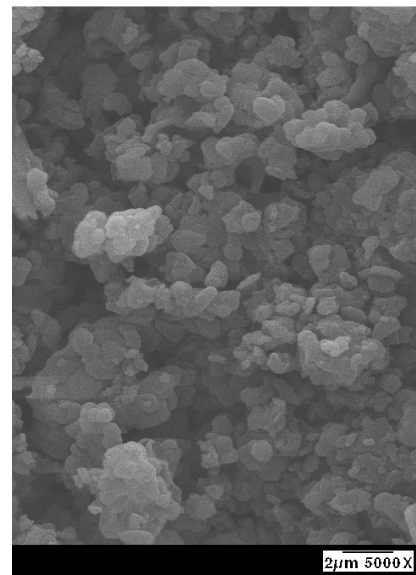
BPO 4



BPO 5



BPO 6



BPO 7

Figura 3.4. Immagini SEM dei campioni BPO 4, BPO 5, BPO 6 e BPO 7 ottenuti mediante catalisi basica. L'immagine relativa a BPO 4 è con una magnificazione 2000x; le altre sono 5000x.

Tabella 3.2. Particelle di SiO₂ e di silice organicamente modificata preparate da emulsioni O/A a pH 11*.

Campione	TEOS (ml)	Organosilani (ml)	Resa (g)
BPO 4	100% (17.5)	-	6.18
BPO 5	90% (16)	10% MeTMS(1,55)	4.55
BPO 6	90% (16)	10% MeTMS (1,15)	4.83
BPO 7	90% (16)	10% PrTMS (1,4)	5.13

*Tween 60 è il tensioattivo impiegato.

Ciò è stato confermato dall'analisi TEM in **Figura 3.5** effettuata su un campione rappresentativo (**BPO 6**), in cui non sono visibili microparticelle.

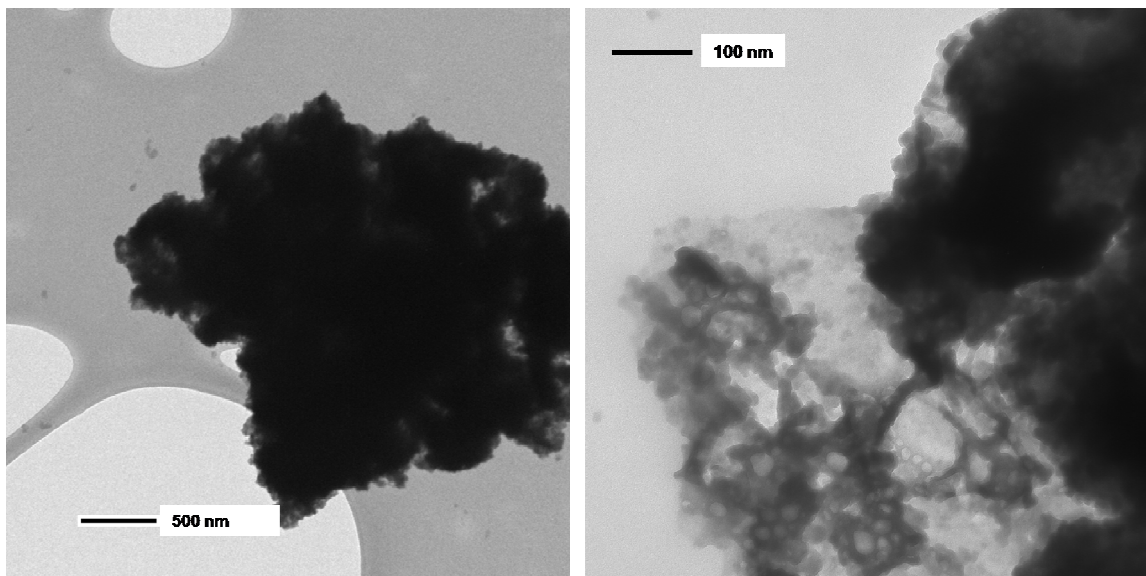


Figure 3.5. Immagini TEM del campione di organosilice BPO 6 ottenuto da emulsioni A/O in condizioni alcaline.

È stata inoltre analizzata la morfologia delle particelle a matrice composte da TEOS e MeTMS (90:10 in rapporti molari, **BPO 8**) e sintetizzate mediante la stessa procedura ma con catalisi acida (**Tabella 3.3**).

Tabella 3.3. Particelle di SiO₂ e di silice organicamente modificata preparate da emulsioni O/A a pH 2*.

Campione	TEOS (ml)	Organosilani (ml)	Resa (g)
BPO 8	90% (16)	10% MeTMS (1.15)	3.42
BPO 9	100% (17.5)	-	4.10

*Tween 60 è il tensioattivo adoperato.

Il precipitato bianco isolato al termine del processo è risultato meno compatto di quello ottenuto in condizioni alcaline; la resa è stata di circa 4 g di materiale, una quantità che è circa il 25% inferiore rispetto all'analogia preparativa condotta a pH 11.

Le immagini SEM della **Figura 3.6** mostrano la tipica struttura ramificata dei sol-gel ottenuti a pH acidi, a causa della diminuzione della velocità di condensazione degli oligomeri che si verifica a bassi valori di pH.

Successivi ingrandimenti hanno mostrato che le particelle aggregate sono considerevolmente più grandi delle analoghe particelle nella preparativa BPO 6.

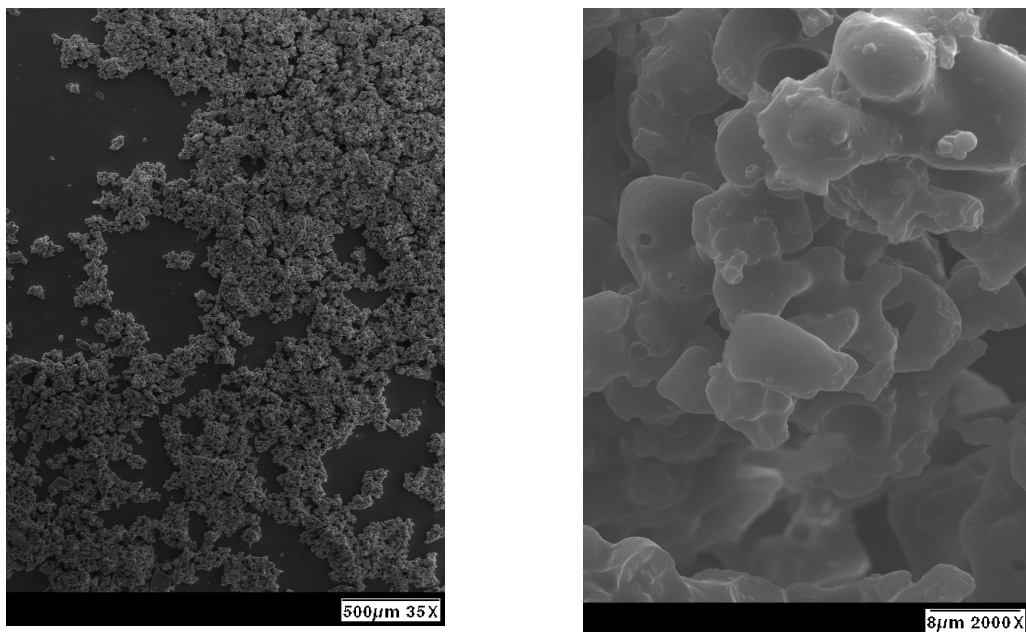


Figura 3.6. Immagini SEM del campione BPO 8 ottenuto da emulsioni O/A in condizioni acide. Magnificazioni: sinistra 35x e destra 2000x.

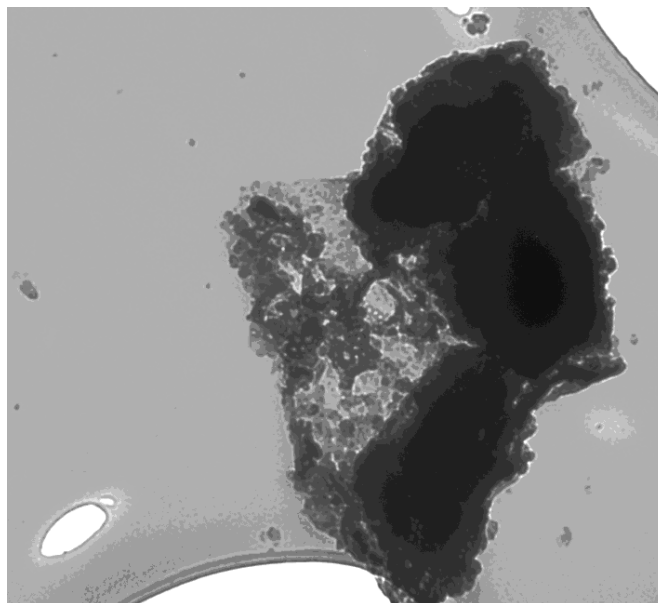


Figura 3.7. Immagine TEM del campione BPO 8 ottenuto da emulsioni O/A in condizioni acide.

Nonostante le immagini SEM sembrano suggerire che le preparative che sfruttano il metodo delle emulsioni O/A producano matrici amorfe, è tuttavia possibile che il materiale analizzato sia invece formato da microparticelle estremamente aggregate insieme: l'immagine TEM in **Figura 3.7** mostra infatti la presenza di una matrice in cui si possono distinguere diversi aggregati di più particelle.

Il diametro medio dei pori di tale campione, ottenuto dai dati di interpolazione BET con adsorbimento di N₂ criogenico, è di 92 Å; la sua area specifica di superficie inoltre è estremamente bassa (0.15 m²/g).

La spiegazione della formazione di matrici e non di sfere potrebbe essere ricercata nel fatto che le goccioline oleose di TEOS/MeTMS, che si trovano nella

fase acquosa e che sono stabilizzate dal tensioattivo, diventano instabili in seguito all'aggiunta del catalizzatore (basico o acido) utilizzato nella policondensazione idrolitica sol-gel (**Figura 3.8**). Sia il TEOS sia gli organosilani si idrolizzano e condensano ma il processo, piuttosto che avvenire all'interfaccia olio-acqua, si verifica all'interfaccia dei nuclei delle particelle di organosilani, favorendo perciò la crescita di strutture irregolari, solide e a matrice. Tale fenomeno avviene più velocemente se le condizioni sono basiche poiché queste ultime provocano la formazione di aggregati tipici delle miscele instabili sol-gel di alcossidi di silicio.

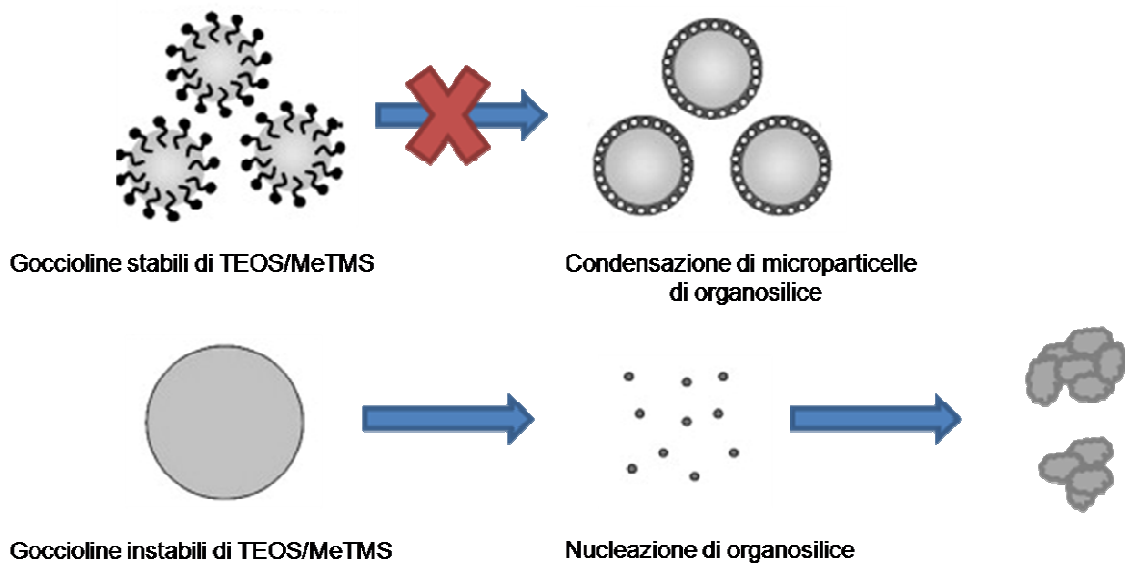


Figura 3.8. *In basso*, illustrazione schematica del processo di formazione di particelle di silice a matrice solida. Non si formano particelle vuote (*in alto*) a causa della instabilità delle microgocce dell'emulsione.

In condizioni acide invece la condensazione è lenta e si forma la tipica struttura

ramificata del sol-gel che si ottiene a pH bassi, con la conseguente formazione di un materiale compatto, microporoso e con un'area superficiale molto bassa.

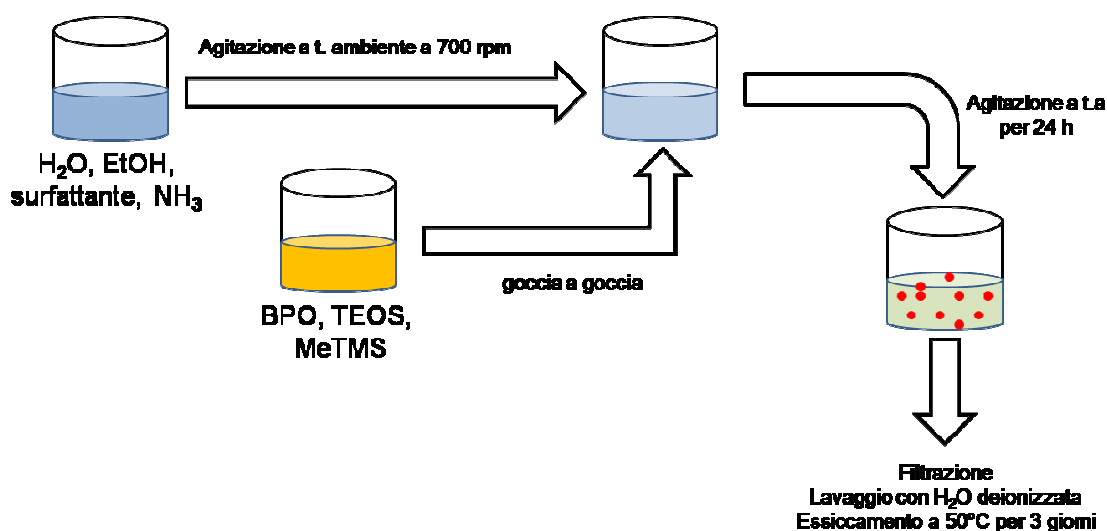
3.4. Nuovi metodi per ottenere microparticelle a base di silice dopate con catalizzatori

Poiché nessuna delle precedenti preparative ha consentito di ottenere contemporaneamente un materiale a base di microcapsule sferiche e una elevata capacità di carico, condizioni molto importanti e addirittura fondamentali per il raggiungimento di risultati interessanti ai fini della iniziazione radicalica per la formazione di schiume poliuretatiche, abbiamo sviluppato due nuovi metodi che sono invece sembrati validi e vantaggiosi ai nostri scopi; entrambi hanno fornito buoni risultati anche nei test effettuati con i precursori delle schiume poliuretatiche.

3.4.1. Preparazione di microparticelle a partire da una microemulsione O/A con l'utilizzo di etanolo come cosolvente. La prima preparativa⁴ è stata ottenuta mediante idrolisi e successiva condensazione di TEOS e MeTMS in una miscela di acqua ed etanolo, usando il CTAB come surfattante.

125 ml di acqua deionizzata, 75 ml di etanolo, 1.5 ml di CTAB, 2.5 ml di soluzione acquosa di ammoniaca al 25%, sono stati agitati a 700 rpm a temperatura ambiente.

Quindi una soluzione costituita da 8.2 ml di TEOS, 1.2 ml di MeTMS e 350 mg di BPO sono stati aggiunti alla prima miscela goccia a goccia. Dopo 24 ore il prodotto risultante è stato raccolto mediante filtrazione, lavato con acqua deionizzata e posto ad essiccare per 3 giorni in stufa a 50°C (**Schema 3.3**).



Schema 3.3. Preparazione di microparticelle mediante emulsione O/A con l'utilizzo di etanolo come cosolvente.

Le microparticelle ottenute mediante questa tipologia di preparativa (**Figura 3.9**) sono monodisperse, perfettamente sferiche e con diametro compreso tra 700 e 900 nm poiché la stabilizzazione delle microsferiche che si formano in emulsioni O/A è più efficace in miscele acqua/etanolo piuttosto che in acqua soltanto.⁴

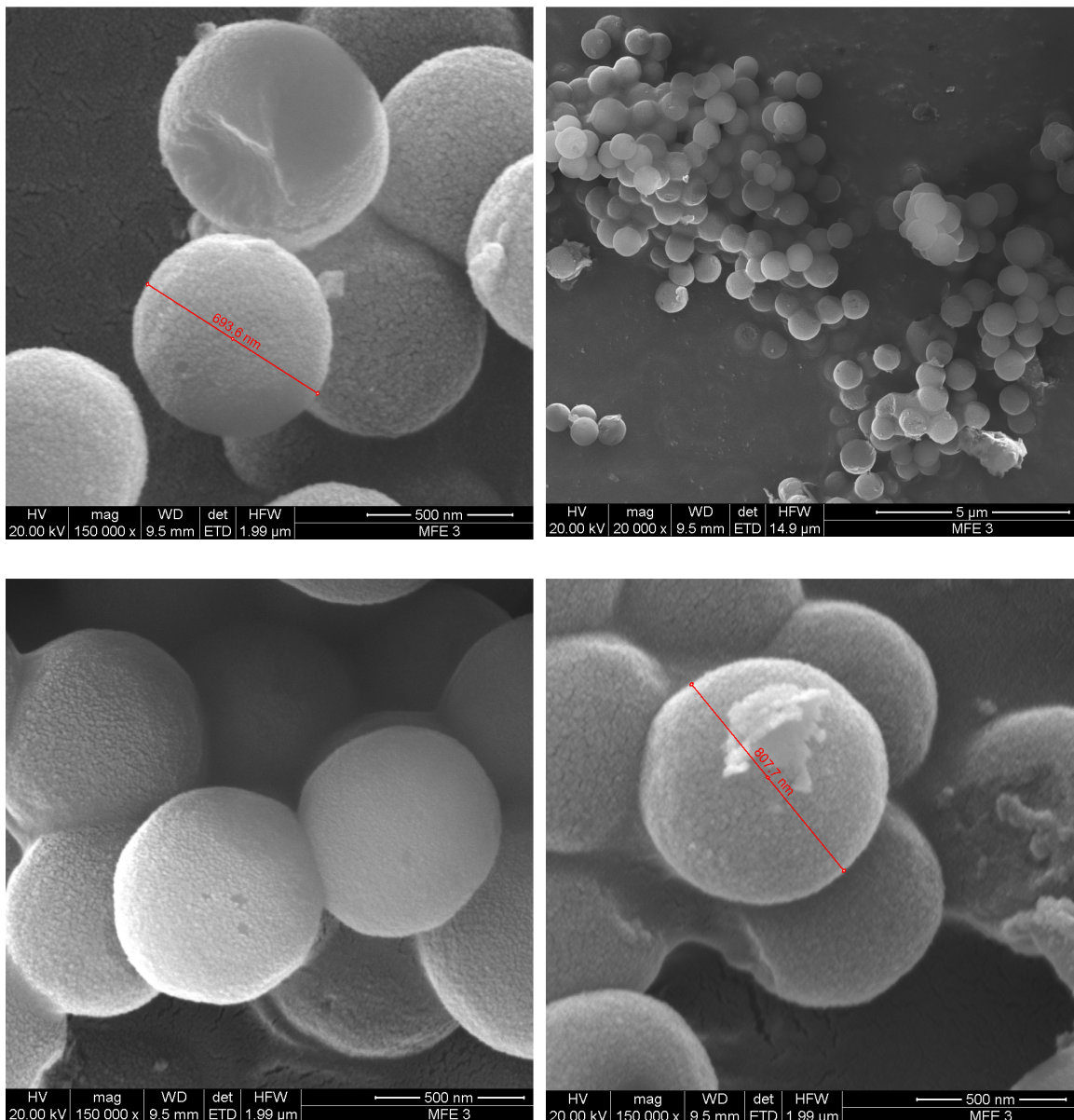
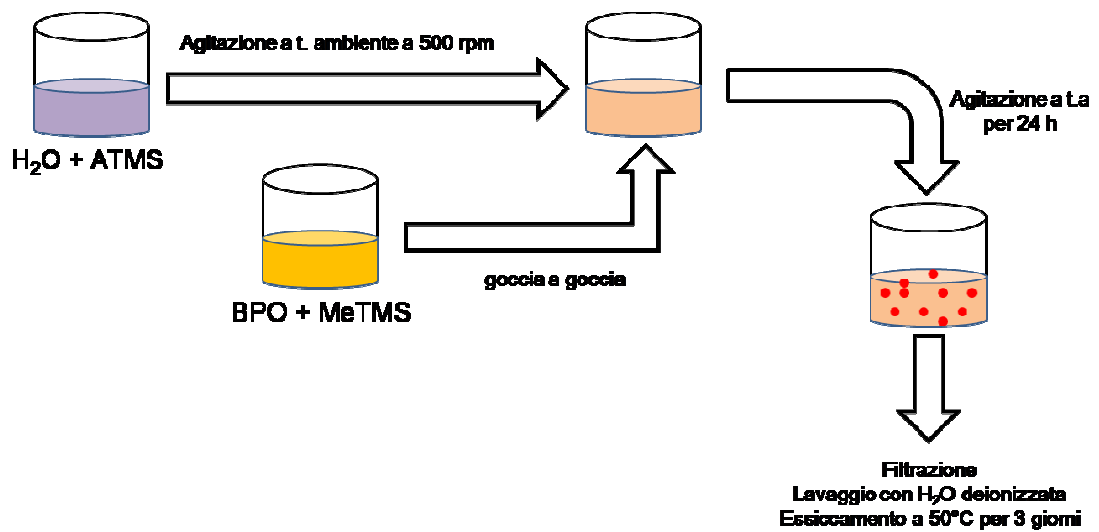


Figura 3.9. Immagini SEM di particelle a base di silice ottenute da emulsioni A/O con etanolo come cosolvente e CTAB come tensioattivo.

3.4.2. Preparazione di microparticelle senza l'impiego di tensioattivi e di solventi organici. La seconda preparativa⁵ prevede una reazione sol-gel autocatalizzata all'interfaccia ed ha permesso di incapsulare il catalizzatore mediante un processo in un unico *step*, a temperatura ambiente e senza l'utilizzo

di tensioattivi. Una tipica procedura consiste nell'agitare una soluzione costituita da 150 ml di acqua deionizzata e 4.5 ml di ATMS a temperatura ambiente a 1000 rpm. A tale miscela viene quindi aggiunta, goccia a goccia, una soluzione formata da 300 mg di BPO disciolti in 3 ml di MeTMS; la risultante emulsione viene posta ad agitare a t.a. a 500 rpm per 24 ore. Al termine del tempo stabilito, la dispersione bianca che si è ottenuta viene filtrata e lavata con acqua, quindi posta in stufa a 50°C per 3 giorni (**Schema 3.4**).

Quando il MeTMS o l'ATMS sono aggiunti all'acqua senza l'altro alcossido non si verifica gelazione, neppure dopo 24 ore. L'ATMS ha un ruolo fondamentale nell'autocatalisi, posizionandosi sulla superficie esterna delle sfere che si formano. Le cariche positive dei gruppi amminici impediscono l'aggregazione delle particelle grazie alla repulsione di carica e forniscono siti attivi per eventuali ulteriori funzionalizzazioni.



Schema 3.4. Preparazione di microparticelle ottenute senza l'impiego di tensioattivi e di solventi organici.

Le immagini SEM (**Figura 3.10**) mostrano delle particelle perfettamente sferiche e monodisperse, dal diametro compreso tra 800 e 1200 nm.

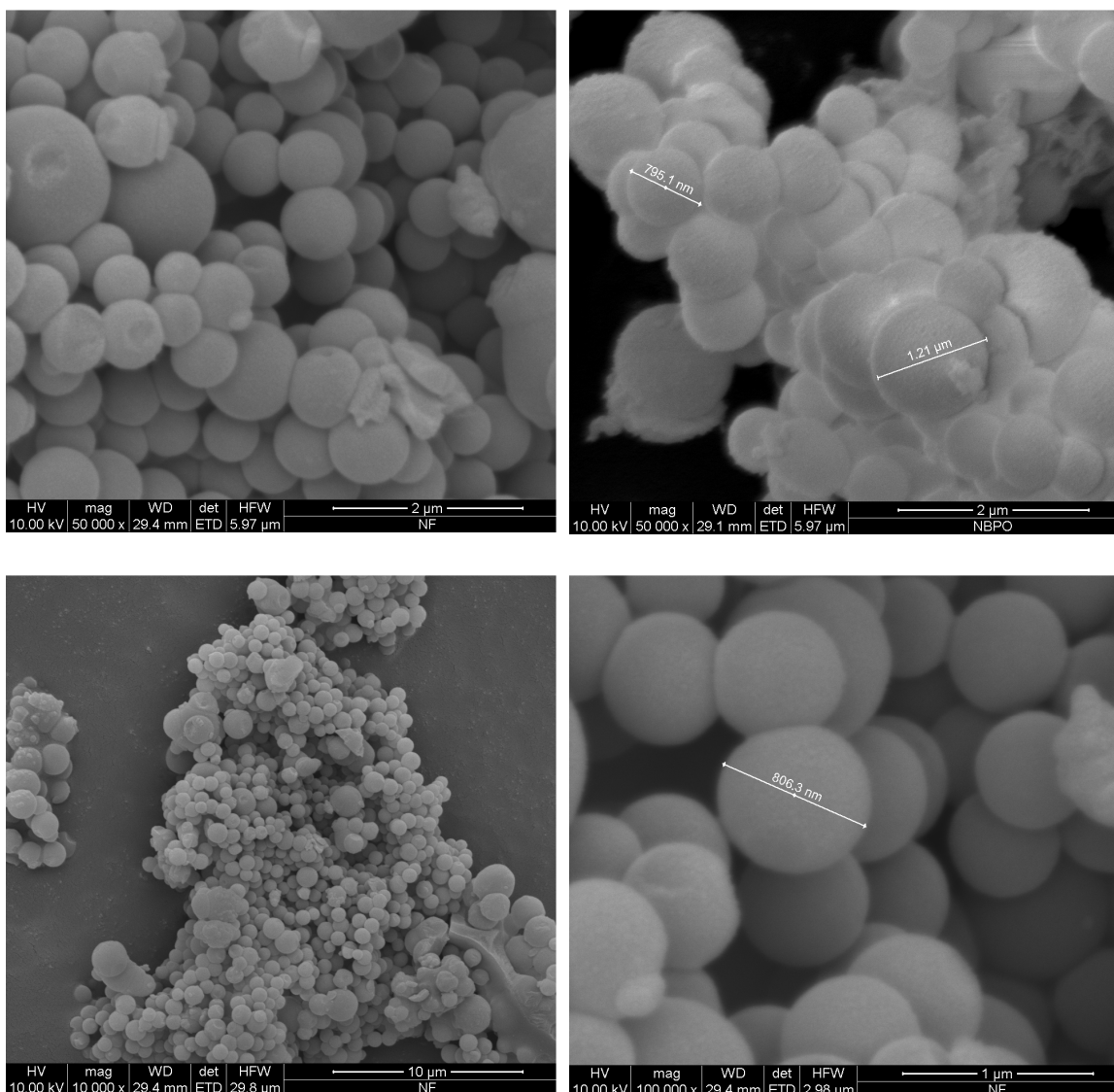


Figura 3.10. Immagini SEM di microparticelle ottenute senza l'impiego di tensioattivi e di solventi organici.

3.4.3. Test con le schiume poliuretaniche. Al fine di verificare che le microparticelle dopate con BPO fossero effettivamente in grado di catalizzare la formazione di una schiuma con caratteristiche idonee al suo utilizzo, sono stati eseguiti diversi test sulle due tipologie di microcapsule, denominate MEB

(costituite da TEOS e MeTMS) e MMB (costituite da APTMS e MeTMS), e sui differenti precursori per la formazione delle schiume.

Uno degli studi preliminari è stato quello di valutare la presenza di catalizzatore sulla superficie esterna delle microcapsule: il BPO infatti deve essere intrappolato soltanto all'interno delle sfere, in modo da non provocare la polimerizzazione dei precursori della schiuma una volta che le microcapsule di silice vengono miscelati a questi ultimi. Le varie miscele, costituite dai differenti *backbones* e dalle microparticelle, sono state lasciate 5 giorni all'interno delle *cans* di vetro (**Figura 3.11**); in tale stadio iniziale informazioni importanti sono state ottenute dalla semplice osservazione del comportamento della miscela. Per entrambe le tipologie di microsferi non si è verificata polimerizzazione in nessuno dei precursori e si può perciò affermare che il catalizzatore si trova ben incapsulato all'interno delle microcapsule e non viene rilasciato da esse (assenza di *leaching*).



Figura 3.11. *Cans* di vetro trasparente adoperate per i test con le schiume poliuretaniche.

3.4.3.1. Test con USPER.^b I campioni MEB e MMB sono stati testati in lattine di vetro trasparenti con una capacità di 395 ml, riempite al 75% e con un volume di gas (una miscela costituita da propano, dimetiletere e butano, detta LPG - *liquefied petroleum gas*) pari al 60% del volume rispetto a quello dei liquidi. In **Tabella 3.4** è possibile consultare le quantità dei componenti impiegati.

Ogni campione è stato prima posto in una lattina priva di gas in modo da non rendere necessaria la perfetta chiusura della valvola, la quale invece è stata solamente poggiata sulla sommità della *can*. Il sistema è stato lasciato così per 3 giorni e si sono effettuate diverse osservazioni a differenti intervalli di tempo.

Grazie a tali osservazioni si è potuto verificare che già dopo un'ora il campione MEB presentava una buona dispersione all'interno del *backbone*, dimostrata dall'assenza di visibili segni di aggregazione; al termine del tempo stabilito non si è avuto *curing*, ovvero non c'è stata variazione evidente di viscosità del campione.

b. Resina di poliestere insaturo ortoftalico, dalla reattività medio-alta. Il 66% del polimero è diluito in stirene.

Tabella 3.4. Composizione del *backbone* costituito dalla resina USPER adoperato per testare la polimerizzazione delle schiume. Dimetil anilina: acceleratore di reazione; tegostab B8870: stabilizzante della schiuma; TCPP: ritardante di fiamma.

	MEB	MMB
resina	160 g	160 g
dimetil anilina	3,3 g	3,3 g
microparticelle	6,96 g	17,80 g
BPO incapsulato	1,050 g	0,9 g
tegostab B8870	3,3 g	3,3 g
TCPP	29,5 g	29,5 g
LPG	111 ml	111 ml

Il campione MMB, al contrario, ha presentato delle difficoltà nel disperdersi omogeneamente nel *backbone*, dando luogo ad una veloce e spontanea aggregazione che è stata seguita da un altrettanto rapido *curing*; al termine dei tre giorni infatti, all'interno della lattina, si è ottenuto un solido.

Alla luce di tali risultati, soltanto la *can* contenente il campione MEB è stata chiusa ermeticamente, riempita con la miscela di gas e posta sotto osservazione per altri 4 giorni, durante i quali non vi sono state variazioni nella viscosità. Al termine del tempo stabilito si è proceduto con l'erogazione del composto.

Il campione MEB ha presentato dopo 2-3 ore visibili modifiche dovute al *curing* della schiuma; infatti il comportamento della miscela erogata ha acquisito via via un comportamento simile ad un gel.

In base a quanto finora riportato si è potuto concludere che probabilmente la maggior parte della schiuma è solidificata per effetto dell'assorbimento di gas liquefatto da parte delle microparticelle durante il periodo in cui la *can* è stata chiusa e posta sotto pressione. Il fenomeno di *curing* tuttavia non ha dato luogo a un solido vero e proprio a causa della scarsa quantità di BPO nel campione MEB rispetto a quello che sarebbe stato necessario in base al contenuto di dimetilnilina usata nella formulazione.

Dal momento che i risultati migliori sono stati ottenuti con la preparativa MEB (la quale, per la sua composizione chimica presenta caratteristiche ottimali per incapsulare adeguatamente il BPO e rilasciarlo al momento opportuno), gli esperimenti successivi sono stati eseguiti proprio su tale campione, dopo aver raddoppiato la quantità di catalizzatore incapsulato durante la preparazione delle microparticelle mediante l'utilizzo di toluene, per incrementarne la solubilità nella miscela iniziale di alcossidi.

La procedura eseguita in questi test è stata mirata, come nei precedenti, alla valutazione dell'eventuale aggregazione delle microparticelle dopo la miscelazione con il *backbone*: le microparticelle si sono mantenute uniformemente disperse senza segni visibili di aggregazione e di *swelling*.

Dopo aver riempito con la miscela le *cans* (**Tabella 3.5**), queste ultime sono state chiuse con la valvola apposita ma senza insufflare il gas, e sono state osservate per 7 giorni, durante i quali non è stato rilevato nessun visibile incremento di

viscosità.

Tabella 3.5. Composizione dei *backbones* usati per testare la polimerizzazione della schiuma con microparticelle MEB con un quantitativo di BPO doppio rispetto al precedente esperimento. Dimetil anilina: acceleratore di reazione; tegostab B8870: stabilizzante della schiuma; TCPP: ritardante di fiamma.

	USPER (Resipur 9106)	Acrilati uretanici
resina	134 g	170 g
dimetil anilina	0.79 g	0.79 g
MEB	8 g	10.2 g
BPO incapsulato	2 g	2.50 g
tegostab B8870	5.3 g	6.8 g
TCPP	10.7 g	13.6 g
LPG	111 ml	111 ml

Al termine di tale periodo, la valvola è stata fissata in modo da mantenere la pressione della miscela di gas, la quale è stata in seguito insufflata all'interno della lattina; anche in questo caso il sistema è stato osservato per 7 giorni, senza apprezzabili variazioni macroscopiche. Quindi si è proceduto all'erogazione del prodotto e all'osservazione della schiuma che è stata prodotta. Si è osservato (**Figura 3.12**) un visibile effetto di *curing*, parzialmente mascherato dall'evaporazione dello stirene dall'USPER. La qualità della schiuma ottenuta necessita di successive ottimizzazioni ma probabilmente deve essere variata la composizione di quest'ultima e non viene messa in discussione l'effettiva rottura delle microparticelle in seguito all'erogazione dalla *can.*



Figura 3.12. Immagini che attestano i momenti successivi all'erogazione della schiuma dalla lattina, contenente USPER come *backbone*. (a) immediatamente dopo l'erogazione; (b) 30 minuti dopo l'erogazione; (c) e (d) 60 minuti dopo l'erogazione; (e) 90 minuti dopo l'erogazione; (f) 180 minuti dopo l'erogazione.

3.4.3.2. Test con acrilati uretanici. Innanzitutto si è cercato di valutare la disponibilità del BPO incapsulato sulla superficie esterna delle microparticelle, mediante valutazione del *gel time* (**Figura 3.13**): 0.5 grammi di microparticelle

(2.42% rispetto al peso totale dei reagenti utilizzati) sono stati miscelati con 20 g di resina (96.77% rispetto al peso totale dei reagenti utilizzati) e 0.17 g di dimetil anilina (0.82% rispetto al peso totale dei reagenti utilizzati) e osservati dopo 45 ore. Nessun fenomeno di *curing* è stato osservato e ciò dimostra l'assenza di BPO sulla superficie esterna delle microparticelle e il mancato rilascio da parte di queste ultime del catalizzatore incapsulato.



Figura 3.13. Esito del test sul tempo di gelazione.

Il *curing* non è stato rilevato neppure dopo aver pestato in un mortaio una piccola quantità di microparticelle, al fine di romperle meccanicamente e di verificare se il BPO venisse così reso disponibile. Il test è stato effettuato adoperando la stessa miscela precedentemente descritta ed anche in questo caso l'assenza di polimerizzazione dopo 45 ore ha dimostrato che il catalizzatore si trova all'interno del reticolo formato dagli alcossidi e non è accessibile dai precursori della schiuma.

La tendenza delle microparticelle a formare aggregati dopo essere state miscelate con il *backbone* è stata riscontrata in ogni esperimento effettuato (anche nella

determinazione del *gel time*, in cui le microparticelle si sono depositate al fondo della provetta). Tuttavia, in seguito alla dispersione delle microcaspule nella miscela di reazione e al loro conseguente accumulo nella parte inferiore del contenitore, esse potevano essere ridisperse semplicemente agitando il recipiente. Al quinto giorno però la maggior parte delle microparticelle è stata trovata al fondo della bottiglia (**Figura 3.14d**). Per monitorare meglio il comportamento del campione nel *backbone*, è stata preparata anche una miscela di controllo che è stata osservata nelle stesse condizioni del contenitore con il *backbone* e le microparticelle. Lo sviluppo dell'esperimento è messo in evidenza dalla **Figura 3.14**.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.14. (a) Miscela del *backbone* di uretani acrilati con le microparticelle, primo giorno; (b) Miscela del backbone con le microparticelle, secondo giorno; (c) Miscela del backbone con le microparticelle e la miscela di controllo, secondo giorno; (d) Miscela del backbone con le microparticelle e la miscela di controllo, quinto giorno.

Un'altra osservazione che è stata rilevata consiste nell'aumento provvisorio di volume (circa 20%) in seguito all'aggiunta delle microparticelle al *backbone*. Lasciando tuttavia la miscela a riposo, essa torna ad avere il volume originario. Non è stato registrato inoltre nessuna significativa variazione nella viscosità.

Da quanto finora riportato, si evince che il comportamento delle microparticelle è differente in presenza della resina di poliestere e degli acrilati uretanici. In particolare nell'ultimo caso si è osservata la presenza di uno strato sottile di gel all'interno del vessel in cui la miscela costituita dal *backbone* e dalle microparticelle era stata posta, al termine dei 5 giorni di osservazione.

Per quanto riguarda la resina di poliestere non è stato osservato *curing* in nessun test, sia sulle microsfere intatte sia su quelle pestate nel mortaio.

Ulteriori esperimenti sono stati effettuati sulle microparticelle MEB, variando la composizione dei precursori della schiuma (**Tabella 3.5**). La procedura eseguita in questi esperimenti è stata mirata, come nei precedenti, alla valutazione dell'eventuale aggregazione delle microparticelle dopo la miscelazione con il *backbone*: esse si sono mantenute uniformemente disperse senza segni visibili di aggregazione ma con un minimo *swelling* iniziale.

Dopo aver riempito con la miscela le *cans*, queste ultime sono state chiuse con la valvola apposita ma senza insufflare il gas, e sono state osservate per 7 giorni, durante i quali non è stato rilevato nessun visibile incremento di viscosità.

Al termine di tale periodo, la valvola è stata fissata in modo da mantenere la pressione della miscela di gas, la quale è stata in seguito insufflata all'interno della lattina; il sistema è stato osservato per 7 giorni, senza apprezzabili variazioni macroscopiche. Quindi si è proceduto all'erogazione della miscela, con alcune complicazioni iniziali a causa di probabili grumi formati nella

valvola, e all'osservazione della schiuma che è stata prodotta, la quale ha dato luogo ad uno spray non molto buono (**Figure 3.15**). Il *curing* è risultato visibile.

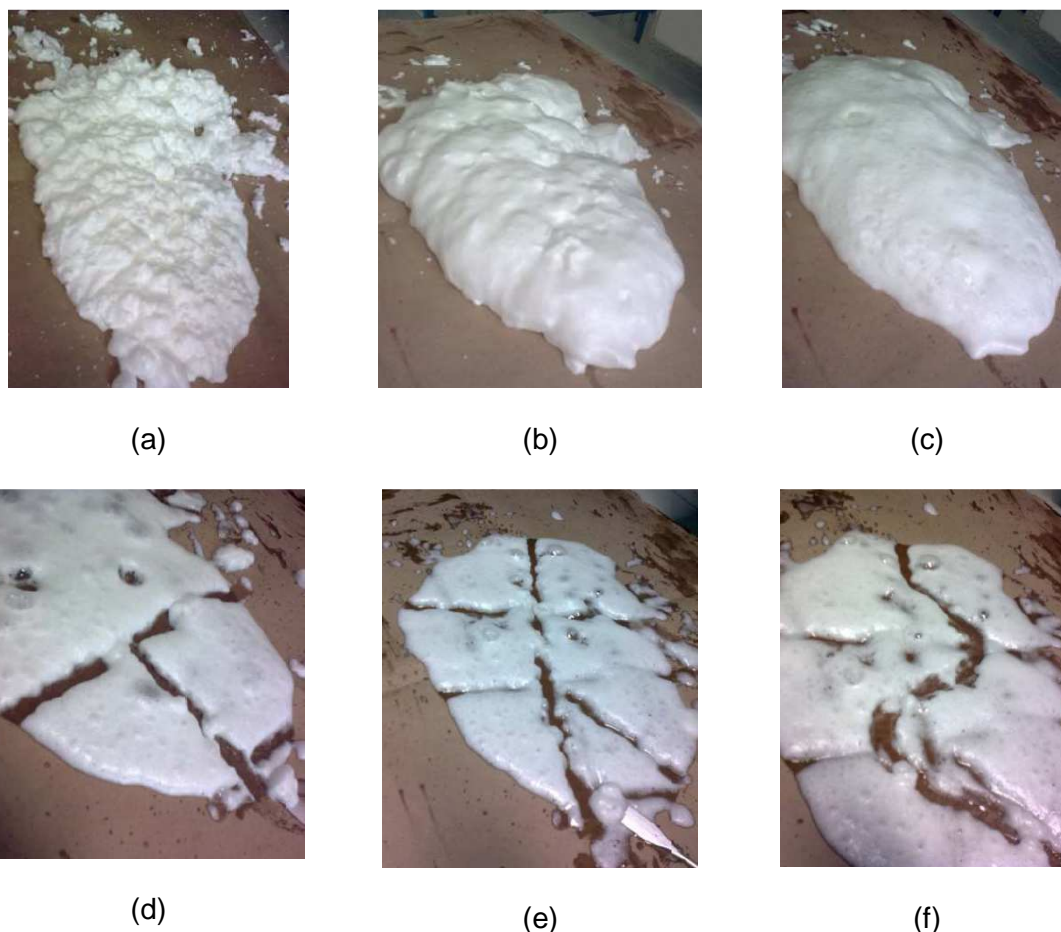


Figura 3.15. Immagini che attestano i vari momenti successivi all'erogazione della schiuma, contenente uretani acrilati, dalla lattina. (a) immediatamente dopo l'erogazione; (b) 5 minuti dopo l'erogazione; (c) 15 min dopo l'erogazione; (d) 60 minuti dopo l'erogazione; (e) 120 minuti dopo l'erogazione; (f) 240 minuti dopo l'erogazione.

3.5. Analisi di refrattanza diffusa FT-IR (DRIFT FT-IR)

La spettroscopia infrarossa a refrattanza diffusa è una tecnica che consente di analizzare la superficie di un materiale e di riprodurre in modo efficace le tradizionali misure a trasmissione basate sui *pellets* di KBr o in Nujol.⁶

La DRIFT indaga⁷ le strutture chimiche e fisiche dei materiali rivelando i gruppi funzionali delle specie chimiche presenti, siano esse i componenti principali o le eventuali sostanze contenute in percentuali minori ma affioranti alla superficie. Ovviamente, nel caso di miscele omogenee, lo spettro riflette la composizione dell'intero campione. Essa trova applicazioni nello studio di superficie di polveri dall'elevata area superficiale, specialmente quelle per la catalisi eterogenea, in cui la temperatura e l'ambiente del catalizzatore possono essere controllati *in situ* nelle celle in cui si effettuano le analisi. Tale tecnica è adoperata anche per caratterizzare polimeri (schiume, polveri, fibre ed altri composti) e minerali. Quando si lavora con le radiazioni del vicino IR, la tecnica del DRIFT è risolutiva anche per le analisi farmaceutiche. Attraverso indagini spettrali e ricerche in banche dati può essere quindi possibile risalire alla natura chimica dei vari componenti del campione; diventa inoltre possibile effettuare un accurato confronto fra materiali molto simili.

Un vantaggio della spettroscopia DRIFT – e di quella IR in generale - è la possibilità di analizzare campioni in pressoché qualsiasi stato, solido, liquido o gassoso. Tale adattabilità offre una sostanziale caratteristica in più rispetto all'analisi NMR o alle spettrometrie di massa o cromatografica, le quali invece richiedono tipicamente campioni che siano solubili o volatili. Le analisi DRIFT di polveri sono condotte direzionando la radiazione infrarossa sul campione, che può essere a volte diluito in matrici non assorbenti; la radiazione riflessa è

raccolta e rilevata da un apposito detector IR. I risultati che si ottengono sono quantitativi e qualitativi.

Usando la spettroscopia di IR DRIFT sono state effettuate osservazioni sulle particelle di silice e di organosilice e sono state eseguite delle comparazioni sul quantitativo di BPO in esse contenute. I risultati ottenuti hanno comportato la possibilità di valutare l'efficacia del processo di incapsulazione, rilevante per le loro applicazioni tecnologiche.

In base ai parametri della reazione, possono essere ottenute microparticelle sferiche piene o *core-shell*, con differenti gradi di incapsulazione della specie dopante.

Gli spettri DRIFT dei due campioni MEB e MMB (**Figura 3.16**) sono caratteristici di strutture di silice condensate, con bande a $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$), $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$) e 460 cm^{-1} ($\delta\text{Si-O-Si}$). La presenza di gruppi silanolic non condensati è inoltre visibile dalle bande a $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{Si-OH}$) ed a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{O-H}$, principalmente attribuibile ai gruppi silanolic dato che la banda di deformazione dell'acqua non è rilevata). Il profilo della banda principale della silice ($\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$) cambia chiaramente in base ai precursori adoperati. I picchi addizionali osservati nello spettro possono essere associati alla specie dopante o agli additivi.

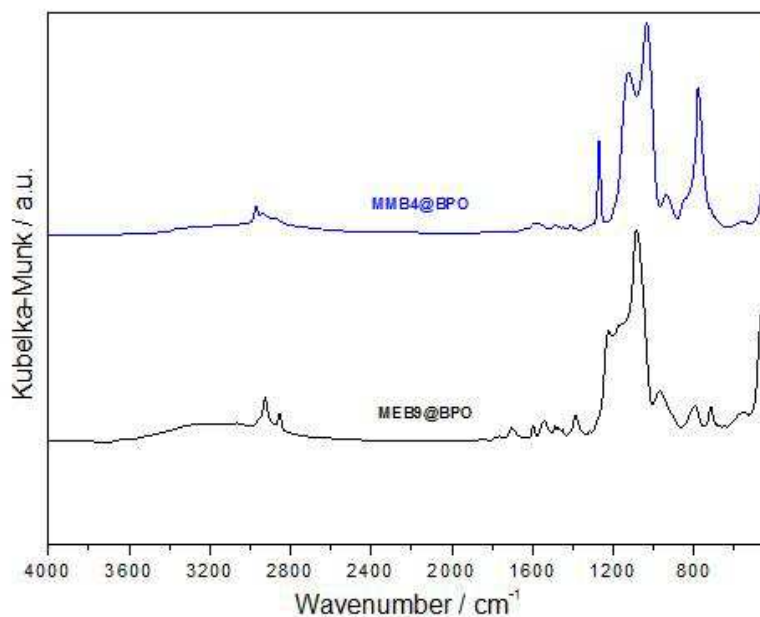


Figura 3.16. Spettri DRIFT dei campioni MEB (nero) e MMB (blu), normalizzati all'assorbimento massimo.

La **Figura 3.16** rivela rilevanti differenze strutturali tra gli *shells* di silice, differenze che sono correlate ai precursori adoperati ed evidenziate dalla forma e dalla posizione di $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ e da un significativo spostamento nella banda di $\nu\text{Si-OH}$ ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$): entrambi i campioni hanno la banda $\nu_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ localizzata a 1085 cm^{-1} , mentre le particelle di organosilice MMB mostrano due bande distinte a ~ 1038 e 1126 cm^{-1} . Per i campioni MMB, bande addizionali appaiono in questa regione, a 780 , ~ 850 e 1271 cm^{-1} , assegnate a $\rho(\text{Si})\text{CH}_3$ (sovrapposto a $\nu_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$), $\nu\text{Si-C}$ e $\delta_{\text{s}}(\text{Si})\text{CH}_3$, e tipiche della silice metilata. Altre caratteristiche correlate ai gruppi $(\text{Si})\text{-CH}_3$ possono essere osservate nelle restanti regioni dello spettro del campione MMB, ovvero ai valori 1410 cm^{-1} , 2912 cm^{-1} e 2969 cm^{-1} ,

assegnati ai modi di $\delta_{as}(\text{Si})\text{CH}_3$, $\nu_s(\text{Si})\text{CH}_3$ e $\nu_{as}(\text{Si})\text{CH}_3$ rispettivamente. Il campione MEB non presenta nessuna banda relativa a questi gruppi di metilsilice, situazione che è in accordo con il fatto che lo *shell* sia prevalentemente costituito da silice inorganica.

Lo spettro infrarosso del BPO è noto (**Figura 3.17**)⁸ e, nonostante lo stretching O-O dia origine ad una banda infrarossa molto debole, altre bande caratteristiche del perossido aromatico diacilico possono essere identificate nello spettro del campione MEB, a 716 cm^{-1} (deformazione fuori dal piano dell'anello), 1173 cm^{-1} e 1223 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$), 1388 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$ negli anelli aromatici), 1451 , 1543 , 1595 e 1621 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$), $1786/1765\text{ cm}^{-1}$ e ~ 1700 ($\nu\text{C=O}$), e 3062 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$ negli anelli aromatici).

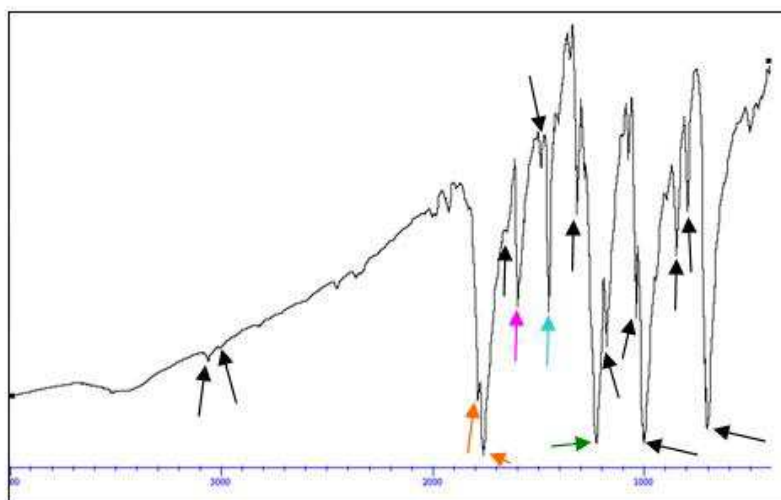


Figura 3.17. Spettro IR del BPO, in cui si è scelto di riportare le frequenze usando caratteri colorati per maggiore chiarezza. Numeri d'onda caratteristici: 3063, 3009, 2920, 2847 **1788**, **1761**, 1658, **1599**, 1488, **1453**, 1318, **1226**, 1179, 1041, 1002, 848, 798, 702

Il fatto che negli spettri dei campioni MEB e MMB i doppietti a $1786/1765\text{ cm}^{-1}$ e $1173/1223\text{ cm}^{-1}$, caratteristici del gruppo perossidico diacilico, non si spostano dalle usuali posizioni che hanno nello spettro del BPO puro indica che il dopante non si è degradato in seguito all'incapsulazione. La presenza della banda carbonilica a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ è un segnale che il catalizzatore interagisce attraverso legami ad idrogeno con i gruppi silanolici, e le perturbazioni nelle bande correlate con gli anelli aromatici indicano che esso può anche interagire con i gruppi idrofobici delle particelle presenti nella parete dello *shell*. La preparazione dei campioni implica un contenuto maggiore di BPO nelle preparative MEB rispetto alle MMB, e ciò è confermato dallo spettro DRIFT.

Lo *shell* delle microcapsule preparate mediante condensazione del TEOS e MeTMS assistita dal CTAB e catalizzata dall'ammoniaca trattiene qualche molecola di surfattante, mentre lo *shell* di organosilice preparato mediante policondensazione del MeTSM e catalizzato dall'APTMS trattiene qualche molecola di catalizzatore. La presenza dell'APTMS nel campione MMB è confermata dalle bande assegnate a $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$, $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$, $\nu_{\text{s}}(\text{Si})\text{CH}_2$, δNH_2 e $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$, che appaiono rispettivamente a ~ 3355 , ~ 3285 , 2934 , ~ 2887 , ~ 2867 , $\sim 1580/1486$ e 1388 cm^{-1} . La presenza di CTAB nel campione MEB è suggerito dalle bande a 1490 , 1478 e 1468 cm^{-1} , assegnate ai modi di deformazione di CH_3 e CH_2 . Le bande del tensioattivo contribuiscono alla regione dello stretching C-H (**Tabella 3.6**).

Tabella 3.6. Attribuzioni delle bande dello spettro DRIFT delle microcapsule MMB e MEB, in cui si è scelto di riportare le frequenze usando caratteri colorati per maggiore chiarezza.

Numero d'onda/ $\tilde{\nu}$		Assegnazione
MEB9@BPO	MMB4@BPO	
3629 _{sh,vw}	3434 _{sh,vw}	ν O-H
	3361 _{sh,vw}	ν_{as} NH ₂ (APTMS)
	3285 _{sh,vw}	ν_s NH ₂ (APTMS)
~3200 _w	~3160 _{vw}	ν O-H
3062 _{vw}	3062 _{vw}	ν ≡C-H (BPO)
	2968 _w	ν_{as} (Si)CH ₃
2954 _{sh,m}		ν_{as} CH ₃ (CTAB)
	2935 _w	ν_{as} CH ₂ (APTMS)
2926 _m		ν_{as} CH ₂ (CTAB)
	2912 _w	ν_s (Si)CH ₃
	2885 _w	ν_s CH ₂ (APTMS)
	2869 _{sh,w}	ν_s (Si)CH ₂ (APTMS)
2853 _m		ν_s CH ₃ (CTAB)
1786/1765 _{vw}	1786/1765 _{vw}	ν C=O (BPO)
1707/1700 _w		ν C=O _{H-} bonded(BPO)
1621 _{vw}		ν C≡C (BPO)
1595 _{vw}		ν C≡C (BPO)
	1582 _w	δ NH ₂ (APTMS)
1543 _w		ν C≡C (BPO)
1490 _{vw}		δ_{as} CH ₃ (CTAB)
	1488 _{vw}	δ NH ₂ (APTMS)
1478 _{vw}		δ_{as} CH ₃ (CTAB)
1468 _{vw}		δ_{as} CH ₃ (CTAB)
1451 _{vw}	1449 _{vw}	ν C≡C (BPO)
	1410 _{vw}	δ_{as} (Si)CH ₃
1388 _m		δ C-H (BPO)
	1389 _{vw}	δ_s CH ₃ (APTMS)
	1271 _s	δ_s (Si)CH ₃
~1230 _{sh,VS}	1124 _{VS}	ν_{as} Si-O-Si
1223/1173 _w		ν C-O (BPO)
1085 _{VS}	1035 _{VS}	ν_{as} Si-O-Si
969 _m	938 _m	ν Si-OH
	850 _{sh,w}	ν Si-C
801 _m		ν_s Si-O-Si

Numero d'onda/ $\tilde{\nu}$		Assegnazione
MEB9@BPO	MMB4@BPO	
	779 _{VS}	ν_s Si-O-Si/ ρ (Si)CH ₃
716 _m		γ (anello) _{fuori dal piano} (BPO)
561 _w	560 _{vw}	(SiO) ₄ rings
462 _S	~430 _{sh,m}	δ Si-O-Si

Le microcapsule di organosilice presentano dunque una ampia e differente compartimentalizzazione della specie attiva in esse incapsulata. Le misure IR confermano che il BPO non si degrada in seguito al processo di incapsulazione. Tra le due metodologie, la più efficace ai fini dell'incapsulazione è quella che prevede l'utilizzo del CTAB e di una catalisi basica, mentre le microparticelle costituite da silice totalmente metilata presentano basso contenuto di dopante; l'utilizzo di etanolo e acqua come solventi nelle prima tecnica favoriscono la migrazione della specie attiva all'interno del *core* delle microparticelle, riducendone perciò la perdita. Tali risultati sono di notevole importanza per un elevato numero di applicazioni delle microcapsule sol-gel. In generale infatti, l'incapsulazione di molecole all'interno di particelle di grandezza dell'ordine dei micron con uno *shell* inerte permette un loro rilascio controllato, stabilizza la specie dopante e consente perciò di migliorarne le prestazioni.

3.6. Riferimenti bibliografici

1. E.M. Chellquist, W.G. Gorman, *Pharm. Res.* **1992**, *9*, 1341.
2. C.J.A. Barbé, L. Kong, K.S. Finnie, S. Calleja, J.V. Hanna, E. Drabarek, D.T. Cassidy, M.G. Blackford, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, *46*, 393.
3. N. Lapidot, D. Avnir et al., “Composition Exhibiting Enhanced Formulation Stability and Delivery of Topical Active Ingredients”, WO 2003/80823.
4. Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan, W. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, *127*, 67.
5. B. Fei, H. Lu, R.H. Wang, J.H. Xin, *Chemistry letters*, **2006**, *35*, 6.
6. <http://www.scribd.com/doc/43964294/DRIFT-FT-IR>.
7. <http://www.intertek.com/analysis/drifts/>.
8. V. Vacque, B. Sombret, J.P. Huvenne, P. Legrand, S. Such, *Spectrochimica Acta Part A*, **1997**, *53*, 55.

4. Conclusioni e Prospettive

Il lavoro di dottorato di questa tesi ha permesso di ottenere materiali che aprono la via alla commercializzazione su ampia scala della tecnologia sol-gel per incapsulare molecole altamente reattive e isolarle dall'ambiente di reazione. Abbiamo infatti sviluppato microparticelle di silice organicamente modificata e dopate con il benzoin perossido (BPO), un catalizzatore impiegato per la polimerizzazione delle schiume poliuretatiche. Tali microparticelle sono:

- *leach-proof*, caratteristica essenziale per rendere la specie dopante disponibile solo al momento desiderato, ovvero in seguito all'erogazione della miscela dalla lattina (*can*);
- non aggreganti, in modo da non ostruire la valvola e impedire la fuoriuscita del prodotto dalla *can*;
- adatte al rilascio immediato del catalizzatore in seguito allo sbalzo di pressione tra interno ed esterno della lattina, grazie allo spessore ottimale dello *shell* delle microparticelle stesse.

Questo lavoro è stato brevettato¹ dalla *Greenseal Chem*² ed è stata istituita una collaborazione con la *SiliCycle*,³ un'azienda canadese che commercializza e sviluppa, tra i numerosi prodotti, sistemi a base di silice per la catalisi e che si sta attualmente occupando di ottimizzare la produzione industriale delle

microcapsule MEB dopate con il BPO. Dai dati ottenuti in Canada è stato accertato che il protocollo di sintesi sviluppato in Italia è totalmente riproducibile. L'impressionante somiglianza tra i materiali prodotti nei nostri laboratori e quelli prodotti nei laboratori canadesi con la strumentazione in dotazione della *SiliCycle* è chiaramente visibile (**Figura 4.1**). Se le due immagini SEM fossero state registrate con la stessa magnificazione, le microparticelle sembrerebbero ancora di più identiche.

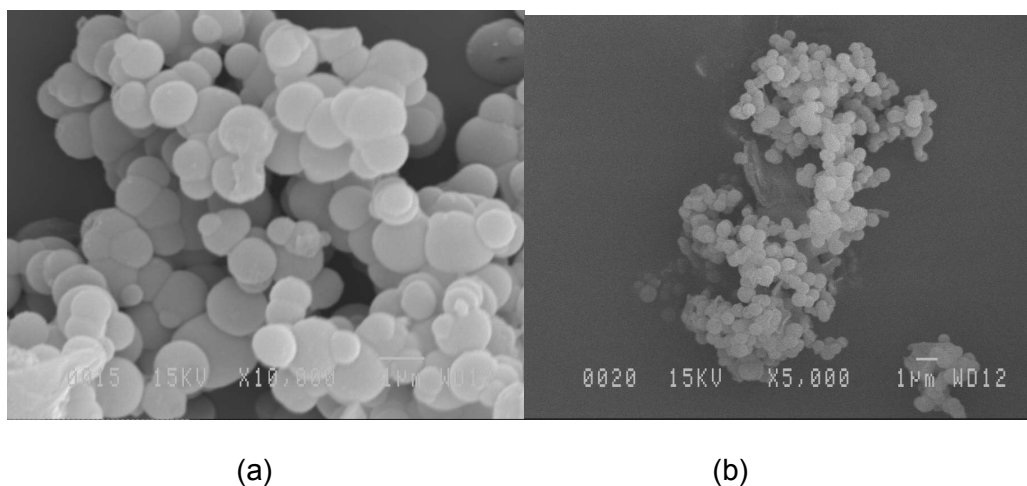


Figura 4.1. Immagini SEM delle microparticelle prodotte in Canada (a) e di quelle prodotte nei nostri laboratori, con differenti magnificazioni.

Sul campione MEB e sul *batch* prodotto in Canada è stata effettuata l'analisi granulometrica mediante un Malvern Mastersizer Hydro 2000S. Attraverso un'equazione matematica, le ordinate del grafico sono state convertite da % in volume a % in numero (**Figura 4.2**) per visualizzare le dimensioni delle singole particelle. I grafici di entrambe le preparative sono sovrapponibili.

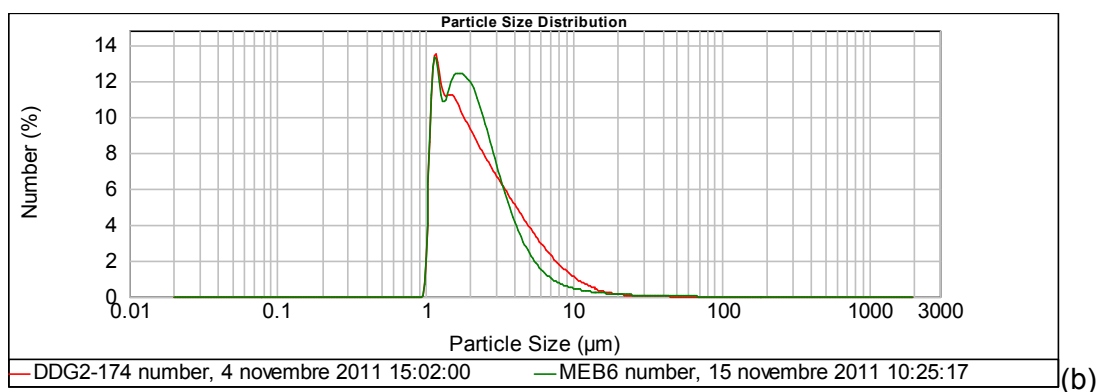
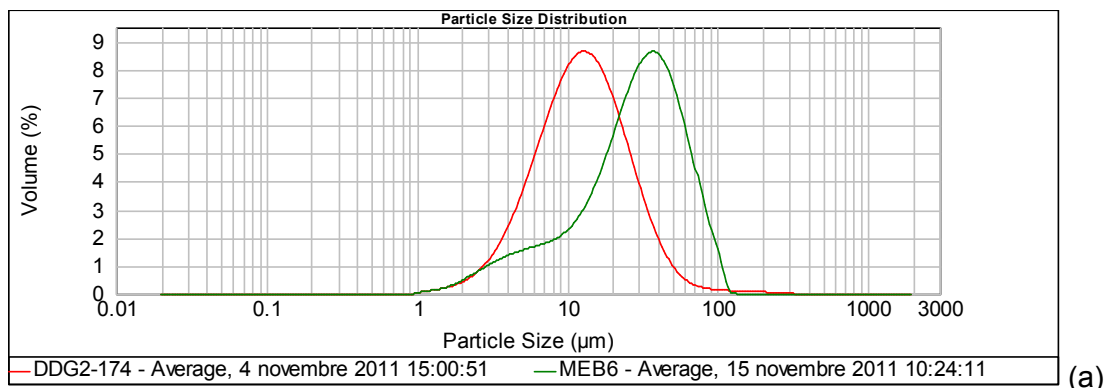


Figura 4.2. Analisi granulometrica del campione MEB prodotto nei nostri laboratori e quello prodotto alla *SiliCycle*, riportando sulle ordinate in (a) la percentuale in volume e in (b) la percentuale in numero di particelle.

La sintesi è stata dunque riprodotta in quantitativi maggiori, da 1 litro a 10 litri, che ha consentito di ottenere 100 g di microcapsule in un singolo *batch*. In questo modo sono stati ottenuti 5 campioni di cui sono riportate le immagini SEM **(Figura 4.3)**

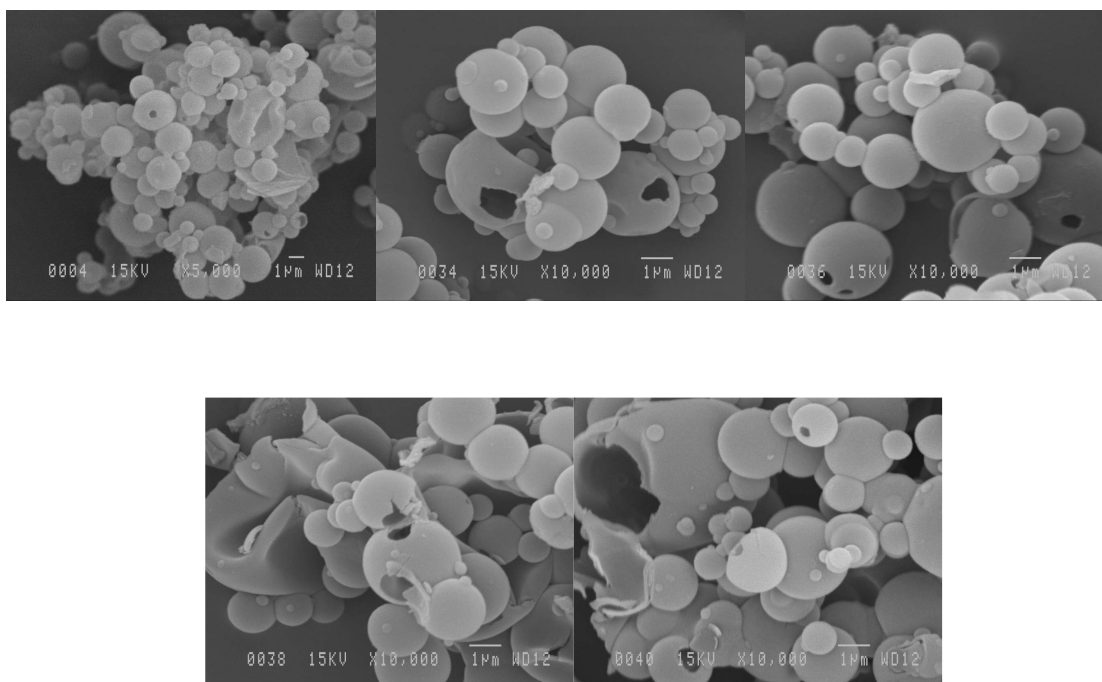


Figura 4.3. Immagini SEM di 5 preparative MEB prodotte alla *SiliCycle* con quantitativi 10 volte maggiori rispetto alle preparative sintetizzate in Italia.

Per la stessa velocità di agitazione il diametro delle particelle, ottenute in seguito all'aumento delle quantità impiegate, è maggiore di quelle prodotte nei nostri laboratori su scala ridotta. Lo spessore dello strato esterno di silice (lo *shell*) è più piccolo. Le particelle sono dunque più fragili e maggiormente soggette alla rottura durante i processi di sintesi, probabilmente a causa del fatto che, trattandosi di volumi maggiori, non si riesce ad ottenere un'agitazione omogenea in tutto il reattore (il problema, di natura tecnica, è attualmente indagato dai ricercatori canadesi). In questi casi il BPO viene comunque eliminato durante i lavaggi e non produce *curing* nei precursori della schiuma poliuretanic.

Le nuove microparticelle verranno presto sviluppate dalla *Greenseal Chem* in Portogallo.

I reagenti di partenza dei processi sol-gel per la produzione di microparticelle a base di silice sono economici e il capitale da investire è relativamente basso. Sia nei laboratori sia nell'industria, la condensazione delle particelle a base di silice avviene a partire da precursori come il TMOS o il TEOS, che subiscono idrolisi a temperatura ambiente e successiva condensazione acido- o base-catalizzata nella soluzione alcolica che si forma.⁴

Il TMOS reagisce più velocemente del TEOS perché sotto condizioni sia acide sia basiche la velocità di idrolisi del primo è considerevolmente più elevata di quella del secondo, a causa dell'effetto ritardante del gruppo etossidico più voluminoso.⁵ Tuttavia il TEOS è molto più economico del TMOS ed il suo impiego è maggiore nell'industria.

Il prezzo del TEOS è il principale costo delle materie prime, nonostante oggi si sia notevolmente abbassato: esso oscilla tra 2 e 6\$ per chilogrammo in dipendenza dalla purezza e dalla quantità, e la sua produzione globale è cresciuta fino a raggiungere le 32.000 tonnellate (**Figura 4.4**).⁶

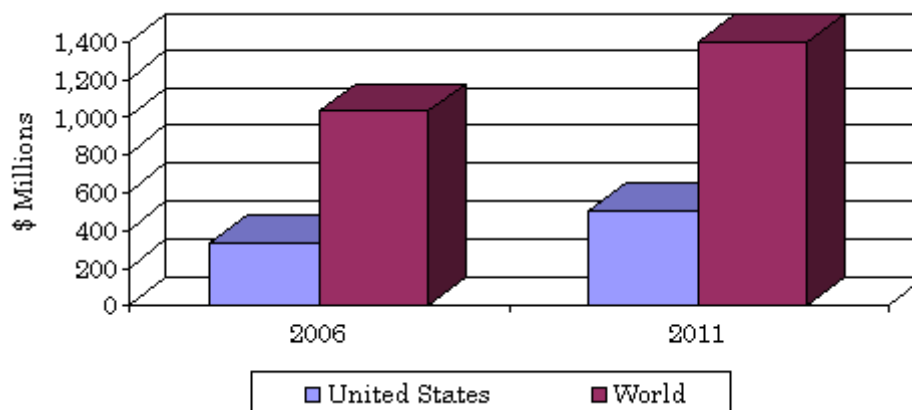


Figure 4.4. Il market mondiale e statunitense per i prodotti sol-gel dal 2006 al 2011 è notevolmente aumentato.

La nanotecnologia potrebbe essere⁷ una delle chiavi della chimica per fornire nuove soluzioni a problemi rilevanti, soprattutto in un momento come quello attuale in cui si è quasi completamente d'accordo sul fatto che l'inquinamento prodotto dall'uomo è una questione seria e che la sostenibilità è la maggiore sfida che l'umanità deve affrontare in questo stadio del nostro comune sviluppo.⁸ Si ha urgentemente bisogno di una tecnologia in grado di ridurre l'impatto delle industrie e delle attività quotidiane (tra cui trasporti e utilizzo di energia negli edifici) e, nel settore dell'industria chimica, di processi ecologici e agenti chimici non inquinanti capaci di sostituire i vecchi reagenti e le conversioni chimiche pericolose.⁹ I materiali sol-gel funzionalizzati possono offrire una soluzione a buona parte dei problemi relativi all'ambiente ed alle tecnologie appena elencati. Le soluzioni offerte dalle microparticelle sol-gel ad alcuni problemi importanti in campi differenti quali la biotecnologia, la medicina ed il risparmio energetico

sono sempre più numerose. La ricerca nel campo è prospera su scala internazionale, coinvolgendo gruppi di ricerca che operano in Paesi come Australia, Giappone, Israele, Honk Konh, Stati Uniti, Iran, Malaysia, Germania, Cina, Corea, Francia e Canada. Allo stesso tempo, molti altri gruppi di ricerca attivi nella ricerca sol-gel hanno espanso la propria attività per includervi le microparticelle sol-gel.

Nel campo della catalisi eterogenea si sono ampiamente indagate le applicazioni di organosilice mesoporosa.¹⁰ Altrettanto non è stato fatto per le microparticelle di organosilice, sebbene sia indiscussa la loro grande potenzialità in questo campo.¹¹

Data la grande rilevanza della catalisi eterogenea nell'industria chimica e nella *green chemistry*, presupponiamo che le microparticelle vuote e piene a base di silice per scopi catalitici diventeranno ben presto una *hot topic*.¹²

I principi della chimica verde sono stati sviluppati sin dalla metà degli anni '90, parallelamente ai vantaggi nella sintesi di nanomateriali.¹³ Poiché la tendenza attuale nella nanotecnologia sol-gel è in continuo sviluppo, la produzione di quantità aumentate di nanomateriali a base di silice, derivanti da processi sol-gel, darà inevitabilmente come risultato l'introduzione di questi materiali nell'atmosfera, nell'idrosfera e nella biosfera.¹⁴ Le microsfele di silice fondamentalmente differiscono dai materiali particolati a base di xerogel di silice nella loro superficie chimica e sono prontamente biodegradabili e non tossici.

Perciò crediamo che le microsfere derivanti da un processo sol-gel ben presto emergeranno come la classe di spicco di quegli “strumenti di sostenibilità”¹⁵ utili ad una grande varietà di applicazioni nanotecnologiche applicate alla chimica.

Con questo scopo è stato costituito il *GreenSeal Research Center* (**Figura 4.5**)² in Portogallo dal Prof. Joao Bordado e Mr. Aster De Schrijver, afferenti rispettivamente all’Istituto Superior Tecnico di Lisbona e alla Altachem (un’industria chimica belga specializzata in schiume poliuretaniche).



Figura 4.5. Gruppo di ricerca del GreenSeal Research Center.

Tale centro di ricerca è stato creato per fornire reagenti chimici “verdi” ai formulatori ed ai produttori di poliuretani ad un componente, al fine di adeguare

le schiume poliuretatiche alle caratteristiche richieste dalla nuova regolamentazione dell'Unione Europea nell'ambito dello sviluppo sostenibile e sempre meno inquinante.

Riferimenti bibliografici

1. Mario Pagliaro, Aster de Schrijver, Marzia Sciortino, Rosaria Ciriminna, "Leach-proof microcapsules, the method for preparation and use of leach-proof microcapsules", WO2011003805.
2. <http://www.greensealchem.com/>
3. <http://www.silicycle.com/>
4. W. Stober, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
5. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press: New York, 1990.
6. R. Backov, *Soft Matter*, **2006**, *2*, 452.
7. G.A. Ozin, L. Cademartiri, *Small*, **2009**, *5*, 1240.
8. B. Lomborg, *The Wall Street Journal*, November 2, **2006**.
9. P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, **2000**.
10. Q. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1945.
11. S.J. Broadwater, S.L. Roth, K.E. Price, M. Kobašlija, D.T. McQuade, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2899.
12. J. Ge, Q. Zhang, T. Zhang, Y. Yin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 8924.
13. J.A. Dahl, B.L.S. Maddux, J.E. Hutchison, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2228.
14. C.J. Murphy, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2173.

15. M.R. Wiesner, H. Lecoanet, M. Cortalezzi, *Nanomaterials, Sustainability and Risk Minimization*; IWA International Conference on Nano and Microparticles in Water and Wastewater Treatment, Zurich, Switzerland, 22-24 September **2003**.

Appendice

Publicazioni e Attività

1. Articoli pubblicati in riviste internazionali *peer-reviewed* e brevetti

- Alexandra Fidalgo, Rosaria Ciriminna, Laura M. Ilharco, Marzia Sciortino, Mario Pagliaro. "Sol-gel Microencapsulation of Organic Molecules as Studied by Diffuse Reflectance Infrared (DRIFT) Spectroscopy", *submitted* (2011).
- Marzia Sciortino, Mario Pagliaro, Rosaria Ciriminna, Giuseppe Alonzo, "Sol-Gel Microcapsulation in Silica Particles: A Comparative Study", *Silicon*, 3 (2011) 77-83.
- Rosaria Ciriminna, Marzia Sciortino, Giuseppe Alonzo, Aster de Schrijver, Mario Pagliaro, "From molecules to systems: sol-gel microencapsulation in silica-based materials", *Chemical Reviews*, 111 (2011), 765-789; <http://dx.doi.org/10.1021/cr100161x>.
- Rosaria Ciriminna, Piera Demma Carà, Marzia Sciortino, Mario Pagliaro, "Catalysis with Doped Sol-Gel Silicates", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 353 (5/2011) 649-792.
- Mario Pagliaro, Rosaria Ciriminna, Giovanni Palmisano, Marzia Sciortino, Francois Béland, Valerica Pandarus, Lynda Tremblay, "Recent advances in sol-gel catalysis for fine chemicals production", *Chemistry Today*, 27 (2009) 13-16.
- Mario Pagliaro, Aster de Schrijver, Marzia Sciortino, Rosaria Ciriminna, "Leach-proof microcapsules, the method for preparation and use of leach-proof microcapsules", WO2011003805.

2. Partecipazione a Congressi Internazionali ed a Comitati Organizzatori

- Partecipazione alla *poster session* in FIGIPAS 10th (Palermo, 1-4 Luglio 2009); “Sol-Gel Microcapsules for Catalytic Applications, Marzia Sciortino, Rosaria Ciriminna, Mario Pagliaro.
- *organizing committee member* della conferenza di chimica inorganica FIGIPAS 10th che si è tenuta a Palermo dall’1 al 4 luglio 2009 presso l’hotel Hilton “Villa Igiea”.
- *organizing committee member* della prima edizione di Sun New Energy Conference che si è tenuta a Santa Flavia (PA) dal 5 all’7 Luglio 2011 presso il Domina Zagarella Hotel.
- *organizing committee member* del FineCat 2012 - Symposium on catalysis for fine chemicals che si terrà a Palermo il 18-19 Aprile 2012 presso Palazzo Steri.
- *organizing committee member* della seconda edizione di Sun New Energy Conference che si terrà a Santa Flavia (PA) nel Settembre 2012 presso il Domina Zagarella Hotel.

3. Periodi spesi in laboratori esteri

- Settembre 2009-Marzo 2010: periodo di studio e ricerca presso il Department of Chemistry and Biochemistry della Southern Illinois

University of Carbondale (USA) nell'ambito del dottorato di ricerca
(tutor: Prof. Bakul Dave).

- Luglio 2010: stage presso l'Instituto Superior Tecnico di Lisbona
(Portogallo).