



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**POLIELETTROLITI E TENSIOATTIVI NEI DETERGENTI: AUTO-ASSEMBLAGGIO,  
INTERAZIONI E CARATTERIZZAZIONE**

**Relatore:** Prof.ssa Silvia Gross

**Laureanda:** Martina Tapparelli

(n° matricola: 1224755)

Anno Accademico 2021/2022



## INDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>SISTEMI COLLOIDALI: DEFINIZIONI E CARATTERISTICHE GENERALI.....</b>	<b>3</b>
<b>3.</b>	<b>COMPOSIZIONE GENERICA DI DETERGENTI DA BUCATO .....</b>	<b>5</b>
<b>4.</b>	<b>TENSIOATTIVI .....</b>	<b>7</b>
4.1	DEFINIZIONE E CLASSIFICAZIONE .....	7
4.2	INTERAZIONI TRA DIVERSI TENSIOATTIVI IN MISCELA.....	10
4.3	AZIONE DETERGENTE.....	12
4.4	CARATTERIZZAZIONE DI TENSIOATTIVI .....	13
<b>5.</b>	<b>POLIELETTROLITI .....</b>	<b>18</b>
5.1	CLASSIFICAZIONE .....	18
5.2	POLIELETTROLITI CATIONICI .....	18
<b>6.</b>	<b>INTERAZIONI TRA TENSIOATTIVI E POLIMERI CATIONICI .....</b>	<b>19</b>
6.1	FORMAZIONE DI COMPLESSI TRA TENSIOATTIVI E POLIMERI .....	19
6.2	CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI .....	21
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>24</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>25</b>



## 1. INTRODUZIONE

Le formulazioni rivestono un ruolo molto importante nell'industria chimica, soprattutto quella italiana in cui coprono circa il 50 % della produzione.<sup>1</sup> I detergenti sono particolari formulazioni così definite dalla IUPAC: tensioattivi o una miscela contenente uno o più tensioattivi che hanno proprietà pulenti in soluzioni diluite.<sup>2</sup> In generale, i tensioattivi sono molecole anfifiliche, cioè presentano sia porzioni idrofiliche che idrofobiche, e permettono di abbassare la tensione superficiale del mezzo in cui sono disciolti.<sup>2</sup>

Il sapone, il più antico dei tensioattivi, era già conosciuto nell'antichità, e veniva prodotto per riscaldamento di una miscela di olio e cenere. Il sapone è un sale di un acido grasso, saturo o insaturo, contenente almeno otto atomi di carbonio o una miscela di tali sali.<sup>2, 3</sup> Di fatto, il sapone rimase un lusso finché non furono scoperti metodi efficaci per la produzione di idrossido di sodio, necessario per la saponificazione dei trigliceridi, e quindi per l'ottenimento degli acidi grassi liberi. Queste molecole presentano una testa polare ( $-\text{COO}^-$ ) e una coda apolare (la catena alifatica), pertanto sono tensioattivi. In Figura 1 viene riportata la struttura tipica di un sale di sodio di un acido grasso.

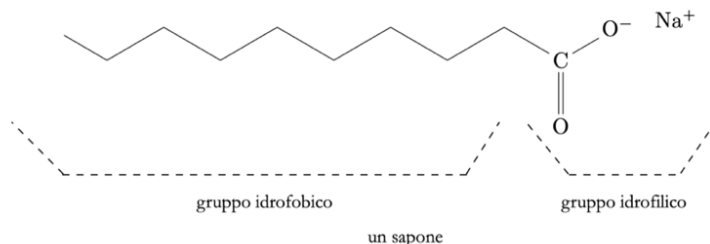


Figura 1 Struttura di un sapone.

Fonte: <https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/materiali-e-applicazioni/tensioattivi/>; accesso in rete 19/09/2022.

Il tipo di agente alcalino utilizzato determina la qualità del sapone prodotto: i saponi preparati a partire da idrossido di sodio sono generalmente solidi, mentre quelli preparati a partire da idrossido di potassio sono più morbidi e spesso liquidi.<sup>4</sup>

Il primo vero e proprio sostituto del sapone fu introdotto in Germania nel 1928, ed era costituito da solfati di alcoli derivati dagli acidi grassi (*FAS, Fatty Alcohol Sulphate*).<sup>3</sup> In seguito, la disponibilità di alchil solfati sintetici, di cui un esempio è riportato in Figura 2, basati su grassi e oli naturali, portò alla formulazione del primo detergente per capi delicati, introdotto sempre in Germania nel 1932.<sup>3</sup>

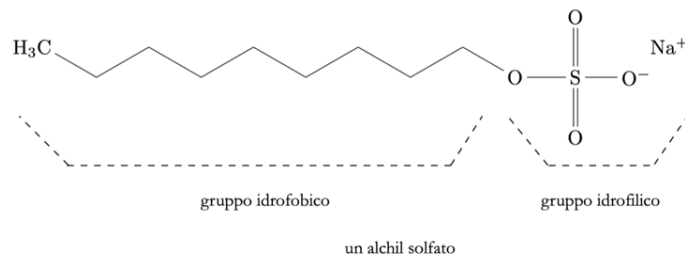


Figura 2 Struttura di un alchil solfato.

Fonte: <https://www.chimicaindustrialeessenziale.org/materiali-e-applicazioni/tensioattivi/>; accesso in rete 19/09/2022.

Uno sviluppo più recente delle formulazioni dei detergenti include l'utilizzo di polimeri organici come *builders*. Questi agenti hanno il compito di rimuovere gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , presenti nell'acqua dura rendendo più efficace l'azione del tensioattivo, che altrimenti forma sali insolubili.<sup>5</sup> Prima dei polimeri, altri composti assolvevano a questa funzione, come ad esempio il carbonato di potassio, i polifosfati e le zeoliti.<sup>3, 5, 6</sup>

I primi polimeri ad essere impiegati furono enzimi e derivati della cellulosa e, in seguito, diventarono diffusi i policarbossilati come omo e co-polimeri dell'acido acrilico o maleico.<sup>7</sup> Essi avevano capacità superiori ai fosfati nel sequestrare ioni calcio, prevenire le incrostazioni sulle fibre e ri-dissolvere i sali di calcio precipitati.<sup>5</sup>

In questa Tesi vengono presi in considerazione i detergenti e gli additivi per bucato. Dopo una breve introduzione sui sistemi colloidali, viene analizzata la composizione generale dei detergenti per bucato concentrandosi principalmente sul ruolo dei tensioattivi e dei polielettroliti all'interno della formulazione. In particolare, viene analizzato il comportamento dei complessi che si formano tra polielettroliti cationici e tensioattivi anionici. Inoltre, si prenderanno in considerazione i metodi analitici più comuni per poter caratterizzare questi sistemi come tensiometria, DLS, e reometria.

## 2. SISTEMI COLLOIDALI: DEFINIZIONI E CARATTERISTICHE GENERALI

La IUPAC definisce come colloidale uno stato di suddivisione della materia, nel quale le molecole o le particelle polimolecolari disperse in un mezzo disperdente abbiano almeno in una direzione una dimensione compresa tra 1 nm e 1  $\mu\text{m}$ , o in un sistema discontinuo in cui si ritrovino le distanze tra le discontinuità in questo ordine dimensionale.<sup>2</sup>

La classificazione dei sistemi colloidali viene data in base all'affinità tra la superficie delle particelle e la fase continua. Si distinguono dispersioni liofiliche, in cui le particelle hanno affinità con il solvente, e tipicamente sono macromolecole solubili in cui le particelle individuali sono nel regime colloidale, o macromolecole costituite sia da componenti liofilici che liofobici. Un esempio possono essere le proteine o le micelle di tensioattivo che presentano sia regioni idrofobiche che idrofiliche. Al contrario, se la fase dispersa non ha affinità con il solvente si origina una dispersione liofobica, in cui è presente un'interfaccia tra fase dispersa e disperdente. In questo caso la sospensione non è termodinamicamente stabile e con il tempo le due fasi tendono a separare.<sup>8</sup>

La stabilità di un sistema colloidale può essere di tipo cinetico o termodinamico: in particolare, si parla di stabilità cinetica nel caso in cui il sistema sia termodinamicamente instabile, ma la velocità di sedimentazione e/o di aggregazione delle particelle non sia significativa.<sup>8</sup> Un sistema colloidale che abbia un  $\Delta G$  di formazione negativo si dice termodinamicamente stabile.<sup>8</sup> Un esempio di colloidali termodinamicamente stabili sono le micelle di tensioattivo, che si formano al di sopra della concentrazione di micellizzazione critica (CMC) in modo spontaneo. Infatti, il processo è termodinamicamente favorevole perché l'energia libera di micellizzazione, espressa dalla seguente formula  $\Delta G^{\circ}_{\text{mic}} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$  è sempre negativa.  $\Delta H^{\circ}$  rappresenta l'entalpia, ha un valore numericamente piccolo e può essere sia positivo che negativo.  $\Delta S^{\circ}$  rappresenta l'entropia e, nonostante ci si aspetti che sia un termine negativo perché il numero di unità cineticamente indipendenti diminuisce con la micellizzazione, risulta invece invariabilmente positivo. Infatti il processo di micellizzazione prevede il passaggio da un sistema più ordinato, in cui le molecole di acqua formano delle cavità ordinate di clatrati disponendosi attorno al tensioattivo, a un sistema più disordinato in cui le molecole di acqua si riconvertono ad una situazione di reticolo di molecole d'acqua più disordinato e dinamico, perché il tensioattivo si assembla per formare le micelle.<sup>8</sup>

Vi sono due principali possibili meccanismi di stabilizzazione di un sistema colloidale: uno di tipo elettrostatico e uno sterico. La stabilizzazione elettrostatica sfrutta la formazione di cariche elettriche sulla superficie delle particelle che tenderanno a respingersi: se la repulsione elettrostatica supera l'energia termica e le forze attrattive di van der Waals il sistema risulta stabile. La stabilizzazione sterica, invece, prevede che la superficie delle particelle sia funzionalizzata, ad esempio con polimeri o tensioattivi, che ne impediscono l'avvicinamento reciproco, evitando l'aggregazione.



### 3. COMPOSIZIONE GENERICA DI DETERGENTI DA BUCATO

I tensioattivi sono l'ingrediente più importante presente all'interno delle formulazioni dei detergenti da bucato, e vanno dal 15 % p/p al 40 % p/p della composizione dell'intero formulato.<sup>5</sup> Essi hanno diverse funzionalità e, solitamente, sono presenti come miscela di più tensioattivi con lo scopo di migliorare le caratteristiche della formulazione. Un buon tensioattivo deve avere capacità pulenti e schiumogene, deve essere poco sensibile alle condizioni di acqua dura, e formare micelle che rimuovono lo sporco alle condizioni diluite di lavaggio. Infine, deve avere una buona solubilità in acqua e non deve essere tossico.<sup>3, 9</sup>

Un altro componente fondamentale del formulato sono i *builders*, o sequestranti, che hanno lo scopo di migliorare le capacità pulenti dei tensioattivi. Inoltre, rimuovono gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  evitando la formazione di sali insolubili, aiutano a disperdere lo sporco in soluzione e a rimuoverlo dalle superfici, evitandone la ri-deposizione sul tessuto o nelle componenti della lavatrice. Inoltre, deve essere compatibile con gli altri componenti del formulato, poco igroscopico, chimicamente stabile e non aggressivo per la pelle o l'ambiente.<sup>3, 6</sup>

Essi, in base alla composizione, si dividono in:

- inorganici come tripolifosfato di sodio, EDTA, borati e zeoliti;
- organici come citrato di sodio e amminoacidi;
- polimerici come polielettroliti solubili in acqua.<sup>5</sup>

In particolare, i polimeri di maggiore interesse nell'ambito della detergenza sono quelli con unità ripetitive cariche, ovvero i polielettroliti. Essi, in base alla natura dell'unità ripetitiva, hanno diverse funzionalità: possono depositarsi sui tessuti<sup>a</sup> diminuendo la frizione tra le fibre bagnate, possono funzionare da agenti disperdenti oppure come inibitori del trasferimento dei coloranti.<sup>7</sup>

L'azione pulente complessiva di un buon detergente è data non solo dal tensioattivo ma anche da tutti gli altri componenti di cui è formato. Generalmente all'interno di un detergente da bucato, oltre ai tensioattivi e ai *builders*, si possono trovare agenti anti ri-depositanti, zeoliti, agenti alcalini e inibitori di corrosione. I primi sono composti che prevengono la ri-deposizione dello sporco sui tessuti, come la carbossimetilcellulosa, polietilen glicole o sodio poliacrilato che assorbono lo sporco.<sup>6</sup> Gli agenti alcalini, come carbonato e silicato di sodio, hanno lo scopo di creare condizioni basiche per conferire una carica negativa allo sporco e al substrato, mentre gli inibitori di corrosione proteggono le componenti della lavatrice.<sup>3, 6</sup> I detergenti sono inodori e poco colorati ma possono essere aggiunte delle fragranze con lo

---

<sup>a</sup> Solitamente i tessuti in acqua tendono a caricarsi negativamente per cui un polimero cationico può facilmente depositarsi grazie all'attrazione elettrostatica col tessuto.

scopo di conferire un profumo al detersivo e mascherare alcuni odori derivanti dal liquido di lavaggio.<sup>3</sup>

Molto importanti sono gli agenti schiumogeni che hanno la funzione di controllare la formazione della schiuma durante l'utilizzo. Se è troppa, può compromettere le capacità di lavaggio e alcune funzionalità degli ingredienti, mentre se non è sufficiente può essere vista dal consumatore come un aspetto negativo. Alcuni detersivi hanno delle funzionalità 'pulisci macchia' perché contengono agenti sbiancanti. Solitamente si utilizza sodio percarbonato o perborato per prodotti in polvere; invece, i prodotti liquidi possono contenere perossido di idrogeno, ma anche enzimi come proteasi, lipasi e amilasi per eliminare lo sporco difficile creato specialmente dalle proteine, i grassi e i polisaccaridi.<sup>3</sup> Infine, possono essere presenti anche molti altri ingredienti che servono a conseguire un'ulteriore funzione della formulazione come ad esempio gli sbiancanti ottici.<sup>6</sup>

## 4. TENSIOATTIVI

### 4.1 DEFINIZIONE E CLASSIFICAZIONE

I tensioattivi sono molecole anfifiliche, cioè presentano sulla stessa molecola regioni idrofiliche e idrofobiche e sono definiti dalla IUPAC come sostanze che abbassano la tensione superficiale del mezzo in cui sono disciolte.<sup>2</sup> Data la loro struttura molecolare, in soluzione, le molecole di tensioattivo tendono ad formare strutture auto-assemblate, chiamate micelle. Le micelle sono colloidali di associazione, cioè dispersioni di aggregati di dimensioni colloidali di piccole molecole in equilibrio con le molecole e gli ioni da cui sono formate in soluzione.<sup>2</sup>

Esse si formano al di sopra di un intervallo ristretto di concentrazione di tensioattivo definita concentrazione micellare critica (CMC).<sup>10</sup>

La CMC dipende, tra le altre cose, dalla struttura chimica del tensioattivo, ed in particolare decresce aumentando la lunghezza della catena alchilica e la valenza dei controioni. Inoltre, per i tensioattivi non ionici, è molto minore rispetto a quelli ionici.<sup>10</sup>

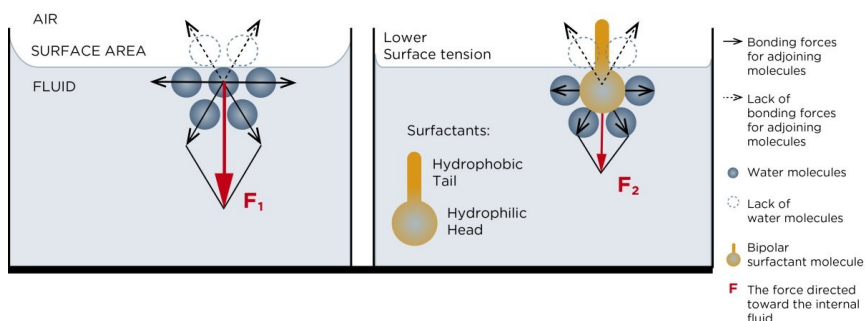
L'aggiunta di composti altamente idrosolubili, ad esempio urea o etanolo, porta a un aumento della CMC; al contrario, l'aggiunta di cosolventi non carichi e meno polari dell'acqua, come ad esempio alcoli che derivano da acidi grassi, portano a una diminuzione della CMC. Questo perché gli alcoli che derivano dagli acidi grassi presentano strutture simili a tensioattivi non ionici e favoriscono la formazione di micelle anche a più basse concentrazioni di tensioattivo.

La solubilità di un tensioattivo risulta funzione anche della temperatura: può essere molto bassa a basse temperature e poi aumentare notevolmente al di sopra di uno stretto intervallo di temperatura denominato temperatura di Krafft, al di sopra della quale la concentrazione di tensioattivo è pari alla sua CMC.<sup>10</sup>

I tensioattivi, disponendosi all'interfaccia liquido/vapore o liquido/liquido, modificano la tensione superficiale del mezzo in cui sono disciolti. Essa corrisponde al lavoro necessario per aumentare un'area superficiale divisa per tale area.<sup>2</sup> A livello microscopico è una conseguenza delle interazioni intermolecolari a corto raggio nei liquidi. Nel caso dell'acqua, nel bulk del liquido, le molecole sono stabilizzate da legami a idrogeno con altre molecole circostanti; al contrario all'interfaccia aria-acqua le molecole d'acqua non riescono a formare tutti ponti ad idrogeno con le prime vicine: perciò, risultano in una situazione di insaturazione coordinativa e si genera una forza risultante contrattile vettorialmente orientata dall'esterno all'interno del liquido, come raffigurato nell'immagine in Figura 3. Le interazioni acqua-

tensioattivo sono più deboli delle interazioni acqua-acqua, perciò, la risultante delle forze è di minore intensità. Per questo motivo il tensioattivo abbassa la tensione superficiale del liquido quando si dispone all'interfaccia liquido/vapore.<sup>10, 8</sup>

#### EFFECT OF SURFACTANTS ON THE SURFACE TENSION



Source: Karin Broll, Johannes Schott (Didactics of Chemistry, Bayreuth University): Funktionsweise von Tensiden (31.03.2014), online article at <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de>

Figura 3 Immagine che rappresenta la tensione superficiale all'interfaccia di una molecola d'acqua e di un tensioattivo.

Fonte: <https://i.stack.imgur.com/dlpvc.jpg>; ultimo accesso in rete 19/09/2022.

In base alla natura della testa polare, i tensioattivi possono essere classificati in quattro gruppi: anionici, cationici, non ionici e zwitterionici (o anfoteri).

Tra i più diffusi tensioattivi anionici si riscontrano quelli che presentano teste polari costituite da carbossilati, solfati, solfonati e fosfati con i relativi controioni come sodio, potassio, ammonio e alchil ammine protonate.<sup>10</sup> I tensioattivi anionici comunemente usati nelle formulazioni dei detergenti sono alchilbenzensolfonati (LAS e TPS), alcani secondari solfonati (SAS), alchil solfati (AS), solfati di alchil eteri (AES). La struttura di alcuni di questi è riportata in Figura 4.<sup>3</sup>

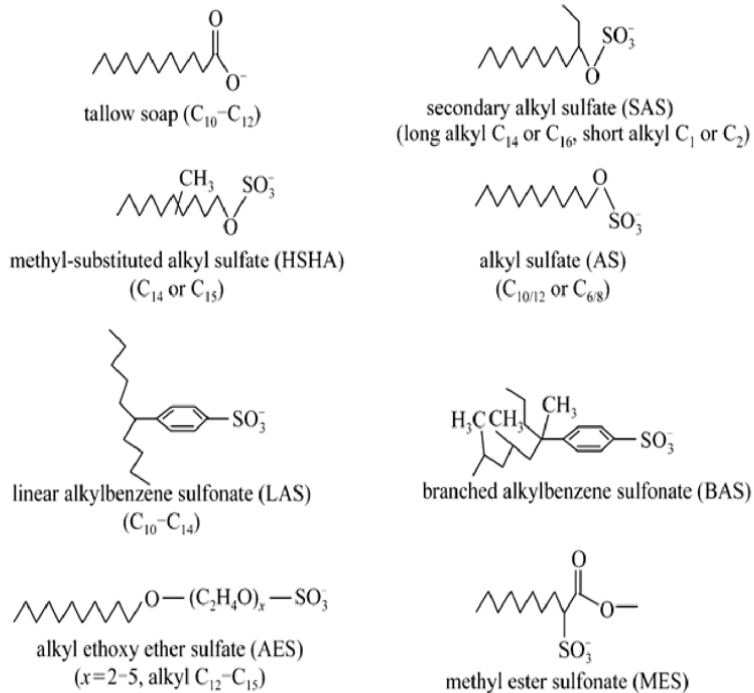


Figura 4 Esempi di tensioattivi anionici.<sup>5</sup>

I tensioattivi non ionici sono ampiamente utilizzati in combinazione con tensioattivi anionici e sono rappresentati principalmente da alcol etossilati lineari con formula generale C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H. Essi presentano una parte idrofila data dalla catena poliossoetilenica e una idrofoba data dalla catena alchilica. Alcuni esempi sono riportati in Figura 5 e sono alcoli etossilati (AE), alchilfenoli etossilati (APE), esteri metilici etossilati (MEE), ammine etossilate, ammidi etossilate, alchil poliglicosidi (APG).<sup>5</sup>

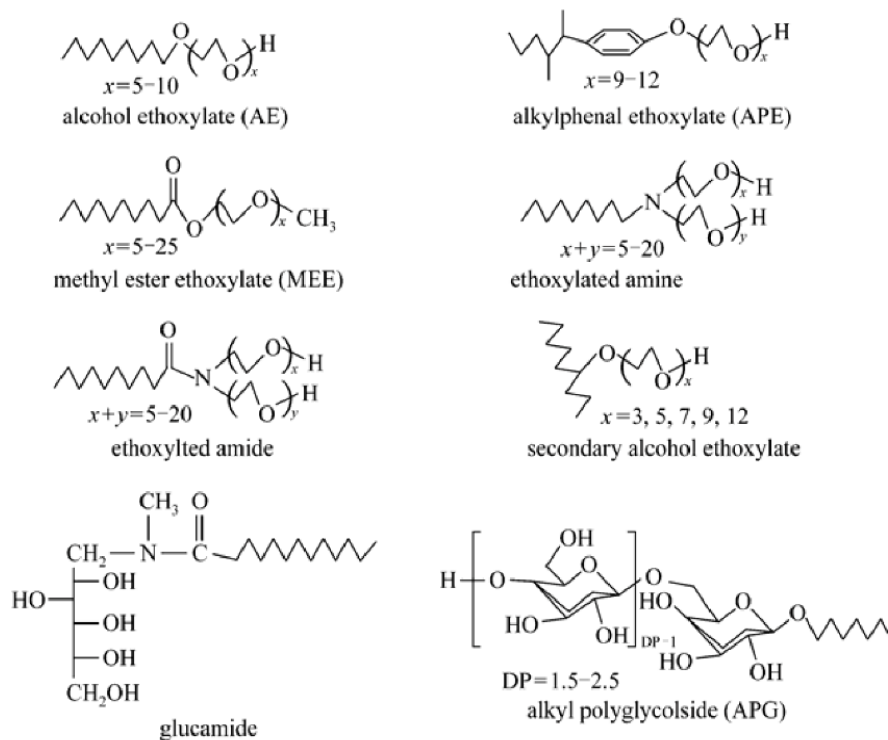


Figura 5 Esempi di tensioattivi non ionici.<sup>5</sup>

La maggior parte dei tensioattivi cationici utilizzati sono composti di ammonio quaternario ( $\text{NR}_4^+$ ), e spesso presentano la stessa catena alchilica dei corrispettivi tensioattivi anionici. Solitamente sono presenti negli ammorbidenti dove, legandosi alle fibre dei tessuti, riducono l'attrito tra le fibre e tra le fibre e la pelle. Sfruttando lo stesso meccanismo, tali tensioattivi vengono anche utilizzati nelle formulazioni dei balsami per capelli.<sup>5</sup>

La struttura molecolare dei tensioattivi influenza proprietà come: emulsificazione, bagnabilità, detergenza e formazione di schiume. In generale, sia le prestazioni di adsorbimento che di detergenza aumentano con l'aumentare lunghezza della catena alchilica poiché diminuisce il valore della CMC.<sup>3</sup>

Un altro parametro empirico utile per definire la funzione un tensioattivo è l'*hydrophilic-lipophilic balance* (HLB): esso quantifica il rapporto tra parte idrofila e lipofila del tensioattivo, determinandone la funzione e la solubilità in acqua. Come si può vedere in Figura 6, nell'intervallo di HLB tra 13 e 16 i tensioattivi sono funzionali come detersivi.

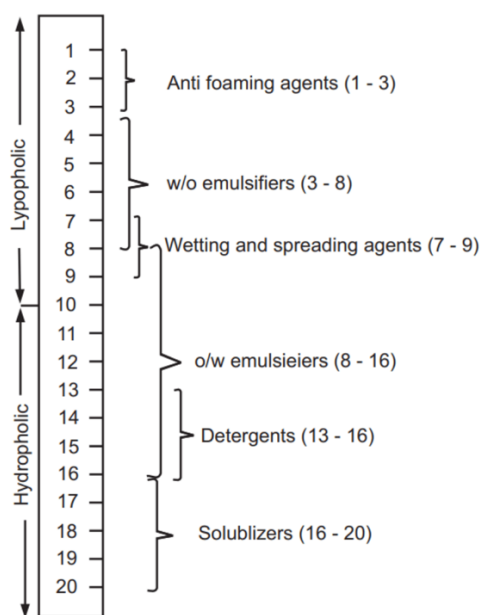


Figura 6 Valori di HLB in funzione dell'applicazione del tensioattivo.

Fonte: <https://solutionpharmacy.in/hlb-scale/>; accesso in rete 19/09/2022.

#### 4.2 INTERAZIONI TRA DIVERSI TENSIOATTIVI IN MISCELA

Nessun tensioattivo preso singolarmente è in grado di assolvere tutte le funzioni di un detergente in modo ottimale: di conseguenza si utilizzano miscele di tensioattivi.<sup>3</sup>

Le interazioni tra i tensioattivi sono caratterizzate da un parametro di interazione  $\beta$ , che è negativo per le interazioni attrattive, positivo per quelle repulsive e uguale a zero nel caso in cui non ci sia interazione netta.<sup>10</sup>

La teoria delle soluzioni regolari per le micelle miste di Roubingh<sup>11</sup> prevede che il valore di CMC di un sistema ( $C_{12}$ ) di due tensioattivi possa essere determinato attraverso la seguente relazione:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{\alpha_1}{f_1 C_1} + \frac{(1 - \alpha_1)}{f_2 C_2}$$

dove  $\alpha_1$  è la frazione molare del tensioattivo 1 nella miscela e  $f_1$  e  $f_2$  sono i coefficienti di attività del tensioattivo 1 e 2 nella micella mista (nel caso di un comportamento ideale  $f_1 = f_2 = 1$ );  $C_1$  e  $C_2$  sono rispettivamente le CMC dei singoli tensioattivi 1 e 2.<sup>12</sup>

La frazione molare del tensioattivo 1 nella micella mista ( $X_1$ ) può essere calcolata conoscendo la CMC dei tensioattivi e della miscela, rispettivamente  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_{12}$ , e  $\alpha_1$ , la frazione molare del tensioattivo 1 nella soluzione mista, attraverso la seguente relazione, ricavata da Rubingh:<sup>12, 13</sup>

$$\frac{(X_1)^2 \ln[(\alpha_1 C_{12} / X_1 C_1)]}{(1 - X_1)^2 \ln[(1 - \alpha_1) C_{12} / (1 - X_1) C_2]} = 1$$

All'interno della relazione precedente è contenuto il termine di interazione dato da:

$$\beta = \frac{\ln[(\alpha_1 C_{12} / X_1 C_1)]}{(1 - X_1)^2}$$

Per miscele di tensioattivi ionici e non ionici, il valore medio del parametro di interazione  $\beta$  rientra nell'intervallo  $-5 < \beta < -1$ , risultando in un'interazione sempre attrattiva.<sup>12</sup> A parità di altri parametri,  $\beta$  diminuisce all'aumentare della valenza del controione del tensioattivo ionico: gli ioni bivalenti riescono a schermare in modo più efficace la carica sui gruppi delle teste polari riducendone le repulsioni elettrostatiche.<sup>12</sup>

Dato che le micelle contengono entrambi i tensioattivi la loro CMC è funzione della composizione e questo viene sfruttato durante la fase di formulazione per modularne le proprietà. Pertanto, una piccola quantità di un tensioattivo molto idrofobo, che ha CMC molto bassa, diminuirà la CMC della soluzione e permetterà di raggiungerla con una minore concentrazione di tensioattivo.<sup>10</sup>

Il parametro  $\beta$  viene sfruttato per produrre miscele di tensioattivi con la CMC più bassa possibile, in quanto i detersivi vengono usati in condizioni diluite.

La formazione delle micelle è favorita dalla diminuzione della temperatura, mentre aumenta notevolmente con la concentrazione di tensioattivo; per i tensioattivi ionici dipende anche dal tipo di controione in soluzione e dalla forza ionica.<sup>10</sup>

La diversa forma e struttura delle micelle è prevedibile utilizzando il parametro critico di impacchettamento rappresentato dalla seguente formula:

$$CPP = \frac{V}{A * l_{max}}$$

In cui A è l'area della sezione trasversale del gruppo di testa del tensioattivo, V il volume e  $l_{max}$  la lunghezza della coda.

Per i diversi valori di CPP, si ottengono forme e geometrie diverse come riportato in Figura 7.<sup>10</sup>

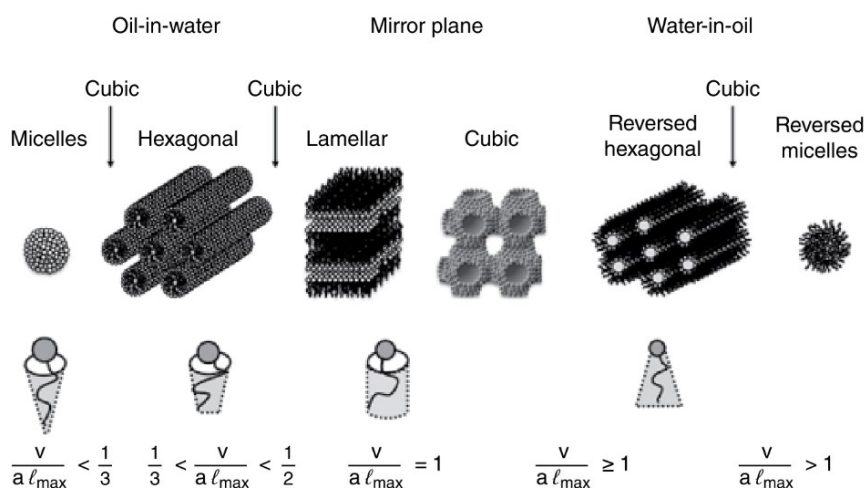


Figura 7 Correlazione tra CPP per molecole di tensioattivo e aggregati che formano.<sup>10</sup>

A basse concentrazioni i tensioattivi tendono a formare soluzioni di micelle a bassa viscosità e isotrope. Quando la concentrazione di tensioattivo aumenta, le micelle si allungano a dare bastoncini che alla fine si impilano per formare una fase esagonale ad alta viscosità. Man mano che la concentrazione aumenta ulteriormente, possono formare una fase lamellare di cristalli liquidi a viscosità inferiore, quindi una fase esagonale inversa e, infine, micelle inverse.<sup>9</sup>

#### 4.3 AZIONE DETERGENTE

Il processo di detergenza può essere definito come la rimozione di una sostanza indesiderata, quale olio o materiale solido, da una superficie solida o dalla struttura fibrosa interna di un tessuto.<sup>6</sup>

Nel processo di eliminazione dello sporco possono essere individuati tre meccanismi, quali il *rolling-up*, l'emulsificazione e la solubilizzazione.<sup>6</sup> Nel primo, la *driving force* per la separazione dello sporco dalla fibra è influenzata dalla differenza di bagnabilità tra acqua, tessuto e sporco, e dalla tensione superficiale all'interfaccia tra sporco e acqua di lavaggio.<sup>3</sup> Il tensioattivo diminuisce la tensione superficiale dell'acqua, aumentando la bagnabilità



della superficie del tessuto, e allo stesso tempo di aumentare l'angolo di contatto tra lo sporco e la fibra facilitandone la rimozione.<sup>6</sup>

Attraverso il processo di emulsificazione, i tensioattivi formano un'emulsione e inglobano le gocce di olio permettendone così la rimozione. Infine, il processo di solubilizzazione prevede l'incorporazione nelle micelle di tensioattivo di una sostanza insolubile in fase acquosa.<sup>6</sup>

#### 4.4 CARATTERIZZAZIONE DI TENSIOATTIVI

##### Tensiometria

Ci sono diversi metodi per misurare la tensione superficiale; uno dei più comuni è costituito dall'anello di Du Noüy che misura la spinta massima esercitata dal fluido sull'anello di forma e dimensioni note. Ponendo in un sistema cartesiano la tensione superficiale in ordinata e la %p/p di tensioattivo in ascissa, si osserva che la tensione superficiale diminuisce fino a raggiungere un valore stazionario: l'intorno di %p/p a cui corrisponde il flesso rappresenta la CMC.<sup>14</sup> Un esempio di analisi di questo tipo effettuata da Rajput, G. *et al.* è riportata in Figura 8, in cui si prende in considerazione il sodio coccoil glicinato (SCGLY), un tensioattivo anionico in combinazione con tensioattivi non ionici come la cocamide dietanolamina (CDEA) e il lauril glucoside (LG).<sup>15</sup>

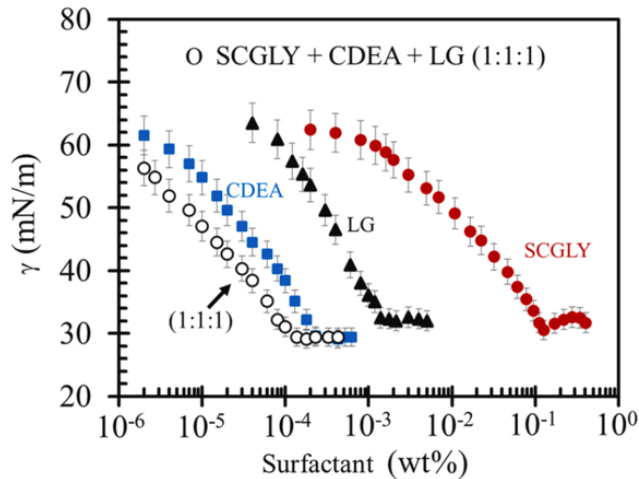


Figura 8 Tensione superficiale di equilibrio ( $\gamma$ ) rispetto alla concentrazione di tensioattivo singolo e misto (wt%) misurata a 27 °C in acqua pura.<sup>15</sup>

Dalla figura si osserva che il valore della CMC, ovvero la %p/p di tensioattivo a cui si verifica il flesso, è a una concentrazione di tensioattivo più bassa per la miscela di tensioattivi (curva bianca), intermedia per quelli non ionici (curve blu e nera) e alta per quello anionico (curva rossa).

### Dynamic Light Scattering (DLS)

Il *dynamic light scattering*, DLS, è una tecnica che permette di determinare dimensioni e distribuzioni dimensionali delle particelle sospese (diametro idrodinamico).<sup>16</sup> Inoltre, nel caso dei tensioattivi, il DLS può essere utilizzato anche per determinare il valore della CMC. Lo strumento sfrutta due caratteristiche peculiari delle particelle colloidali: l'effetto Tyndall e il moto browniano. Quando la luce colpisce una dispersione colloidale, le particelle sospese, che hanno dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della radiazione, diffondono la luce (effetto Tyndall). L'intensità della luce diffusa dipende dall'angolo di diffusione ( $\theta$ ) e dal tempo di osservazione ( $t$ ). Le particelle colloidali, si muovono di moto Browniano, ovvero in modo casuale nel tempo.<sup>2</sup> Quando una radiazione monocromatica coerente (un LASER) colpisce una sospensione, ciascuna particella funge da sorgente secondaria di emissione e si ha la diffusione della radiazione. Le onde diffuse possono interferire in modo costruttivo o distruttivo, e da ciò ne consegue che l'intensità netta fluttua nel tempo al variare delle posizioni relative delle particelle.<sup>17</sup> In accordo con l'equazione di Stokes-Einstein<sup>b</sup>, le particelle più piccole diffondono rapidamente nel mezzo disperdente, determinando un segnale che fluttua più rapidamente rispetto a quello ottenuto con particelle più grandi, che diffondono più lentamente. La fluttuazione nel tempo dell'intensità della luce diffusa viene analizzata attraverso una funzione di autocorrelazione. Questa funzione permette di ottenere il valore del coefficiente di diffusione e di conseguenza, applicando l'equazione di Stokes Einstein si determina il raggio idrodinamico, come è possibile vedere in Figura 9.<sup>17</sup>

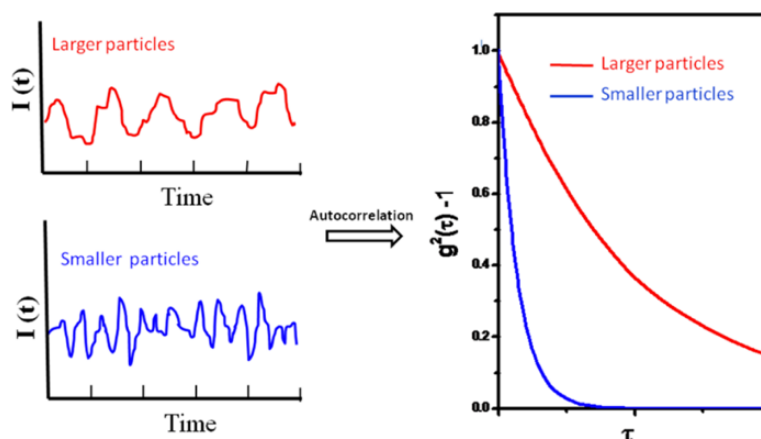


Figura 9 Rappresentazione schematica delle fluttuazioni nell'intensità della luce diffusa e delle corrispondenti funzioni di autocorrelazione da sospensioni di particelle di diverse dimensioni.<sup>17</sup>

Al di sotto della CMC il coefficiente di diffusione totale è uguale al coefficiente di diffusione del tensioattivo libero e poi, all'aumentare della concentrazione di tensioattivo, e al di sopra

<sup>b</sup> L'equazione è  $D = \frac{kT}{6\pi\eta R}$  in cui  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $\eta$  la viscosità del mezzo e  $R$  il raggio

della CMC, il coefficiente di diffusione totale aumenta notevolmente.<sup>16</sup> Le analisi di DLS vengono spesso eseguite in campioni diluiti perché a concentrazioni elevate può esserci la diffusione multipla proveniente dall'interferenza di segnali della stessa particella.<sup>15, 17</sup>

### Reometria

La reometria è una tecnica molto complessa che studia il comportamento di fluidi e solidi sottoposti a sforzi e deformazioni. I fluidi possono essere pensati come formati da una serie di lamine che scorrono le une sulle altre: se tali elementi scorrono uno dietro l'altro o uno sull'altro, si parla di flusso di taglio (*shear flow*).<sup>10</sup>

I liquidi ideali si comportano in maniera totalmente viscosa e reagiscono a uno sforzo di taglio con una deformazione irreversibile, cioè scorrono, come è visibile in Figura 10.

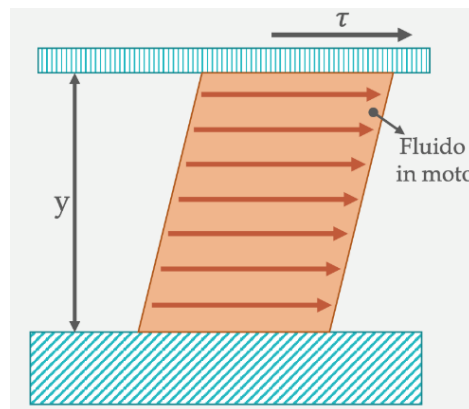


Figura 10 Rappresentazione dello scorrimento di un fluido ideale.

Lo sforzo di taglio  $\tau$  è misurato in Pa in quanto è una forza tangente alla superficie divisa per l'area della superficie.<sup>2</sup> Esso è direttamente proporzionale alla viscosità dinamica  $\mu$  e alla velocità di deformazione chiamata anche *shear rate* ( $\dot{\gamma}$ ) che è il gradiente di velocità di un fluido che scorre ( $\frac{dv}{dy} = \dot{\gamma}$ ).<sup>2</sup>

Le misure reometriche di una sospensione comprendono sia la viscosità che la viscoelasticità. La viscosità di un fluido sottoposto ad un flusso laminare è il rapporto tra lo sforzo di taglio e il gradiente di velocità perpendicolare al piano di taglio.<sup>2</sup> Maggiore è la viscosità, maggiore è la sollecitazione di taglio richiesta per mettere in moto il fluido. Nel caso delle dispersioni colloidali la viscosità è correlata alla concentrazione, alle dimensioni e alla morfologia delle particelle.<sup>10</sup>

In generale, i fluidi possono avere un comportamento newtoniano in cui la viscosità dipende solo da temperatura e pressione, o non newtoniano, che si divide a sua volta pseudoplastico e dilatante, in cui la viscosità dipende anche dall'intensità della forza di taglio applicata.<sup>2</sup> In Figura 11 vengono riportati i grafici di viscosità tipici per le tre diverse tipologie di fluidi.

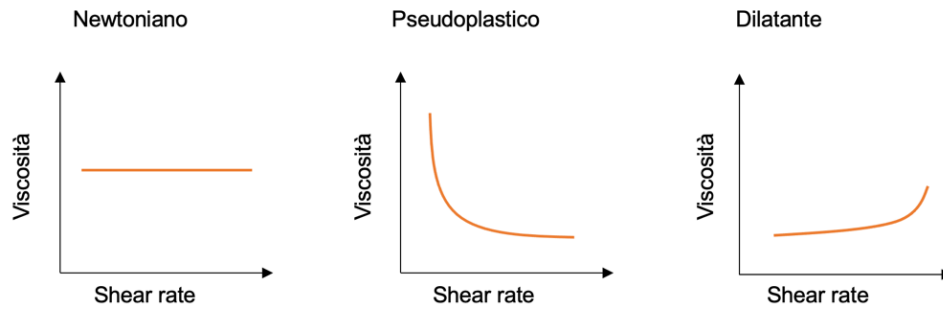


Figura 11 Curve di viscosità per un sistema newtoniano, uno pseudoplastico e uno dilatante.

Per un sistema pseudoplastico la viscosità diminuisce al crescere della velocità di deformazione a causa della struttura microscopica del materiale. Tipici fluidi pseudoplastici sono la vernice o il ketchup, e sono costituiti da molecole che possono essere allungate o compresse, o da particelle con morfologie che ne inducono una diversa orientazione relativa a seconda della forza applicata. Invece, un sistema dilatante è caratterizzato da una viscosità che aumenta con l'aumentare della velocità di deformazione. Si ha questo comportamento per sospensioni altamente concentrate di materiale solido in un liquido in cui a riposo dominano le forze intraparticellari a corto raggio (van der Waals) e, all'aumentare dello sforzo applicato, le particelle si aggregano perché queste forze si estendono alle particelle circostanti. <sup>10</sup>

In base al tempo di risposta allo sforzo i materiali si classificano in tre categorie: materiali che rispondono molto lentamente e vengono percepiti come solidi (*solid-like*), materiali che rispondono istantaneamente vengono percepiti come liquidi (*liquid-like*) e materiali che hanno un comportamento intermedio e vengono percepiti come più o meno solidi o liquidi a seconda del tempo di applicazione della forza (materiali viscoelastici).

Tutti i sistemi che hanno comportamento simile ai liquidi possono essere studiati con i seguenti metodi:

- curve di flusso (viscosimetria) che si basano sulla relazione tra lo sforzo di taglio applicato (*shear stress*) e la velocità con cui viene applicato (*shear rate*) che permette di determinare la viscosità.
- test in oscillazione, utilizzati per determinare parametri viscoelastici, si basano sulla relazione tra lo *shear stress* e la *shear strain* quando il campione è sottoposto ad uno sforzo di taglio oscillante. L'oscillazione e la risposta del campione possono essere modellizzate utilizzando la funzione seno, ricavano due curve sinusoidali in cui una rappresenta lo stimolo applicato e una la risposta del campione. La differenza di fase tra le due curve è identificata da  $\delta$ , l'angolo di sfasamento. Il valore di  $\delta$  è caratteristico del

comportamento del materiale: si ha  $\delta=90^\circ$  per un liquido idealmente viscoso,  $\delta=0^\circ$  per un solido idealmente elastico, se  $\delta$  rimane costante si ha un gel e  $\delta$  tra  $0^\circ$  e  $90^\circ$  per un materiale viscoelastico in cui valori inferiori a  $45^\circ$  sono indicativi di materiali *solid-like* e tra  $45-90^\circ$  di materiali *liquid-like*.<sup>10</sup>

In generale, la morfologia e le dimensioni delle particelle determinano la viscosità e il comportamento viscoelastico delle dispersioni di tensioattivi. Una caratteristica di molti sistemi di tensioattivi e polimeri è che spesso prevedono un comportamento viscoelastico in cui l'aumento della viscosità con la concentrazione è dovuto alla combinazione di crescita micellare e interazioni micella-micella.<sup>10</sup>

## 5. POLIELETTROLITI

### 5.1 CLASSIFICAZIONE

I polielettroliti sono utilizzati per un'ampia gamma di applicazioni, inclusi cosmetici, profumi, estrazione di biocarburanti, recupero di olio e detersivi.<sup>18</sup> I polimeri e polielettroliti, come i tensioattivi, possono modificare la tensione superficiale, il comportamento di fase e la reologia di una soluzione, migliorando le proprietà interfacciali e complessive.<sup>18</sup>

I polielettroliti sono polimeri solitamente idrosolubili e possono essere omopolimeri o copolimeri: si definisce polielettrolita un polimero che contiene più del 15% in moli di gruppi ionici, ionizzabili o entrambi, mentre al di sotto del 15% in moli sono noti come ionomeri.<sup>19, 20</sup>

Una prima classificazione deriva dal segno della carica presente: infatti si possono avere polielettroliti anionici, cationici e anfoteri, che possono presentare i gruppi carichi sia sulla struttura principale che sulle ramificazioni.<sup>19</sup> Nei casi più comuni, la carica del polimero può derivare da gruppi carbossilato o solfato ( $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ) o da gruppi ammonio ( $-\text{NR}_4^+$ ).<sup>10</sup> Inoltre, possono essere suddivisi in: polielettroliti forti, dove la carica è permanente e indipendente dal pH, e polielettroliti deboli, in cui la carica netta dipende dal pH e dalla forza ionica della soluzione.<sup>19</sup>

L'applicazione dei polielettroliti deriva dalle loro proprietà in una soluzione, in particolare dalla loro capacità di modificare la reologia di un mezzo acquoso. Inoltre, la soluzione di polielettrolita può essere adsorbita su particelle o superfici, e può portare alla separazione, chiarificazione, flottazione o dispersione delle fasi solido-liquido.<sup>20</sup>

### 5.2 POLIELETTROLITI CATIONICI

I polielettroliti cationici sono i più comuni nelle applicazioni industriali come balsami, cosmetici, shampoo e detersivi, e possono avere diverse funzioni.<sup>20</sup> Una possibile applicazione è la riduzione della frizione tra le fibre di tessuto, depositandosi sulla superficie del tessuto, che in acqua solitamente presenta carica negativa, instaurando interazioni elettrostatiche multiple forti.<sup>19</sup> Alternativamente, possono agire da fissanti per evitare il trasferimento di colorante durante il lavaggio.<sup>21</sup>

La presenza di gruppi carichi fa sì che la conformazione dei polielettroliti differisca da quelli di altri polimeri idrosolubili. I polimeri neutri in soluzione cambiano conformazione in base alla tipologia di solvente e alla temperatura. Al contrario, se il polimero è carico, esso assume una conformazione estesa in quanto le catene con la stessa carica si respingono tra loro.<sup>18</sup>

## 6. INTERAZIONI TRA TENSIOATTIVI E POLIMERI CATIONICI

### 6.1 FORMAZIONE DI COMPLESSI TRA TENSIOATTIVI E POLIMERI

I tensioattivi sono utilizzati in combinazione con i polielettroliti fin dal 1940 per le loro numerose proprietà e possibili applicazioni soprattutto nel campo della detergenza.<sup>18</sup> I complessi tra polielettroliti e tensioattivi hanno un comportamento guidato principalmente dalle interazioni intermolecolari che sono sia di tipo elettrostatico che idrofobico, e che determinano la struttura, il comportamento di fase e la reologia del sistema.<sup>18</sup> Le interazioni idrofobiche sono più deboli di quelle elettrostatiche e sono prevalenti solo nel caso in cui le cariche siano schermate dalla presenza di sali aggiunti.

L'interazione di tensioattivi ionici con polielettroliti di carica opposta è un tipo di interazione in cui il tensioattivo funge da controione del polimero, portando alla formazione di complessi e/o coacervati.<sup>18</sup> I coacervati si formano quando si verifica una separazione di fase liquido-liquido a causa dell'associazione di un polielettrolita e un aggregato micellare con carica opposta che si trovano vicino alla neutralità di carica. La formazione dei complessi dipende dalla temperatura, dal pH, dalla forza ionica, dal tipo di polielettrolita e di tensioattivo.

L'interazione tra polielettroliti e tensioattivi è il primo stadio nella formazione di complessi e può avvenire attraverso due meccanismi principali: uno di tipo cooperativo e uno non cooperativo. Il legame non cooperativo si verifica a basse concentrazioni di tensioattivo, dove i siti di legame adiacenti del polimero non sono tutti impegnati da molecole di tensioattivo. Il legame cooperativo, invece, si verifica quando tutti i siti adiacenti sono saturati e quindi a concentrazioni di tensioattivo maggiori. Nella Figura 12 è riportata una rappresentazione delle due possibili situazioni.<sup>18</sup>

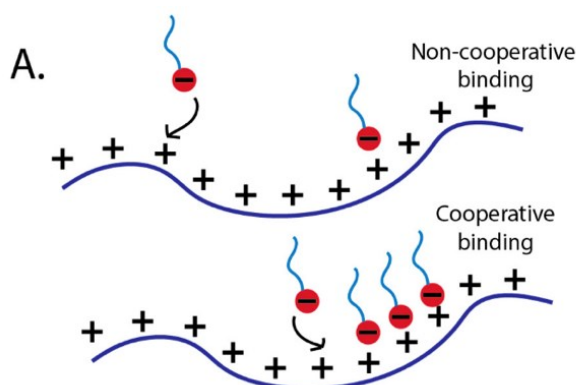


Figura 12 Rappresentazione del legame cooperativo e non cooperativo nei complessi tensioattivo-polimero.<sup>18</sup>

Inizialmente, in un sistema privo di elettroliti e a basse concentrazioni di tensioattivo, la testa del tensioattivo con carica negativa è attratta elettrostaticamente verso un'unità monomerica

carica positiva sul polielettrolita. Con l'aumento della concentrazione di tensioattivo, il sistema raggiunge la concentrazione critica di aggregazione (CAC) che corrisponde al valore di concentrazione in cui il polielettrolita si associa al tensioattivo e forma un aggregato simile a una micella, con le code di tensioattivo che formano un nucleo idrofobico e le teste di tensioattivo cariche che si interfacciano con il polielettrolita.

Un singolo polielettrolita può interfacciarsi con molte micelle o aggregati di micelle, oppure una singola micella può interagire con più catene di polielettrolita. Quando è presente una quantità sufficiente di tensioattivo per raggiungere il punto di neutralizzazione della carica, in corrispondenza di un rapporto molare di carica 1:1, tutte le cariche libere sul polielettrolita vengono neutralizzate dal tensioattivo: in questa condizione si raggiunge la concentrazione di neutralizzazione della carica (CNC). Aumentando ulteriormente la concentrazione del tensioattivo, le code idrofobe del tensioattivo si interfacciano con il complesso neutro e le teste cariche interagiscono con l'acqua. Questo porta alla ri-solubilizzazione del complesso e alla formazione di micelle in soluzione, raggiungendo la CMC.<sup>18</sup> In Figura 13 viene riportato lo schema che rappresenta le interazioni in funzione della concentrazione di tensioattivo per un polielettrolita anionico e tensioattivo cationico, ed è valida anche a cariche invertite.

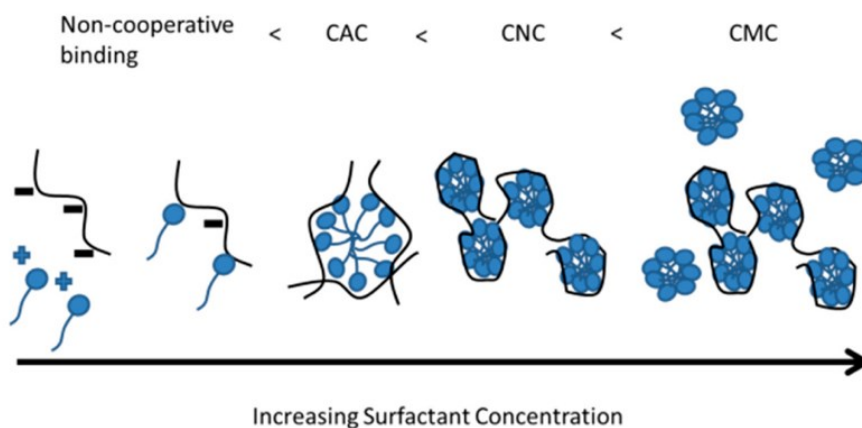


Figura 13 Rappresentazione delle interazioni tra tensioattivi e polielettroliti all'aumentare della concentrazione dei tensioattivi.<sup>18</sup>

La presenza di polielettroliti cationici in soluzione con molecole di tensioattivo di carica opposta favorisce la formazione di strutture complesse. La forma che assumono i complessi di polielettroliti e tensioattivi dipende dalla prevalenza delle interazioni idrofobiche e/o elettrostatiche come è visibile in Figura 14. In generale, il tipo di struttura che si forma dipende dai contributi elettrostatici della specie carica, dal pH, dall'idrofobicità della coda del tensioattivo e delle catene polimeriche, dalla geometria molecolare che si forma tra la micella del tensioattivo e il polielettrolita, dalla densità di carica e dal solvente.<sup>18</sup>



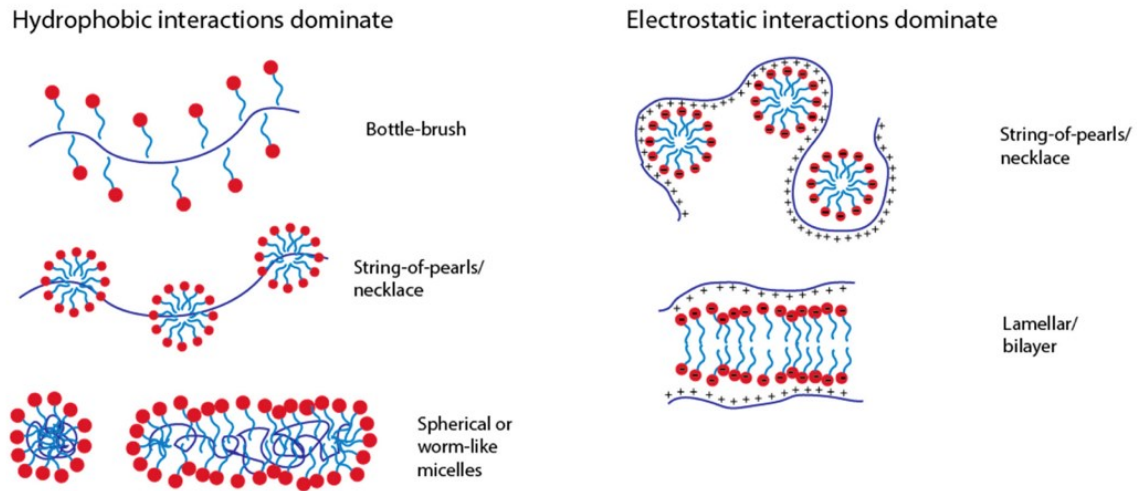


Figura 14 Strutture che si formano quando prevalgono le interazioni idrofobiche (sinistra) o elettrostatiche (destra).<sup>18</sup>

L'interazione tra tensioattivi e polimeri non dipende solo dalla concentrazione relativa dei due, ma anche dalla loro concentrazione assoluta, in seguito a diluizione della miscela. Ad esempio, negli shampoo la diluizione del prodotto in acqua che si ottiene in fase di lavaggio provoca la dissociazione dei tensioattivi anionici dal polimero cationico. La dissociazione porta a una neutralizzazione della carica che fa precipitare il complesso depositando il polielettrolita sui capelli.<sup>9</sup>

## 6.2 CARATTERIZZAZIONE DEI COMPLESSI

### Tensiometria

L'effetto delle interazioni tra polimero e tensioattivo sulla tensione superficiale di una soluzione acquosa varia al variare della concentrazione del tensioattivo (o del polimero). La Figura 15 mostra un esempio di analisi tensiometrica eseguita da Aramaki, K. et al.<sup>22</sup> in cui è rappresentata la tensione superficiale delle soluzioni acquose di due tensioattivi anionici: il cocoil glutammato di potassio (CoGluK) e il cocoil glicinato di potassio (CoGlyK) in assenza e in presenza di un polielettrolita cationico chiamato JR-400.<sup>22</sup>

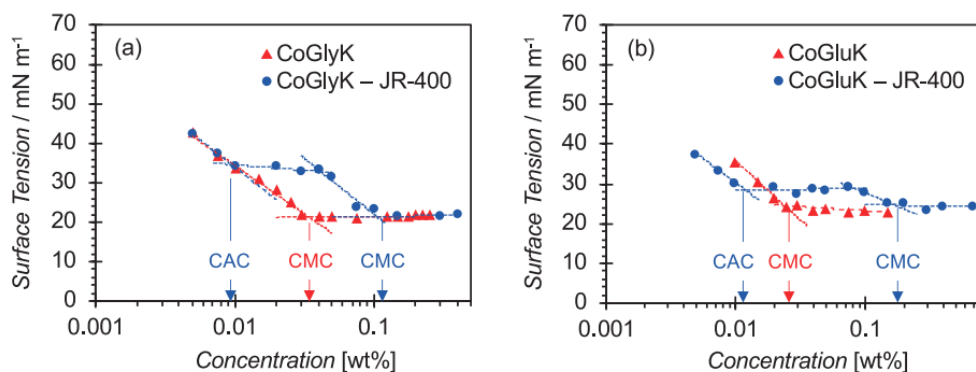


Figura 15 Tensione superficiale a diverse concentrazioni di tensioattivo a 25 °C in soluzione acquosa del tensioattivo da solo e del sistema tensioattivo-polielettrolita di (a) CoGlyK e (b) CoGluK.<sup>22</sup>

In presenza del polielettrolita, le curve (blu) di tensione superficiale mostrano due regioni di plateau. Nel primo punto di flesso, il tensioattivo inizia a legarsi elettrostaticamente al polimero e questa concentrazione è la CAC. L'altro punto di flesso identifica la CMC ed è la concentrazione dopo la quale iniziano a formarsi le micelle di tensioattivo (CMC con presenza di polimero). Dal grafico si nota anche che la CMC è più alta nei sistemi tensioattivo-polimero rispetto a quella in cui è presente solo il tensioattivo.<sup>22</sup>

### Dynamic Light Scattering

Ulteriori informazioni sulle proprietà dinamiche del sistema sono accessibili tramite il DLS. Un esempio di utilizzo del DLS, riportato in Figura 16, e condotto da Liu, H. et al., è l'analisi del raggio idrodinamico del complesso formato da un tensioattivo anionico, il dodecil solfato di sodio (SDS) e un polielettrolita cationico, il poli-dialildimetilammonio cloruro (PDADMAC).

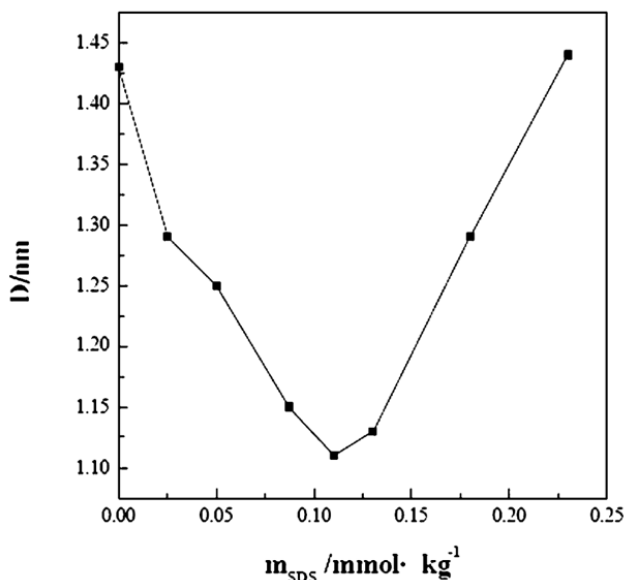


Figura 16 Variazione del diametro idrodinamico di SDS + 1 % frazione in massa di PDADMAC al variare della concentrazione di SDS a 298,15 K. <sup>23</sup>

La distribuzione dimensionale del raggio idrodinamico, causata dall'aggiunta di SDS riflette direttamente le modifiche del polimero dovute all'interazione con il tensioattivo. Il diametro idrodinamico del complesso diminuisce con l'aumentare della concentrazione di SDS fino a quando la concentrazione di SDS raggiunge 0,11 mmol\*kg<sup>-1</sup>. Il valore minimo di dimensione del diametro corrisponde al valore di CAC e conferma la contrazione del complesso e la formazione di una struttura più compatta. Quando la concentrazione di SDS è superiore al valore di CAC il diametro idrodinamico del complesso SDS + PDADMAC aumenta con l'aumentare della concentrazione di SDS perché si verifica l'espansione dell'avvolgimento della catena polimerica.<sup>23</sup>

## Reometria

La Figura 17 riporta un esempio di studio reometrico condotto da Raffa et al.<sup>24</sup> in cui viene analizzata la viscosità per una soluzione all'1% p/p di un polielettrolita anfotero (ABPE) all'aumentare della concentrazione di tensioattivo anionico. ABPE forma in soluzione strutture auto-assemblate simili a micelle, conferendo alla soluzione un comportamento non-newtoniano (pseudoplastico).<sup>24</sup>

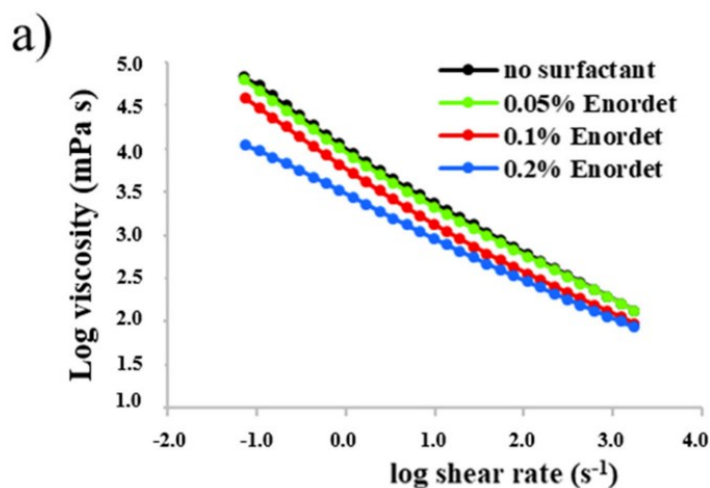


Figura 17 Grafico che rappresenta il Log della viscosità contro il Log della velocità di deformazione per un polielettrolita a blocchi in cui varia la concentrazione di tensioattivo anionico.<sup>24</sup>

Dal grafico si osserva che in presenza del tensioattivo la viscosità inizia a diminuire fin tanto che la concentrazione del tensioattivo supera quella del polimero. Poi, la viscosità continua a diminuire all'aumentare della concentrazione di tensioattivo fino ad un valore limite per un grande eccesso di tensioattivo (>100 volte). Questa diminuzione di viscosità può essere spiegata da due effetti separati: la rottura degli aggregati micellari auto-assemblati di ABPE e ad un effetto schermante delle cariche introdotte in soluzione dal tensioattivo, che limita la repulsione tra le catene di polielettrolita.<sup>24</sup>

## **7. CONCLUSIONI**

I detergenti sono da sempre utilizzati con lo scopo di pulire e, con l'avanzare della tecnologia, si sono evoluti seguendo sia le esigenze del mercato che quelle dell'ambiente. Le formulazioni sono costituite da una grande quantità di ingredienti e ciascuno non svolge la sua funzione da solo e infatti, è l'azione cooperativa di tutti i contributi che agiscono in sinergia che determina le proprietà finali del prodotto.

Il tipo di tensioattivo utilizzato modifica le proprietà della dispersione come la CMC e la solubilità ma anche la forma delle micelle. L'aggiunta di additivi specifici come i polielettroliti permette, invece, di creare formulazioni più efficaci e con funzioni innovative come, ad esempio, inibire il trasferimento di colore tra i capi.

In particolare, per formulare detergenti che contengono sia polimeri cationici che tensioattivi anionici è necessario studiarne il comportamento di fase al fine di ottenere un formulato stabile, perché una scarsa compatibilità tra i diversi componenti della miscela può ridurre di molto l'efficienza della formulazione.

Questi sistemi complessi possono essere caratterizzati e studiati con numerose tecniche analitiche ma, tra queste, le più semplici risultano quelle analizzate in questo elaborato di Tesi quali la tensione superficiale, il DLS e la reometria.

## BIBLIOGRAFIA

1. [https://www.federchimica.it/docs/default-source/allegati-eventi-2017/workshop-la-chimica-delle-formulazioni-nell'industria-e-nelle-università-milano-18-maggio-2017/maglia.pdf?sfvrsn=aa7d7493\\_4](https://www.federchimica.it/docs/default-source/allegati-eventi-2017/workshop-la-chimica-delle-formulazioni-nell'industria-e-nelle-università-milano-18-maggio-2017/maglia.pdf?sfvrsn=aa7d7493_4); accesso in rete 19/09/2022.
2. <https://goldbook.iupac.org>; accesso in rete 19/09/2022.
3. Smulders, E. *Laundry Detergents*; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002).
4. Friedman, M.; Wolf, R. *Clin. Dermatol.* **1996**, *14*, 7–13.
5. YU, Y.; ZHAO, J.; Bayly, A. E. *Chinese J. Chem. Eng.* **2008**, *16*, 517–527.
6. Bajpai, D.; Tyagi, V. K. *J. Oleo Sci.* **2007**, *56*, 327–340.
7. Bertleff, W.; Neumann, P.; Baur, R.; Kiessling, D. *J. Surfactants Deterg.* **1998**, *1*, 419–424.
8. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker, New York (1997).
9. Cornwell, P. A. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2018**, *40*, 16–30.
10. Kronberg, B.; Holmberg, K.; Lindman, B. *Surface Chemistry of Surfactants and Polymers*; Wiley (2014).
11. Rubingh, D. N. *Solution Chemistry of Surfactants*; Plenum Press (1979).
12. Joshi, T.; Mata, J.; Bahadur, P. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *260*, 209–215.
13. Haque, M. E.; Das, A. R.; Rakshit, A. K.; Moulik, S. P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4084–4089.
14. Lu, S.; Wu, J.; Somasundaran, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *367*, 272–279.
15. Rajput, G.; Janni, D.S.; Subramanyam, G.; Ray, D.; Aswal, V.; Varade, D. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, *648*, 129426.
16. Sutherland, E.; Mereer, S. M.; Everist, M.; Leaist, D. G. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 272–278.
17. Hassan, P. A.; Rana, S.; Verma, G. *Langmuir* **2015**, *31*, 3–12.
18. Khan, N.; Brettmann, B. *Polymers* **2019**, *11*, 51.
19. Vleugels, L. *Self-organization of polyelectrolytes as mediated by surfactants, dyes and ions*; Eindhoven University of Technology (2018).
20. Rabiee, A.; Ershad-Langroudi, A.; Zeynali, M. E. *Rev. Chem. Eng.* **2015**, *31*, 239–261.
21. Boardman, S. J.; Hayward, A. S.; Lant, N. J.; Fossum, R. D.; Thornton, P. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *138*, 1–10.
22. Aramaki, K.; Shiozaki, Y.; Kosono, S.; Ikeda, N. *J. Oleo Sci.* **2020**, *69*, 1411–1416.

23. Kong, L.; Ming, C.; Hai, M. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 721–726.
24. Raffa, P. *Polymers* **2021**, *13*, 1729.