

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MARCUS AMARAL LEITE

**Estudo das Propriedades de Interfaciais de um Copolímero Tensoativo para
Processos de Nano Emulsificação de Baixa Energia**

São Paulo/Nancy

2020

MARCUS AMARAL LEITE

**Estudo das Propriedades de Interficiais de um Copolímero Tensoativo para
Processos de Nano Emulsificação de Baixa Energia**

Versão Original

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI EPUSP) e à École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC).

Orientador: Prof. Dr. José Luis Pires Camacho

São Paulo/Nancy

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

LEITE, Marcus Amaral

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE INTERFACIAIS DE UM COPOLÍMERO TENSOATIVO PARA PROCESSOS DE NANO EMULSIFICAÇÃO DE BAIXA ENERGIA/ M. A. Leite-- São Paulo/Nancy, 2020.

36 p.

Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Tensoativos poliméricos 2. Tensão Superficial 3. Nano emulsificação de baixa energia. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: LEITE, Marcus Amaral

Título: Estudo das Propriedades de Interfaciais de um Copolímero Tensoativo para Processos de Nano Emulsificação de Baixa Energia

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PQI EPUSP)

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
1.1. Emulsões	6
1.2. Nanoemulsões	6
1.3. Diagrama formulação-composição	8
1.4. Métodos de emulsificações a baixa energia	9
1.4.1. <i>Generalidades</i>	9
1.4.2. <i>Métodos a baixa energia</i>	10
1.4.3. <i>PIC</i>	10
1.4.4. <i>PIT</i>	11
1.5. Copolímeros em bloco como tensoativos	14
1.5.1. <i>Micelização</i>	14
1.5.2. <i>Dinâmica de adsorção</i>	17
1.5.3. <i>Efeito da adição de sais nas propriedades de copolímeros em solução</i>	19
1.5.4. <i>Interação de copolímeros com tensoativos de baixa massa molecular</i> . 20	
2. OBJETIVOS	21
3. MATERIAIS E METODOS	23
3.1. Preparação das Soluções	23
3.2. Medidas de tensão superficial	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Medidas de Tensão Superficial (Água/Ar)	25
4.2. Medidas de Tensão Interfacial (Água/Dodecano)	28
5. CONCLUSÃO	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Morfologia de emulsões de acordo com seu posicionamento no diagrama formulação-composição [24]	9
Figure 2 – Esquema representativo de uma inversão de fase por PIC [18].	11
Figure 3 – Esquema da inversão de fase por temperatura (PIT) [29].....	11
Figure 4 – Evolução da tensão interfacial e do tamanho das gotas de uma emulsão ao longo de uma inversão de fase transicional [6]	12
Figura 5 – Concessão entre o tamanho de gota e o índice de dispersão de emulsões obtidas pelo método da Near-PIT [6].....	12

Figura 6 – Estrutura de uma micela formada por um copolímero bloco do tipo AB dissolvido em um solvente seletivo para o bloco A [23].	15
Figura 7 – Medidas consecutivas de tensão superficial através do método da lâmina de Wilhemy de uma solução aquosa de um copolímero PMMA ₁₀ -b-PEO ₆₈ em uma concentração de 112mg/L [19].	16
Figura 8 – Mecanismo de adsorção de um copolímero tribloco anfifílico na superfície água/ar [9].	18
Figura 9 – Medidas dinâmicas da tensão superficial (DST) de um copolímero tri bloco do tipo PEO ₂₀ -PPO ₇₀ -PEO ₂₀ a diferentes concentrações [9].	18
Figure 10 - Diagrama de fase de um polímero sensível a temperatura [4].	20
Figura 11 – Estrutura do copolímero PS-b-POEGMA estudado.	21
Figura 12 – Estrutura de uma molécula de Brij30.	22
Figura 13 – Medidas de tensão superficial depois de 24 horas de repouso para os diferentes tensoativos estudados.	25
Figura 14 – Medidas de tensão Mesures de tension interfaciale des différents composés.	28
Figura 15 – Tensão interfacial (água/dodecano) após uma semana de repouso para os diferentes compostos estudados.	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes aspectos estruturais de copolímeros PS-b-POEGMA sintetizados.	22
Tabela 2 – Comparação entre o valor experimental e valores encontrados na literatura para o Brij 30.	26
Tabela 3 – CMC e tensão superficial (água/ar) média depois da CMC para os diferentes compostos estudados (a) os valores exibidos para COPO17 são menos confiáveis que os demais em função da massa restrita de polímero disponível para teste.	26
Tabela 4 – Excesso de superfície e área ocupada na interface água/ar para cada um os tensoativos estudados.	27
Tabela 5 – CMC e tensão interfacial água/dodecano média depois da CMC para os compostos estudados.	29

1. INTRODUÇÃO

1.1. Emulsões

Uma emulsão é um sistema termodinamicamente instável, que se caracteriza pela dispersão de um líquido em outro com o qual o primeiro não é solúvel, geralmente sendo a dispersão de uma fase apolar dentro de uma polar ou vice versa. O sistema é estabilizado usando um tensoativo, molécula anfifílica que diminui a tensão superficial entre as fases, minimizando a cinética de desestabilização do sistema.

As propriedades macro e microscópicas do sistema dependem de três tipos de variável [24]:

- i) Variáveis de formulação: natureza química de cada um dos líquidos, comportamento físico químico do tensoativo utilizado, força iônica da fase de uma das fases, temperatura do sistema, presença de álcool no sistema etc.;
- ii) Variáveis de composição: concentração de cada um dos constituintes da fórmula;
- iii) Variáveis de processo: agitação, ordem e vazão de incorporação dos componentes, geometria do reator de emulsificação, tipo de agitação utilizado etc.

1.2. Nanoemulsões

Nanoemulsões são emulsões de tamanho nanométrico (com tamanho de gota de 20 a 500nm), apresentando assim uma área superficial específica muito grande, medida em m^2 de superfície por m^3 de gotas, propriedades ópticas particulares e uma grande estabilidade¹. Esse tipo de dispersão apresenta uma estabilidade cinética elevada: os fenômenos de sedimentação e cremagem não são observados, dado que partículas nanométricas não estão sujeitas somente ao movimento browniano [1] e a floculação e coalescência das gotas são mínimos desde que os tensoativos usados garantam a repulsão estérica entre as partículas. [6], [18]. Essa alta estabilidade motiva o uso desse tipo de emulsão em diversas indústrias (farmacêutica, cosmética, química, alimentícia, agrônoma, etc), dado que produtos constituídos por nanoemulsões possuem um *shelf life* maior que daqueles constituídos de macroemulsões [24], [29], [6], [18], [1].

¹ Nanoemulsões são diferentes de microemulsões, sistemas que são, por sua vez, estáveis termodinamicamente [16].

O mecanismo principal de desestabilização de nanoemulsões é o envelhecimento de Ostwald, processo caracterizado pela difusão através da fase contínua de moléculas de uma gotícula pequena de fase dispersa para uma gotícula maior, devido a uma diferença de potencial químico entre as partículas [6]. Quanto menor uma gota, maior será sua pressão de Laplace (pressão entre o interior e o exterior de uma superfície curva, função da tensão superficial e dos raios de curvatura), o que afeta o potencial químico dos compostos dentro da gota. Isso se traduz em uma mudança na solubilidade da fase dispersa na fase contínua, fenômeno mesurado pela equação de Kelvin [1] :

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma M}{\rho R T r}\right) \quad \text{Eq.1}$$

$C(r)$ é a solubilidade da fase dispersa na fase contínua em mol/L, C_{∞} a solubilidade da fase dispersa na fase contínua no infinito em mol/L, M a massa molar média da fase dispersa em g/mol, ρ sua densidade em g/m³, r o raio da gota, considerada esférica em m, R a constante universal dos gases em J/(mol.K), T a temperatura do sistema em K e γ a tensão superficial em mN/m. Quanto menor for a gota, maior é a solubilidade da fase dispersa, o que facilita a difusão da fase dispersa para gotas de maior tamanho. A longo prazo, o sistema tende a uma condição em que as menores gotas desaparecem à medida que as maiores aumentam, desestabilizando o sistema. Por mais que esse mecanismo de envelhecimento também ocorra em macroemulsões, ele é minoritário quando comparado aos mecanismos gravitacionais, dado que para valores grandes de r a concentração é menos sensível a variações de tamanho devido ao termo exponencial.

Para controlar o envelhecimento de Ostwald, o mecanismo mais comumente utilizado é a adição de um composto superhidrofóbico em uma fase oleosa dispersa ou de um super hidrofílico em uma fase aquosa dispersa. Galindo-Alvarez et al. [6], por exemplo, tiveram sucesso no controle de uma nanoemulsão de estireno em água, por exemplo, dissolvendo 5% de hexadecano na fase oleosa. Ao colocar o composto, superhidrofóbico, a pressão de Laplace é balanceada pela pressão osmótica criada pelo hexadecano e a difusão de estireno na água é minimizada [1].

1.3. Diagrama formulação-composição

A compreensão do comportamento das fases de uma emulsão é primordial para o desenvolvimento e futura aplicação do sistema. Assim, é necessário o estudo da influência conjunta das variáveis de formulação e de composição para garantir uma morfologia desejada da dispersão.

Uma emulsão dita normal segue, classicamente, a regra de Bancroft, de acordo com a qual a fase contínua será aquela em que o tensoativo é solúvel. Assim, Griffin, 1949, introduziu o conceito de HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) como um índice de afinidade de um tensoativo por uma fase oleosa ($HLB < 10$) ou por uma fase aquosa ($HLB > 10$) [10]. De acordo com essa teoria, uma formulação é ótima quando se escolhe um tensoativo com a HLB compatível com o sistema água/óleo que se quer emulsionar.

No entanto, esse índice não leva em conta outros parâmetros de formulação tais quais a temperatura e a composição completa do sistema, somente a natureza do óleo que se quer emulsionar [24]. Assim, o conceito de HLD foi introduzido, sendo calculado como :

$$HLD = \sigma + \ln S - kACN + t\Delta T + aA \quad \text{para tensoativos iônicos} \quad \text{Eq.2}$$

$$HLD = \alpha - EON + bS - kACN + t\Delta T + aA \quad \text{para tensoativos não iônicos} \quad \text{Eq.3}$$

EON é o número de grupos de óxido de etileno na cabeça hidrofílica, S a salinidade da água, ACN o número de carbonos equivalente do óleo, ΔT a diferença de temperatura em relação à referência de 25°C, A a concentração em álcool, σ, α, k, t parâmetros característicos do tensoativo utilizado e a e b constantes características dos possíveis álcoois e sais presentes no sistema, respectivamente. Esse índice permite avaliar a afinidade do tensoativo levando em conta mais parâmetros da formulação, sendo, assim, uma descrição mais completa do sistema. Para $HLD < 0$ o tensoativo tende a um comportamento majoritariamente hidrofílico, para $HLD > 0$, majoritariamente lipofílico e, para $HLD = 0$, o tensoativo apresenta a mesma afinidade pelas duas fases.

Essa definição permitiu que se estabelecesse uma relação mais precisa entre a formulação, a composição e a morfologia de uma emulsão, permitindo a criação da diagrama formulação-composição, mostrada na Figura 1 – . Um deslocamento vertical

nesse diagrama indica uma mudança na formulação, ou seja, uma mudança de HLD, e um deslocamento horizontal representa uma mudança na concentração – no extremo esquerdo o sistema contém somente óleo e na extrema direita, somente água. As emulsões normais segundo Bancroft, em que o tensoativo é solúvel na fase contínua, são representadas nas zonas B⁺, A⁺, A⁻ e C⁻, sendo que em B⁻ e C emulsões múltiplas (também chamadas de emulsões duplas), anormais segundo Bancroft, são formadas [6], [1], [24].

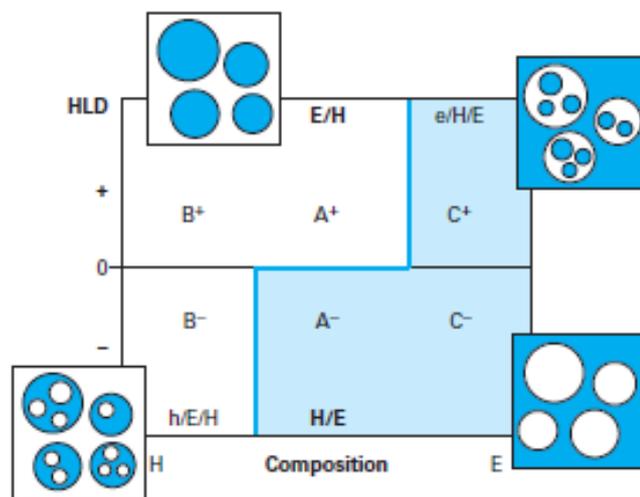


Figura 1 – Morfologia de emulsões de acordo com seu posicionamento no diagrama formulação-composição [24]

1.4. Métodos de emulsificações a baixa energia

1.4.1. Generalidades

A criação de uma emulsão exige o aumento da interface entre as duas fases líquidas, o que acarreta um aumento da energia livre do sistema. A variação de energia livre ΔG em função da criação de área interfacial é dada por [18, 15] :

$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad \text{Eq.4}$$

Com γ a tensão interfacial entre os líquidos, em N/m) e ΔA a variação total da área da interface (em m²). Assim, para aumentar a área interfacial entre os líquidos deve-se fornecer energia ao sistema. Levando em conta que para nanoemulsões essa variação de área corresponde a um aumento de dezenas de ordens de grandeza, a energia necessária para criar o sistema é muito grande.

Os processos de nanoemulsificação são, assim, divididos em duas grandes categorias : métodos a alta energia (homogeneizador de alta pressão, agitadores ultrassom, etc. [6]) e métodos a baixa energia. O primeiro tipo possui uma baixa eficácia energética, dado que estima-se que somente 0,1% da energia fornecida ao agitador é realmente utilizada para cisalhar as gotículas, o resto sendo dissipado em forma de calor e som [29]. Os métodos de baixa energia, por outro lado, se utilizam da energia interna do sistema para aumentar a eficácia da emulsificação.

1.4.2. Métodos a baixa energia

Os métodos a baixa energia são divididos em duas categorias, aqueles em que há uma mudança da curvatura do filme de tensoativo adsorvido à interface entre os líquidos e aqueles em que não há mudança de curvatura. O segundo caso corresponde aos processos de emulsificação espontâneos provocados pela dissolução de uma solução ternária água/óleo/tensoativo no limite da solubilidade (efeito Ouzo). Quando a solução é dissolvida, a mudança de composição faz com que o óleo não seja mais solúvel na água, forçando uma separação de fase que induz a uma emulsificação espontânea [19]. Os primeiros casos são os chamados métodos de inversão de fase, sendo engatilhados ou por uma mudança de temperatura (PIT – *Phase Inversion Temperature*) ou pela composição do meio (*PIC - Phase Inversion Composition*, também chamada de inversão catastrófica). A PIC, irreversível, é o método de mais fácil execução, no entanto o índice de dispersão das gotas da emulsão é maior que o obtido através da PIT [12].

1.4.3. PIC

A PIC consiste na adição progressiva de um dos componentes da emulsão ao sistema sob agitação. Tomando como exemplo a situação descrita na Figura 2, a adição gradual de água em uma emulsão água em óleo faz com que a hidratação da cabeça hidrofílica do tensoativo aumente, aumentando a afinidade do tensoativo pela fase aquosa. O aumento da hidratação da cabeça hidrofílica induz a uma mudança na curvatura do filme entre os líquidos, até que a curva chega a zero, chegando ao mínimo da tensão superficial e formando um sistema bi contínuo (também chamado de lamelar) que corresponde à composição em que se equilibra o caráter lipofílico-hidrofílico do tensoativo [29], [18]. Ao continuar a se adicionar água ao sistema, o

tensoativo muda de afinidade e a emulsão se inverte, formando gotas nanométricas devido à proximidade ao ponto de tensão superficial mínima [6].

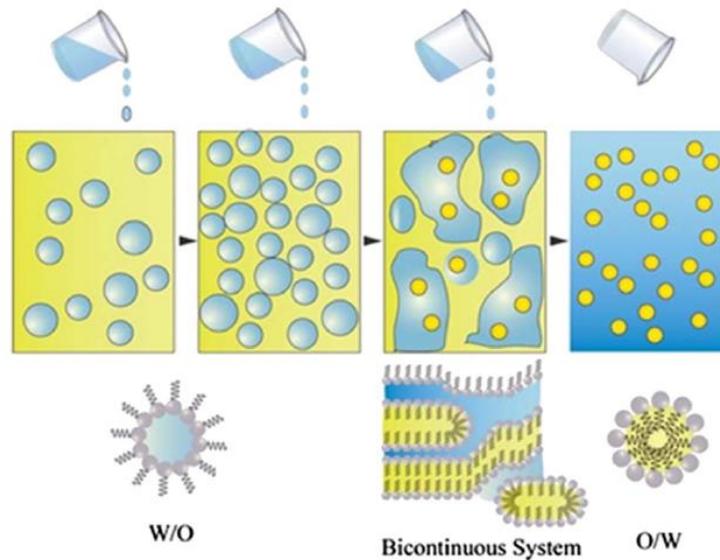


Figura 3 – Esquema representativo de uma inversão de fase por PIC [18].

1.4.4. PIT

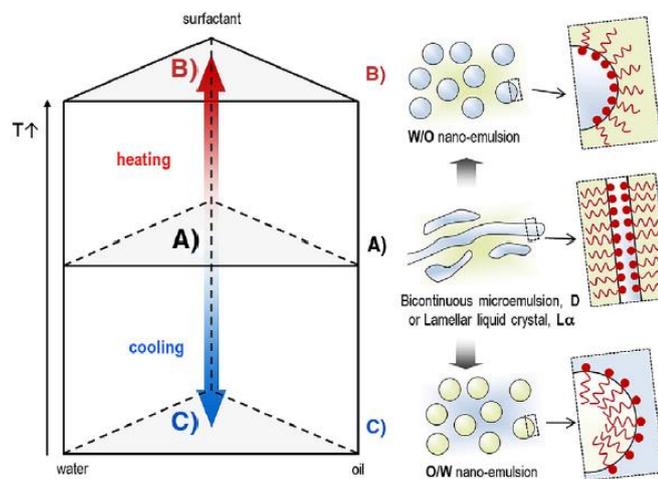


Figure 4 – Esquema da inversão de fase por temperatura (PIT) [29]

A PIT foi observada pela primeira vez por Shinoda [27], [28]. O autor notou que os tensoativos não iônicos são sensíveis à temperatura: a hidratação dos grupos éster das cabeças hidrofílicas diminui com o aumento da temperatura devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio estabelecidas com a água, levando a um aumento do caráter hidrofóbico da molécula. Dessa forma, quando o sistema é aquecido, o tensoativo chega a uma dada temperatura – temperatura de inversão de

fase – em que sua afinidade é a mesma pelas duas fases ($HLD = 0$) e a tensão interfacial é mínima ($10^{-5} - 10^{-2}$ mN/m) [29], como indicado na

Figura 5.

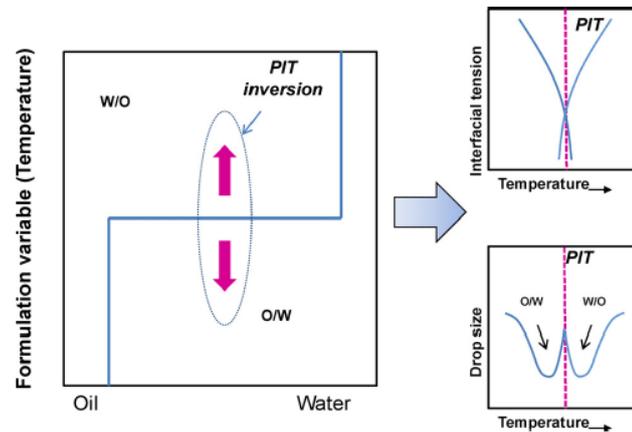


Figura 5 – Evolução da tensão interfacial e do tamanho das gotas de uma emulsão ao longo de uma inversão de fase transicional [6]

No momento da formulação ótima, baixas taxas de cisalhamento permitem formar gotas nanométricas, dado o ponto de mínima tensão superficial que acaba por minimizar o trabalho necessário para criar interface (vide equação 4). No entanto, a situação de baixa tensão superficial também favorece a coalescência das gotas, de modo que se faz necessária uma redução drástica da temperatura para estabilizar o sistema.

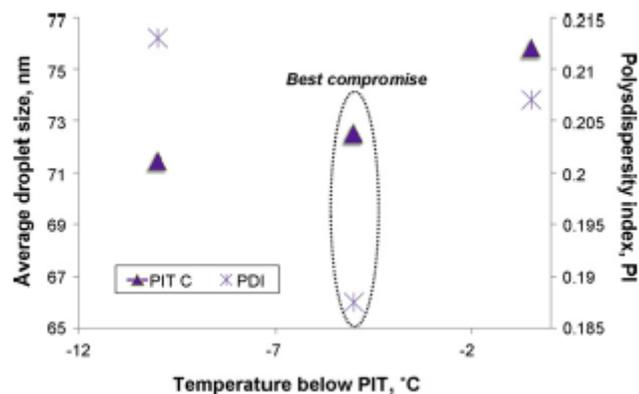


Figura 6 – Concessão entre o tamanho de gota e o índice de dispersão de emulsões obtidas pelo método da Near-PIT [6].

O método de *Near-PIT*, em que se aproxima da temperatura de PIT sem ultrapassá-la, também é utilizado para preparar nanoemulsões. Ele permite um melhor

controle da diminuição da tensão superficial, achando uma concessão entre facilitar o cisalhamento de gotas e induzir a coalescência das gotas formadas, produzindo uma dispersão mais homogênea das gotas – como evidenciado por Galindo-Alvarez (2011) na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** [5].

A temperatura de inversão de fase depende de diversos fatores, sendo um dos principais a salinidade e a natureza química dos sais colocados na fase aquosa [13], [3], [17], a concentração e propriedades dos tensoativos usados [26], [21] e as propriedades e concentração dos óleos [21]. Galindo-Alvarez et al. (2011) [6] notaram que a PIT aumenta com o aumento da concentração em tensoativo e diminui com o aumento da fração em volume do óleo. Mei et al. [17] observaram a diminuição da PIT com o aumento da proporção de tensoativo para óleo. Rao et McClements [21] notaram que a PIT aumenta com o aumento da corrente alquil de diferentes óleos para os mesmo tensoativos, dada a diminuição da curvatura dos tensoativos por penetração das moléculas menores entre as caudas hidrofóbicas.

Sais podem afetar de duas formas diferentes a temperatura de transição de fase dos tensoativos não iônicos [13][3][17]:

(i) Por efeito de *salting-in* (cátions di e trivalentes, H^+ , Ag^+ , Li^+ e ânions como I^- , SCN^- e ClO_4^-): os íons tem a tendência de formar complexos com o tensoativo e de aumentar sua hidratação, aumentando a PIT ;

(ii) Por efeito de *salting-out* (cátions como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ e ânions como F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e OH^-): os íons são solvatados preferencialmente pela água e a hidratação do tensoativo diminui, induzindo uma diminuição da PIT.

A sensibilidade do tensoativo à temperatura apresenta um problema à estabilidade das emulsões preparadas por PIT: a temperatura de estocagem dos produtos acabados deve ser significativamente à PIT para garantir uma tensão superficial suficientemente alta para evitar a coalescência. Shinoda et Sato [28] mostrara, que emulsões eram estáveis a uma temperatura entre 20 e 60°C mais baixa que a PIT e Rao et McClements [21] encontraram uma temperatura de estocagem ideal 27°C abaixo da PIT. Assim, a escolha do tensoativo não deve levar só em conta somente as temperaturas limitantes do processo, mas também às restrições de temperatura de estocagem e transporte dos produtos acabados.

Anton et al. [2] estudaram a influência dos ciclos de inversão de fase e observaram o aumento da estabilidade e a diminuição da concentração mínima em tensoativo que permitem estabilizar as emulsões. Isso foi explicado por um aumento da eficácia de adsorção dos componentes anfílicos na interface dos líquidos à cada ciclo de inversão.

1.5. Copolímeros em bloco como tensoativos

Os copolímeros em bloco que são constituídos por um bloco hidrofílico e um hidrofóbico apresentam propriedades anfílicas que os conferem comportamentos de auto associação e adsorção em superfície. Dessa forma, esse tipo de polímero é aplicado como tensoativo para diversas aplicações (detergência, emulsificação, liberação controlada, espumação, tratamentos de superfície e catálise por transferência de fase) [30], [8], [23].

A utilização de tensoativos poliméricos para formular emulsões apresenta certas vantagens em relação aos tensoativos de baixa massa molecular. Primeiramente, polímeros possuem uma estrutura modulável, dado que ao funcionalizar os monômeros ou ao incluir outros grupos na estrutura primária da macromolécula é possível agregar propriedades (tais quais biocompatibilidade, formação de filme, degradabilidade, resposta a estímulos externos etc.) à emulsão. Em segundo lugar, o tamanho ocupado pelas cadeias na superfície da gota pode aumentar a estabilidade da emulsão por aumentar a repulsão estérica entre as gotas da dispersão [25].

Uma das principais desvantagens do uso de polímeros como emulsificantes é o fato de que a diminuição da tensão superficial obtida com um polímero é menor que aquela obtida com um tensoativo de baixa massa molar. Assim, é crítica a determinação do comportamento superficial dessas moléculas, principalmente da tensão superficial dos sistemas em que eles são utilizados, para que se obtenha um processo de emulsificação eficiente.

1.5.1. Micelização.

De acordo com Riess (2003) [23] um fenômeno de micelização é observado quando copolímeros do tipo em discussão são dissolvidos em um solvente seletivo de um dos blocos, formando agregados de propriedades semelhantes às micelas

formadas por tensoativos de baixa massa molar. A estrutura de uma micela polimérica é ilustrada na Figura 7.

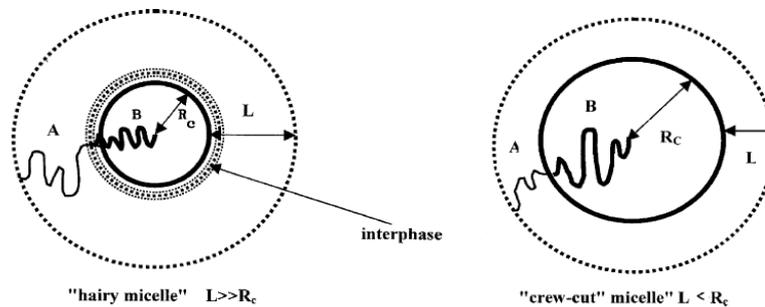


Figura 7 – Estrutura de uma micela formada por um copolímero bloco do tipo AB dissolvido em um solvente seletivo para o bloco A [23].

A presença de uma fase intermediária entre o centro e a coroa da micela é fortemente ligada ao parâmetro de interação de Flory χ_{AB} entre os blocos e entre cada bloco e o solvente. Para blocos em que os blocos são fortemente incompatíveis, a interface centro/corona é bem definida, mas, caso contrário, a divisão entre as duas zonas é menos clara.

Copolímeros anfifílicos apresentam, assim como os tensoativos de baixa massa molar, uma concentração dita concentração micelar crítica (CMC) a partir da qual as moléculas livres em solução se agregam e formam micelas. Acima dessa concentração, um equilíbrio é estabelecido entre cadeias livres em solução e cadeias auto associadas. Para tensoativos de baixa massa molar, esse equilíbrio é rapidamente atingido, mas, para tensoativos poliméricos, a lenta cinética de difusão das macromoléculas diminui a velocidade de agregação, fazendo com que o sistema se equilibre após repouso. Macroscopicamente, isso se traduz no tempo que a tensão superficial de uma solução com tensoativo polimérico demora para se estabilizar: enquanto a diminuição de γ é instantânea para tensoativos de baixa massa molar, percebe-se uma diminuição assintótica com o tempo.

Para sistemas em que o bloco que forma o centro das micelas apresenta uma T_g (temperatura de transição vítrea) elevada, o copolímero pode formar uma micela dita congelada (*frozen micelle*). Nesse caso, a migração de cadeias de um agregado² ao outro ou de um agregado para a solução é interrompida devido à cristalização do

² Fenômeno chamado de hibridização das micelas.

centro e o equilíbrio não é atingido. Isso foi observado, por exemplo, para copolímeros do tipo polietilenoglicol (PEO) e poliestireno (PS) do tipo PEO-b-PS e PEO-b-PS-b-PEO devido à temperatura de transição vítrea elevada do poliestireno, vítreo a temperatura ambiente [23]. Riez et Hurtrez (1996) [22], por exemplo, notaram que para copolímeros PEO-b-PS de massa molar elevada, o raio do centro e o número de agregação das micelas (número de moléculas por agregado) são constantes com o aumento do tamanho do bloco de PEO, mostrando a interrupção da cinética de micelização característica de micelas congeladas. Rager et al. (1999) [20] dissolveu um plastificante (adipato de dimetila) dentro de micelas de ácido poliacrílico-b-polimetacrilato de metila para aumentar a cinética de micelização, atingindo o equilíbrio termodinâmico do sistema.

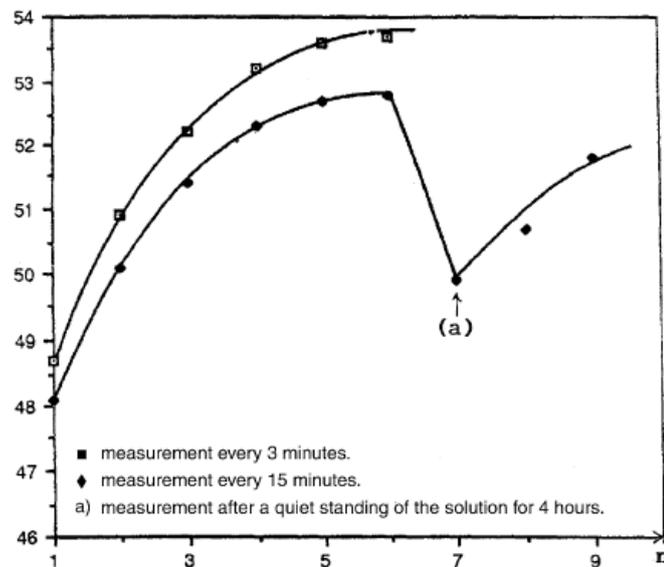


Figura 8 – Medidas consecutivas de tensão superficial através do método da lâmina de Wilhemy de uma solução aquosa de um copolímero PMMA₁₀-b-PEO₆₈ em uma concentração de 112mg/L [19].

As técnicas clássicas de medida da CMC para tensoativos de baixa massa molar (medida de tensão superficial por anel de Du Noüy, solubilização de corantes ou substâncias fluorescentes, medidas de difusão de luz etc.) também se aplicam para tensoativos poliméricos. No entanto, é importante notar que algumas técnicas de medida de tensão superficial podem interferir com o sistema estudado. Peter (1998) [19] notou um aumento na tensão superficial do sistema estudado para medidas consecutivas, mostradas na Figura 8, através do método da lama de Wilhemy. O autor explica o efeito observado por uma distorção da camada de polímeros adsorvida na

superfície do líquido devida à possível adsorção das cadeias à lâmina ou à uma cinética lenta de reestruturação das cadeias na superfície. Por mais que essa interferência seja conhecida na literatura, esse tipo de medida, junto à sua análoga que utiliza o anel de Du Noüy, ainda é largamente utilizada para caracterizar tensoativos poliméricos devido à sua facilidade de implementação [30], [8], [23], [32], [14], [9].

1.5.2. Dinâmica de adsorção

Uma das principais diferenças entre copolímeros anfifílicos e tensoativos de baixa massa molecular é, como discutido anteriormente, o tempo que o polímero e a superfície demoram para se equilibrar.

A descrição qualitativa da dinâmica de adsorção dos tensoativos normalmente leva em consideração que o a migração das moléculas até a superfície, assim como sua reorganização na interface são instantâneas. No entanto, a distribuição espacial das cadeias poliméricas adsorvidas muda com o aumento do recobrimento da superfície, o que invalida a hipótese assumida classicamente [8], [9]. Nesse sentido, análises dinâmicas de tensão superficial indicam um comportamento mais complexo de adsorção, dividido na literatura [31] em três partes :

- i) Difusão das macromoléculas em direção à interface do líquido;
- ii) Desdobramento das cadeias na interface;
- iii) Rearranjo das moléculas adsorvidas.

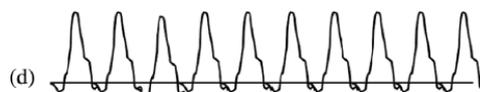


Figura 9 – Mecanismo de adsorção de um copolímero tribloco anfifílico na superfície água/ar [9].

Inicialmente, (i) é o processo limitante da adsorção em função da massa molar elevada dos polímeros e de possíveis aumentos de viscosidade da solução polimérica. A medida que a cobertura da superfície aumenta, (ii) e (iii) se tornam os processos limitantes à adsorção, em função da repulsão estérica e/ou eletrostática entre as cadeias. Essa sequência é ilustrada na Figura 9.

As moléculas de polímero emaranhadas se difundem até a interface do líquido (Figura 9a) e começam a se desdobrar (Figura 9b). Ao longo desse processo, a tensão superficial, que depende do número de segmentos de polímero adsorvidos na interface, diminui lentamente. A queda drástica em tensão superficial observada após esse primeiro período de difusão corresponde a uma saturação inicial da superfície (Figura 9c), sendo a queda associada ao rearranjo das cadeias na superfície em função da expulsão dos grupos hidrofóbicos da matriz aquosa e a compactação das cadeias. Um estado final de equilíbrio da tensão superficial é atingido no estado de organização e compactação máxima das cadeias, como mostrado na Figura 9d [8], [9][23], [31].

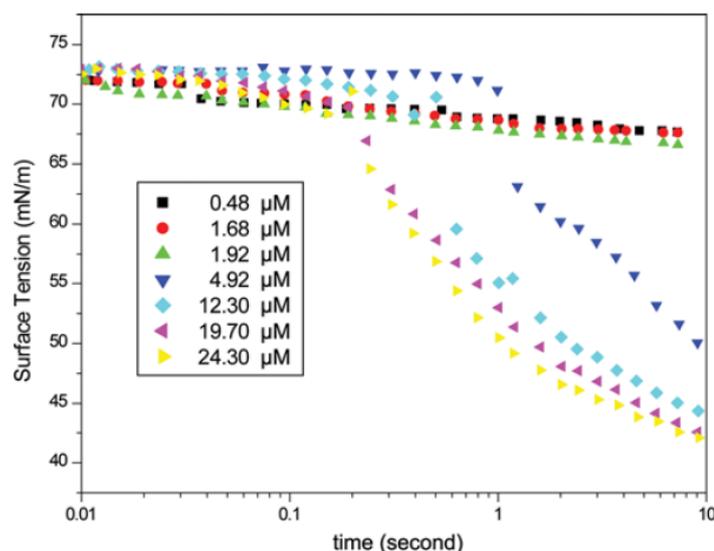


Figura 10 – Medidas dinâmicas da tensão superficial (DST) de um copolímero tri bloco do tipo PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ a diferentes concentrações [9].

As medidas dinâmicas de tensão superficial (DST) (Figura 10) efetuadas por Goswami et al. [9] demonstram esse mecanismo. Todas as concentrações testadas

apresentam o lento período de indução em que a tensão superficial diminui lentamente. Acima da concentração de 4,92 μM , percebe-se a ruptura da curva referente à saturação inicial da superfície. No entanto, nenhuma das concentrações testadas apresentam o estado de equilíbrio de tensão superficial em que não há variação do valor mesurado, uma evidência da baixa velocidade do mecanismo de adsorção. Os autores notam que a cinética de adsorção desses polímeros ainda é acelerada quando comparada a moléculas maiores, cujas medidas de DST são feitas durante horas.

1.5.3. *Efeito da adição de sais nas propriedades de copolímeros em solução*

De acordo com Lamas et al. [14], os íons que tem um efeito de *salting-out* são solvatados preferencialmente pela água, o que diminui a solubilidade dos copolímeros na água, aumentando a velocidade de adsorção na interface. Esse efeito pode ser compensado se o contra íon presente em solução apresenta uma tendência de *salting in*, ou seja, de formar complexos com o polímero aumentando sua hidratação. Nesse caso, a solubilidade das cadeias aumenta e a cinética acaba por diminuir.

Os autores estudaram o efeito de LiSO_4 para testar tal hipótese com copolímeros do tipo PEO-b-PPO-b-PEO e PS-PEO, dado que o cátion Li^+ forma complexos com os grupos éter dos blocos hidrofílicos. Em concentração baixa, o íon de lítio diminui a cinética de adsorção mesmo em presença do íon de sulfato, conhecido por seu efeito de *salting-out*. Em alta concentração do sal, no entanto, os grupos éter estão saturados em cátions, o que faz com que o efeito do ânion prevaleça e a cinética aumente novamente.

A diminuição da solubilidade do copolímero no solvente por efeito de *salting-out* faz também com que mais moléculas de adsorbam na interface, acarretando maior diminuição da tensão superficial. Para os copolímeros PS-PEO estudados por Lamas et al. [14], por exemplo, a presença do sal diminui a tensão superficial para uma concentração fixa do polímero e o mesmo $\Delta\gamma$ é percebido em uma solução de concentração alta em polímero e em uma a baixa concentração de PS-PEO mas em presença de sal.

1.5.4. Interação de copolímeros com tensoativos de baixa massa molecular.

A mistura de copolímeros bloco anfifílicos com tensoativos de baixa massa molar pode ser sinérgica caso a presença do segundo diminua a repulsão estérica entre os blocos hidrofílicos. Thummar et al. [30], por exemplo, estudaram misturas de um copolímero PEO₃₇-b-PPO₅₆-b-PPO₃₇ diversos tensoativos : SDS (aniônico), DTBA (catiônico) e Triton TX-100 (não iônico). Para certas composições, os autores notaram que os complexos copolímero-tensoativo aumentam a diminuição de tensão superficial, formando micelas com um raio hidrodinâmico menor e aumentam a CMC, mostrando uma interação sinérgica com todos os tensoativos utilizados.

1.6. Polímeros de solubilidade sensível a temperatura

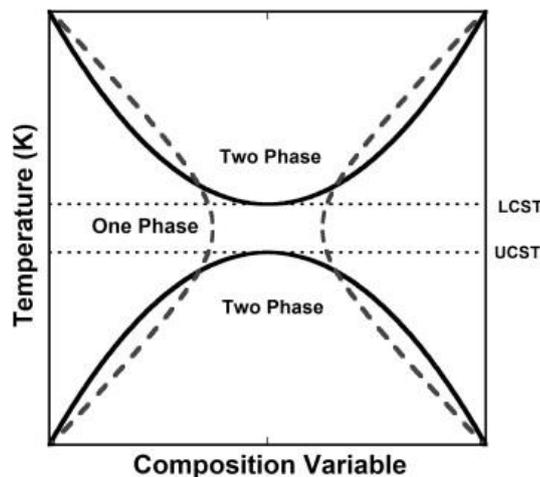


Figure 11 - Diagrama de fase de um polímero sensível a temperatura [4].

Polímeros termossensíveis apresentam uma temperatura de solução crítica na qual um polímero e um solvente específico (geralmente água) passam de uma zona de imiscibilidade para outra de miscibilidade [33][12]. Se, acima dessa temperatura, o polímero não é mais solúvel, a temperatura crítica é denominada *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), e, caso contrário, ela é denominada *Upper Critical Solution Temperature* (UCST), ver Figure 11.

No caso de tensoativos poliméricos, a LCST da substância em água é associada à PIT, dado que uma mudança na solubilidade indica uma desidratação das cadeias solvatadas, uma diminuição da hidrofiliicidade e, conseqüentemente, uma maior afinidade por fases apolares.

2. OBJETIVO

Em vista da vantagem energética apresentada pelo método de nanoemulsificação por inversão transicional induzida por temperatura (PIT) e das vantagens relacionadas às emulsões formuladas com tensoativos poliméricos discutidas na introdução, é interessante sintetizar e caracterizar um copolímero em bloco que apresente uma PIT, para em seguida avaliar seu comportamento enquanto emulsificante.

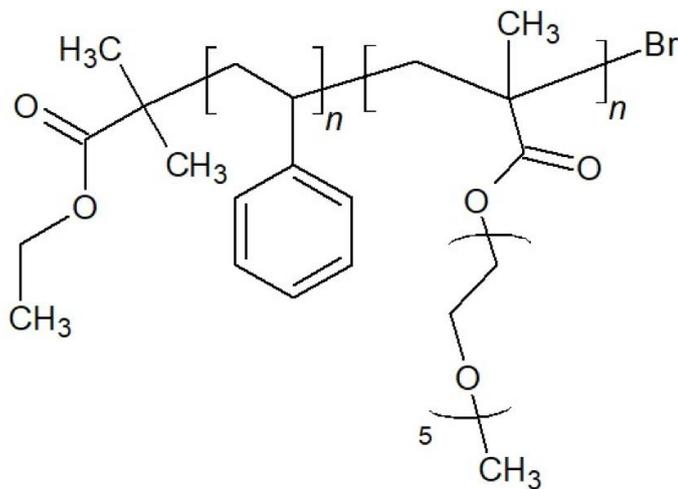


Figura 12 – Estrutura do copolímero PS-b-POEGMA estudado.

Dessa forma, copolímeros compostos de um bloco de poliestireno (PS) e um bloco de polietileno glicol metil éter metacrilato (POEGMA), de estrutura ilustrada na Figura 12, foram sintetizados e estudados dentro de um projeto de doutorado no Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) da École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), em Nancy (França). O bloco de PS é hidrofóbico e, em analogia aos tensoativos de baixa massa molecular, o bloco hidrofílico de POEGMA apresenta grupos etoxilados cuja hidratação depende da temperatura. Depois de sintetizados, os polímeros foram usados para nanoemulsificar um sistema de água e dodecano.

Para estudar a influência de parâmetros estruturais tais quais massa molar total e massa molar de cada um dos blocos do copolímero no processo de emulsificação, copolímeros de diferentes estruturas moleculares (apresentadas na Tabela 1) foram sintetizados e sua LCST foram determinadas.

Copolímeros	M _n PS-Br [g/mol]	M _n POEGMA [g/mol]	M _n total [g/mol]	POEGMA/PS	LCST (°C)
COPO-17	1900	19400	21300	10,2	42
C1	1200	16300	17500	13,6	51
C3	1900	31900	33800	16,8	54

Tabela 1 – Diferentes aspectos estruturais de copolímeros PS-b-POEGMA sintetizados.

Esse trabalho se focalizou, inicialmente, em uma revisão bibliográfica para compreender o comportamento superficial de copolímeros bloco anfifílicos e, em seguida, na caracterização físico-química dos polímeros sintetizados através de medidas de tensão superficial. Foram realizadas medidas de tensão superficial água/ar e água/dodecano através do método do anel de Du Noüy para os copolímeros dissolvidos na água. As macromoléculas foram comparadas a um tensoativo de baixa massa molar sensível a temperatura largamente usado na indústria, o Brij30, de fórmula detalhada na Figura 13.

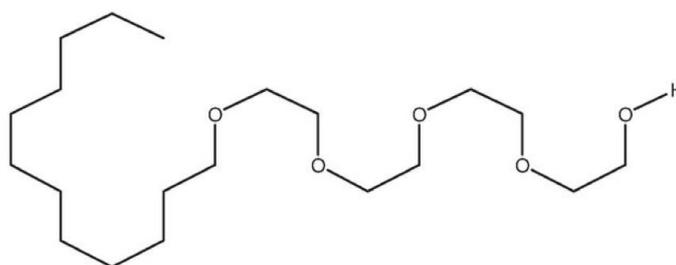


Figura 13 – Estrutura de uma molécula de Brij30.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1. Preparação das Soluções

Para minimizar a contaminação das amostras, toda a vidraria utilizada no experimento foi lavada com detergente e enxaguadas, primeiramente, com água 3 vezes, em seguida com etanol por 3 vezes e, finalmente, com água MilliQ®. A limpeza das vidrarias foi feita um dia anterior ao experimento e os béqueres foram armazenados em uma estufa a 25°C, para garantir uma secagem completa no dia em que as medidas fossem realizadas.

Os copolímeros PS-b-POEGMA foram adicionados a uma solução de NaCl 2% e colocados sob agitação por no mínimo 12 horas para assegurar a completa dissolução do polímero. Essas soluções, que correspondem às concentrações máximas usadas de cada um dos compostos, foram em seguida diluídas progressivamente usando uma balança de precisão. As diluições foram feitas colocando, com uma pipeta de Pasteur descartável, uma quantidade específica da solução concentrada em um béquer e adicionando uma solução de NaCl 2% até completar 20g. Os béqueres (de 50mL) foram tampados com vidros de relógio previamente higienizados para evitar contaminação por poeira durante o armazenamento. Para os testes de tensão superficial água/ar, as soluções foram utilizadas diretamente. Para os testes com dodecano, o óleo foi adicionado delicadamente pelas paredes do béquer para evitar alguma perturbação da interface, como por exemplo a criação de bolhas, e a mistura bifásica foi colocada em repouso tampada com vidros relógios.

O mesmo processo foi utilizado para a preparação das soluções de Brij 30 (Aldrich®, de pureza > 99%).

3.2. Medidas de tensão superficial

A tensão superficial e interfacial dos sistemas água/ar e água dodecano, respectivamente, foi medida usando um tensiômetro K9 da KRÜSS®, acoplado a um anel de platina de Noüy. As medidas foram realizadas após um repouso mínimo de 24hrs para permitir o estabelecimento do equilíbrio de adsorção das cadeias poliméricas à interface. Para os sistemas água/dodecano, medidas de tensão foram realizadas após uma semana de repouso para confirmar ou refutar a hipótese de equilíbrio até 24h de repouso.

As amostras foram avaliadas da menos concentrada para as mais concentradas, sendo que entre cada amostra o anel foi enxaguado duas vezes com etanol 99% e duas vezes com água MilliQ. Sua secagem foi feita aquecendo-o com um maçarico de propano para garantir que nenhum resíduo interagisse com a nova amostra. Cada ponto experimental foi repetido por no mínimo 5 vezes e até 10 para garantir um desvio padrão aceitável das medidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Medidas de Tensão Superficial (Água/Ar)

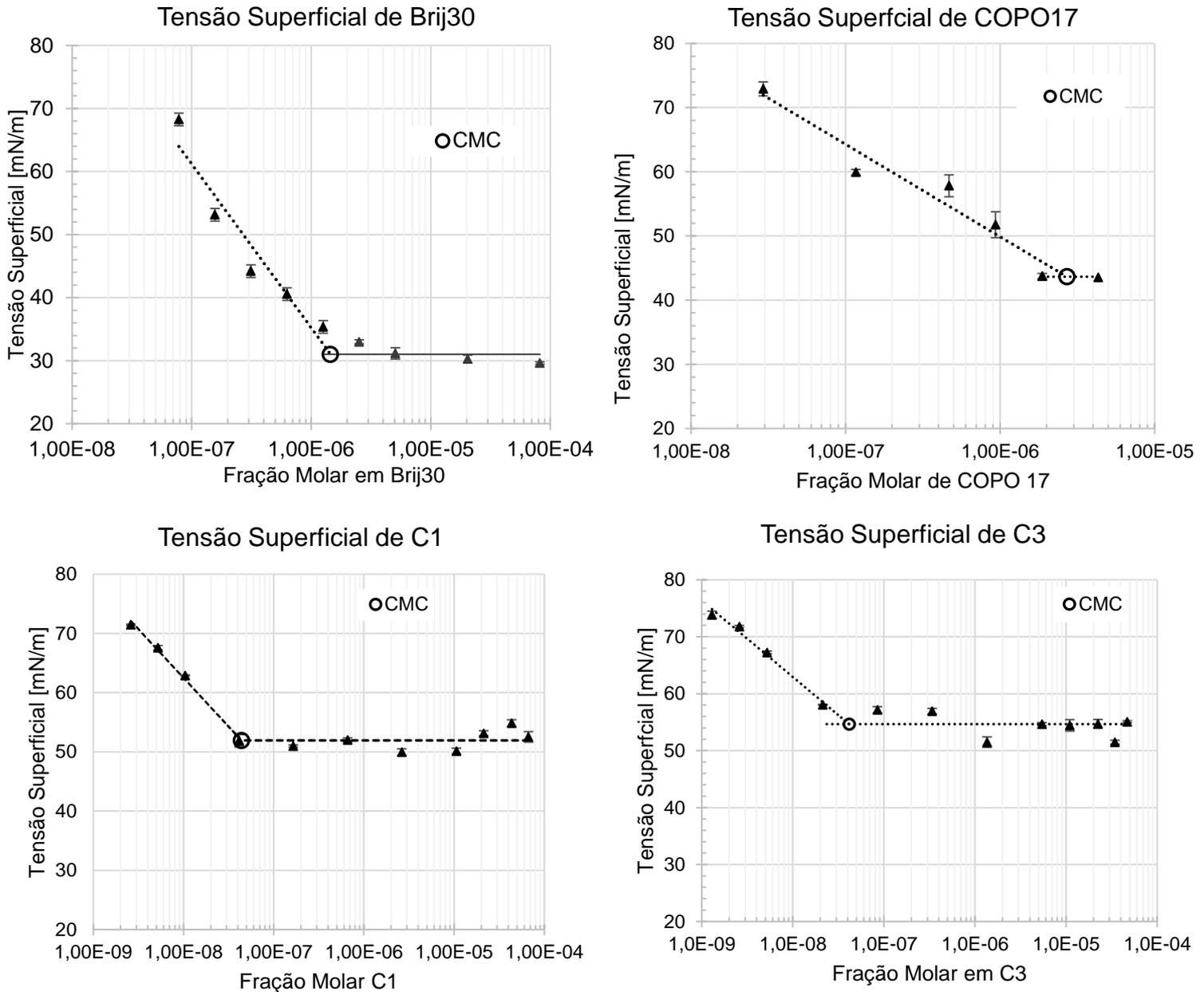


Figura 14 – Medidas de tensão superficial depois de 24 horas de repouso para os diferentes tensoativos estudados.

A CMC foi calculada usando uma regressão linear do logaritmo da fração molar em polímero. Ela é dada pelo momento em que a tensão superficial deixa de variar e assume um valor constante com o aumento de concentração, sendo encontrada graficamente através do ponto de cruzamento da regressão com o patamar de tensão. Para validar a montagem experimental, o primeiro tensoativo mensurado foi o Brij30,

cuja CMC é conhecida na literatura (vide Tabela 2). O valor experimental obtido se aproxima daqueles achados em outros trabalhos, validando o protocolo utilizado.

CMC em fração molar (10^{-6})	Referência
1,45	Experimental
1,2	López-Cervantes et al. [15]
1,81	Kjellin et Claesson [11]
1,56	Dong et Hao [5]
2,32	

Tabela 2 – Comparação entre o valor experimental e valores encontrados na literatura para o Brij 30.

Os valores de CMC e de tensão superficial média após a CMC são mostrados na Tabela 3. Vale ressaltar que, como os polímeros testados foram sintetizados pelo doutorando responsável pelo trabalho, as quantidades de amostra de cada um dos copolímeros eram reduzidas, impossibilitando um número maior de experiências. Um exemplo dessa limitação se traduz nos resultados insuficientes obtidos para o COPO17. A quantidade de polímero disponível para teste era tal que não foi possível formular soluções de fração molar maior que aproximadamente $4 \cdot 10^{-5}$, concentração na qual o patamar de tensão superficial não é claramente definido. Consequentemente, a estimativa da CMC para o composto é consideravelmente menos exata que para os demais polímeros.

Composto	CMC em fração molar [$\cdot 10^{-8}$]	$\bar{\gamma}_{\text{CMC}}$ [mN/m]	$\bar{\gamma}$ sem TSA
Brij30	145,0	$31,0 \pm 1,3$	$74,9 \pm 0,9$
COPO17	270,6 ^(a)	$43,7 \pm 0,3$ ^(a)	
C1	4,4	$51,9 \pm 1,6$	
C3	4,2	$54,7 \pm 2,1$	

Tabela 3 – CMC e tensão superficial (água/ar) média depois da CMC para os diferentes compostos estudados (a) os valores exibidos para COPO17 são menos confiáveis que os demais em função da massa restrita de polímero disponível para teste.

A inclinação da curva de tensão superficial em função da concentração dá informações sobre a forma com a qual as moléculas se adsorvem à interface. O excesso superficial de um composto i (Γ_i , dado em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$), que representa a concentração de moléculas adsorvidas à interface, pode ser calculada usando a

equação da isoterma de adsorção de Gibbs, dado que o sistema é extremamente diluído antes da CMC [25]. O excesso de superfície é dado por:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_i} \right)_{T,P} \quad \text{Eq.5}$$

R é a constante universal dos gases em J/(mol.K), T a temperatura em K, γ a tensão superficial em N.m⁻¹ e C a concentração em mol/L. Tendo o valor do excesso superficial, é possível calcular a área A_i , em nm², ocupada por cada molécula do composto i na interface através da relação :

$$A_i = \frac{10^{-18}}{N_A \Gamma_i} \quad \text{Eq.6}$$

N_A é o número de Avogadro. Os valores obtidos de excesso superficial e de área ocupada na interface água/ar para cada tensoativo estudado são dados na Tabela 4.

Composto	Γ [10 ⁻⁶ mol.m ⁻²]	A_i (nm ²)
Brij30	4,6	0,36
COPO17	2,6	0,65
C1	2,9	0,56
C3	2,4	0,69

Tabela 4 – Excesso de superfície e área ocupada na interface água/ar para cada um os tensoativos estudados.

O resultado mais evidente das medidas realizadas é o efeito direto da massa molar nos dois parâmetros avaliados. Em média, os copolímeros ocupam uma área em média 76% maior na superfície que o tensoativo de baixa massa molar, em acordo com a teoria discutida na introdução. Isso acarreta em um excesso de superfície menor, dado que menos moléculas de polímero são necessárias para que se sature a superfície e, conseqüentemente, uma CMC mais baixa, como observado para C1 e C3 na Tabela 3. Além disso, percebeu-se um comportamento proporcional inversamente proporcional entre a massa molar e a diminuição de tensão superficial: quanto menor o tensoativo, maior o $\Delta\gamma$ observado. Isso pode ser explicado pelo fato de que, quanto maior a área ocupada, menor é a compactação da monocamada adsorvida e, logo, menor é o $\Delta\gamma$.

Comparando C1 a C3, além do aumento da massa molar (respectivamente 17500 e 33800 g/mol), o aumento do caráter hidrofílico dos polímeros (razão PEOGMA/PS de 13,6 para C1 e de 16,8 para C3) induz uma diminuição da CMC. Um aumento da hidrofilicidade resulta em um raio de solvatação maior para o polímero C3, aumentando a repulsão estérica entre as cabeças e diminuindo o número de moléculas adsorvidas a interface. Dado que menos moléculas ficam adsorvidas, maior é a tendência de micelização e menor é a CMC.

4.2. Medidas de Tensão Interfacial (Água/Dodecano)

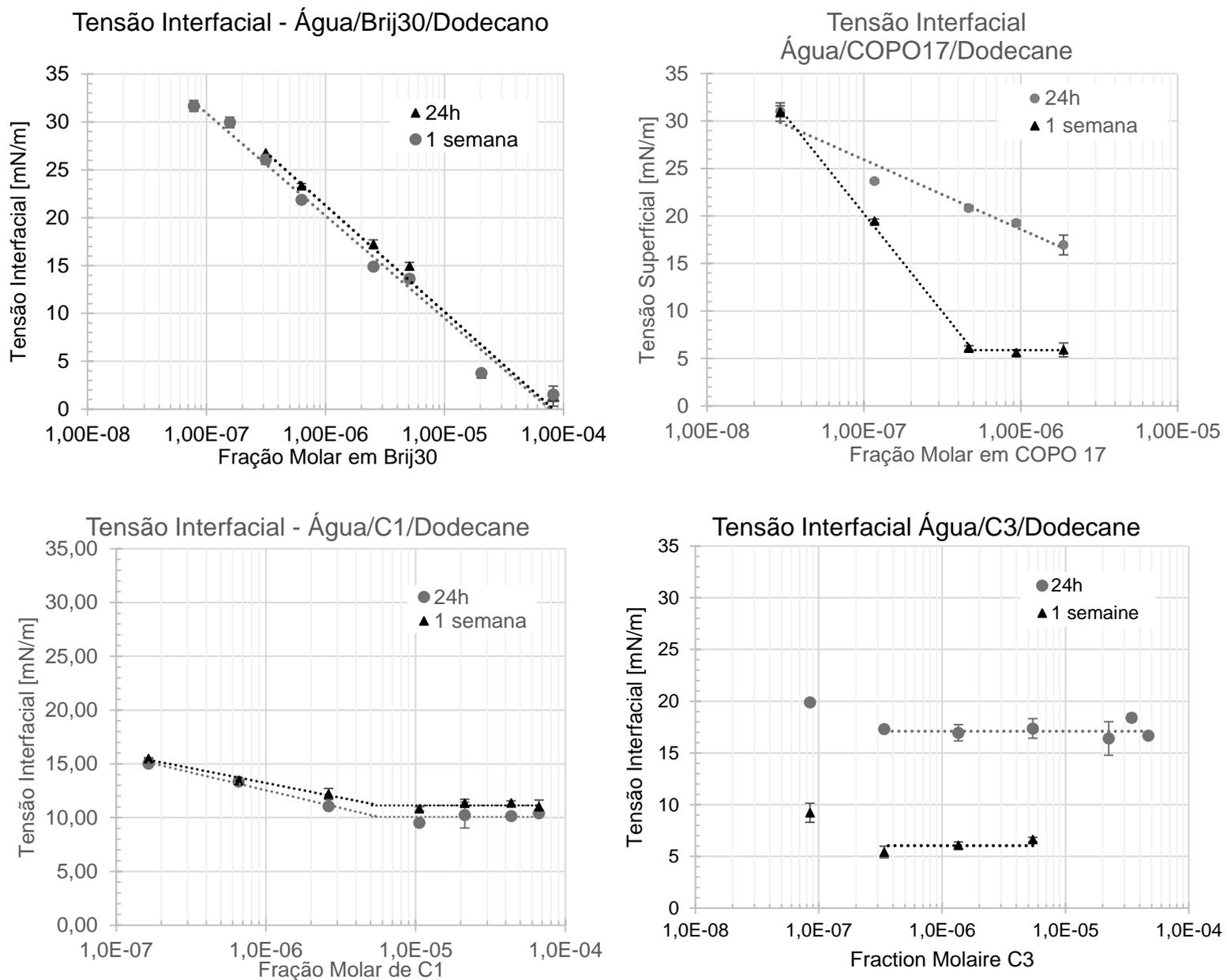


Figura 15 – Medidas de tensão interfacial água/dodecano para os diferentes compostos estudados.

As medidas de tensão interfacial entre dodecano e as soluções contendo os tensoativos são mostradas na Figura 16. Um primeiro resultado evidenciado pelas medidas é a mudança dos valores de tensão interfacial depois de 24 horas para depois de uma semana para os copolímeros COPO17 e C3, indicando que, mesmo após 24 horas de repouso, o equilíbrio não havia sido atingido na interface. Para C1, não foi observada uma diminuição significativa da tensão interfacial após 1 semana de repouso, um indicativo de que dentro das primeiras 24h o sistema já atinge seu equilíbrio. Nenhuma diminuição foi percebida entre a solução de Brij30 em repouso por menos de 1h e por uma semana, o que valida a hipótese clássica de adsorção imediata para tensoativos de baixa massa molar. De modo geral, um aumento de \overline{M}_n resultou na diminuição da cinética de difusão, adsorção e rearranjo das moléculas estudadas na interface, em acordo com a literatura explorada na introdução.

$\bar{\gamma}$ sem tensoativo	Composto	Tempo de repouso	CMC em fração molar (10^{-7})	$\bar{\gamma}_{\text{CMC}}$ (mN/m)
$40,6 \pm 0,3$	COPO17	1 semana	5,0	$5,9 \pm 0,7$
	C1	24 h	57,4	$11,4 \pm 0,4$
		1 semana	56,6	$10,1 \pm 0,7$
	C3 ^(a)	24h	0,9 – 2,0	$17,1 \pm 1,1$
		1 semana		$6,0 \pm 0,6$

Tabela 5 – CMC e tensão interfacial água/dodecano média depois da CMC para os compostos estudados.

A determinação da CMC dos compostos em presença da fase sobrenadante de dodecano não foi possível para os sistemas com Brij30 e C3. Para o primeiro, os valores de tensão superficial acima de uma fração molar de $1 \cdot 10^{-4}$ se encontra numa faixa, entre 0 e 1 mN/m, em que o tensiômetro não fornece valores confiáveis por conferir erros de mais de 50% do valor medido. Com isso, não foi possível observar o patamar de tensão necessário para o estabelecimento da CMC. Para C3, somente um ponto fora do patamar de concentração foi obtido com as soluções preparadas – não há como estabelecer uma regressão utilizando-se somente de um ponto experimental. Pode-se estimar que a CMC se encontra na faixa de fração molar entre 0,9 e $2 \cdot 10^{-7}$, mas nenhuma solução mais diluída foi realizada para confirmar tal estimativa devido a limitação da quantidade disponível de polímero sintetizado. Os valores que foram possíveis de se obter são mostrados na Tabela 5.

Os cálculos de excesso superficial e de área ocupada por cada molécula não foram realizados para os polímeros pelo limitado número de pontos antes da CMC, que impossibilitam o estabelecimento de uma boa regressão.

A CMC dos sistemas em presença de óleo é no mínimo uma ordem de grandeza mais elevadas que para o sistema água/ar. A presença de uma fase apolar aumenta a solvatação dos grupos hidrofóbicos expulsos da fase aquosa e, por consequência, ele diminui a repulsão da força de Van der Waals entre as cabeças hidrofílicas. Isso induz a uma diminuição da superfície ocupada por cada molécula, aumentando a CMC por um aumento da concentração de tensoativos na interface [31]. Pelo mesmo motivo, a CMC aumenta com a diminuição da massa molar como citado na literatura [25], dado que moléculas menores ocupam menos espaço na interface.

5. CONCLUSÃO

O processo de emulsificação por inversão de fase é uma alternativa que demanda gastos energéticos reduzidos para obter emulsões finas, principalmente para nanoemulsões. Nesse âmbito, tensoativos poliméricos podem ser sintetizados com uma estrutura definida que responda bem ao processo de inversão por temperatura, produzindo emulsões de propriedades distintas.

As medidas realizadas apresentam uma boa reprodutibilidade, dados os desvios padrões encontrados majoritariamente entre 0 e 5% do valor da tensão superficial. Os resultados mostram a eficiência dos compostos sintetizados em reduzir a tensão superficial dos sistemas estudados, permitindo sua aplicação enquanto emulsionante. No entanto, como esperado pela literatura, os copolímeros são menos eficazes na redução de tensão superficial que o tensoativo de baixa massa molar. Além disso, foi possível observar a cinética de adsorção dos polímeros, que se comportou de modo semelhante àquela descrita na literatura.

REFERENCES

- [1] Anton, N., Benoit, J., & Saulnier, P. (2008). Design and production of nanoparticles formulated from nano-emulsion templates—A review. *Journal Of Controlled Release*, 128(3), 185-199. doi: 10.1016/j.jconrel.2008.02.007
- [2] Anton, N., Gayet, P., Benoit, J., & Saulnier, P. (2007). Nano-emulsions and nanocapsules by the PIT method: An investigation on the role of the temperature cycling on the emulsion phase inversion. *International Journal Of Pharmaceutics*, 344(1-2), 44-52. doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.04.027
- [3] Astaraki, A. (2016). The effect of concentration of surfactant and electrolyte on the pit and droplet sizes nanoemulsions of n-dodecane in water. *Russian Journal Of Applied Chemistry*, 89(1), 84-89. doi: 10.1134/s10704272160010134
- [4] CLARK, E.; LIPSON, J. LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends. *Polymer*, v. 53, n. 2, p. 536-545, 2012.
- [5] Dong, R., & Hao, J. (2010). Complex Fluids of Poly(oxyethylene) Monoalkyl Ether Nonionic Surfactants. *Chemical Reviews*, 110(9), 4978-5022. doi: 10.1021/cr9003743
- [6] Galindo-Alvarez, J., Boyd, D., Marchal, P., Tribet, C., Perrin, P., & Marie-Bégué, E. et al. (2011). Miniemulsion polymerization templates: A systematic comparison between low energy emulsification (Near-PIT) and ultrasound emulsification methods. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 374(1-3), 134-141. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.11.019
- [7] Ganachaud, F., & Katz, J. (2005). Nanoparticles and Nanocapsules Created Using the Ouzo Effect: Spontaneous Emulsification as an Alternative to Ultrasonic and High-Shear Devices. *Chemphyschem*, 6(2), 209-216. doi: 10.1002/cphc.200400527
- [8] Goswami, A., Hassan, P., & Bhagwat, S. (2015). Static and dynamic surface tension behaviour of a triblock copolymer and a non ionic surfactant mixture. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 484, 190-196. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.07.019
- [9] Goswami, A., Verma, G., Hassan, P., & Bhagwat, S. (2015). Equilibrium and Dynamic Surface Tension Behavior of Triblock Copolymer PEO-PPO-PEO in Aqueous Medium. *Journal Of Dispersion Science And Technology*, 36(6), 885-891. doi: 10.1080/01932691.2014.936021

- [10] Griffin, W.C. (1949) Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *Journal of Cosmetic Science*, 1, 311-326.
- [11] Kjellin, U., & Claesson, P. (2002). Surface Properties of Tetra(ethylene oxide) Dodecyl Amide Compared with Poly(ethylene oxide) Surfactants. 2. Effect of the Headgroup on Surface Forces. *Langmuir*, 18(18), 6754-6763. doi: 10.1021/la0255525
- [12] Le Neindre, B., Cancouët, P. (2009). Des matériaux intelligents : les polymères stimulables. *Techniques de l'Ingénieur*, réf IN69 V1.
- [13] Liew, J., Nguyen, Q., & Ngothai, Y. (2010). Effect of sodium chloride on the formation and stability of n-dodecane nanoemulsions by the PIT method. *Asia-Pacific Journal Of Chemical Engineering*, 5(4), 570-576. doi: 10.1002/apj.445
- [14] Llamas, S., Mendoza, A., Guzmán, E., Ortega, F., & Rubio, R. (2013). Salt effects on the air/solution interfacial properties of PEO-containing copolymers: Equilibrium, adsorption kinetics and surface rheological behavior. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 400, 49-58. doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.015
- [15] López-Cervantes, J., Gracia-Fadrique, J., Calvo, E., & Amigo, A. (2013). Surface tensions, densities, and speeds of sound for aqueous solutions of lauryl ether ethoxylates. *Fluid Phase Equilibria*, 356, 193-200. doi: 10.1016/j.fluid.2013.07.031
- [16] McClements, D. (2012). Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. *Soft Matter*, 8(6), 1719-1729. doi: 10.1039/c2sm06903b
- [17] Mei, Z., Xu, J., & Sun, D. (2011). O/W nano-emulsions with tunable PIT induced by inorganic salts. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 375(1-3), 102-108. doi: 10.1016/j.colsurfa.2010.11.069
- [18] Perazzo, A., Preziosi, V., & Guido, S. (2015). Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Advances In Colloid And Interface Science*, 222, 581-599. doi: 10.1016/j.jcis.2015.01.001
- [19] Peter, P. (1998). *Controlled agglomeration of latexes by block copolymers* (PhD). Université Haute Alsace, France.
- [20] Rager T, Meyer WH, Wegner G. Micelle formation of PAA– PMMA block copolymers in mixtures of water with organic solvents. *Macromol Chem Phys* 1999;200:1672–80.

- [21] Rao, J., & McClements, D. (2010). Stabilization of Phase Inversion Temperature Nanoemulsions by Surfactant Displacement. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 58(11), 7059-7066. doi: 10.1021/jf100990r
- [22] Riess G, Hurtrez G. Block copolymers: synthesis, colloidal properties and application possibilities of micellar systems. In: Webber SE, Munk P, Tuzar Z, editors. sssss327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1996. p. 33–51.
- [23] Riess, G. (2003). Micellization of block copolymers. *Progress In Polymer Science*, 28(7), 1107-1170. doi: 10.1016/s0079-6700(03)00015-7
- [24] Salager, J.L., Anton, R., Aubry, J.M, (2006). Formulation des émulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'Ingénieur*, réf j2158 v1.
- [25] Sasaki, Y., Konishi, N., Kasuya, M., Kohri, M., Taniguchi, T., & Kishikawa, K. (2015). Preparation of size-controlled polymer particles by polymerization of O/W emulsion monomer droplets obtained through phase inversion temperature emulsification using amphiphilic comb-like block polymers. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 482, 68-78. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.04.019
- [26] Ševčíková, P., Kašpárková, V., Vltavská, P., & Krejčí, J. (2012). On the preparation and characterization of nanoemulsions produced by phase inversion emulsification. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 410, 130-135. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.06.031
- [27] Shinoda, K., & Saito, H. (1968). The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 26(1), 70-74. doi: 10.1016/0021-9797(68)90273-7
- [28] Shinoda, K.; Saito, H. (1969) Stability of O/W type emulsions as functions of temperature and HLB of emulsifiers; emulsification by PIT method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30 (2), 258.
- [29] Solans, C., & Solé, I. (2012). Nano-emulsions: Formation by low-energy methods. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, 17(5), 246-254. doi: 10.1016/j.cocis.2012.07.003
- [30] Thummar, A., Sastry, N., Verma, G., & Hassan, P. (2011). Aqueous block copolymer–surfactant mixtures—Surface tension, DLS and viscosity measurements and their utility in solubilization of hydrophobic drug and its controlled release. *Colloids*

And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, 386(1-3), 54-64. doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.06.027

[31] Ward, A., & Regan, L. (1980). Pendant drop studies of adsorbed films of bovine serum albumin. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 78(2), 389-394. doi: 10.1016/0021-9797(80)90578-0

[32] Yan, X., Zhai, Z., Song, Z., Shang, S., & Rao, X. (2017). Synthesis and properties of polyester-based polymeric surfactants from diterpenic rosin. *Industrial Crops And Products*, 108, 371-378. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.06.060