



Paola Severo Duarte

EMULSÕES ESTABILIZADAS POR CRISTAIS LÍQUIDOS

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Ana Percebom

Rio de Janeiro
Novembro de 2020



Paola Severo Duarte

EMULSÕES ESTABILIZADAS POR CRISTAIS LÍQUIDOS

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof.^a Ana Maria Percebom

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Marcio da Silveira Carvalho

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dr^a. Roberta Kamei Rodrigues

PUC-Rio

Prof.^a Aurora Pérez Gramatges

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de novembro de 2020.

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Paola Severo Duarte

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio em 2018. Participou de pesquisas em diferentes áreas da química durante a graduação. É pesquisadora no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&NLab) da PUC-Rio. Atua principalmente na área de Físico-Química de Coloides.

Ficha Catalográfica

Duarte, Paola Severo

Emulsões estabilizadas por cristais líquidos / Paola Severo Duarte ; orientador: Ana Maria Percebom. – 2020.

172 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2020.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Emulsões. 3. Estabilidade. 4. Cristais líquidos. 5. Surfactantes. I. Percebom, Ana Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que estiveram comigo durante essa jornada, me apoiando e me incentivando sempre que precisei. Primeiramente, agradeço aos meus pais, Fátima e Marcos, por todo o amor, carinho e paciência, todos os ensinamentos e todo o suporte que me deram ao longo dos anos. Vocês sempre me ajudaram nas minhas decisões, me apoiaram nos momentos mais difíceis, me motivaram nos estudos e sempre acreditaram em mim. Sem vocês, nada disso seria possível.

Aos meus avós, Martha e Pedro (*in memoriam*), por sempre acreditarem no meu potencial e vibrarem com as minhas conquistas. À minha irmã, Marcela, que sempre se preocupou comigo e esteve presente na minha vida. À toda a minha família, primos e tios, pelo carinho de sempre e por todo o apoio durante essa jornada. Em especial, ao meu primo Rafael, por ser um grande amigo e sempre estar ao meu lado, mesmo que de longe.

Ao Pedro Rodrigues, meu companheiro, por sempre me incentivar, me ouvir e me entender. Você sempre esteve presente quando eu mais precisei e me ajudou a tomar decisões difíceis, sendo o meu parceiro de todas as horas. Nosso companheirismo foi essencial para tornar essa trajetória mais leve. Obrigada por acreditar em mim mais do que eu mesma e me apoiar na busca dos meus sonhos.

Às minhas amigas do colégio Teresiano, Isabela Almeida, Mariana Fadul, Mariana Souza, Mariana Dias, Barbara Lessa, Thais Castro, Alexandra Leontsinis, Natalia Hollanda, Fernanda Ximenes, Maria Fernanda Tambasco, Juliana Mathias, Alessandra Secondo, Victoria Bottrel, Julia Estrella e Ananda Morgado, por estarem presentes na minha vida há muitos anos, e por fazerem cada dia valer a pena. Vocês foram fundamentais nessa caminhada, e só tenho a agradecer por todos os momentos que vivemos juntas. Sou extremamente sortuda, grata e feliz pela nossa amizade de tanto tempo!

Aos meus amigos do Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&N Lab.), que me acompanharam durante a realização desse projeto: Francesca Fornasier, Lais Helena, Lina Morantes, Matheus Ouverney, Oscar Martinez, Tamyres Bernardo, Thamiris Vilar, Victória Régia e Sarah de Marchi. Obrigada por todo o apoio e suporte durante essa trajetória, e pela troca de conhecimentos nas apresentações dos trabalhos. Um agradecimento especial à Gabriela Fonseca, por sempre me incentivar a dar o meu melhor, pelos momentos

de risada e descontração, e por tudo que vivenciamos juntas desde a graduação. Um outro agradecimento especial à Lukas Macedo, meu melhor amigo desde o colégio, que sempre esteve comigo nos momentos bons e ruins. Você foi essencial em todas as etapas da minha vida, sempre acreditou em mim, me incentivou e me aconselhou com palavras de conforto. Nós compartilhamos muitas dificuldades durante a graduação e o mestrado, mas sempre seguimos juntos, apoiando um ao outro. Obrigada por ter tornado os meus dias mais alegres, principalmente quando tudo parecia dar errado. Não tenho palavras para descrever a nossa amizade.

Ao Grupo de Reologia (GReo), do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da PUC-Rio, pelo uso da infraestrutura do laboratório e pelo apoio técnico. Um agradecimento especial à Roberta Kamei, por me ajudar no tratamento dos dados de Reologia e por ser uma pessoa muito receptiva, sempre aberta a discussões, me proporcionando novos conhecimentos e diferentes reflexões.

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pelas análises de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS).

Aos funcionários e professores do Departamento de Química da PUC-Rio, por toda a assistência e ensinamentos durante a pós-graduação.

Ao CNPq, à FAPERJ e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, pela bolsa de isenção e por todo o investimento e infraestrutura necessários para a execução desse projeto.

E, por fim, à minha orientadora, Professora Ana Maria Percebom, pelos conhecimentos, pela dedicação a seus alunos e por sempre nos incentivar a dar nosso melhor. A sua orientação, o seu entusiasmo e a sua paixão por ensinar foram essenciais para a realização desse projeto. Obrigada por todo o apoio durante essa jornada, sem você essa conquista não seria possível. Sua trajetória e seu amor pelo trabalho são inspirações para todos nós.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Duarte, Paola Severo; Percebom, Ana. **Emulsões estabilizadas por Cristais Líquidos**. Rio de Janeiro, 2020. 172p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho tem como principal objetivo compreender o mecanismo de estabilização de emulsões por cristais líquidos de estrutura lamelar. Emulsões são dispersões coloidais formadas por dois líquidos imiscíveis, como água e óleo. Para garantir a estabilidade das emulsões, é preciso adicionar emulsificantes, como surfactantes, por exemplo. Em alguns tipos de cosméticos é muito comum o uso de cristais líquidos, formados pela adição de álcoois graxos que atuam como co-surfactantes, levando à redução da curvatura das micelas e, conseqüentemente, à transição para uma fase de estrutura lamelar. Neste trabalho, para o preparo das amostras, foram empregadas substâncias comumente utilizadas como ingredientes de emulsões cosméticas estabilizadas por cristais líquidos: cloreto de cetrimônio, álcool cetílico, água e óleo mineral. Em seguida, diversas técnicas foram utilizadas para: caracterizar a estrutura em escala nanométrica por Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos, SAXS, analisar a viscosidade por curvas de fluxo e a viscoelasticidade por ensaios oscilatórios através da Reologia, determinar a distribuição de tamanho das gotas e acompanhar a estabilidade das emulsões, por Microscopia Óptica e Difração de Laser. Dessa forma, foi realizada uma análise sistemática, variando diversos parâmetros, como concentração dos componentes, método de preparo e energia de homogeneização, possibilitando determinar como estes parâmetros levam a diferentes mecanismos de estabilização de emulsões por cristais líquidos lamelares. Além de afetar o tamanho das gotas, a energia aplicada para homogeneização também determina o comportamento dos cristais líquidos lamelares no sistema. Dentre os diferentes comportamentos observados, vale ressaltar a formação de um recobrimento lamelar ao redor das gotas

ou de uma rede lamelar espalhada pelo meio contínuo. A correlação desses fenômenos com propriedades macroscópicas, como reologia e estabilidade, permitirá um maior controle das propriedades finais em emulsões cosméticas e até mesmo em outras aplicações.

Palavras Chaves

Emulsões; estabilidade; cristais líquidos; surfactantes.

Abstract

Duarte, Paola Severo; Percebom, Ana (Advisor). **Emulsions stabilized by Liquid Crystals**. Rio de Janeiro, 2020. 172p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The main goal of the present study is to understand the mechanism of stabilization of emulsions by lamellar liquid crystals. Emulsions are colloidal dispersions formed by two immiscible liquids, such as water and oil. To guarantee the stability of the emulsions, it is necessary to add emulsifiers, such as surfactants, for example. In some types of cosmetics, it is very common to use liquid crystals, formed by the addition of fatty alcohols that act as co-surfactants, leading to the reduction of the curvature of the micelles and, consequently, to the transition to a phase of lamellar structure. In this work, for the preparation of the samples, substances often used as ingredients of cosmetic emulsions stabilized by liquid crystals were used: cetrimonium chloride, cetyl alcohol, water and mineral oil. Then, several techniques were used to: structural characterization at nanoscale by Small Angle X-Ray Scattering, SAXS, analysis of viscosity by flow curves and viscoelasticity by oscillatory tests using Rheology, determination of drops size distribution and monitoring emulsion stability by Optical Microscopy and Laser Diffraction. Thus, a systematic analysis was performed, varying several parameters, such as the concentration of components, preparation method and homogenization energy, allowing to determine how these parameters lead to different mechanisms of stabilization of emulsions by lamellar liquid crystals. In addition to affecting the droplet size, the energy applied for homogenization also determines the behavior of lamellar liquid crystals in the system. Among the different behaviors, it is worth mentioning the formation of a lamellar coating around the drops or a lamellar network spread over the continuous medium. The correlation of these phenomena with macroscopic properties, such as

rheology and stability, will allow tuning the final properties in cosmetic emulsions, and even in other applications.

Keywords

Emulsions; Stability; Liquid crystals; Surfactants.

Sumário

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introdução..... | 22 |
| 1.1. Surfactantes | 23 |
| 1.1.1. Autoassociação..... | 24 |
| 1.1.2. Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP) | 25 |
| 1.1.3. Cristais Líquidos..... | 26 |
| 1.2. Emulsões..... | 28 |
| 1.2.1. Formação de Emulsões | 30 |
| 1.2.2. Determinação do tipo de Emulsão (A/O ou O/A)..... | 31 |
| 1.2.3. Desestabilização de Emulsões | 32 |
| 1.2.4. Teoria DLVO | 34 |
| 1.2.5. Estabilização de Emulsões | 36 |
| 1.2.6. Reologia de Emulsões | 38 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 41 |
| 2.1. Fase Líquido-Cristalina em Emulsões | 41 |
| 2.2. Fases Lamelar Alfa ($L\alpha$) e Beta ($L\beta$) | 43 |
| 2.3. Emulsões Pickering estabilizadas por Cristais Líquidos..... | 47 |
| 2.4. Emulsões Óleo em Cristal Líquido | 49 |
| 2.5. Efeito da Composição da Formulação nas Emulsões estabilizadas por Cristais Líquidos..... | 50 |
| 3. Objetivos..... | 53 |
| 3.1. Objetivo Geral..... | 53 |
| 3.2. Objetivos Específicos | 53 |
| 4. Procedimento Experimental..... | 54 |
| 4.1. Reagentes | 54 |
| 4.2. Preparo das Emulsões | 54 |
| 4.2.1. Protocolo O/A..... | 55 |
| 4.2.2. Protocolo O/CL..... | 57 |
| 4.2.3. Protocolo O/CL (sem CTAC)..... | 58 |
| 4.3. Caracterização das Emulsões | 59 |
| 4.3.1. Determinação do tipo de emulsão..... | 59 |
| 4.3.2. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) | 59 |
| 4.3.3. Difração de Laser | 61 |
| 4.3.4. Microscopia Óptica..... | 62 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.5. Centrifugação..... | 63 |
| 4.3.6. Reologia..... | 64 |
| 5. Resultados e Discussões..... | 65 |
| 5.1. Efeito da concentração de óleo | 66 |
| 5.1.1. Protocolo O/A com agitação magnética | 66 |
| 5.1.2. Protocolo O/A com agitação turrax nº5 | 72 |
| 5.1.3. Protocolo O/CL sem CTAC com agitação magnética..... | 82 |
| 5.1.4. Protocolo O/CL com agitação magnética..... | 84 |
| 5.1.5. Protocolo O/CL com agitação turrax nº5..... | 96 |
| 5.2. Efeito do método de agitação | 109 |
| 5.2.1. Protocolo O/A..... | 109 |
| 5.2.2. Protocolo O/CL (0% de óleo mineral)..... | 127 |
| 5.2.3. Protocolo O/CL..... | 131 |
| 5.3. Efeito dos Protocolos O/CL e O/A: agitação turrax nº5 e 16% de óleo mineral | 139 |
| 5.4. Comparando as análises de um condicionador comercial | 146 |
| 5.5. Resumo dos efeitos dos parâmetros de preparo..... | 151 |
| 6. Conclusões | 151 |
| 6.1. Propostas para Trabalhos Futuros | 153 |
| 7. Referências Bibliográficas | 154 |
| 8. Apêndice..... | 156 |
| 8.1. Apêndice A: Informações suplementares | 156 |
| 8.2. Apêndice B: Documentos comprobatórios de autorização para reprodução de imagens..... | 167 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Representação esquemática de uma molécula de surfactante. | 23 |
| Figura 2: Representação de uma micela. Fonte: (SILVA, 2012). | 24 |
| Figura 3: Representação dos diferentes formatos de micelas com as estruturas de moléculas de surfactantes e seus respectivos valores de CPP. Fonte: (SILVA, 2012). | 25 |
| Figura 4: Estruturas de cristais líquidos liotrópicos (a) Fase Cúbica, (b) Fase Hexagonal e (c) Fase Lamelar. Fonte: (SILVA, 2012). | 26 |
| Figura 5: Emulsões (A) óleo em água e (B) água em óleo. | 29 |
| Figura 6: Aumento da área superficial determinando um processo não-espontâneo. | 29 |
| Figura 7: Representação da origem da elasticidade da superfície quando um filme líquido é expandido. Adaptado da referência: (SCHRAMM, 2005). | 30 |
| Figura 8: Estabilidade cinética de emulsões. | 33 |
| Figura 9: Gráfico de Energia Potencial de Interação (V) em função da distância entre as partículas (H). Adaptado da referência: (SCHRAMM, 2005). | 36 |
| Figura 10: Representação esquemática dos três tipos de estabilização de emulsões: eletrostática (surfactantes iônicos), estérica (cadeia polimérica) e Pickering (partículas sólidas). | 37 |
| Figura 11: Representação de emulsões O/A e A/O em repouso e em fluxo. | 39 |
| Figura 12: Microscopia de luz polarizada das emulsões nas quais o emulsificante foi pré-disperso (A) em água e (B) em óleo antes da emulsificação. Adaptado com permissão de (FRIBERG, Stig; JANSSON, Per Olof; CEDERBERG, Ebba., 1976) (Copyright, 2011). Journal of Colloid and Interface Science. | 42 |
| Figura 13: Representação das fases lamelares $L\beta$ e $L\alpha$. Adaptado da referência: (ECCLESTON G. M., 1990). | 43 |
| Figura 14: Microscopia de luz polarizada de (a) um sistema ternário de álcool cetearílico/brometo de cetrimônio/água (93% de água) e (b) uma emulsão de parafina em água estabilizada por álcool cetearílico e brometo de cetrimônio. Adaptado da referência: (ECCLESTON G. M., 1990). | 45 |
| Figura 15: Microscopia de luz polarizada de (A) um sistema ternário de água, álcool cetearílico e surfactante (5%) e (B) sistema ternário de água, álcool cetearílico e surfactante (1-3%). Adaptado com permissão de (KUDLA, 2010) (Copyright, 2010). Journal of Colloid and Interface Science. | 46 |
| Figura 16: Microscopia de luz polarizada dos cristais de gordura estabilizando como (A) pickering, (B) rede e (C) pickering e rede combinados. Barra de escala: | |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 40 μm . Adaptado com permissão de (GHOSH & ROUSSEAU, 2011) (Copyright, 2011). Current Opinion in Colloid & Interface Science. | 48 |
| Figura 17: Microscopia de luz polarizada de sistemas de diferentes comprimentos de cadeias de carbono de álcoois graxos. A: Dodecanol, B: Álcool cetearílico. Adaptado com permissão de (BING, 2018). Journal of Dispersion Science and Technology. | 51 |
| Figura 18: Microscopia de luz polarizada de sistemas de diferentes concentrações de fase oleosa. A: 10%, B: 30%. Adaptado com permissão de (BING, 2018). Journal of Dispersion Science and Technology..... | 51 |
| Figura 19: Representação dos possíveis mecanismos dos cristais líquidos estabilizando as emulsões: fase lamelar em volta das gotas, emulsões em pickering (cristais líquidos como partículas lamelares) e formação de rede na fase contínua. A bicamada dos surfactantes está representada pela barra vermelha. | 52 |
| Figura 20: Fórmula química do surfactante catiônico cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC). | 54 |
| Figura 21: Fórmula química do álcool graxo n-hexadecanol (C_{16}OH). | 54 |
| Figura 22: Agitador ULTRA TURRAX® IKA 10. Fonte: (KG, 2020). | 56 |
| Figura 23: Princípio Rotor-Estator do Agitador ULTRA TURRAX® IKA 10. Fonte: (KG, 2020). | 56 |
| Figura 24: Foto representativa para todas as amostras dos Protocolos O/A e O/CL do presente trabalho. | 65 |
| Figura 25: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética. | 66 |
| Figura 26: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para a amostra sem óleo do Protocolo O/A com agitação magnética após 6 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Lamelas pequenas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das partículas de fase lamelar dispersas no meio, visíveis como pontos pretos na luz normal. Os valores indicados como “Lamelas maiores” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das partículas de fase lamelar dispersas no meio, mais visíveis na luz polarizada. Barra de escala: 100 μm | 67 |
| Figura 27: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para a amostra 0,94% óleo do Protocolo O/A com agitação magnética após 6 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm | 67 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 28: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 17 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das partículas de fase lamelar dispersas no meio, visíveis na luz polarizada. Barra de escala: 100 μm | 68 |
| Figura 29: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 16, 17 e 18 meses do dia do preparo. | 69 |
| Figura 30: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética: bicamadas dispersas (à esquerda) e partículas de lamelas grandes (à direita). A bicamada está representada por uma barra vermelha. | 70 |
| Figura 31: Fotos das amostras do Protocolo O/A com agitação magnética antes da centrifugação, depois da 1ª centrifugação e depois da 2ª centrifugação, respectivamente. | 71 |
| Figura 32: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 24 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm | 72 |
| Figura 33: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5. | 73 |
| Figura 34: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm | 74 |
| Figura 35: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 6 e 10 meses do dia do preparo. | 75 |
| Figura 36: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as duas amostras com menor teor de óleo do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 10 meses do dia do preparo. Barra de escala: 100 μm | 76 |
| Figura 37: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5: monocamada de surfactantes ao redor da gota (à esquerda) e bicamadas aleatórias dispersas no meio aquoso (à direita). A bicamada está representada pela barra vermelha. | 77 |
| Figura 38: Resultado das Curvas de Fluxo para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5. | 78 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 39: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5. | 79 |
| Figura 40: Fotos das amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após centrifugação e 16 meses do preparo (da esquerda para a direita: 0,90%, 1,85%, 3,40%, 5,05%, 8,10% e 14,92% de óleo). | 80 |
| Figura 41: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 82 |
| Figura 42: Fotos das amostras do Protocolo O/CL sem CTAC com agitação magnética. OMCL1: 33,04% de água, 33,10% de C ₁₆ OH e 33,86% de óleo mineral. OMCL3: 44,92% de água, 9,24% de C ₁₆ OH e 45,83% de óleo mineral. | 83 |
| Figura 43: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL sem CTAC com agitação magnética. | 84 |
| Figura 44: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética. | 85 |
| Figura 45: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 3 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 87 |
| Figura 46: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 88 |
| Figura 47: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 3, 5 e 6 meses do dia do preparo. | 89 |
| Figura 48: Representação do mecanismo de estabilização encontrado para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética. A bicamada está representada pela barra vermelha. | 91 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 49: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética..... | 92 |
| Figura 50: Fotos das amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após centrifugação e 1 ano do preparo (da esquerda para a direita: 0%, 5,11%, 10,02% e 16,68% de óleo)..... | 93 |
| Figura 51: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 1 ano do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 95 |
| Figura 52: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5..... | 96 |
| Figura 53: Curvas de espalhamento bidimensional de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5..... | 97 |
| Figura 54: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras com 4,79% e 9,09% de óleo do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5 após 1 mês do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 98 |
| Figura 55: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5 após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 100 |
| Figura 56: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5 após 8, 9 e 10 meses do dia do preparo..... | 101 |
| Figura 57: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5: rede de fase lamelar (à esquerda) e recobrimento das gotas com cristais líquidos lamelares (à direita). A bicamada está representada pela barra vermelha. | 103 |
| Figura 58: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5..... | 104 |
| Figura 59: Viscosidade em função da distância interplanar obtida por SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5..... | 104 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 60: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras com 4,79%, 9,09% e 16,66% de óleo do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5..... | 105 |
| Figura 61: Fotos das amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após centrifugação e 16 meses do preparo (da esquerda para a direita: 0%, 4,79%, 9,09%, 16,66% e 23,10% de óleo)..... | 106 |
| Figura 62: Fotos das amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 2 semanas da centrifugação (16,66% de óleo à esquerda e 23,10% de óleo à direita). | 106 |
| Figura 63: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 109 |
| Figura 64: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) preparadas por diferentes métodos de homogeneização..... | 110 |
| Figura 65: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após 1, 2, 3 e 4 semanas e 2, 3, 4, 7 e 8 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 114 |
| Figura 66: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após 1, 2, 3 e 4 semanas e 2, 3, 4, 7 e 8 meses do dia do preparo. | 116 |
| Figura 67: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética: recobrimento das gotas com cristais líquidos lamelares (à esquerda) e partículas de fase lamelar estabilizando por “Pickering” (à direita). A bicamada está representada pela barra vermelha. | 119 |
| Figura 68: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral)..... | 119 |
| Figura 69: Fotos das amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após centrifugação e 18 meses do preparo (da esquerda para a direita: agitador magnético, agitador turrax n°3 e turrax n°5)..... | 120 |
| Figura 70: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após 18 meses do dia do | |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm | 122 |
| Figura 71: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após centrifugação e 20 meses do dia do preparo. ... | 123 |
| Figura 72: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral)..... | 124 |
| Figura 73: Resultado de Microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 12 meses do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm | 124 |
| Figura 74: Fotos das amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do preparo (da esquerda para a direita: agitador magnético e agitador turrax n°5)..... | 125 |
| Figura 75: Resultado de Microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 16 meses do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm | 127 |
| Figura 76: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral)..... | 128 |
| Figura 77: Resultado de Microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral) após 8 meses do dia do preparo. Barra de escala: 50 μm | 129 |
| Figura 78: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral) após 8 meses do dia do preparo. | 129 |
| Figura 79: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral). | 130 |
| Figura 80: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral)..... | 132 |
| Figura 81: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral) após 1 mês do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm | 133 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 82: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral)..... | 134 |
| Figura 83: Fotos das amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral) após centrifugação (da esquerda para a direita: agitador magnético e agitador turrax n°5)..... | 135 |
| Figura 84: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral) antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm..... | 136 |
| Figura 85: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral)..... | 137 |
| Figura 86: Fotos das amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral) após centrifugação (da esquerda para a direita: agitador magnético e agitador turrax n°5)..... | 138 |
| Figura 87: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral) antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm..... | 139 |
| Figura 88: Resultado de SAXS para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral). | 140 |
| Figura 89: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 141 |
| Figura 90: Resultado de Difração de Laser para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. | 142 |
| Figura 91: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral). | 143 |
| Figura 92: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral)..... | 144 |
| Figura 93: Fotos das amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do dia do preparo. | 145 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 94: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (16% de óleo mineral) após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 146 |
| Figura 95: Condicionador CHARIS Professional, da linha Liss Extreme Argan, e seu rótulo de ingredientes..... | 147 |
| Figura 96: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada do condicionador comercial da marca CHARIS Professional, linha Liss Extreme Argan. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 148 |
| Figura 97: Resultado de Difração de Laser para o condicionador comercial da marca CHARIS Professional, linha Liss Extreme Argan..... | 148 |
| Figura 98: Resultado da Curva de Fluxo para o condicionador e a amostra do Protocolo O/A com agitação magnética (3,10% de óleo mineral)..... | 149 |
| Figura 99: Resultado do Ensaio Oscilatório para o condicionador e a amostra do Protocolo O/A com agitação magnética e 3,10% de óleo mineral. | 150 |
| Figura 100: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 12 meses do preparo. | 156 |
| Figura 101: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral)..... | 157 |
| Figura 102: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral)..... | 157 |
| Figura 103: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral) após 1 mês do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 158 |
| Figura 104: Resultado de SAXS para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral). Protocolo O/CL: 85,5% água, 4,75% CTAC, 4,75% C16OH e 5% óleo. Protocolo O/A: 92,70% água, 0,50% CTAC, 1,80% C16OH e 5% óleo..... | 158 |
| Figura 105: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se | |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 159 |
| Figura 106: Resultado de Difração de Laser para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. | 159 |
| Figura 107: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral)..... | 160 |
| Figura 108: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral). | 160 |
| Figura 109: Fotos das amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do dia do preparo. ... | 161 |
| Figura 110: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral) após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. | 162 |
| Figura 111: Resultado de SAXS para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral). Protocolo O/CL: 80,7% água, 4,65% CTAC, 4,65% C16OH e 10% óleo. Protocolo O/A: 87,90% água, 0,45% CTAC, 1,65% C16OH e 10% óleo. | 163 |
| Figura 112: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. | 163 |
| Figura 113: Resultado de Difração de Laser para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. | 164 |
| Figura 114: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral)..... | 164 |
| Figura 115: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral). | 165 |

Figura 116: Fotos das amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do dia do preparo. 165

Figura 117: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral) após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm. 167

LISTA DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1: Regras dos tipos de emulsões. | 31 |
| Tabela 2: Emulsões do Protocolo O/A com diferentes concentrações de ingredientes e diferentes métodos de agitação. | 56 |
| Tabela 3: Valores de rotações por minuto do ULTRA TURRAX® IKA 10 conforme os números de agitação utilizados. | 57 |
| Tabela 4: Emulsões do Protocolo O/CL com diferentes concentrações de ingredientes e diferentes métodos de agitação. | 58 |
| Tabela 5: Amostras do Protocolo O/CL sem CTAC com diferentes concentrações de ingredientes. | 58 |
| Tabela 6: Procedimentos da 1ª centrifugação. | 64 |
| Tabela 7: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 16, 17 e 18 meses do dia do preparo. | 69 |
| Tabela 8: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 6 e 10 meses do dia do preparo. | 75 |
| Tabela 9: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 3, 5 e 6 meses do dia do preparo. | 89 |
| Tabela 10: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5 após 8, 9 e 10 meses do dia do preparo. | 101 |
| Tabela 11: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com mesma concentração de componentes (3,10% de óleo mineral) após 1, 2, 3 e 4 semanas e 2, 3, 4, 7 e 8 meses do dia do preparo. | 116 |
| Tabela 12: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com mesma concentração de componentes (3,10% de óleo mineral) após centrifugação e 20 meses do dia do preparo. | 123 |
| Tabela 13: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral) após 8 meses do dia do preparo. | 129 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 14: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (16% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. | 142 |
| Tabela 15: Valores da média e moda e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelo condicionador comercial da CHARIS Professional, linha Liss Extreme Argan. | 149 |
| Tabela 16: Resumo dos efeitos dos diferentes parâmetros de preparo. | 151 |
| Tabela 17: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 12 meses do preparo. | 156 |
| Tabela 18: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (5% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. | 160 |
| Tabela 19: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. | 164 |

LISTA DE ABREVIATURAS

CMC – Concentração Micelar Crítica

C₁₆OH – Álcool graxo *n*-hexadecanol

CPP – Parâmetro de Empacotamento Crítico

CTAC – Cloreto de hexadeciltrimetilamônio

DLVO – Teoria nomeada por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek

HLB – Balanço Hidrofílico-Lipofílico

L_α – Fase Lamelar Alfa

L_β – Fase Lamelar Beta

SAXS – Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos

WAXS – Espalhamento de Raios X a Altos Ângulos

1. Introdução

O interesse pelas emulsões estabilizadas por cristais líquidos tem crescido cada vez mais ao longo dos anos, desde o seu primeiro estudo em 1969. Muitas formulações cosméticas, como hidratantes e condicionadores, e até mesmo produtos farmacêuticos, utilizam os cristais líquidos para adquirir propriedades adequadas e desejadas pelos consumidores (KANG, 2016).

No caso dos condicionadores, geralmente as formulações são emulsões do tipo óleo em água (O/A). Os cristais líquidos, quando utilizados nesses produtos, auxiliam a fornecer a viscosidade e a textura desejada para esses cosméticos, graças à sua estrutura única de organização, aumentando também a estabilidade da emulsão. Para isso, a maioria desses produtos hoje em dia contém uma alta concentração de álcool graxo e pelo menos um surfactante catiônico, pois a combinação dessas substâncias pode levar à formação dos cristais líquidos lamelares (ROBBINS, 1988) (ECCLESTON G. M., 1990).

No entanto, o verdadeiro mecanismo de estabilização de emulsões por cristais líquidos ainda não foi totalmente compreendido. Diversos trabalhos anteriores sugerem um mecanismo diferente para esse tipo de estabilização, e nenhum realmente concluiu sobre quais são os parâmetros que afetam na determinação desse mecanismo. Por isso, conhecer e compreender o comportamento desses cristais líquidos como estabilizadores de emulsões é fundamental para controlar e garantir as propriedades finais desses produtos. Nesse projeto, o objetivo é estudar mais sobre esse tipo de sistema, com o intuito de elucidar o mecanismo desses cristais líquidos e sua caracterização.

Para a formulação dessas emulsões, é importante compreender os principais fatores que influenciam no seu preparo, na sua composição, nas suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, na sua estabilidade e desempenho. Sendo assim, uma das condições mais importantes para a formação de emulsões é a escolha apropriada do seu estabilizador, que na maioria das vezes são os surfactantes (MORAES, 2018).

1.1. Surfactantes

Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem uma parte hidrofílica, responsável pela solubilidade da molécula em água, e uma parte hidrofóbica, responsável pela solubilidade em óleo. Essas moléculas também são tensoativas, isto é, são capazes de se adsorver em interfaces, reduzindo a tensão superficial entre duas fases. Além disso, apresentam o fenômeno de autoassociação, pois podem se auto-organizar para favorecer as interações da água com a parte polar (HOLMBERG, 2002).

Uma possível representação de sua estrutura é feita através de uma cauda hidrofóbica e uma cabeça hidrofílica, como mostrado na Figura 1.

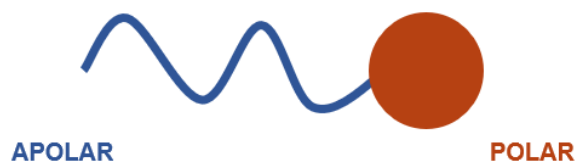


Figura 1: Representação esquemática de uma molécula de surfactante.

Existem diferentes tipos de surfactantes: iônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. Os aniônicos são os que apresentam carga negativa em sua parte hidrofílica e são mais utilizados em produtos de limpeza, como sabões, sabonetes, shampoos e detergentes. Já os catiônicos apresentam carga positiva e geralmente não são utilizados com os aniônicos devido à neutralização das cargas. Entretanto, eles são os que possuem a maior capacidade de adsorção em superfícies sólidas, sendo muito utilizados em amaciantes e condicionadores (BIRDI, 2016).

Os surfactantes não-iônicos não apresentam cargas, eles se solubilizam em água através das ligações de hidrogênio presentes na parte polar. Por causa disso, esses geralmente não reagem com os iônicos, podendo ser formulados tanto com os aniônicos quanto com os catiônicos. E, por último, há ainda os zwitteriônicos, que apresentam cargas positiva e negativa na mesma molécula. Por apresentarem carga total nula, esses podem ser combinados com os surfactantes iônicos. Eles são frequentemente utilizados em shampoos de bebê por serem mais suaves do que os aniônicos, diminuindo a chance de irritação nos olhos (HOLMBERG, 2002).

Como os surfactantes são moléculas tensoativas, eles tendem a se concentrar nas interfaces das soluções aquosas, diminuindo a tensão superficial e se posicionando entre o ar e a água. Conforme se aumenta a concentração de surfactante, algumas moléculas se solubilizam no meio e outras se adsorvem na superfície, diminuindo o espaço livre nela. Em um determinado momento, atinge-se a Concentração Micelar Crítica (CMC), que ocorre quando o sistema se satura de moléculas livres na solução, iniciando o processo de autoassociação (HOLMBERG, 2002).

1.1.1. Autoassociação

O fenômeno de autoassociação ocorre quando as moléculas de surfactantes se organizam espontaneamente devido a interações intermoleculares específicas, formando as micelas a partir da CMC. Cada molécula de surfactante possui sua própria CMC, sendo considerada uma propriedade físico-química importante. Quanto maior essa concentração, maior a quantidade necessária de surfactante para que as moléculas comecem a se autoassociar em solução (MYERS, 1999).

A Figura 2 representa uma micela, onde as cabeças polares (em vermelho) estão direcionadas para fora em contato com a água, e as caudas apolares (em azul) se juntam por possuírem maior afinidade entre si, já que não possuem afinidade com o meio aquoso.

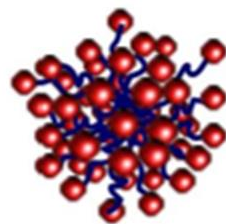


Figura 2: Representação de uma micela. Fonte: (SILVA, 2012).

No caso de soluções oleosas, também pode ocorrer a formação de micelas a partir da CMC, mas as partes que se juntam são as hidrofílicas, por não terem afinidade com o meio oleoso, deixando as partes hidrofóbicas voltadas para fora, formando as micelas reversas (TADROS T. F., 2005).

Como já mencionado, a tensão superficial decresce com o aumento da concentração de surfactantes em solução, graças à ocupação dessas moléculas

na superfície. No entanto, essa redução da tensão é limitada quando se atinge o limite máximo de moléculas que podem ocupar a interface, atingindo-se o ponto da CMC, a partir do qual a tensão superficial passa a ser constante. Portanto, em concentrações menores que a CMC não há a formação de micelas organizadas em solução (BIRDI, 2016).

1.1.2. Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP)

As micelas formadas por surfactantes podem apresentar diferentes formatos, e uma das medidas para se ter uma orientação sobre como os surfactantes se comportam em altas concentrações é através do parâmetro de empacotamento crítico (CPP) (ABBOTT, 2016).

O CPP é um número baseado na geometria de micelas e no espaço ocupado pelos grupos hidrofílico e hidrofóbico das moléculas de surfactantes. Para calcular esse parâmetro, são usados o volume ocupado pelos grupos hidrofóbicos no núcleo micelar (V), o comprimento dos grupos hidrofóbicos no núcleo (l) e a área de seção transversal ocupada pelos grupos hidrofílicos na interface micelar-solução (A). Com isso, o CPP pode ser calculado a partir da Eq. 1:

$$CPP = \frac{V}{Al} \quad (\text{Equação 1})$$

onde $CPP < 1/3$ representa micelas esféricas, $1/3 < CPP < 1/2$ determina micelas cilíndricas e $1/2 < CPP < 1$ define que são estruturas de bicamadas. (CALVO, RUIZ, & VALIENTE, 2016). Quando $CPP > 1$, significa que o volume hidrofóbico da micela é tão significativa que pode acabar favorecendo a formação de micelas reversas (TADROS T. F., 2005). Esses diferentes formatos estão representados na Figura 3, junto com as estruturas das moléculas de surfactantes e os valores de CPP.

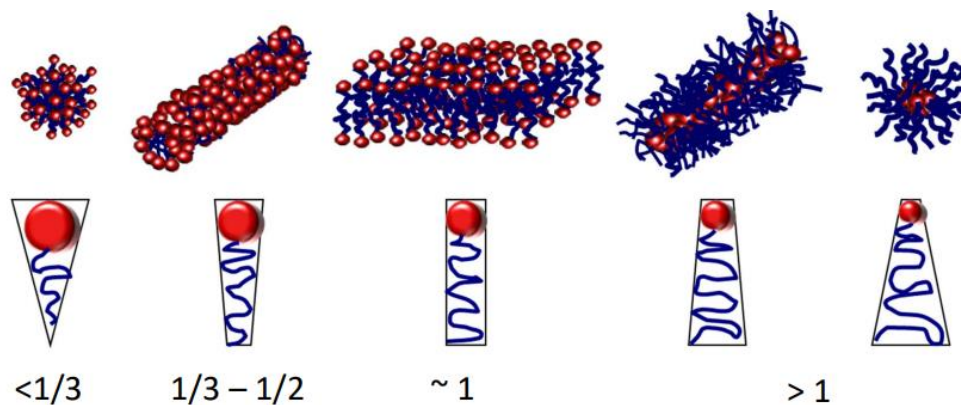


Figura 3: Representação dos diferentes formatos de micelas com as estruturas de moléculas de surfactantes e seus respectivos valores de CPP. Fonte: (SILVA, 2012).

Sendo assim, os surfactantes que possuem área ocupada por grupos polares muito grandes tendem a formar micelas esféricas, já que a diminuição do CPP aumenta a curvatura da micela. No entanto, o mesmo surfactante em diferentes concentrações pode formar fases distintas, como a fase líquido-cristalina, por exemplo (ABBOTT, 2016).

1.1.3. Cristais líquidos

Após a CMC, com o aumento contínuo da concentração de surfactantes, as micelas formadas podem chegar a ocupar uma alta fração volumétrica, fazendo com que seja necessário se auto-organizarem em estruturas, conhecidas como cristais líquidos liotrópicos. Com esse novo sistema, a solução mostra um grande aumento na viscosidade com mudanças significativas na autoassociação (TADROS T. F., 2005). Os exemplos mais comuns de cristais líquidos liotrópicos são as fases cúbica, hexagonal e lamelar, apresentadas na Figura 4.

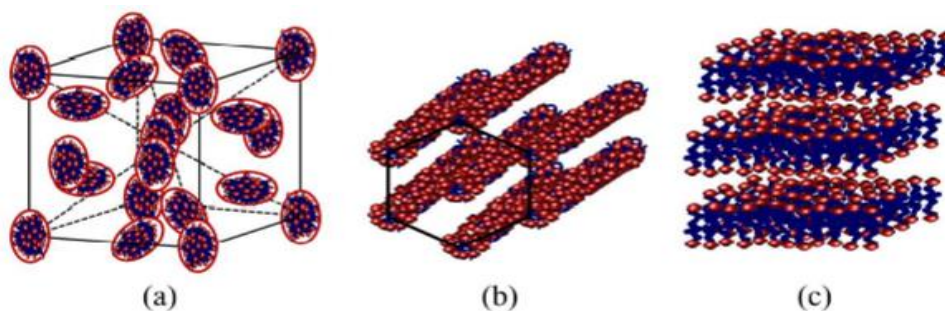


Figura 4: Estruturas de cristais líquidos liotrópicos (a) Fase Cúbica, (b) Fase Hexagonal e (c) Fase Lamelar. Fonte: (SILVA, 2012).

Desde a sua descoberta em 1888, os cristais líquidos têm sido muito interessantes e estudados devido à sua estrutura única. Suas propriedades sólidas produzem padrões especiais de interferência que são possíveis de identificar por espalhamento ou difração de raios X a baixos ângulos (TADROS T. F., 2008).

A fase líquido cristalina não pode ser considerada totalmente líquida nem totalmente sólida, pois ela é constituída pelos dois estados. As interações entre as moléculas de surfactante dentro das micelas são consideradas fracas, por isso o material é capaz de fluir quando se aplica uma força de cisalhamento, assim como um líquido. Entretanto, também é considerada cristalina porque suas estruturas (lamelar, cúbica, hexagonal) são ordenadas, semelhantes a cristais sólidos. Os cristais líquidos são termodinamicamente estáveis, não necessitando de energia para serem formados, assim como as micelas. Além disso, essas estruturas conservam as propriedades essenciais dos surfactantes, sendo muito utilizados em diversas aplicações industriais. Com relação às propriedades reológicas, alguns tipos de fases líquido-cristalinas podem apresentar viscoelasticidade (TADROS T. F., 2005).

Na fase cúbica, como pode-se observar na Figura 4A, as micelas estão em formato quase esféricas. Na fase hexagonal (Figura 4B), encontram-se unidades cilíndricas indefinidamente longas organizadas hexagonalmente, com raio da seção circular próximo ao comprimento da molécula de surfactante. A fase lamelar (Figura 4C) apresenta o empilhamento de bicamadas de moléculas de surfactante que se alternam com camadas de água, e a espessura da bicamada é inferior a duas vezes o comprimento molecular do surfactante. Já a espessura das camadas de água pode variar em diversas faixas, dependendo da natureza do surfactante (TADROS T. F., 2008).

A viscosidade dos cristais líquidos varia de acordo com a sua estrutura. Por exemplo, a fase com estrutura cúbica tem viscosidade muito alta, enquanto a hexagonal é intermediária e a lamelar é a menos viscosa entre as três, graças ao arranjo espacial das estruturas de autoassociação. A fase cúbica é isotrópica, mas as fases hexagonal e lamelar são anisotrópicas, ou seja, suas propriedades físicas variam com a direção da luz, e por isso apresentam birrefringência. Este fenômeno pode ser observado ao posicionar a amostra entre dois polarizadores cruzados, inclusive em microscópios com polarização. Como as propriedades físicas dos materiais isotrópicos não variam com a direção da luz, eles não aparecem em

imagens obtidas em microscópios com polarização, enquanto os materiais anisotrópicos apresentam brilho (BIRDI, 2016).

Existem diferentes tipos de fase lamelar, sendo as mais importantes, aquelas chamadas de: lamelar alfa ($L\alpha$) e lamelar beta ($L\beta$). Na fase $L\beta$, as cadeias de hidrocarbonetos dos surfactantes estão mais rígidas e esticadas, como em um sólido. Quando se aquece o sistema, ocorre a transição para a fase $L\alpha$, devido à fusão das cadeias de hidrocarbonetos, gerando uma maior fluidez, mas o empilhamento das bicamadas é mantido. Desse modo, a fase $L\beta$ é formada em temperaturas mais baixas que a fase $L\alpha$, e a transição da fase $L\beta$ para a fase $L\alpha$ ocorre a uma temperatura característica que é influenciada pelas propriedades da parte hidrofóbica do surfactante utilizado. Para a fase $L\alpha$, a distância entre as cadeias de hidrocarbonetos é variável, já que as cadeias estão no estado líquido. Mas para a fase $L\beta$, esta distância é bem definida e pode ser medida por difração de raios X ou espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS) (ECCLESTON G. M., 1990).

Para formar os cristais líquidos de fase lamelar, que é o efeito estabilizador proposto nesse projeto, é muito comum utilizar álcoois graxos combinados a surfactantes (ECCLESTON G. M., 1990). Os álcoois graxos são álcoois alifáticos derivados de gorduras e óleos naturais ou sintéticos, e são muito utilizados como emolientes em formulações cosméticas por fornecerem uma sensação sedosa quando aplicados na pele (RHEIN, 2007).

O álcool graxo utilizado no presente trabalho é o *n*-hexadecanol, que possui 16 carbonos na cadeia carbônica e uma hidroxila na extremidade. Junto com os surfactantes iônicos, ele atua como um co-surfactante, pois ajuda a reduzir a repulsão entre as cabeças polares, diminuindo a curvatura da micela e formando uma estrutura mais plana como as bicamadas da fase lamelar (BIRDI, 2016).

Mas como já visto, também é possível prever o tipo de estrutura formada através do CPP. Como o surfactante catiônico utilizado nesse projeto também possui 16 carbonos em sua cadeia, o comprimento das caudas apolares (l) será o mesmo. Se for adicionada a mesma quantidade de ambos à solução, o volume do grupo hidrofóbico (V) também será igual. Sendo assim, o único parâmetro que mudaria na Eq. 1 do CPP é o valor da área ocupada pelas cabeças polares (A), já que a parte hidrofílica do álcool graxo é muito menor que a do surfactante catiônico. Com isso, o valor de A diminuiria com a adição de *n*-hexadecanol e, quanto menor essa área, maior é o CPP e menor é a curvatura da micela,

favorecendo a formação de estruturas de bicamadas, que é o método de estabilização de emulsões proposto no presente trabalho.

1.2. Emulsões

Uma emulsão é uma dispersão coloidal formada por dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, onde a fase externa é a fase contínua e a fase interna é a dispersa. Ou seja, são gotas de um líquido dispersas em outro líquido. As emulsões mais comuns são do tipo óleo em água (O/A), onde a fase contínua é a água e a fase dispersa é o óleo, ou água em óleo (A/O), onde a fase externa é a oleosa e a interna é a aquosa. Os emulsificantes são produtos que ajudam a formar e estabilizar essas emulsões, já que os líquidos não se misturam sozinhos. Os surfactantes são exemplos de emulsificantes que diminuem a tensão interfacial entre as fases sem prejudicar a miscibilidade dos líquidos, pois posicionam-se na interface entre as duas fases líquidas (SCHRAMM, 2005). As emulsões O/A e A/O estão representadas na Figura 5, com suas respectivas monocamadas de surfactantes em volta das gotas.

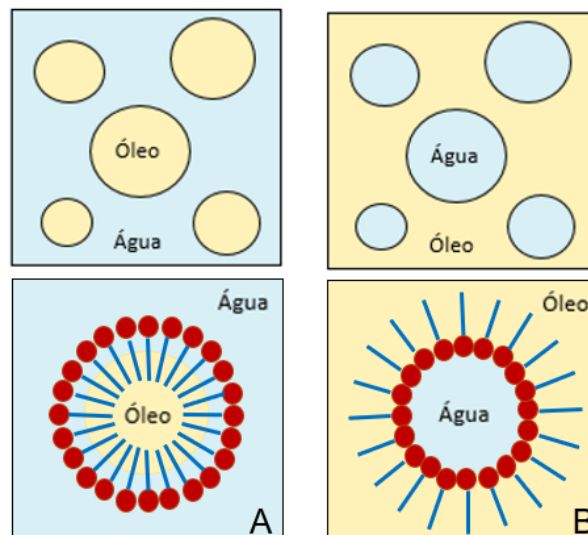


Figura 5: Emulsões (A) óleo em água e (B) água em óleo.

Quanto menor o tamanho das gotas dispersas para uma mesma proporção volumétrica entre as duas fases, maior é a área superficial da emulsão. Sendo assim, como a tensão superficial é sempre positiva, a energia livre de Gibbs de mistura também é positiva, e determina através da Eq. 2, que a emulsificação não é um processo espontâneo, ou seja, necessita de energia para ser formada

através do aumento de área superficial. Com isso, uma emulsão não é um sistema termodinamicamente estável. A Figura 6 representa esse aumento de área superficial de uma emulsão A/O e a variação da energia livre de Gibbs (FRIBERG S. , 1969).

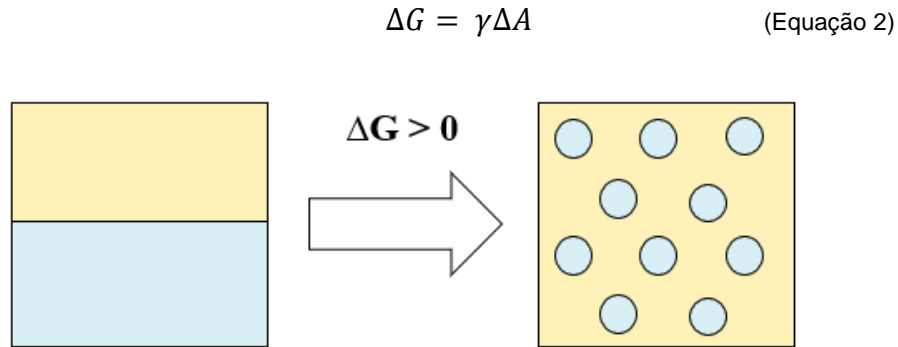


Figura 6: Aumento da área superficial determinando um processo não-espontâneo.

Além disso, as películas líquidas finas que separam umas gotas das outras são muito importantes para a estabilidade geral da emulsão. Essas películas devem ser suficientemente elásticas para suportar deformações sem se romper. Para promover essa elasticidade, é necessário criar um gradiente de tensão superficial que resulta na diminuição da drenagem do filme líquido. Esse gradiente é provocado por regiões com tensões interfaciais diferentes, graças a concentrações variadas de surfactantes ao longo da película. Conhecido como efeito Marangoni, esse gradiente reagrupa os filmes finos e fornece uma força de resistência ao afinamento do filme, e só existe até que o equilíbrio de adsorção do surfactante seja restabelecido no filme. Isso ocorre quando um filme estabilizado com surfactante sofre uma expansão repentina, aumentando a área de superfície e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de surfactante adsorvida nessa região, o que resulta no aumento de tensão superficial. Assim, o processo de restauração ocorre através do movimento de surfactante ao longo da interface, de uma região de baixa tensão superficial para uma de alta tensão, fornecendo uma força para neutralizar a ruptura do filme, como representado na Figura 7. No entanto, o efeito Marangoni é mais significativo para deformações rápidas ou para estabilizar filmes muito finos, já que nos filmes espessos esse fenômeno pode ocorrer muito rapidamente (SCHRAMM, 2005).

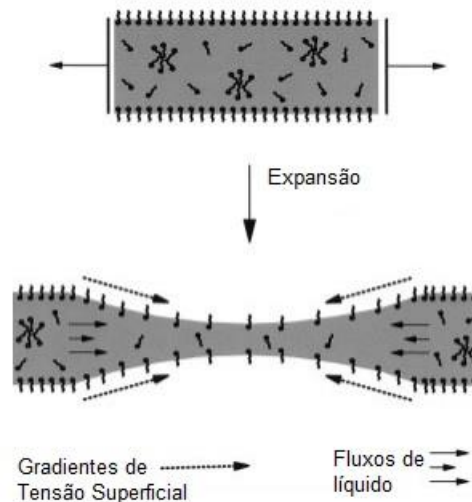


Figura 7: Representação da origem da elasticidade da superfície quando um filme líquido é expandido. Adaptado da referência: (SCHRAMM, 2005).

1.2.1. Formação de Emulsões

Há diversos métodos para formar as emulsões, mas existem dois que são os mais utilizados. No método clássico de preparação, o agente emulsificante é adicionado na fase em que é mais solúvel, e após isso a segunda fase é adicionada, promovendo-se a dispersão com o auxílio de um agitador. Já o método de inversão de fases requer muito menos energia mecânica e ocorre quando se adiciona uma grande quantidade da fase dispersa na emulsão inicialmente, aumentando-se sua fração volumétrica a ponto de inverter as fases: a dispersa se torna contínua e vice-versa (SCHRAMM, 2005).

As emulsões feitas por emulsificação direta geralmente possuem tamanhos de partículas relativamente grandes, em torno de dezenas a centenas de micrômetros (μm), e alta polidispersão. Já as emulsões produzidas pelo método da inversão de fases podem ter tamanho de gotas muito menor, atingindo tamanhos da ordem de centenas de nanômetros (nm), e menor polidispersão (LIU & FRIBERG, 2009).

1.2.2. Determinação do tipo de Emulsão (A/O ou O/A)

O tipo de emulsão depende do emulsificante, da proporção entre as fases (variáveis de composição) e do método de preparo (variável de formulação) (MYERS, 1999). Para determinar o tipo de emulsão é possível seguir algumas regras, como a regra de Bancroft, que define que a fase na qual o emulsificante é mais solúvel tende a ser a fase contínua (TADROS T. F., 2005).

Já a regra de Griffin estabelece o sistema HLB (balanço hidrofílico-lipofílico), baseado empiricamente na porcentagem relativa de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na molécula de surfactante. Inicialmente, foi criada uma fórmula para calcular o HLB de surfactantes não-iônicos e, posteriormente, de surfactantes iônicos. O HLB ajuda a estimar o tipo de surfactante ou combinações de surfactantes que são apropriados para uma determinada aplicação (RHEIN, 2007).

Com isso, foi criada uma escala arbitrária dos melhores emulsificantes A/O e O/A, onde o HLB alto (entre 8 e 18) significa que a parte hidrofílica será maior, e no HLB baixo (entre 3 e 6), a parte hidrofílica será menor (BIRDI, 2016). A Tabela 1 demonstra as regras associadas aos dois tipos de emulsão.

Tabela 1: Regras dos tipos de emulsões.

| Regra | Óleo em Água | Água em Óleo |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| Bancroft | Surfactantes hidrofílicos | Surfactantes hidrofóbicos |
| Griffin | HLB ~ 8-18 | HLB ~ 3-6 |

1.2.3. Desestabilização de Emulsões

As emulsões não são termodinamicamente estáveis, mas possuem uma certa estabilidade cinética. O desafio na indústria de cosméticos é manter essa estabilidade cinética pelo maior tempo possível para aumentar o tempo de prateleira dos produtos que são emulsões, pois diversos fenômenos podem contribuir para a instabilidade cinética, tais como: a sedimentação, a cremeação (creaming), a floculação, o amadurecimento de Ostwald, a coalescência e a inversão de fases (ALAM & ARAMAKI, 2014).

A sedimentação e a cremeação são mais favorecidas quanto maior for a diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua. Por exemplo,

ocorre no tipo de emulsão água em óleo, quando as gotas de água, que são mais densas, se sedimentam na emulsão, por possuírem uma maior densidade em relação ao óleo. Já a cremação é o oposto, ocorre na emulsão óleo em água, e as gotas de óleo flutuam na emulsão, visto que possuem menor densidade do que a água (ROUSSEAU, 2000).

A floculação é a formação de agregados constituídos de gotas individuais graças a forças atrativas fracas entre elas. Esse fenômeno depende da energia de interação entre duas gotas em função da distância entre elas, e essa energia é uma combinação de forças atrativas e repulsivas. Nas emulsões, a repulsão (estérica ou eletrostática) é causada pelos emulsificantes presentes na interface e a atração provém das forças de van der Waals. Na floculação, as gotas ainda mantêm sua integridade estrutural e o processo é definido como uma agregação reversível das gotas (EVANS & WENNERSTRÖM, 1999).

Já na coalescência, ocorre a colisão de gotas formando uma única gota maior, onde uma barreira energética inicial de repulsão deve ser superada para que isso aconteça. Esse fenômeno depende de quatro etapas para ocorrer: a floculação, a drenagem de filme fino, a ruptura do filme e a fusão de gotas. Como a coalescência é o antecessor da separação de fases definitiva, é considerada uma agregação irreversível (GHOSH & ROUSSEAU, 2011). Além disso, pode levar à inversão de fases, ou seja, uma emulsão O/A se tornar uma emulsão A/O e vice-versa, devido ao aumento contínuo da fase dispersa (gotas ficando cada vez maiores) (ROUSSEAU, 2000).

O amadurecimento de Ostwald é o crescimento de gotas maiores em detrimento das menores e está relacionado ao gradiente de solubilidade encontrado entre gotas grandes e pequenas. Esses processos tendem a desestabilizar as emulsões, gerando a separação de fases (ROUSSEAU, 2000). A Figura 8 demonstra alguns desses fenômenos.

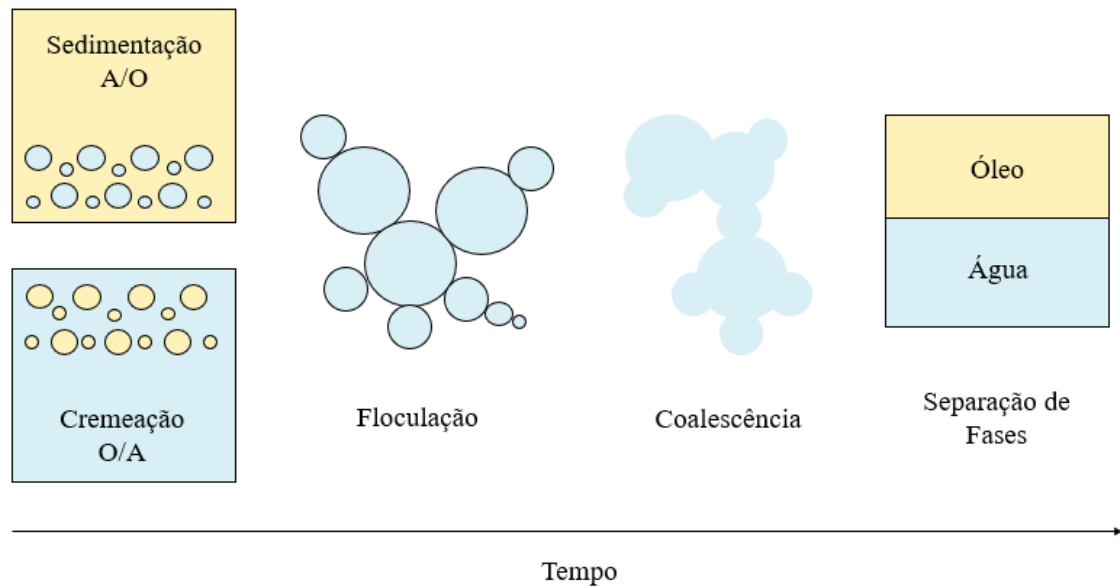


Figura 8: Estabilidade cinética de emulsões.

A velocidade de sedimentação ou cremação em uma emulsão depende da Lei de Stokes, representada na Eq. 3:

$$V_{stokes} = - \frac{2gr^2(\rho_d - \rho_c)}{9\eta} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde η é a viscosidade da fase externa, ρ_d é a densidade da fase dispersa, ρ_c a densidade da fase contínua, r o raio e g a aceleração da gravidade (TADROS T. F., 2005).

Já os fenômenos de floculação e coalescência dependem das colisões controladas pela difusão das gotas, definida pela Lei de Stokes-Einstein, na Eq. 4:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde D é o coeficiente de difusão, K é a constante de Boltzman, T a temperatura, η a viscosidade do meio e r o raio das gotas (TADROS T. F., 2005).

Pode-se perceber que a viscosidade diminui a velocidade da partícula. Quanto maior a viscosidade, menor o coeficiente de difusão e com isso mais estável é o sistema. Ou seja, uma alta viscosidade do meio de dispersão de uma emulsão reduz a velocidade de coalescência das gotas. Geralmente, as emulsões óleo em água são menos viscosas do que as de água em óleo, por causa do meio de dispersão. Entretanto, a viscosidade depende também da temperatura (quanto maior a temperatura menor a viscosidade), do tamanho da gota, da fração de volume da fase dispersa e da distribuição do tamanho de gota (polidispersão). Pela equação de Stokes-Einstein, também é possível perceber que quanto maior

o raio das gotas, menor o coeficiente de difusão. Isto é, as gotas maiores se difundem mais lentamente do que as gotas menores, reduzindo a probabilidade de colisão entre elas. Além disso, a temperatura também afeta a velocidade, e quanto mais alta, mais rápido as gotas se difundem (DERKACH., 2009).

Com relação à polidispersão, quanto mais monodisperso é o sistema, mais estável é a emulsão e, quanto mais polidisperso, menos estável. Isso acontece porque as gotas de diferentes tamanhos possuem diferentes solubilidades. As gotas menores apresentam maior curvatura e uma relação área/massa muito alta, e por isso são mais solúveis no meio, o que faz com que elas sejam transferidas para as gotas maiores. Sendo assim, através do amadurecimento de Ostwald, as gotas pequenas ficam cada vez menores e as grandes cada vez maiores, o que favorece os fenômenos de desestabilização do sistema (SCHRAMM, 2005).

Existem alguns métodos para promover a desestabilização (também chamada de quebra) das emulsões. Os métodos mecânicos, como centrifugação, proporcionam a separação de fases, por aplicarem uma força muito maior que a da gravidade. Os métodos térmicos provocam um aumento da temperatura, aumentando também o coeficiente de difusão das partículas, o que pode levar à coalescência das gotas. Já os métodos químicos estão associados com a estrutura dos emulsificantes utilizados. Por exemplo, a adição de emulsificantes O/A tendem a desestabilizar emulsões A/O e vice-versa. A adição de outros solventes e de surfactantes que não são bons emulsificantes também pode promover a quebra de emulsões. Alguns destes métodos podem ser utilizados para avaliar a estabilidade de diferentes emulsões de forma comparativa, verificando quais são mais resistentes aos métodos de desestabilização (SCHRAMM, 2005).

1.2.4. Teoria DLVO

A teoria DLVO foi criada em 1941 por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek para descrever a estabilidade coloidal. Essa teoria se baseia nas forças repulsivas eletrostáticas e nas forças atrativas de Van der Waals, e explica que dois objetos dispersos (partículas, gotas ou bolhas), a uma distância finita relativamente longa, devem ser estáveis quando existe um equilíbrio entre essas forças (BIRDI, 2016).

De acordo com DLVO, as interações repulsivas são criadas por duplas camadas elétricas de mesma carga ao redor dos objetos, que no caso das emulsões, são as gotas. Na primeira camada, os íons interagem bem com o objeto, adsorvendo-se na superfície devido à forte atração eletrostática entre as cargas. Já na segunda camada, os íons de carga oposta são atraídos eletrostaticamente pela primeira camada, blindando suas cargas, porém estão mais soltos no fluido. Com relação às interações atrativas, elas ocorrem principalmente devido às forças de Van der Waals entre as partículas. Portanto, para dispersar as gotas no meio, o sistema deve ter forças repulsivas maiores do que as atrativas. Para promover a agregação, o sistema deve ter forças de atração maiores do que as de repulsão. Então, o potencial de interação total (V_{TOT}) de um sistema é a soma da energia potencial de atração V_A com a energia potencial de repulsão V_R , representado na Eq.5 (SCHRAMM, 2005).

$$V_{tot} = V_A + V_R \quad (\text{Equação 5})$$

Essa energia de interação entre duas partículas é expressa em função da distância de separação entre elas. Os valores de V_A e V_R são iguais a zero quando as partículas estão infinitamente distantes. Mas, quando as partículas começam a se aproximar, V_R aumenta e V_A diminui, por isso as forças repulsivas são positivas e as forças atrativas são negativas. A energia total do sistema depende de diferentes parâmetros: o tamanho da partícula em relação à espessura da dupla camada elétrica, a concentração do eletrólito e o potencial de superfície (SCHRAMM, 2005).

Na Figura 9, as energias potenciais de atração e repulsão estão apresentadas em função da distância H entre as partículas. O $V_{m\acute{a}x}$ representa o nível de energia potencial mais alto. Esse estado de energia instável é encontrado entre os dois níveis de energia mais baixos, chamados de mínimo primário e secundário. Isso significa que dois objetos no sistema devem superar o maior nível de energia potencial $V_{m\acute{a}x}$, também chamado de barreira de potencial, para se aproximarem e se agregarem de forma irreversível. Ou seja, no caso das emulsões, o mínimo primário corresponde à coalescência das gotas. Por outro lado, quando duas partículas estão a uma distância H correspondente ao mínimo secundário, as forças de atração são fracas e as partículas começam a se agregar, gerando a floculação ou cremação no caso das emulsões O/A. Entretanto, esse processo é reversível e as gotas normalmente podem ser separadas novamente com uma leve agitação da emulsão (EVANS & WENNERSTRÖM, 1999).

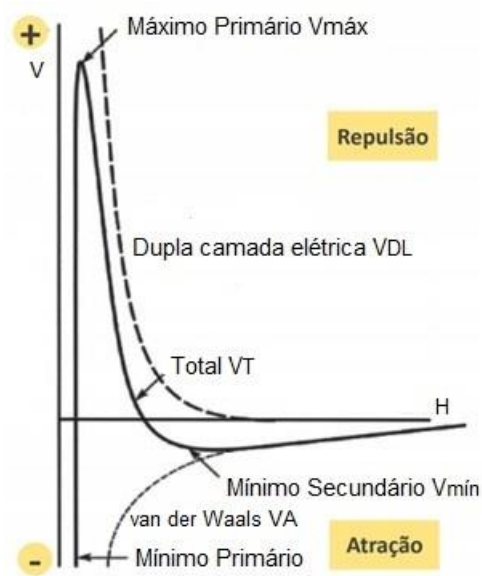


Figura 9: Gráfico de Energia Potencial de Interação (V) em função da distância entre as partículas (H). Adaptado da referência: (SCHRAMM, 2005).

1.2.5. Estabilização de Emulsões

Para manter as emulsões estáveis por mais tempo, existem diferentes tipos de estabilização. Como visto pela DLVO, isso pode ser alcançado aumentando a repulsão entre as gotas e evitando a aproximação entre as mesmas. Por isso, uma das formas de estabilização das emulsões é a eletrostática, que ocorre quando se promove a maior barreira de potencial possível, para que as forças de repulsão eletrostáticas entre as gotas sejam predominantes para que elas não se agreguem. Os surfactantes iônicos, por exemplo, são substâncias que promovem essa diferença de potencial devido às suas cargas, estabilizando, portanto, as emulsões, preferencialmente as do tipo óleo em água (MYERS, 1999).

Outro tipo de estabilização é a estérica, que ocorre através de uma barreira espacial, como por exemplo uma cadeia polimérica em volta da gota, evitando com que as gotas se agreguem e gerem uma floculação (SCHRAMM, 2005).

Outro exemplo de estabilização estérica é a realizada por partículas sólidas, que formam as chamadas emulsões Pickering. Esta estabilização ocorre através da adsorção das partículas sólidas na interface da emulsão, formando barreiras entre as gotas e evitando a coalescência. Nesse tipo de estabilização, a

molhabilidade das partículas, que pode ser avaliada pelo seu ângulo de contato, é muito importante, pois determina o quanto a partícula entra em contato com uma interface e com a outra. Por exemplo, o ângulo de 90° é o caso que mais vai estabilizar a emulsão, porque isso significa que a partícula possui afinidade igual pelas duas fases (TADROS T. F., 2005). A energia de adsorção na interface é representada pela Eq. 6:

$$\Delta E = -\pi r^2 \gamma (1 \pm \cos\theta)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde r é o raio da partícula sólida, γ é a tensão interfacial entre as fases, e θ o ângulo de contato. Como a tensão, o raio e o cosseno do ângulo sempre são positivos, então a energia de adsorção sempre é negativa, e o processo é espontâneo. Sendo assim, a desadsorção é um processo não-espontâneo. Quanto maior o raio da partícula, mais negativa a energia, tendendo ainda mais para a adsorção porque ocorre uma maior interação. E quanto maior a diferença entre as fases, maior a interação, pois quanto maior a tensão interfacial, mais espontâneo é o processo. Raio e ângulo de contato são os fatores que mais influenciam nessa estabilização, já que estão elevados ao quadrado na equação (CHEVALIER, 2013). Os três tipos de estabilização, eletrostática, estérica e Pickering estão representados na Figura 10.



Figura 10: Representação esquemática dos três tipos de estabilização de emulsões: eletrostática (surfactantes iônicos), estérica (cadeia polimérica) e Pickering (partículas sólidas).

As propriedades de surfactantes específicos também podem alterar o ângulo de contato e, com isso, podem influenciar muitas propriedades da interface, como carga superficial, tensão superficial e viscosidade, podendo apresentar características viscosas, elásticas e viscoelásticas. A capacidade de uma emulsão para resistir à coalescência depende em grande parte das propriedades da interface. Uma película interfacial altamente viscosa e rígida reduz a taxa de drenagem do filme, resistindo à ruptura e aumentando a estabilidade da emulsão. Dessa forma, controlando a reologia da interface, é possível regular a drenagem de filmes líquidos finos presos entre gotas de

coalescência, podendo afetar também no deslocamento das gotas dispersas (ROUSSEAU, 2000).

1.2.6. Reologia de Emulsões

A reologia é a ciência que estuda como os materiais se deformam e/ou fluem quando submetidos a diferentes forças de cisalhamento. Esse estudo auxilia a compreender como os produtos cosméticos, por exemplo, escoam na pele e o quanto eles são facilmente espalhados (TADROS T. F., 2005).

Os conceitos mais estudados dentro dessa área são a viscosidade e a elasticidade. A viscosidade (η) é a medida da resistência de um fluido ao escoamento e pode ser calculada através da Eq. 7, onde τ é a tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento aplicada (RHEIN, 2007).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Equação 7})$$

Já a elasticidade é a capacidade que um material possui de voltar a sua forma original após sofrer deformação. Sendo assim, um material que apresenta viscoelasticidade pode ser tanto elástico quanto viscoso. Ou seja, ao se aplicar uma tensão o material escoar, já que é viscoso, e quando essa força é interrompida, o material tende a retornar em direção à sua posição original, já que é elástico. Em outras palavras, um material viscoelástico possui parte da sua energia armazenada, retornando parcialmente, e parte da energia dissipada, escoando parcialmente (TADROS T. F., 2005).

Na reologia, os fluidos podem ser definidos como newtonianos ou não-newtonianos. Nos fluidos newtonianos, a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é linear. Já nos fluidos não-newtonianos, essa relação é não-linear. As emulsões geralmente são fluidos não-newtonianos, pois sua viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento, caracterizando-os mais especificamente como fluidos pseudoplásticos. Isso porque, conforme a taxa de cisalhamento aumenta, as gotas da emulsão começam a se deformar, tornando-se mais alongadas, o que diminui sua viscosidade já que facilitam o escoamento (SCHRAMM, 2005), conforme representado na Figura 11.

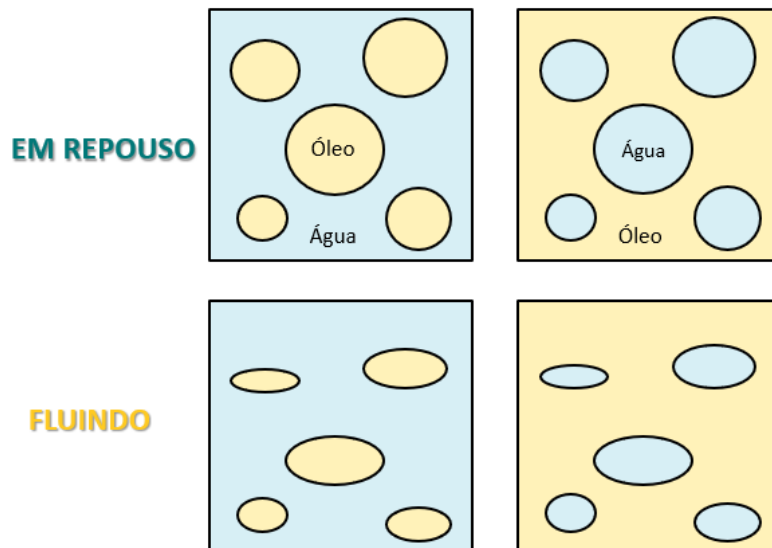


Figura 11: Representação de emulsões O/A e A/O em repouso e em fluxo.

Os principais fatores que afetam a viscosidade das emulsões são: viscosidades das fases dispersa e contínua, fração volumétrica de gotas dispersas, tamanho das gotas, presença de cargas elétricas e concentração e natureza do emulsificante utilizado. A viscosidade da fase contínua, que no caso desse trabalho é a água, influencia principalmente emulsões com baixo volume de fase dispersa. Quando a viscosidade da fase dispersa é maior do que a da contínua, as deformações nas gotas são pequenas e o formato é mantido praticamente esférico. No entanto, quando a viscosidade da fase contínua é muito maior do que a dispersa, que não é o caso desse projeto, a gota pode apresentar grandes deformações e a emulsão pode se parecer com uma espuma (BARNES, 1994).

Com relação à influência da fração volumétrica da fase dispersa, quanto maior a fração de gotas, maior a chance de interação entre elas, e com isso maior a viscosidade da emulsão. Quanto ao tamanho das gotas, para uma mesma fração volumétrica, quanto menor o diâmetro delas, menor a deformação e, assim, maior a viscosidade da emulsão. No entanto, o efeito do tamanho não é observado em emulsões muito diluídas. Já a presença da carga elétrica só é significativa quando as emulsões estão bastante concentradas, pois os efeitos das cargas elétricas nos filmes das gotas se sobrepõem. Sendo assim, quanto maior a repulsão entre as gotas, maior a viscosidade da emulsão. Essa repulsão entre as gotas pode ser causada pela presença de surfactantes iônicos ou polieletrólitos. Ou seja, o filme elástico formado pelos emulsificantes na interface das gotas também influencia diretamente na deformação delas (DERKACH., 2009). A natureza do

emulsificante, principalmente sua solubilidade e distribuição em ambas as fases, também tem um grande efeito na reologia do sistema.

Sendo assim, a reologia das emulsões também pode ser influenciada pela reologia interfacial do filme de surfactante que envolve as gotas. Após a aplicação de uma taxa de cisalhamento, a deformação resultante depende do rearranjo molecular associado, que provocará um efeito na viscosidade interfacial do filme. Isso pode afetar a reologia da emulsão como um todo, principalmente se possuir gotas grandes que são mais deformáveis. Por outro lado, quando as gotas são muito pequenas, a deformação é menos provável e a reologia interfacial torna-se menos significativa (TADROS T. F., 2005).

Em relação a elasticidade, um comportamento elástico de emulsões altamente concentradas é o resultado da contração das camadas de surfactantes adsorvidos contra o aumento da tensão interfacial de equilíbrio após o aumento da superfície de gotas. Ou seja, o gradiente de tensão superficial no filme líquido, provocado pelo Efeito Marangoni, aumenta a elasticidade da gota, prevenindo o afinamento do filme e sua consequente ruptura (DERKACH., 2009).

Portanto, é importante ressaltar que há uma relação entre a reologia das camadas de surfactantes interfaciais e a estabilidade das emulsões, porque essas são determinadas principalmente pela elasticidade e pela viscosidade nas interações das gotas. De um modo geral, as propriedades reológicas são determinadas pela estrutura das camadas de adsorção e sua tendência a formar estruturas na fase contínua da emulsão (DERKACH., 2009).

Além disso, em emulsões estabilizadas por cristais líquidos, há uma grande influência desta fase na reologia da amostra. As fases lamelares normalmente apresentam comportamento pseudoplástico devido ao deslizamento entre as bicamadas paralelas sob fluxo. Esses cristais líquidos também fornecem uma alta elasticidade na interface O/A, graças ao efeito Marangoni proporcionado pelos surfactantes presentes (TADROS T. F., 2008). Nos casos em que há cargas iônicas na fase lamelar, há uma diminuição da flexibilidade das bicamadas por causa da repulsão entre as cargas, aumentando assim as propriedades elásticas e viscosas. Por isso, cristais líquidos lamelares formados com surfactantes iônicos podem apresentar maiores módulos elástico e viscoso (CALVO, RUIZ, & VALIENTE, 2016).

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fase Líquido-Cristalina em Emulsões

O primeiro estudo na literatura referente a estabilização de emulsões por cristais líquidos foi em 1969, onde Friberg et. al descobriram a formação de cristais líquidos em sistemas de água, óleo e uma substância anfifílica através de diagramas ternários. Sua fase oleosa era formada por p-xileno e o emulsificante comercial era o Berol EMU-09, um surfactante não-iônico da classe dos nonilfenóis etoxilados. Eles compararam diferentes emulsões A/O, e perceberam que quando se aumentava a concentração de emulsificante, em que a fase líquido-cristalina era formada, a estabilidade e a viscosidade da amostra aumentavam consideravelmente. Entretanto, foi observado que isso não era verdadeiro para as amostras em que a razão entre água e p-xileno era muito alta ou muito baixa (FRIBERG S. , 1969).

Com isso, Friberg continuou seus estudos para entender o mecanismo da fase líquido-cristalina estabilizando as emulsões por mais tempo. Através de um microscópio óptico, ele comprovou que a fase líquido-cristalina formava uma camada em volta das gotas da emulsão, o que reduzia as interações de van der Waals atrativas entre as gotas. Além dessa localização na interface das gotas, Friberg percebeu que as emulsões atingiram um alto nível de estabilidade quando os cristais líquidos começaram a ser dispersos como agregados separados, e que essa estabilidade a longo prazo dependia do método de dispersão do emulsificante (FRIBERG S. , 1971).

A partir disso, em um novo trabalho publicado em 1976, Friberg e colaboradores estudaram como a pré-dispersão do emulsificante em cada fase influenciava na estabilidade da emulsão. Ele percebeu que, em baixa energia de emulsificação, essa alternância de dispersão do emulsificante nas duas fases provocava uma distribuição de tamanho de gota diferente. Os resultados indicaram que o emulsificante disperso na fase aquosa antes da emulsificação formava cristais líquidos dispersos nessa fase, antes da fase oleosa ser introduzida. Além da presença de agregados líquidos cristalinos na fase aquosa, esse método originou grandes gotas na distribuição de tamanho. Por outro lado, a pré-dispersão do emulsificante na fase oleosa resultou em uma distribuição de gotas menor, mas não foram observados agregados de cristal líquido na microscopia óptica, apesar dos resultados de Difração de Raios X apresentarem a presença de cristal líquido de estrutura lamelar. As imagens de microscopia

óptica dessas emulsões preparadas por diferentes métodos estão apresentadas na Figura 12 (FRIBERG, Stig; JANSSON, Per Olof; CEDERBERG, Ebba., 1976).

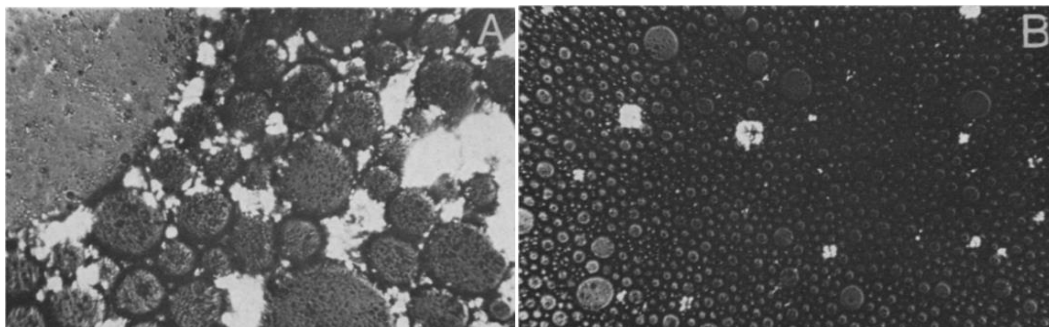


Figura 12: Microscopia de luz polarizada das emulsões nas quais o emulsificante foi pré-disperso (A) em água e (B) em óleo antes da emulsificação. Adaptado com permissão de (FRIBERG, Stig; JANSSON, Per Olof; CEDERBERG, Ebba., 1976) (Copyright, 2011). Journal of Colloid and Interface Science.

Friberg et. al também estudaram como a presença de cristais líquidos na interface óleo/água afetava na flocculação e na coalescência das gotas das emulsões através das interações de van der Waals. A partir de vários cálculos de energia potencial, eles concluíram que a estabilização das emulsões pelo cristal líquido não era causada pela distância entre as gotas, pois ela era muito pequena. Era causada sim pela redução das forças atrativas de van der Waals entre as gotas, prevenindo a sua coalescência. Portanto, segundo os autores, a ação estabilizadora dos cristais líquidos nas emulsões O/A estudadas não necessariamente estariam relacionadas com a sua localização na interface das gotas (FRIBERG, Stig; JANSSON, Per Olof; CEDERBERG, Ebba., 1976).

Já em 1978, Madani e Friberg compararam as energias interfaciais entre diferentes emulsões com fase líquido-cristalina e observaram uma melhora significativa na estabilidade quando a estrutura lamelar estava organizada em várias camadas. Através de cálculos de energia potencial, eles perceberam que a estrutura formada por multicamadas causava uma redução muito maior nas forças de van der Waals no início da coalescência das gotas do que a estrutura de monocamada. Além disso, eles verificaram que a fase líquido-cristalina também afetava nas propriedades reológicas das emulsões, que dependia principalmente do padrão de deslocamento da estrutura lamelar (MADANI & FRIBERG, 1978).

Dessa forma, os estudos sobre a fase líquido-cristalina presente em emulsões continuaram em outros trabalhos, já que foi observado uma maior estabilidade das emulsões com a presença dos cristais líquidos. No caso do trabalho de Kavaliunas e Frank, eles estudaram os cristais líquidos estabilizando

emulsões múltiplas, que são emulsões mais complexas, dos tipos água-em-óleo-em-água (A/O/A) ou óleo-em-água-em-óleo (O/A/O). Através de um microscópio óptico de luz polarizada, eles analisaram que a birrefringência característica de uma fase líquido-cristalina se apresentou em ambas as interfaces da emulsão. Além disso, foi observado que as múltiplas emulsões que não continham cristais líquidos eram estáveis por no máximo 2 dias, enquanto as emulsões A/O/A com a presença da fase líquido cristalina começou a apresentar sinais de separação de fases somente após 14 dias (KAVALIUNAS & FRANK, 1978).

Sendo assim, os trabalhos apresentados até aqui mostraram uma importância significativa dos cristais líquidos na estabilização das emulsões. Foi observado também que todos estudaram sistemas ternários, onde as emulsões são compostas por água, óleo e emulsificante, e os cristais líquidos são formados pela alta fração volumétrica do surfactante utilizado. No entanto, em 1990, Eccleston percebeu que as emulsões cosméticas e farmacêuticas, como loções e cremes, eram constituídas, na maioria das vezes, por combinações de álcoois graxos com surfactantes, como é o caso do presente trabalho. Essa mistura leva à formação de estruturas líquido-cristalinas lamelares, que se estabilizam e controlam as consistências das emulsões. Contudo, ainda havia uma certa dúvida quanto à estrutura da fase lamelar formada, já que existem vários tipos, como a lamelar alfa e a lamelar beta. De acordo com Eccleston, a literatura até então afirmava que a fase líquido-cristalina formada nas emulsões seria composta unicamente da fase lamelar alfa, enquanto que na verdade ele percebeu que são compostas pelas fases de gel lamelar beta (ECCLESTON G. M., 1990).

2.2. Fases Lamelar Alfa ($L\alpha$) e Beta ($L\beta$)

Como já foi mencionado na seção 1.1.3, a fase lamelar alfa é formada em temperaturas mais altas que a beta. Durante o preparo de emulsões estabilizadas por cristais líquidos lamelares, normalmente os componentes da amostra são aquecidos, formando a fase lamelar alfa. Mas após a emulsificação, ao resfriar o sistema, ocorre a transição para a fase lamelar beta. Essas duas fases estão representadas na Figura 13 (ECCLESTON G. M., 1990).

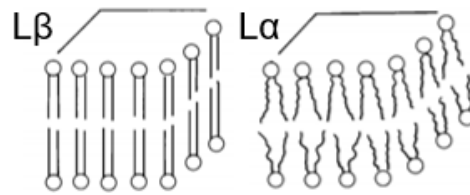


Figura 13: Representação das fases lamelares $L\beta$ e $L\alpha$. Adaptado da referência: (ECCLESTON G. M., 1990).

Geralmente, para o preparo dessas emulsões, os emulsificantes são adicionados separadamente: os surfactantes são misturados com água e os álcoois graxos com o óleo, sempre com auxílio do aquecimento para fusão de todos os componentes. Surfactantes são definidos como emulsificantes primários porque sozinhos eles normalmente já são capazes de estabilizar as emulsões, enquanto os álcoois graxos, por serem mais lipofílicos, são conhecidos como os emulsificantes secundários ou co-surfactantes. Eccleston observou que tanto a fase beta quanto a fase alfa formadas a partir dessas misturas poderiam inchar para incorporar quantidade significativa de água no espaço interlamelar, ou seja, entre as bicamadas, e que esse inchaço poderia fornecer uma estabilidade ainda maior para as emulsões. Quando havia a presença de grupos carregados, a incorporação de água ocorria devido à repulsão eletrostática entre as bicamadas. Mas, quando os surfactantes utilizados eram não-iônicos, a estabilização se dava essencialmente por repulsão estérica (ECCLESTON G. M., 1990).

Também foi estudada a influência da fase lamelar beta nas propriedades reológicas das emulsões, onde a presença ou ausência de redes de gel viscoelástico na fase contínua estava diretamente relacionada com a estabilidade dessas amostras. Foi descrito que quando o álcool graxo cetearílico e o surfactante catiônico brometo de cetrimônio interagem com a água, uma rede da fase lamelar beta se forma como um gel. Dessa forma, as gotas de óleo são envolvidas pela fase de gel, definida como uma matriz rígida imobilizada na fase contínua e, assim, evitando a floculação e a coalescência das gotas. Nesse caso, as forças que impedem a aproximação das gotas são as repulsões eletrostáticas entre as bicamadas graças às moléculas de surfactante iônico presente. O mecanismo de estabilização pela fase de gel está representado na Figura 14 (ECCLESTON G. M., 1990).

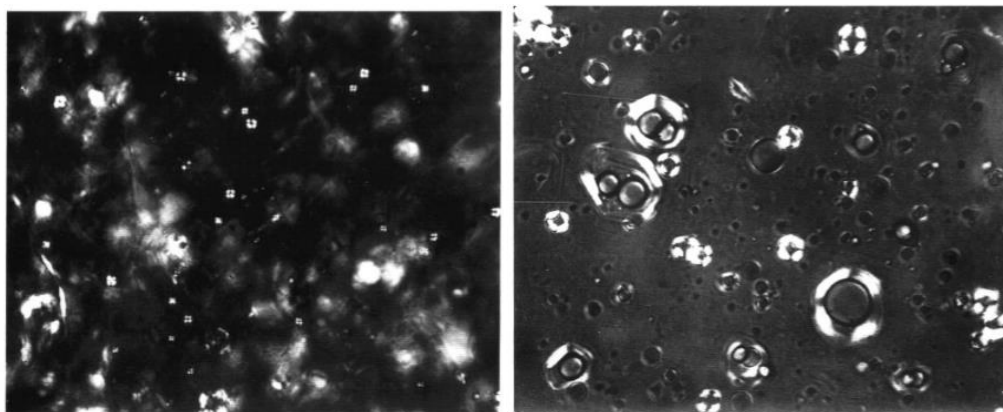


Figura 14: Microscopia de luz polarizada de (a) um sistema ternário de álcool cetearílico/brometo de cetrimônio/água (93% de água) e (b) uma emulsão de parafina em água estabilizada por álcool cetearílico e brometo de cetrimônio. Adaptado da referência: (ECCLESTON G. M., 1990).

Além disso, sabe-se que a variação dos parâmetros para o preparo das emulsões afetam as suas propriedades. No entanto, Eccleston sugeriu que esses efeitos não influenciam tanto quando os álcoois graxos são combinados com surfactantes iônicos. As diferenças nas propriedades reológicas das emulsões O/A preparadas com álcool graxo e surfactante iônico foram identificadas através das variações dos tamanhos dos hidratos cristalinos presentes, ao invés da modificação da estrutura de fase gel lamelar. Também foi estudado que a composição dos álcoois graxos possui uma maior influência na consistência das emulsões do que os surfactantes iônicos (ECCLESTON G. M., 1990).

Entretanto, quando Kudla et. al estudaram esse efeito de fase lamelar gel para outro surfactante, não perceberam os mesmos resultados. Em suas amostras, foram utilizadas combinações de álcoois graxos *n*-hexadecanol e *n*-octadecanol, formando o álcool cetearílico, com o surfactante N-(3-dimetilaminopropil) octadecanamida. Foram observadas lamelas através de cruzes de Malta nas imagens de microscopia de luz polarizada, mas a presença de estrutura de fase lamelar só foi confirmada através da técnica de Espalhamento de Raios X a Baixos ângulos (SAXS). Pelas imagens de microscopia óptica, eles perceberam que um aumento na concentração do surfactante para 5% formava cristais estáveis tipo agulha, uma fase cristalina de surfactante puro com uma alta capacidade de armazenamento de água, como demonstrado na Figura 15A. Por outro lado, com razões molares do surfactante entre 1-3%, as fases lamelares se mostravam uniformemente ordenadas à temperatura ambiente (Figura 15B), como demonstrado pelas técnicas de SAXS e WAXS. No entanto, no diagrama de fases eles denominam essa fase como sendo a lamelar alfa, enquanto que na verdade seria a beta, já que através do WAXS foi possível calcular a distância entre as

cadeias rígidas de hidrocarbonetos. Porém, quando se aquece o sistema até uma determinada temperatura, a estrutura lamelar se torna mais aleatória, ocorrendo a fusão das lamelas como na fase alfa e resultando em uma maior extensão de fase isotrópica e uma diminuição da distância entre as bicamadas, como mostrado por SAXS (KUDLA, 2010).

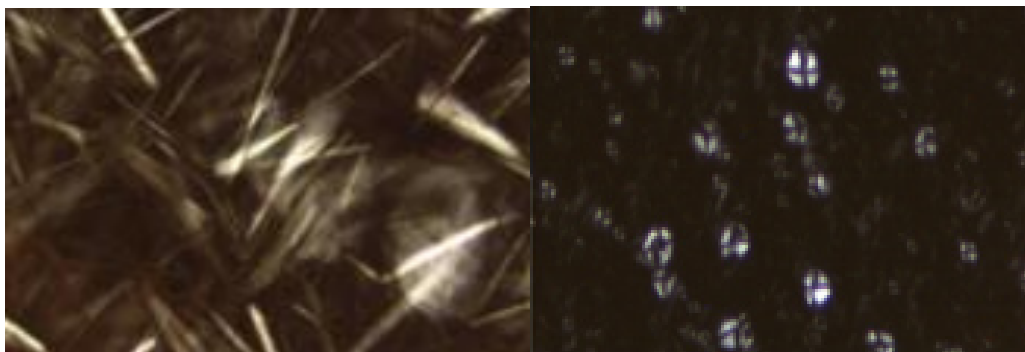


Figura 15: Microscopia de luz polarizada de (A) um sistema ternário de água, álcool cetearílico e surfactante (5%) e (B) sistema ternário de água, álcool cetearílico e surfactante (1-3%). Adaptado com permissão de (KUDLA, 2010) (Copyright, 2010). Journal of Colloid and Interface Science.

Outras técnicas trouxeram a observação de que toda a estrutura líquido-cristalina demorava pelo menos 2 semanas para ser totalmente formada, e que isso estava relacionado a quantidade de energia de cisalhamento aplicada ao sistema durante o preparo da amostra (KUDLA, 2010). Apesar dos autores notarem a sua grande importância, a influência dos métodos de agitação não foi abordada nesse trabalho. Por isso, este será um dos parâmetros estudados pelo presente projeto.

Como conclusão do seu trabalho, Kudla et. al explicaram que a formação de cristais líquidos liotrópicos lamelares pela mistura dos álcoois graxos com o surfactante utilizado poderia ser o efeito estabilizador do sistema, mas a formação da fase gel ainda era um processo lento para o tipo específico de surfactante estudado (Pseudo-catiônico). Por isso, estudos ainda precisariam ser feitos com outros componentes, como óleos e ácidos, para uma maior compreensão desse fenômeno (KUDLA, 2010).

Para melhor compreender o efeito da combinação de álcoois graxos e surfactante presentes nas emulsões O/A, Jung et. al estudaram a influência da composição dos ingredientes na estabilidade da fase líquido-cristalina. Eles compararam diferentes ácidos e álcoois graxos atuando como co-surfactantes do sistema, para ajudar na formação de cristal líquido lamelar, e perceberam que o álcool cetearílico contribuía muito para uma alta organização da estrutura lamelar.

Após isso, produziram emulsões com concentrações variadas desse álcool e concluíram que o aumento da sua concentração gerava uma estrutura de rede mais densa e periódica das lamelas na fase líquido-cristalina do sistema. Entretanto, foi observado que as emulsões estabilizadas por cristais líquidos eram mais estáveis que as emulsões comuns apenas em um curto período de tempo. A longo prazo, as emulsões com fase líquido-cristalina se tornavam menos estáveis devido à decomposição gradual dos emulsificantes utilizados (JUNG, 2016). Sendo assim, ainda seria de extrema importância confirmar a estabilidade de armazenamento a longo prazo (mais de oito semanas) para as emulsões líquido-cristalinas, e o presente trabalho tem como objetivo acompanhar a estabilidade dessas emulsões pelo maior tempo possível.

Portanto, cada trabalho descrito até aqui sugeriu um mecanismo diferente para a estabilização de emulsões por cristais líquidos lamelares, podendo ser devido à repulsão eletrostática dos surfactantes iônicos (ECCLESTON G. M., 1990), ou estérica devido às camadas de fase lamelar (FRIBERG S. , 1971), ou até mesmo por causa da presença de agregados líquido-cristalinos no meio (FRIBERG, Stig; JANSSON, Per Olof; CEDERBERG, Ebba., 1976). Mas, o que não se sabia ainda, era que os cristais líquidos também podiam atuar como partículas sólidas, estabilizando as emulsões pelo método Pickering.

2.3. Emulsões Pickering estabilizadas por Cristais Líquidos

O primeiro trabalho a apresentar o mecanismo de estabilização Pickering de emulsões por cristais líquidos foi realizado em 2000, por Rousseau. Como as emulsões também são amplamente utilizadas na área de alimentos, como maionese, manteiga e leite, ele estudou os possíveis mecanismos de estabilização dessas emulsões, que são sistemas onde podem existir sólidos, gases e/ou cristais líquidos presentes. Normalmente, a estabilização desses alimentos é realizada através da adição de moléculas de surfactante e/ou proteínas e/ou agentes espessantes. No entanto, Rousseau percebeu que a presença de cristais de gordura, que são estruturalmente semelhantes aos cristais líquidos lamelares, poderia estabilizar ou desestabilizar as emulsões, dependendo da localização e da morfologia desses cristais. Para ajudar na estabilização, os cristais deveriam se adsorver na interface das gotas, fornecendo uma barreira física à coalescência. Já a presença desses cristais na fase dispersa gerou a

quebra da emulsão, pois eles penetravam na membrana interfacial das gotas, principalmente quando seus tamanhos eram maiores e sua orientação no meio não era adequada (ROUSSEAU, 2000).

Dessa forma, Rousseau continuou seus estudos para compreender qual era o melhor método de estabilização de emulsões presentes em alimentos por cristais de gordura, se a formação de rede em fase contínua ou o método Pickering. Junto com Ghosh, eles perceberam que os cristais de gordura com baixa atividade interfacial possuíam maiores interações de van der Waals e com isso formavam uma rede de cristais ao longo da fase contínua, reduzindo a difusão das gotas e estabilizando principalmente as emulsões A/O. Entretanto, se os cristais de gordura presentes no sistema possuíam uma alta atividade superficial, ocorria a estabilização por Pickering. Porém, ainda havia uma outra possibilidade de mecanismo. Os cristais de gordura poderiam tanto ser adsorvidos na interface óleo/água quanto estarem presentes na fase contínua formando uma rede, atuando como pickering e como estabilizador de rede ao mesmo tempo. Esse tipo de estabilização simultâneo ocorre com uma concentração de cristal suficientemente alta, prevenindo ainda mais a colisão e a sedimentação das gotas. A Figura 16 representa os diferentes mecanismos de estabilização de emulsões por cristais de gordura observados pelos autores (GHOSH & ROUSSEAU, 2011).

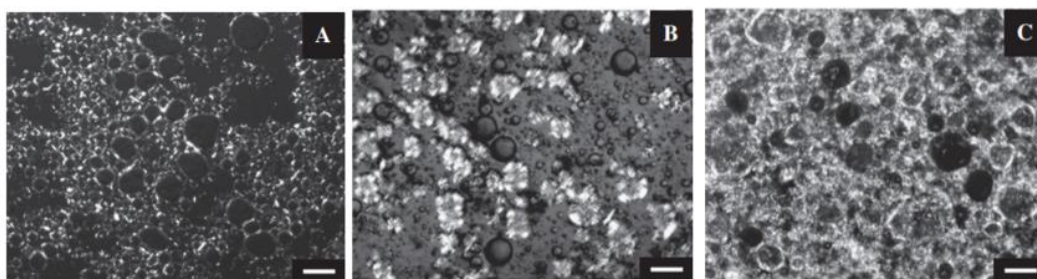


Figura 16: Microscopia de luz polarizada dos cristais de gordura estabilizando como (A) pickering, (B) rede e (C) pickering e rede combinados. Barra de escala: 40 μm . Adaptado com permissão de (GHOSH & ROUSSEAU, 2011) (Copyright, 2011). Current Opinion in Colloid & Interface Science.

Além disso, Ghosh e Rousseau verificaram que, para uma maior eficiência das emulsões Pickering, era importante levar em consideração o tamanho, a concentração, a morfologia e a molhabilidade dos cristais de gordura. O tamanho desses cristais deveria ser suficientemente pequeno, para interagir bem com as gotas, mas não tanto a ponto de apresentar uma energia interfacial muito baixa, porque isso poderia torná-los ineficazes como estabilizadores. Também observaram que a fusão dos cristais de gordura presentes na fase contínua poderia levar à desestabilização da emulsão, sendo de extrema importância o

envolvimento da fase dispersa através da rede de cristais para garantir uma maior estabilidade (GHOSH & ROUSSEAU, 2011).

No entanto, esse trabalho determinou diferentes mecanismos de estabilização devido à variação de emulsificantes, já que a localização dos cristais de gordura dependia da atividade superficial do surfactante utilizado. Ou seja, esses mecanismos não foram determinados para um mesmo sistema, não sendo possível concluir sobre quais são os principais fatores que caracterizam os diferentes tipos de estabilização estudados. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo variar diversos parâmetros dentro de um mesmo sistema para compreender quais são as verdadeiras influências do mecanismo de estabilização dessas emulsões.

Contudo, além das emulsões estabilizadas por cristais líquidos, há ainda o estudo dos sistemas que possuem como fase contínua a líquido-cristalina, demonstrados na seção seguinte.

2.4. Emulsões Óleo em Cristal Líquido

Em 2014, Alam e Aramaki publicaram um artigo de revisão onde reuniram diferentes estudos sobre os cristais líquidos liotrópicos atuando como fase contínua das emulsões e com uma alta concentração da fase dispersa. Ou seja, em muitos casos, quando a fase dispersa é água, a fase contínua é a cúbica ou hexagonal, e quando a fase dispersa é óleo, a fase contínua é cúbica reversa ou hexagonal reversa. Primeiro, eles perceberam que esses cristais líquidos estavam sendo muito utilizados em diversas aplicações industriais, como cosméticas, farmacêuticas e alimentícias, e que isso ocorria principalmente devido às suas propriedades viscoelásticas. Com isso, foi observado que a alta viscosidade dos cristais líquidos possibilitava o preparo de emulsões com fase contínua líquido-cristalina. Sendo assim, mesmo com concentrações mais baixas da fase dispersa, a viscosidade do sistema permanecia alta, o que também aumentava a estabilidade da emulsão, já que as gotas dispersas permaneciam retidas na matriz viscosa do cristal líquido. Entretanto, eles também perceberam que a formação e a estabilidade dessas emulsões baseadas em fase cúbica ou hexagonal reversas dependia da natureza do surfactante e do óleo utilizado. Como a formação dessas emulsões não é um processo espontâneo, vários parâmetros deveriam ser

considerados durante o seu preparo, como a hidrofiliabilidade do surfactante e a solubilidade do óleo na fase contínua (ALAM & ARAMAKI, 2014).

Com relação às propriedades reológicas dessas emulsões, foi observado que a reologia do sistema é controlada principalmente pela fase líquido-cristalina. Através da análise oscilatória das amostras, verificou-se que os módulos elástico G' e viscoso G'' diminuíam com o aumento da concentração da fase dispersa, ao contrário das emulsões comuns com alta fração volumétrica de fase interna. Ou seja, como o aumento do teor de óleo reduzia a concentração de cristal líquido, conseqüentemente a viscosidade da emulsão diminuía também (ALAM & ARAMAKI, 2014).

Portanto, Alam e Aramaki concluíram que diferentes tipos de cristais líquidos, como fases hexagonal e cúbica, poderiam ajudar na formação de emulsões baseadas em fase líquido-cristalina como fase contínua. No entanto, ainda era necessário estudar o mecanismo de arranjo estrutural desse sistema em escala microscópica. Além disso, foi observado que o tamanho e a distribuição do tamanho das gotas, que estão diretamente relacionados com os métodos de preparo, podem afetar nas propriedades das emulsões. Contudo, até o momento poucos estudos foram realizados sobre esses fatores nas emulsões baseadas em cristais líquidos (ALAM & ARAMAKI, 2014). Como em outros sistemas a importância do tamanho das gotas também foi averiguada, um dos objetivos do presente trabalho é justamente acompanhar a estabilidade das emulsões através da distribuição do tamanho de gotas.

Porém, independentemente de sua localização, já foi mencionado que a fase líquido-cristalina é influenciada por diferentes parâmetros e um deles é a composição dos ingredientes presentes na formulação. Com isso, alguns trabalhos recentes estudaram esse efeito nas emulsões estabilizadas por cristais líquidos.

2.5. Efeito da Composição da Formulação nas Emulsões estabilizadas por Cristais Líquidos

No trabalho de Terescenco et. al, foi analisado o efeito de emolientes cosméticos, como óleos e ésteres, na organização dos cristais líquidos lamelares, variando apenas a sua estrutura química. O álcool graxo utilizado foi o álcool cetearílico, já muito conhecido por ajudar a formar as fases lamelares dos cristais

líquidos junto com os surfactantes. Já os emolientes, ingredientes cosméticos que ajudam a manter a pele macia, suave e maleável, são representados por óleos ou gorduras de origem natural ou sintéticos. Para a escolha do emoliente apropriado para a formulação cosmética, a interação desse composto com os surfactantes presentes também deveria ser avaliada. Com isso, eles observaram que, de acordo com o grupo do emoliente, existiam diferenças na distribuição do tamanho de gota das emulsões. Os resultados também indicaram que a incorporação do óleo nas emulsões poderia modificar a estrutura dos cristais líquidos lamelares sem destruí-las. Com relação às emulsões formadas com óleo mineral, o mesmo utilizado no presente trabalho, foi mostrado que essas emulsões eram mais facilmente distribuídas pela pele humana, resultando em uma boa espalhabilidade. Por fim, Terescenco et. al concluíram que o óleo mineral poderia desarranjar a organização da estrutura de fase gel lamelar beta, já que é composto por hidrocarbonetos com diferentes tamanhos de cadeias (TERESCENCO, 2018).

Bing et. al também estudaram o efeito da composição dos ingredientes nas emulsões estabilizadas por cristais líquidos, porém com álcoois graxos de diferentes comprimentos de cadeia carbônica. Eles perceberam que as emulsões formadas pelo álcool graxo dodecanol formavam pequenas quantidades de estrutura líquido-cristalina através da observação de cruzes de Malta no microscópio de polarização, enquanto que a utilização do álcool cetearílico formava grandes quantidades de cristal líquido com morfologia e distribuição de tamanho uniformes, conforme mostrado na Figura 17 (BING, 2018).

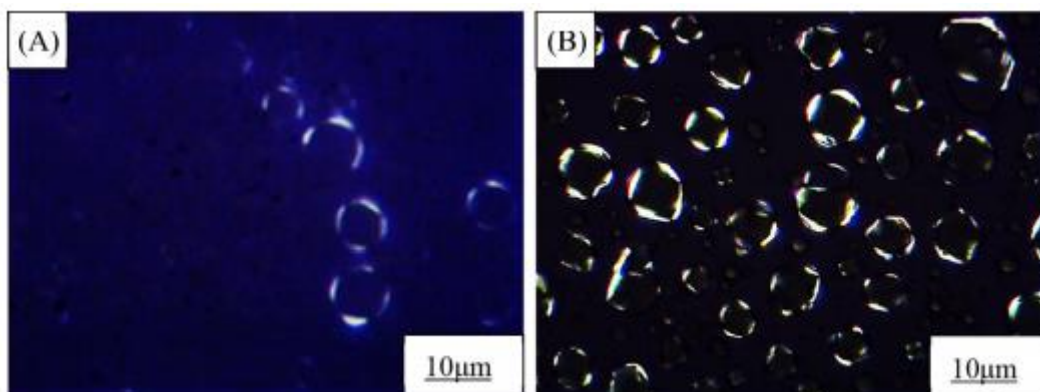


Figura 17: Microscopia de luz polarizada de sistemas de diferentes comprimentos de cadeias de carbono de álcoois graxos. A: Dodecanol, B: Álcool cetearílico. Adaptado com permissão de (BING, 2018). *Journal of Dispersion Science and Technology*.

Nesse trabalho, também foi estudado o efeito da fração de fase oleosa na emulsão líquido-cristalina, e concluiu-se que o aumento do teor desse

componente conseqüentemente diminuía a aparição da estrutura de cristal líquido no microscópio de polarização, como está representado na Figura 18.

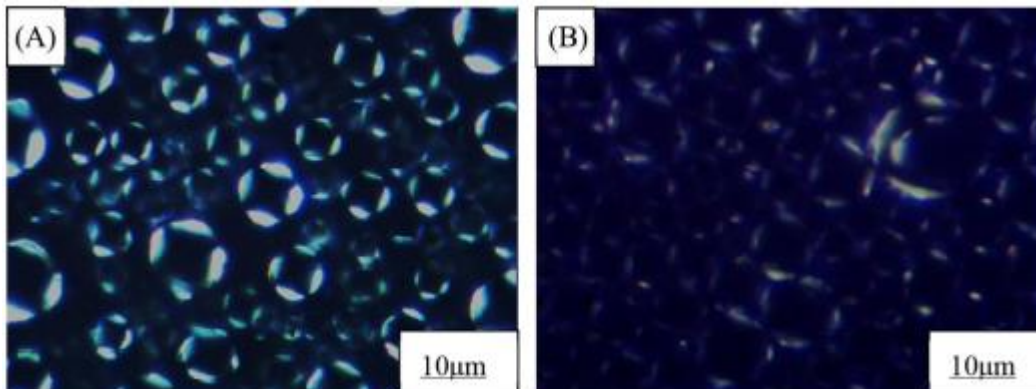


Figura 18: Microscopia de luz polarizada de sistemas de diferentes concentrações de fase oleosa. A: 10%, B: 30%. Adaptado com permissão de (BING, 2018). *Journal of Dispersion Science and Technology*.

Os autores sugerem que, como o aumento do teor de óleo reduz a fração volumétrica de emulsificante, o número de bicamadas que formam a fase lamelar em volta das gotas também diminui. Dessa forma, quando se reduz tanto a ponto de se tornar uma monocamada, a estrutura de cristal líquido no meio desaparece (BING, 2018).

Sendo assim, como descrito pela literatura, o mecanismo de estabilização de emulsões por cristais líquidos pode ser influenciado por diversos parâmetros, incluindo concentrações dos componentes utilizados, métodos de preparo e de energia de agitação. Entretanto, cada trabalho que define um mecanismo de estabilização diferente para o seu sistema não estuda a fundo quais são os principais parâmetros que afetam nesse mecanismo e, conseqüentemente, na estabilidade dessas emulsões. Para cada combinação de diferentes tipos de surfactante e álcool graxo utilizados, as interações intermoleculares envolvidas são diferentes. Por isso, não é possível fazer uma análise sistemática robusta apenas com os resultados já existentes na literatura. Além disso, ainda não foi demonstrado se para uma mesma combinação de componentes, o mecanismo de estabilização de emulsões por cristais líquidos também pode mudar.

A estabilização por cristais líquidos de estrutura lamelar é o fenômeno a ser estudado nesse trabalho, e a Figura 19 resume de forma esquemática os diferentes mecanismos já descritos na literatura, ainda que de forma não sistemática.

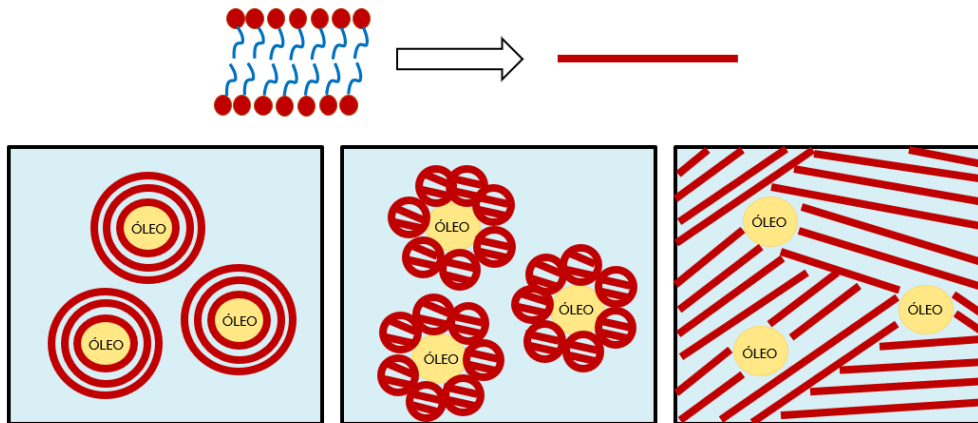


Figura 19: Representação dos possíveis mecanismos dos cristais líquidos estabilizando as emulsões: fase lamelar em volta das gotas, emulsões em pickering (cristais líquidos como partículas lamelares) e formação de rede na fase contínua. A bicamada dos surfactantes está representada pela barra vermelha.

Por isso, o objetivo desse projeto é realizar uma análise sistemática, variando diversos fatores, como método de preparo, energia de agitação e proporção das substâncias utilizadas, para compreender esse efeito nas propriedades das emulsões. Para isso, todas as emulsões serão preparadas com os mesmos componentes: água, óleo mineral, um surfactante catiônico e um álcool graxo, que são ingredientes já muito utilizados em diversas aplicações, principalmente em cosméticos.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Compreender os fenômenos e elucidar os mecanismos relacionados com a estabilização de emulsões óleo em água por cristais líquidos lamelares, determinando os parâmetros responsáveis por eles.

3.2. Objetivos Específicos

- Preparar emulsões óleo em água estabilizadas por cristais líquidos de cloreto de cetrimônio e álcool cetílico, variando diversos parâmetros para estudar sua influência no mecanismo de estabilização e propriedades finais das emulsões.

- Estudar as estruturas de autoassociação das amostras em escala nanométrica através do Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), identificando e caracterizando as estruturas líquido-cristalinas formadas.
- Caracterizar a fase dispersa de diferentes emulsões estabilizadas por cristais líquidos em termos de distribuição de tamanhos de gota e sua estabilidade ao longo do tempo através de Microscopia Óptica e Difração de Laser, e correlacionar estes resultados com o mecanismo de estabilização e as propriedades das emulsões.
- Analisar a reologia das emulsões formadas e como ela é influenciada pelos parâmetros de preparo e pelo mecanismo dos cristais líquidos para estabilizar as emulsões.
- Caracterizar um condicionador disponível comercialmente, estabilizado pela mesma combinação de surfactante catiônico e álcool graxo utilizados nesse trabalho e comparar seus resultados com os das amostras preparadas neste estudo.

4. Procedimento Experimental

4.1. Reagentes

Para preparar o cristal líquido utilizado como emulsificante, foram usados o surfactante catiônico cloreto de hexadeciltrimetilamônio, também conhecido na área de cosméticos como cloreto de cetrimônio, CTAC (Figura 20), e o álcool graxo *n*-hexadecanol, também conhecido como álcool cetílico (Figura 21). O surfactante foi doado pela BASF, na forma da solução de Dehyquart® (25% de CTAC) e o *n*-hexadecanol (C₁₆OH) foi doado pela Oxiteno, como ALKONAT® 1698, com 98,6% de pureza. O óleo utilizado foi o óleo mineral da marca Bravir - 100% petrolato líquido, que consiste de uma mistura de alcanos, e também foi utilizada água Milli-Q.

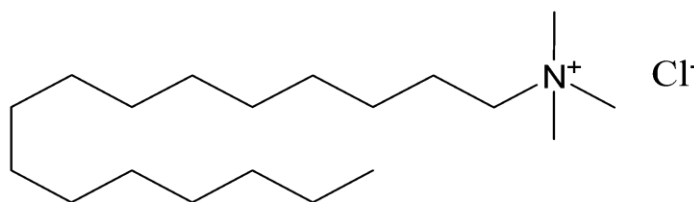


Figura 20: Fórmula química do surfactante catiônico cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTAC).

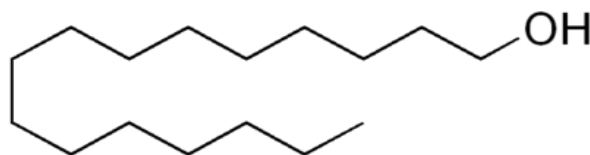


Figura 21: Fórmula química do álcool graxo *n*-hexadecanol ($C_{16}OH$).

O surfactante CTAC é muito encontrado em formulações cosméticas, principalmente condicionadores, por conter propriedades antiestáticas. Ele é combinado ao *n*-hexadecanol que atua como um co-surfactante para promover a formação de fase líquido-cristalina com estrutura lamelar.

Além disso, um condicionador obtido comercialmente, da marca CHARIS Professional e linha Liss Extreme Argan, também foi analisado para ser comparado com as amostras do presente trabalho.

4.2. Preparo das Emulsões

As emulsões desse trabalho foram preparadas por dois métodos diferentes. Para facilitar a identificação de cada um, o primeiro método foi chamado de Protocolo O/A porque além de todas as emulsões serem óleo em água, a maioria das amostras não contém concentração de cristal líquido significativa. Já o segundo método foi chamado de Protocolo O/CL devido à grande quantidade de cristal líquido utilizado no preparo, embora as emulsões preparadas por esse método também sejam do tipo óleo em água.

4.2.1. Protocolo O/A

Para as emulsões desse método, foram preparadas diferentes amostras com variadas concentrações de CTAC (0,4 a 0,8 %), $C_{16}OH$ (1,5 a 3,1 %), óleo (0 a 15 %) e água (83 a 98 %), descritas na Tabela 2, onde elas foram separadas em grupos (A, B, C e D) para melhor identificação. Nesse procedimento, aqueceu-se o $C_{16}OH$ com o óleo mineral e, separadamente, água Milli-Q com CTAC, ambos a aproximadamente 60 °C, para garantir uma temperatura igual nas duas partes e acima do ponto de fusão do $C_{16}OH$. Ao alcançar esta temperatura, a solução aquosa de CTAC foi adicionada sobre a mistura de $C_{16}OH$ e o óleo sob agitação e, em seguida, adicionou-se uma grande quantidade de água quente, deixando a

emulsão sob agitação constante a 60 °C até ficar homogênea. Um detalhe importante desse método é que a concentração de C₁₆OH é sempre maior que a de CTAC.

Além disso, foram utilizados diferentes métodos de homogeneização, um considerado de baixa energia (agitação magnética) e outro de alta energia (dispersor turrax).

O dispersor turrax utilizado foi o ULTRA TURRAX® IKA 10 (apresentado na Figura 22), com diferentes valores de rotações por minuto. Esse dispersor segue o princípio rotor-estator, conforme a Figura 23, onde a velocidade de trabalho, o tamanho, o formato, a quantidade de dentes do elemento dispersor e a distância entre o rotor e o estator garantem um tamanho final de 1 a 10 µm em emulsões. Graças à elevada velocidade de rotação do rotor, a substância a ser processada é automaticamente aspirada para dentro do cabeçote de dispersão e, em seguida, espremida pelas aberturas do conjunto rotor-estator. O material fica exposto a forças de cisalhamento muito grandes devido às elevadas forças de aceleração. Na abertura de cisalhamento entre o rotor e o estator surgem fortes turbulências que garantem a perfeita homogeneização da emulsão. Geralmente, um tempo de processamento de poucos minutos é suficiente para obter o tamanho de partícula desejado. Por isso, todas as amostras preparadas com ULTRA TURRAX® IKA 10 foram homogeneizadas por 10 minutos. Os valores de rotações por minuto estão descritos na Tabela 3 de acordo com a escala de agitação do equipamento (KG, 2020).



Figura 22: Agitador ULTRA TURRAX® IKA 10. Fonte: (KG, 2020).

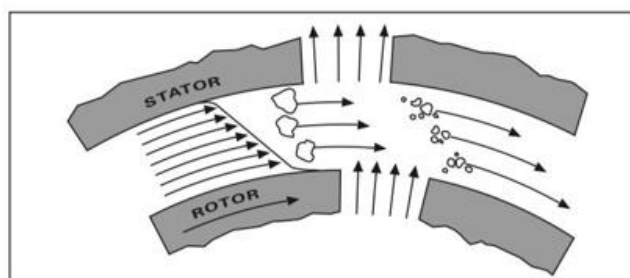


Figura 23: Princípio Rotor-Estator do Agitador ULTRA TURRAX® IKA 10. Fonte: (KG, 2020).

Tabela 2: Emulsões do Protocolo O/A com diferentes concentrações de ingredientes e diferentes métodos de agitação.

| Amostra | % CTAC | % C ₁₆ OH | % Óleo | | Agitação | Tempo (min) |
|---------|--------|----------------------|---------|--------|------------|-------------|
| | | | Mineral | % Água | | |
| A1 | 0,44 | 1,76 | 0,00 | 97,80 | Magnética | 30 |
| A2 | 0,44 | 1,74 | 0,94 | 96,87 | Magnética | 30 |
| B | 0,43 | 1,73 | 1,73 | 96,11 | Magnética | 50 |
| C1 | 0,78 | 3,03 | 3,10 | 93,09 | Magnética | 30 |
| C2 | 0,78 | 3,02 | 3,23 | 92,96 | Turrax n°3 | 10 |
| C3 | 0,79 | 3,07 | 3,03 | 93,11 | Turrax n°5 | 10 |
| D1 | 0,45 | 1,76 | 0,90 | 96,89 | Turrax n°5 | 10 |
| D2 | 0,47 | 1,73 | 1,85 | 95,95 | Turrax n°5 | 10 |
| D3 | 0,43 | 1,69 | 3,40 | 94,47 | Turrax n°5 | 10 |
| D4 | 0,44 | 1,80 | 5,05 | 92,70 | Turrax n°5 | 10 |
| D5 | 0,46 | 1,65 | 8,10 | 89,79 | Turrax n°5 | 10 |
| D6 | 0,39 | 1,50 | 14,92 | 83,19 | Turrax n°5 | 10 |

Tabela 3: Valores de rotações por minuto do ULTRA TURRAX® IKA 10 conforme os números de agitação utilizados.

| Escala de agitação turrax | 3 | 5 |
|----------------------------|-------|--------|
| Rotações por minuto | 10000 | 19900 |
| Desvio de velocidade (rpm) | ± 600 | ± 1194 |

Por esse procedimento, também foram preparadas amostras que permaneceram 30 minutos em banho de gelo logo após preparadas, com o intuito

de compreender se a velocidade de resfriamento afetaria na estrutura das emulsões. Entretanto, esse método não levou à nenhuma diferença significativa nos resultados de SAXS e microscopia e, portanto, não serão mostrados no presente trabalho. Apesar disso, esse resultado confirma a robustez do procedimento escolhido, sendo apenas influenciado pela composição dos ingredientes, pela temperatura durante o preparo e pelo método de agitação.

Além disso, foram preparadas novas amostras com a mesma concentração de componentes, porém com uma ordem de adição diferente durante o preparo. Para isso, aqueceu-se água, CTAC e C₁₆OH a aproximadamente 60°C sob agitação constante, e após a homogeneização desta mistura adicionou-se o óleo. No entanto, os resultados também não apresentaram diferença significativa em relação ao procedimento descrito anteriormente, o que confirma que a ordem de adição não influencia nas estruturas presentes nas emulsões para uma mesma composição.

4.2.2. Protocolo O/CL

Para as emulsões desse método, primeiro aqueceu-se água, C₁₆OH e CTAC a 65 °C sob agitação constante. Após homogeneização, adicionou-se óleo sobre essa solução. Nesse procedimento, todas as amostras possuem proporção mássica entre CTAC e C₁₆OH praticamente igual a 1. Também foram utilizadas duas formas de homogeneização: agitação magnética e dispersão turrax. As concentrações das emulsões do Protocolo O/CL estão descritas na Tabela 4, onde essas amostras também foram separadas em grupos (M, de magnético, e T, de turrax).

Tabela 4: Emulsões do Protocolo O/CL com diferentes concentrações de ingredientes e diferentes métodos de agitação.

| Amostra | % CTAC | % C ₁₆ OH | % Óleo | | Agitação | Tempo (min) |
|-----------|--------|----------------------|---------|--------|-----------|-------------|
| | | | Mineral | % Água | | |
| M0 | 5,13 | 4,99 | 0,00 | 89,88 | Magnética | 30 |
| M1 | 4,90 | 4,76 | 5,11 | 85,23 | Magnética | 30 |
| M2 | 4,60 | 4,65 | 10,02 | 80,74 | Magnética | 30 |
| M3 | 4,22 | 4,16 | 16,68 | 74,94 | Magnética | 30 |

| | | | | | | |
|-----------|------|------|-------|-------|------------|----|
| M4 | 4,08 | 3,78 | 23,11 | 69,03 | Magnética | 30 |
| T0 | 4,99 | 5,01 | 0,00 | 90,00 | Turrax nº5 | 10 |
| T1 | 4,70 | 4,72 | 4,79 | 85,78 | Turrax nº5 | 10 |
| T2 | 4,55 | 4,62 | 9,09 | 81,74 | Turrax nº5 | 10 |
| T3 | 4,18 | 4,17 | 16,66 | 74,98 | Turrax nº5 | 10 |
| T4 | 3,86 | 3,87 | 23,10 | 69,17 | Turrax nº5 | 10 |

4.2.3. Protocolo O/CL (sem CTAC)

Para as amostras sem CTAC, utilizou-se uma quantidade muito menor de água do que nos outros métodos. Primeiro, C₁₆OH e óleo mineral foram aquecidos separadamente a 60 °C sob agitação. Após a fusão do C₁₆OH, gotejou-se água lentamente sobre ele. Ainda sob agitação, adicionou-se o óleo sobre essa mistura. As concentrações dessas amostras estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5: Amostras do Protocolo O/CL sem CTAC com diferentes concentrações de ingredientes.

| Amostra | % C₁₆OH | % Óleo Mineral | % Água | Agitação | Tempo (min) |
|----------------|---------------------------|-----------------------|---------------|-----------------|--------------------|
| 1 | 33,10 | 33,87 | 33,04 | Magnética | 10 |
| 2 | 9,24 | 45,83 | 44,92 | Magnética | 30 |

4.3. Caracterização das Emulsões

4.3.1. Determinação do tipo de emulsão

Para determinar o tipo de emulsão qualitativamente, foi utilizado o método da miscibilidade da fase contínua à temperatura ambiente. Para isso, uma pequena quantidade da emulsão foi adicionada em água e outra em óleo separadamente, para observar em qual das duas a emulsão se redispersa. O meio em que ocorre a redispersão representa a fase contínua da emulsão original.

4.3.2. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

A técnica de SAXS fornece um padrão de espalhamento de raios X produzido por um material, sendo possível obter parâmetros estruturais sobre o sistema estudado.

O equipamento consiste em uma fonte de raios X que incide na amostra através de um colimador, o qual limita o tamanho do feixe para o material. Após isso, o feixe passa pelo porta amostras, onde a amostra está mantida sob um vácuo controlado para não interagir com as moléculas do ar. Com isso, a amostra espalha em todos os ângulos e direções, e o *beam-stopper*, localizado entre o porta amostras e o detector, gera um padrão de espalhamento, impedindo a passagem direta do feixe de raios X até o detector (GLATTER, 1982).

Após uma integração azimutal do padrão de espalhamento, é possível obter a curva de intensidade de raios X espalhada $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q , definido pela Eq. 8, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ o ângulo entre a onda incidente e a espalhada em uma determinada posição do detector.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

A intensidade de espalhamento $I(q)$ também pode ser definida como o produto entre o fator de forma $P(q)$, o fator estrutura $S(q)$ e o número de partículas N , conforme a Eq. 9:

$$I(q) = N P(q) S(q) \quad (\text{Equação 9})$$

O fator estrutura $S(q)$ é um parâmetro que fornece as informações de como as partículas estão estruturalmente dispostas, através da distância entre elas e seu grau de organização. Já o fator de forma $P(q)$ é uma medida que esclarece os dados de uma partícula individual, ou seja, do espalhamento de cada partícula separadamente. Para sistemas diluídos, onde as partículas estão distantes umas das outras e sem correlação espacial, tem-se que o fator estrutura $S(q)$ é equivalente a 1. Nesse caso, a intensidade de espalhamento é considerada diretamente proporcional ao fator de forma $P(q)$ (CRAIEVICH, 2002).

Para obter informações sobre a morfologia do material estudado, modelos matemáticos e empíricos podem ser aplicados para tratar as curvas experimentais de SAXS. Nos gráficos gerados, as regiões de baixos valores de q apresentam

informações sobre os tamanhos das partículas espalhadoras, determinando-se a região de Guinier. Já as regiões de valores mais altos de q fornecem dados sobre a superfície das partículas, obtendo-se detalhes sobre a região de Porod. Com relação a região de q intermediário, é possível obter informações sobre o formato do material, onde cada geometria possui um modelo definido (SCHNABLEGGER & SINGH, 2013).

Quando há interações entre as partículas, ou seja, $S(q)$ é diferente de 1, é possível observar um ou mais picos de intensidade que estão relacionados com a distância entre os objetos espalhadores. Para os cristais líquidos, o SAXS permite identificar e caracterizar sua estrutura, através da posição relativa desses picos, conhecidos como picos de Bragg, gerados devido à interferência interplanar. As interferências construtivas de um feixe incidente a um dado ângulo θ são descritas pela lei de Bragg, onde d é a distância entre planos paralelos de um conjunto e pode ser calculado pela Eq. 10:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{Equação 10})$$

Ao utilizar o valor de q onde a intensidade é máxima, é possível calcular essa distância de correlação d , que é a distância entre centros espalhadores vizinhos. Quando a posição relativa entre o primeiro, o segundo e o terceiro picos de Bragg é de $\sqrt{1}$, $\sqrt{4}$ e $\sqrt{9}$, significa que a orientação do cristal líquido é a fase lamelar. Nesse caso, d é a distância entre as bicamadas do cristal líquido lamelar. Quanto mais finos são os picos, significa que essa distância é melhor definida e, conseqüentemente, o sistema é mais organizado (ECCLESTON G. M., 2000).

As medidas do SAXS foram realizadas na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, no estado de São Paulo. As amostras mais fluidas foram injetadas em uma cela com janela de mica, mas as amostras mais viscosas foram colocadas em um porta-amostra para sólidos com fita de Kapton. Todas as medidas foram feitas com temperatura controlada de 25,0 °C. Os experimentos foram realizados com um feixe incidente de comprimento de onda de 1,489 Å e uma distância entre o porta-amostra e o detector de aproximadamente 1 m, com tempo de exposição variando de 15 a 60 segundos. As imagens obtidas foram integradas com o software Fit2D, subtraindo o espalhamento do branco (água pura e mica ou Kapton) para obter as curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento.

4.3.3. Difração de Laser

Para as medidas de Difração de Laser, foi utilizado o equipamento Mastersizer 3000E, da Malvern, localizado no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&N Lab) do Departamento de Química da PUC-Rio. Esse aparelho mede a intensidade da luz espalhada à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas na amostra. Com isso, os dados são analisados para calcular a distribuição do tamanho das partículas obtidas a partir do padrão de espalhamento gerado.

O fenômeno da difração é a flexão das ondas de um feixe de luz que ocorre quando passam por um obstáculo ou fenda de tamanho comparável ao seu comprimento de onda. Ondas possuem diferença de percurso, atingindo um ponto do detector com fases distintas e causando interferência construtiva ou destrutiva (BOUWKAMP, 1954).

Geralmente, as medidas são descritas através do espalhamento da teoria de Mie ou de Fraunhofer. A teoria de Mie considera todos os efeitos da luz incidente (reflexão, refração, absorção e difração) e, por isso, requer conhecimento do índice de refração e do coeficiente de absorção do material. As partículas analisadas possuem um tamanho na faixa do comprimento de onda e por isso a intensidade da luz espalhada é reduzida. Já a difração de Fraunhofer ocorre quando as partículas são maiores do que o comprimento de onda da radiação e, assim, a intensidade da luz espalhada é muito mais alta. Esse espalhamento não considera fenômenos como absorção, reflexão e refração, apenas a difração. Além disso, não requer conhecimento das propriedades ópticas da partícula (VAN DE HULST, 1981).

A difração de laser mede a distribuição de intensidade em diferentes ângulos e por isso é considerado um espalhamento de luz estático, já que depende dos ângulos ou da concentração da amostra, e não do tempo decorrido. Com isso, o movimento browniano das partículas não é considerado, sendo possível medir partículas grandes que se sedimentam na dispersão. A intensidade de luz espalhada é proporcional ao tamanho da partícula e inversamente proporcional ao ângulo de medição. As partículas medidas na difração variam de centenas de nanômetros a milímetros e geralmente são consideradas no formato esférico. Mesmo que as partículas apresentem diferentes formatos, o

equipamento utiliza o volume da partícula para medir seu tamanho e calcular seu raio. Cada partícula possui um padrão de difração diferente e a distribuição é a soma desses padrões sobrepostos (MA, 2000).

Para realizar as análises, foi selecionado o tipo de partícula esférica, com espalhamento Mie, sendo necessário inserir o índice de refração do material (fase oleosa dispersa) e do dispersante (fase aquosa). O índice de refração do óleo mineral é 1,4493 e o da água 1,33. Como todas as amostras são muito opacas, cada uma teve que ser dispersada em água para obter a turbidez e o obscurecimento que o equipamento determina. Sendo assim, a medida do background foi feita em 5 segundos apenas com água para descontar o branco. Então, as amostras foram dispersas dentro desse líquido e as medidas foram realizadas em triplicata, com 12 segundos de duração para cada réplica. Durante as análises, cada amostra foi agitada com velocidade de 1200 rotações por minuto. O modelo de análise foi o *General Purpose*, que é apropriado para a maioria das amostras. Os limites de obscurecimento foram determinados entre 10% e 15%. O tipo de distribuição escolhida foi a distribuição de volume (%) em função do tamanho medido (μm).

Para fazer a tabela com os valores obtidos, foi utilizado o diâmetro Dv50 fornecido pelo equipamento para cada amostra. O Dv50 determina que 50% das partículas são menores que esse valor e 50% delas são maiores, podendo-se obter a média do tamanho das partículas dispersas no meio. Além disso, como a maioria das amostras apresentaram diferentes populações, também foi calculada a moda de cada população obtida.

4.3.4. Microscopia Óptica

Para determinar a distribuição do tamanho de gotas, observar a posição da fase lamelar e acompanhar a estabilidade das emulsões, as amostras foram analisadas por microscopia óptica usando um microscópio de polarização da marca BEL Photonics® e modelo XPL-3230 do Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&N Lab) do Departamento de Química da PUC-Rio. O equipamento está acoplado a uma câmera digital CCD Blacklight, conectada a um computador. As análises foram realizadas sob luz normal e sob luz polarizada para detectar a birrefringência das emulsões. A presença de brilho nas amostras sob

luz polarizada indica anisotropia, característico de cristais líquidos lamelares, e a observação de uma imagem totalmente escura determina isotropia.

Gotas das emulsões foram colocadas sob lâminas do microscópio e cobertas com lamínulas de vidro. As análises foram feitas com lentes de aumento de 5x e 10x, com ajustes de foco e luz até se obter uma boa visualização da imagem. Para avaliar a estabilidade das emulsões, essas análises foram repetidas em diferentes intervalos de tempo. No caso das emulsões que foram muito estáveis e não separaram de fases mesmo após mais de 1 ano do preparo, foi necessário utilizar a centrifugação para acelerar o processo de desestabilização.

Primeiramente, a distribuição do tamanho de gotas das emulsões foi determinada por meio da visualização das gotas, utilizando as microfotografias obtidas através da microscopia óptica. Em seguida, essas imagens foram usadas para contabilizar o tamanho das gotas presentes nas emulsões, através do software ImageJ versão 1.52a. Para cada amostra, foi utilizada uma imagem em cada intervalo de tempo, e as contagens das gotas foram feitas manualmente com aproximadamente 200 a 300 gotas, medindo-se o diâmetro de cada uma. Desta forma, obteve-se a distribuição de tamanhos, o diâmetro médio e seu respectivo desvio-padrão.

4.3.5. Centrifugação

O equipamento utilizado para acelerar a desestabilização das emulsões e avaliar a estabilidade delas foi a centrífuga de bancada refrigerada da marca Hettich, modelo universal 320R (SERIE: 9937), também localizada no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&N Lab) do Departamento de Química da PUC-Rio. Todas as amostras foram colocadas em tubos Falcon de 50 mL e submetidas aos mesmos procedimentos padronizados descritos a seguir. Na 1ª centrifugação, foram realizadas seis tentativas nas condições apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Procedimentos da 1ª centrifugação

| Tentativa | Temperatura | Rotações por minuto | Tempo de duração (minutos) |
|----------------|-------------|---------------------|----------------------------|
| 1 ^a | 25°C | 1000 | 1 |
| 2 ^a | 25°C | 3000 | 5 |
| 3 ^a | 25°C | 5000 | 5 |
| 4 ^a | 25°C | 8000 | 5 |
| 5 ^a | 25°C | 9000 | 10 |
| 6 ^a | 25°C | 9000 | 20 |

Na 2ª centrifugação, foi realizada apenas uma tentativa, a 25 °C, 9000 rpm e duração de 30 minutos.

Após estes ensaios, as amostras foram analisadas visualmente para observar uma possível separação de fases e por microscopia óptica para verificar o comportamento da distribuição do tamanho de gotas. Em alguns casos, também foram reanalisadas por difração de laser.

4.3.6. Reologia

Para as análises de reologia foi utilizado o Reômetro Anton Paar Physica MCR 501, localizado no Laboratório de Caracterização Reológica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Foram realizados dois experimentos diferentes: obtenção de curvas de fluxo para obter a viscosidade da emulsão em função da taxa de cisalhamento, e ensaios oscilatórios para obter os módulos elástico G' e viscoso G'' em função da frequência. A geometria utilizada para os dois experimentos foi a de placas paralelas de superfície rugosa com 50 mm de diâmetro.

É importante controlar o comportamento do fluxo para compreender as propriedades viscoelásticas do sistema. O fluxo de cisalhamento tem uma forte influência na estrutura do fluido complexo devido a uma deformação mecânica que pode modificar a estrutura obtida (CALVO, RUIZ, & VALIENTE, 2016). Nos experimentos de fluxo, séries logarítmicas de tensão crescente foram aplicadas. Os valores aparentes de viscosidade foram calculados como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento.

Nos experimentos de oscilação, primeiramente os módulos elástico G' e viscoso G'' foram medidos em função da tensão a uma frequência constante de 1 Hz para obter a região viscoelástica linear. Quando essa região foi determinada, os módulos de armazenamento G' (componente elástico) e o módulo de perda G'' (componente viscoso) foram medidos em função da frequência a um valor de tensão constante dentro da região viscoelástica linear. Como o comportamento reológico da fase de cristal líquido depende fortemente do histórico de cisalhamento, todos os experimentos foram realizados nas mesmas condições.

5. Resultados e Discussões

Para avaliar todos os resultados de SAXS, Difração de Laser, Microscopia óptica e Reologia das amostras, foram considerados diferentes efeitos, tais como o efeito da concentração de óleo, o efeito do método de agitação e o efeito dos Protocolos O/A ou O/CL. Dessa forma, será possível analisar como cada método de preparo, energia aplicada e concentração de ingredientes afeta na formação dos cristais líquidos e no seu mecanismo de estabilização de emulsões.

Com relação ao aspecto visual das emulsões, todas as amostras apresentaram a mesma aparência: brancas, macroscopicamente homogêneas e viscosas. Com isso, foi escolhida apenas uma foto para representar todas elas, conforme a Figura 24.



Figura 24: Foto representativa para todas as amostras dos Protocolos O/A e O/CL do presente trabalho.

5.1. Efeito da concentração de óleo

5.1.1. Protocolo O/A com agitação magnética

O primeiro sistema a ser analisado será o efeito da introdução do óleo nas amostras preparadas através do Protocolo O/A com agitação magnética. Para fazer essa comparação, foram avaliadas duas amostras, cuja única diferença era a ausência ou presença de óleo (A1 e A2 da Tabela 2).

A Figura 25 apresenta o gráfico de SAXS destas amostras, pelo qual é possível perceber que há pequenas ondulações no início de cada curva, mas que não há presença de picos de Bragg. Isso significa que pode haver bicamadas soltas nesse sistema, mas que não estão empilhadas e organizadas o suficiente para formar uma fase líquido-cristalina com estrutura lamelar a ponto de criar um padrão de reflexão observável por SAXS. Portanto, as bicamadas provavelmente estão aleatoriamente dispersas no meio aquoso. Além disso, a introdução do óleo no sistema não influenciou na estrutura das bicamadas, pois o fator estrutura das curvas não se alterou. Dessa forma, pode-se concluir que não há grande influência do óleo mineral na estrutura em escala nanométrica nesse sistema.

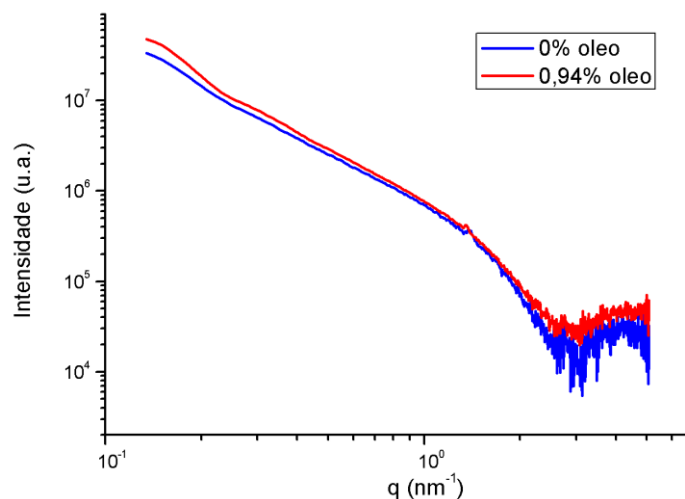


Figura 25: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética.

No entanto, após 6 meses do preparo dessas amostras, é possível observar partículas de fase lamelar dispersas no meio aquoso através das imagens de microscopia de luz polarizada, como pode ser observado na Figura 26 para a amostra sem óleo e na Figura 27 para a amostra com 0,94% de óleo. Como as medidas de SAXS foram realizadas 2 semanas após o preparo dessas

amostras, é possível que as bicamadas ainda não tinham tido tempo de se organizar para formar estrutura lamelar. No entanto, após 6 meses do preparo, foi observada a presença deste cristal líquido em ambas as amostras na microscopia de luz polarizada. Pela Figura 26, percebe-se que na amostra sem óleo há lamelas com diferentes tamanhos, e por isso elas foram separadas em duas populações. Já para a amostra com 0,94% de óleo, é possível visualizar pela Figura 27 as gotas de óleo dispersas na fase contínua, com tamanhos relativamente pequenos, mesmo após 6 meses do preparo.

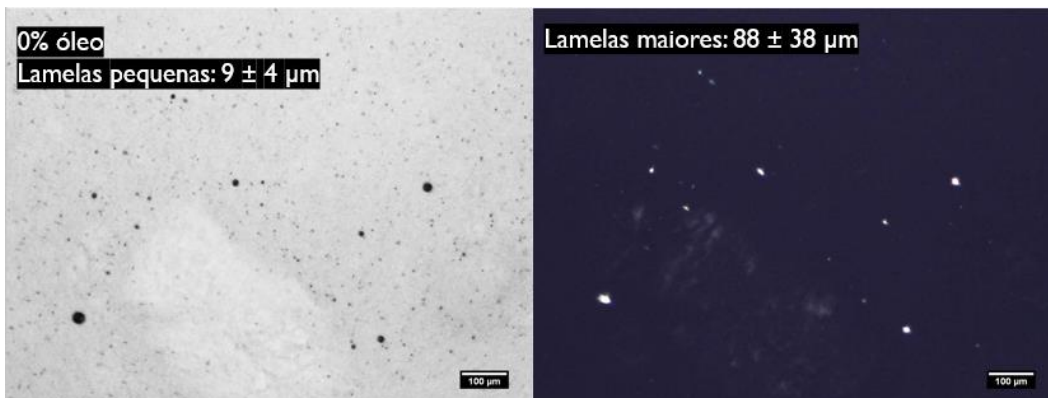


Figura 26: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para a amostra sem óleo do Protocolo O/A com agitação magnética após 6 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Lamelas pequenas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das partículas de fase lamelar dispersas no meio, visíveis como pontos pretos na luz normal. Os valores indicados como “Lamelas maiores” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das partículas de fase lamelar dispersas no meio, mais visíveis na luz polarizada. Barra de escala: 100 μm .

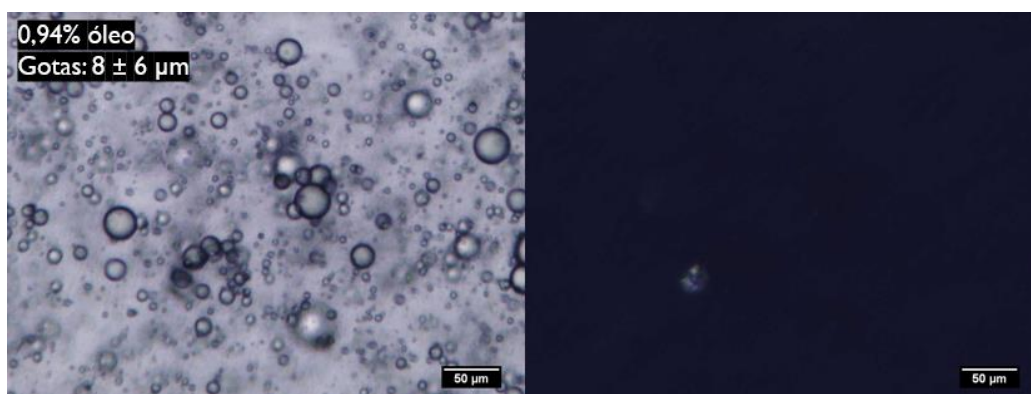


Figura 27: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para a amostra 0,94% óleo do Protocolo O/A com agitação magnética após 6 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

Com isso, essas amostras foram analisadas novamente por microscopia óptica após 17 meses do preparo, para verificar o comportamento do material anisotrópico e a distribuição do tamanho de gotas da amostra com óleo. Como pode-se observar na Figura 28, as partículas de fase lamelar dispersas no meio aquoso cresceram após esse tempo para as duas amostras. Já a amostra com 0,94% óleo obteve praticamente o mesmo tamanho de gotas após 17 meses do preparo, evidenciando uma boa estabilidade da emulsão.

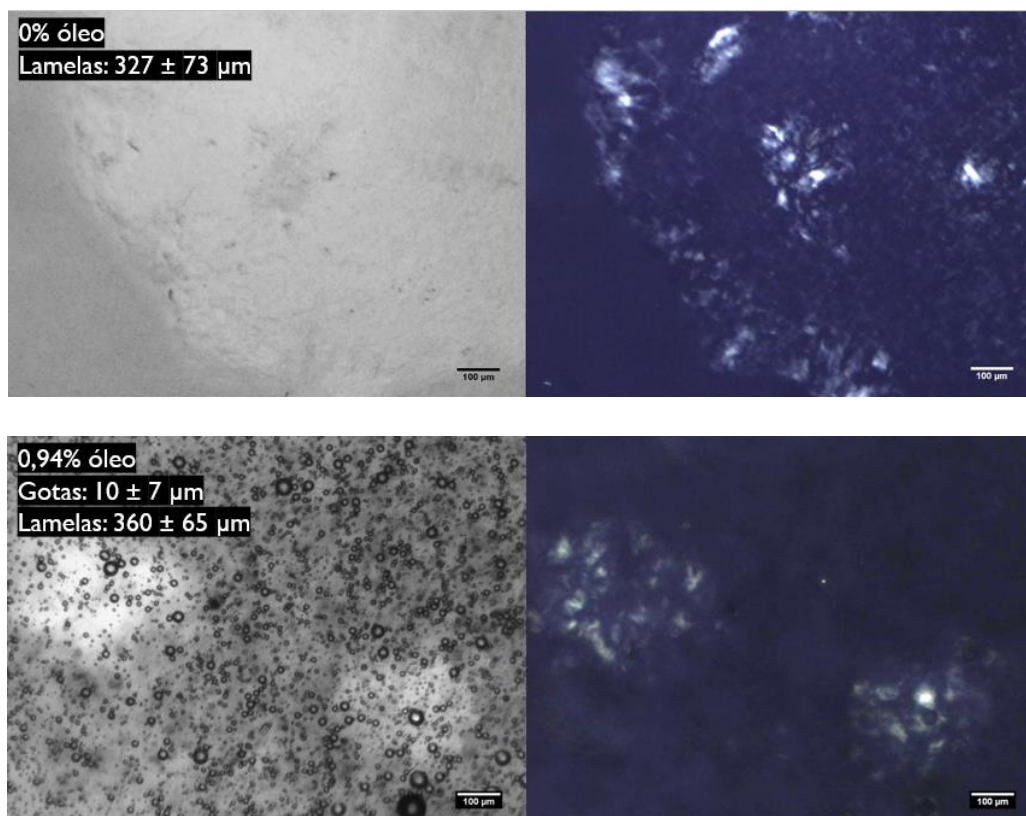


Figura 28: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 17 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das partículas de fase lamelar dispersas no meio, visíveis na luz polarizada. Barra de escala: 100 μm .

Para as análises de difração de laser, essas amostras foram medidas em diferentes intervalos de tempo: 16, 17 e 18 meses após o dia do preparo. Como elas ainda não tinham separado de fases, foi possível realizar as medidas e obter os gráficos da Figura 29, além da Tabela 7 com a média Dv_{50} e as modas das duas populações mais significativas para cada amostra. Pelos gráficos e pela tabela, é possível perceber que as dimensões das partículas das duas amostras decrescem nesse tempo. O tamanho das partículas da primeira população da amostra sem óleo permanece constante e pode ser referente às partículas de

lamelas muito pequenas, difíceis de se enxergar na microscopia. Já a segunda população pode estar relacionada com as partículas de lamelas grandes, que aparecem na birrefringência da microscopia de luz polarizada e diminuem com o tempo.

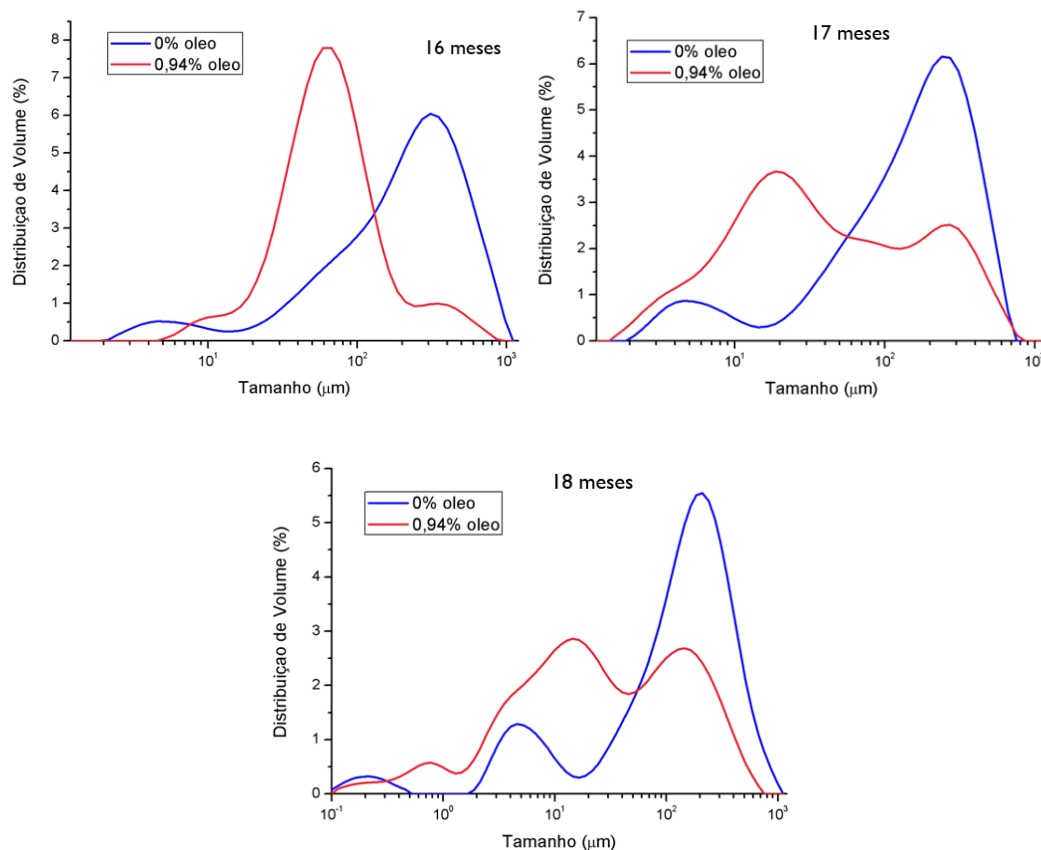


Figura 29: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 16, 17 e 18 meses do dia do preparo.

Tabela 7: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 16, 17 e 18 meses do dia do preparo.

| 16 meses | | | |
|-------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Média (μm) | Moda 1ª população (μm) | Moda 2ª população (μm) |
| 0% óleo | 238 ± 17 | 5 | 310 |
| 0,94% óleo | 66 ± 1 | 62 ± 5 | 338 ± 24 |
| 17 meses | | | |
| 0% óleo | 171 ± 5 | 5 | 240 |
| 0,94% óleo | $34,2 \pm 0,3$ | 19 | 272 |

18 meses

| | | | |
|-------------------|------------|----|----------|
| 0% óleo | 154 ± 6 | 5 | 203 ± 15 |
| 0,94% óleo | 25,7 ± 0,8 | 14 | 138 ± 10 |

Com relação à amostra com 0,94% de óleo, a primeira população da Tabela 7 é referente às gotas, pois os tamanhos obtidos coincidem com os tamanhos calculados na microscopia. Já a segunda população pode estar relacionada com as partículas de lamelas grandes e dispersas no meio, pois elas também aparecem na birrefringência da luz polarizada e coincidem com o tamanho observado para as partículas na microscopia. Além disso, essa segunda população se intensifica com o tempo, apesar do tamanho diminuir. Com isso, é como se as lamelas ficassem mais evidentes após 17 meses, assim como foi observado na microscopia. Em compensação, a primeira população e o seu respectivo tamanho de gotas decresce com o tempo.

Com isso, pode-se dizer que essas duas amostras, logo após formadas, provavelmente formaram bicamadas aleatórias no meio aquoso. Mas com o tempo, essas bicamadas começaram a se organizar e se empilhar, formando partículas grandes de fase lamelar que foram observadas na microscopia de polarização. Esses dois mecanismos de estabilização estão representados na Figura 30.

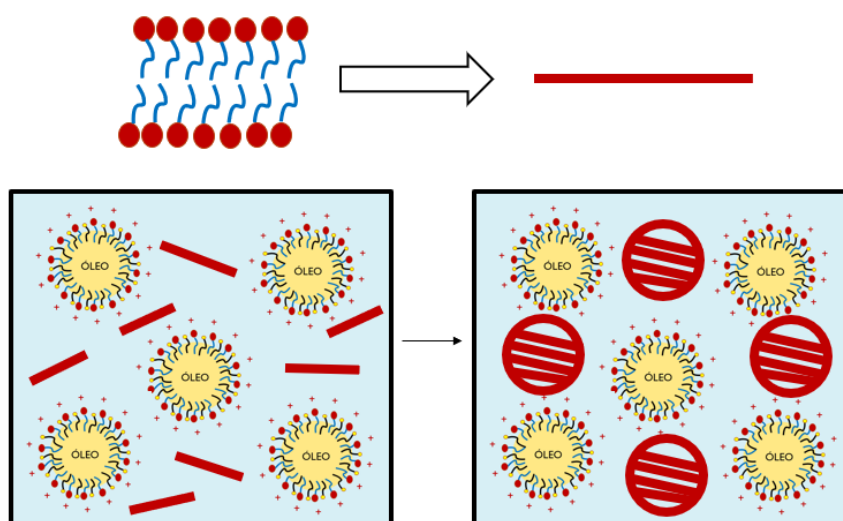
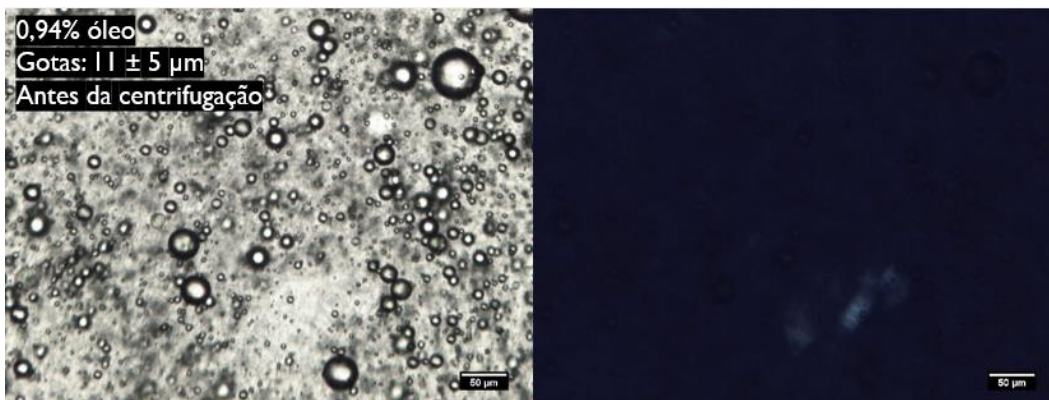


Figura 30: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética: bicamadas dispersas (à esquerda) e partículas de lamelas grandes (à direita). A bicamada está representada por uma barra vermelha.

Após 2 anos do preparo, a amostra com óleo se separou de fases. Entretanto, a fase que separou foi a água (fase contínua), devido à ação da gravidade, já que possui densidade maior que a do óleo, indicando apenas um processo de cremação. Mesmo assim, essa amostra foi colocada em tubo Falcon e submetida aos mesmos procedimentos de centrifugação que as outras, e suas fotos estão apresentadas na Figura 31. Essa amostra também foi analisada na microscopia antes e depois das centrifugações, como mostra a Figura 32.



Figura 31: Fotos das amostras do Protocolo O/A com agitação magnética antes da centrifugação, depois da 1ª centrifugação e depois da 2ª centrifugação, respectivamente.



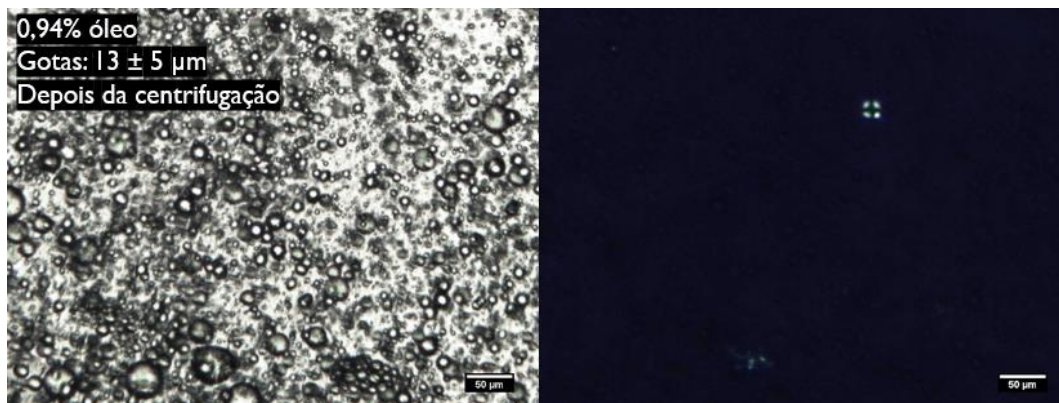


Figura 32: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética após 24 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

Pelas imagens de microscopia da Figura 32, percebe-se que as gotas não aumentam tanto de tamanho após a centrifugação, mas ocorre uma grande aglomeração de gotas. Ou seja, confirma-se que esse sistema passou pelo processo de cremação e logo depois a floculação, que é a agregação de gotas devido às forças atrativas entre elas.

5.1.2. Protocolo O/A com agitação turrax n°5

O segundo efeito a ser analisado será o aumento da concentração de óleo nas amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5. Para esse sistema, foram analisadas seis amostras com diferentes concentrações de óleo variando de 0,90 a 14,92 % (D1, D2, D3, D4, D5 e D6 da Tabela 2).

A Figura 33 mostra as curvas de SAXS dessas amostras. É possível observar que não há picos de Bragg presentes, indicando que não há fase lamelar nesse sistema. Portanto, o surfactante e o co-surfactante podem estar formando uma monocamada na interface das gotas, ou ainda formando apenas bicamadas dispersas no meio aquoso que não se empacotaram em uma estrutura lamelar, já que a análise de SAXS foi realizada 1 mês após o preparo. Conforme se aumenta a concentração de óleo, maior é a inclinação da curva e a intensidade de espalhamento na região de baixo q , mas não há alterações significativas do fator de forma das curvas.

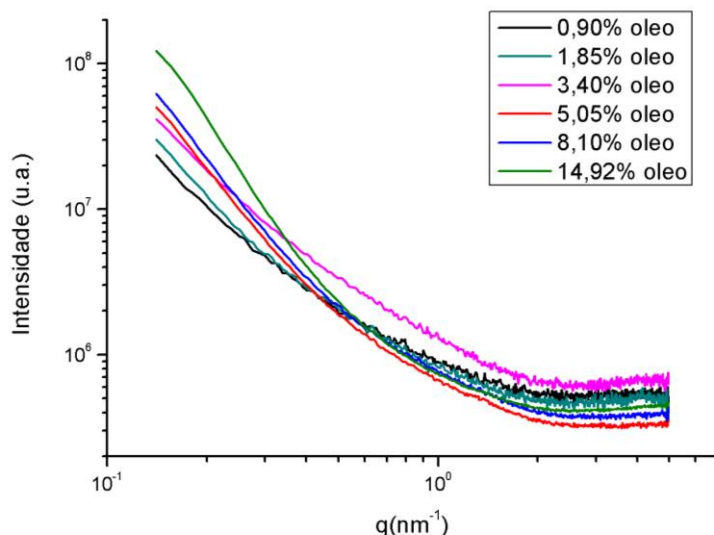
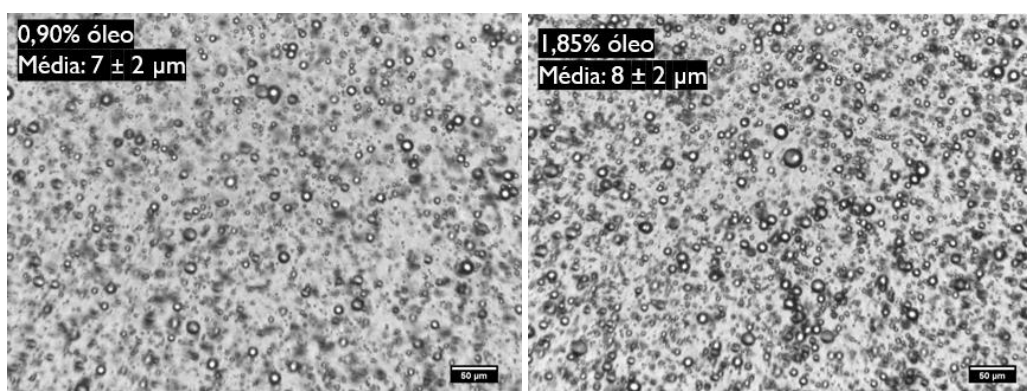


Figura 33: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5.

Para as análises de microscopia, a Figura 34 apresenta apenas imagens sob luz normal após 10 meses do dia do preparo, já que para a maioria das amostras desse sistema não foi possível observar material birrefringente, sendo coerente com o resultado de SAXS. Pelas imagens, percebe-se que o tamanho das gotas permanece relativamente estável, variando apenas entre 7 e 10 μm , mesmo após 10 meses do preparo. Além disso, é possível observar que conforme se aumenta a concentração de óleo, o tamanho e a quantidade de gotas também aumentam, causando, assim, uma maior aglomeração de gotas.



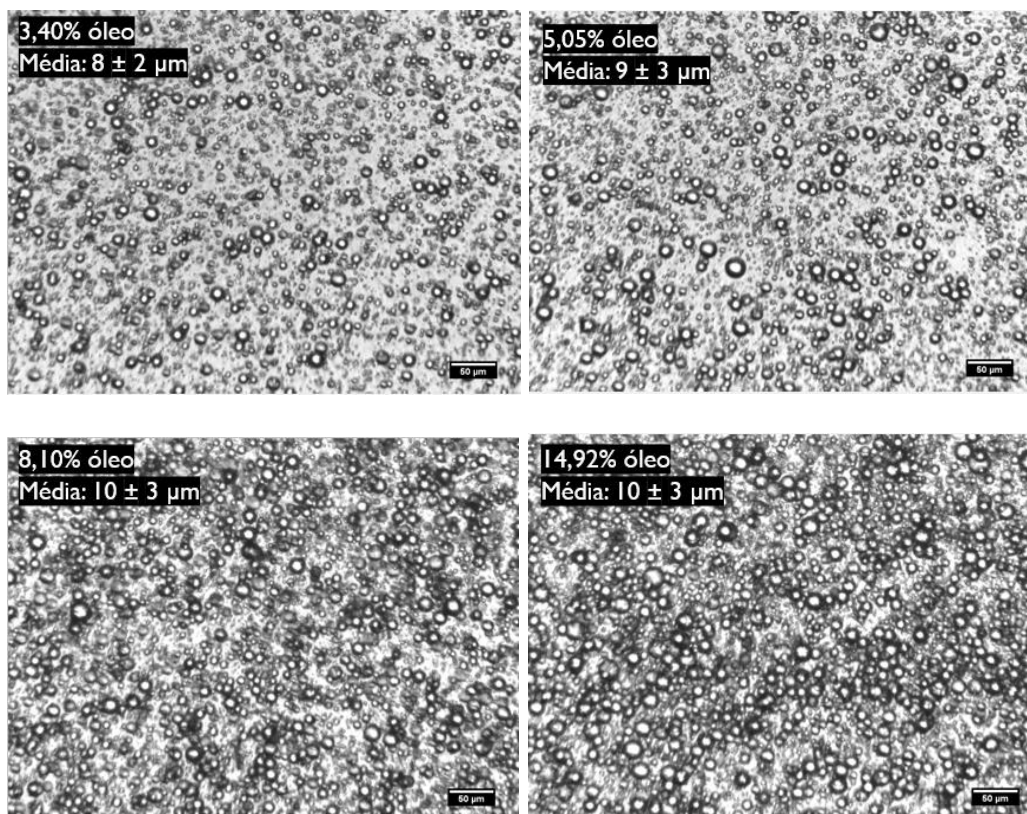


Figura 34: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5 após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm.

Para as análises de difração de laser, essas amostras foram medidas em diferentes intervalos de tempo: 6 e 10 meses após o dia do preparo, como apresentado na Figura 35. Os gráficos de difração apresentam duas populações significativas: a maior população para todas as amostras, que é referente ao tamanho das gotas das emulsões, e a menor população à direita, que só aparece para as amostras com menor teor de óleo. Os valores das médias dos diâmetros D_{v50} obtidos para as gotas estão apresentados na Tabela 8, assim como as modas de cada população.

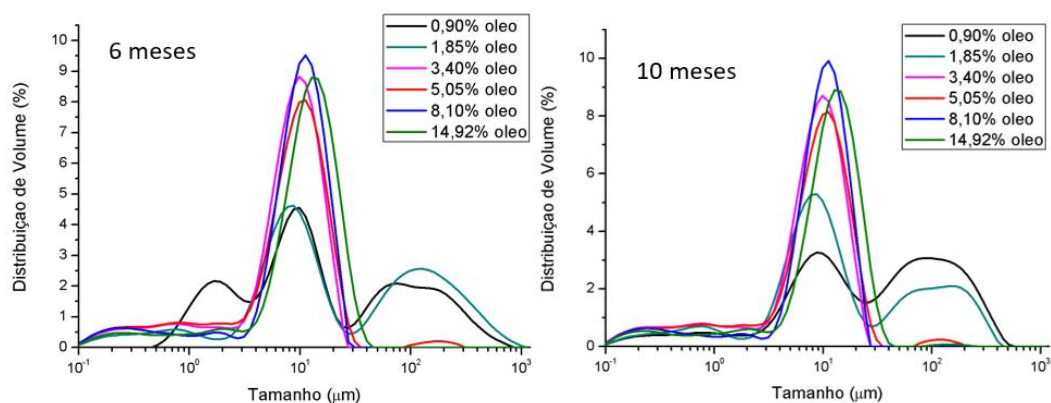


Figura 35: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5 após 6 e 10 meses do dia do preparo.

Tabela 8: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5 após 6 e 10 meses do dia do preparo.

6 meses

| | Média (µm) | Moda 1ª população (µm) | Moda 2ª população (µm) |
|--------------------|------------|------------------------|------------------------|
| 0,90% óleo | 12,1 ± 0,3 | 10 | 75 ± 5 |
| 1,85% óleo | 14 ± 1 | 9 | 117 ± 9 |
| 3,40% óleo | 8,9 ± 0,1 | 10 | - |
| 5,05% óleo | 9,4 ± 0,1 | 11 | - |
| 8,10% óleo | 10,5 ± 0,1 | 11 | - |
| 14,92% óleo | 12,4 ± 0,1 | 13 | - |

10 meses

| | | | |
|--------------------|------------|----|----------|
| 0,90% óleo | 32 ± 1 | 9 | 90 ± 7 |
| 1,85% óleo | 11,5 ± 0,1 | 9 | 151 ± 21 |
| 3,40% óleo | 8,9 ± 0,1 | 10 | - |
| 5,05% óleo | 9,6 ± 0,1 | 11 | - |
| 8,10% óleo | 10,4 ± 0,1 | 11 | - |
| 14,92% óleo | 12,5 ± 0,1 | 13 | - |

Pode-se perceber pela Tabela 8 que, conforme se aumenta a concentração de óleo, o tamanho das gotas também aumenta, mesmo que ligeiramente, assim como foi apresentado na microscopia. Após 10 meses, essas emulsões permanecem estáveis, com praticamente o mesmo tamanho de gotas

de quando foram feitas. Já a segunda população, que aparece somente para amostras com menor teor de óleo, cresce com o tempo. Essa população pode ser referente a poucas partículas de fase lamelar presentes no meio, pois na microscopia de polarização com magnificação de 5x é possível identificar algum material birrefringente para essas amostras, como mostrado na Figura 36.

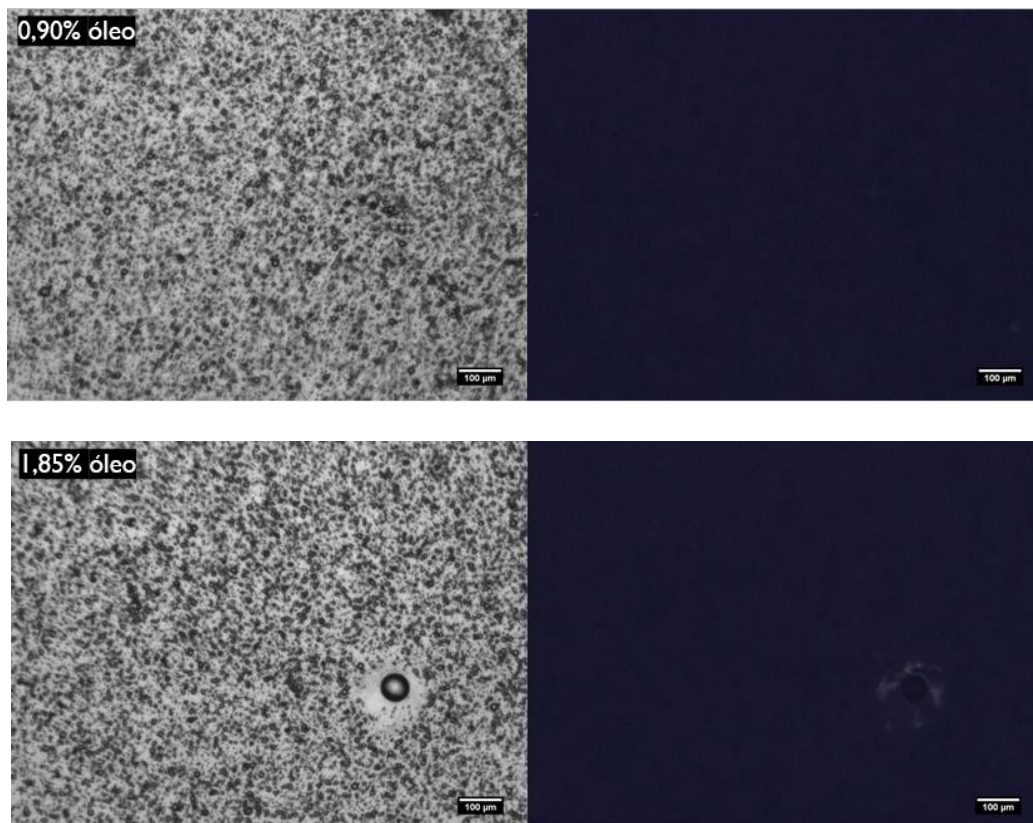


Figura 36: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as duas amostras com menor teor de óleo do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 10 meses do dia do preparo. Barra de escala: 100 µm.

No entanto, como quase não se observa fase lamelar na microscopia de polarização mesmo após 10 meses, e as curvas de SAXS não apresentaram picos de Bragg, conclui-se que os mecanismos de estabilização para esse sistema podem ser apenas a monocamada de CTAC e $C_{16}OH$ ao redor das gotas, proporcionando a repulsão eletrostática, como também as bicamadas de surfactantes dispersas no meio aquoso, como mostrado na Figura 37.

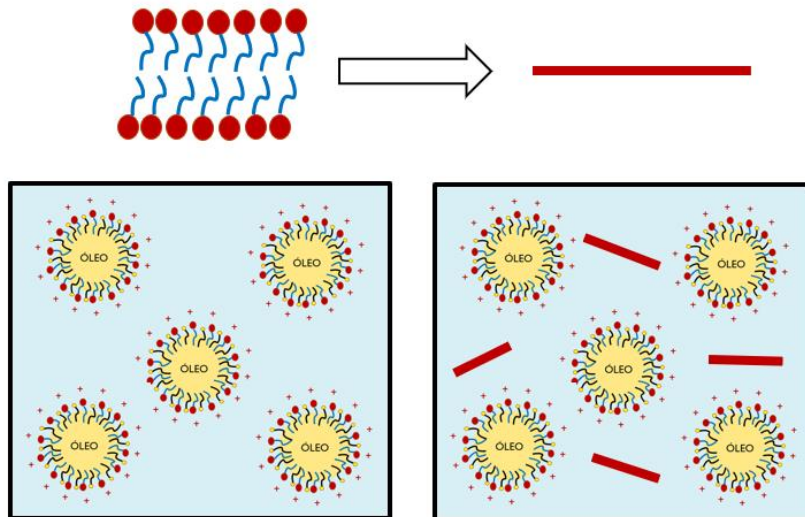


Figura 37: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5: monocamada de surfactantes ao redor da gota (à esquerda) e bicamadas aleatórias dispersas no meio aquoso (à direita). A bicamada está representada pela barra vermelha.

Para esse sistema, também foram feitas análises de reologia e a Figura 38 apresenta as curvas de fluxo, que indicam que a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento. Isso confirma que as amostras são pseudoplásticas, o que é um comportamento característico de emulsões. As amostras que possuem menor teor de óleo e maior concentração dos emulsificantes (CTAC e $C_{16}OH$) possuem maior viscosidade do que as amostras com maior fração de óleo. Como o aumento da concentração de óleo pode aumentar o tamanho das gotas, a viscosidade diminui graças a maior deformação dessas gotas. Entretanto, esse comportamento não é linear para todas as amostras, pois há mais de um efeito agindo ao mesmo tempo. Pela literatura, é esperado que para sistemas com o mesmo tamanho de gota, quanto maior a concentração da fase dispersa, maior é a interação entre as gotas e com isso maior a viscosidade. No entanto, quanto maior a concentração de surfactantes, menor é a deformação das gotas por causa do filme elástico formado na interface delas, e conseqüentemente maior a viscosidade da emulsão. Como as amostras com menor teor de óleo (0,90%, 1,85% e 3,40% de óleo) possuem maior concentração de surfactante e álcool graxo, elas possuem maior viscosidade do que as outras.

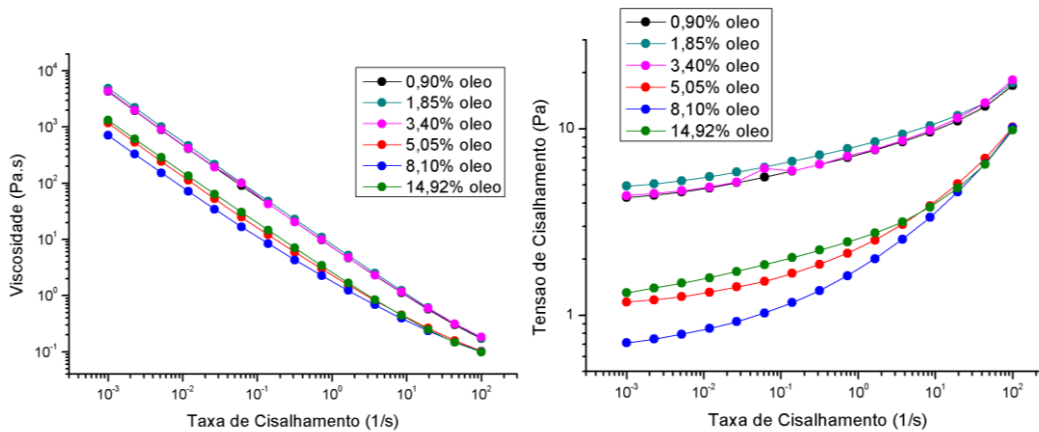


Figura 38: Resultado das Curvas de Fluxo para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5.

Pelo gráfico de tensão em função da taxa de cisalhamento da Figura 38, é possível analisar se o material possui tensão mínima de escoamento, ou seja, um esforço mínimo que deve ser feito para que o fluido comece a escoar. Se a tensão for maior que zero em taxa de cisalhamento zero, significa que o fluido possui tensão mínima de escoamento, mesmo que seja baixo. Entretanto, se na tendência da curva para taxas menores a tensão chegar muito perto de zero, quer dizer que não há tensão mínima de escoamento. O valor mínimo de tensão para ser considerado significativo depende da aplicação do material. No caso desse sistema, pela teoria as três amostras com menor teor de óleo possuiriam tensão mínima de escoamento, sendo necessário aplicar uma força para esses fluidos escoarem. Por outro lado, as três amostras com maior concentração de óleo não apresentam essa tensão mínima, pois em taxas menores o valor da tensão chega muito perto de zero. Porém, na prática, nenhuma dessas amostras possui tensão mínima significativa sob a ação da gravidade, pois todas escoam quando se vira o recipiente no qual estão contidas.

Já para o ensaio oscilatório, apresentado na Figura 39, só foram analisadas as três amostras com maior concentração de óleo: 5,05%, 8,10% e 14,92%. Essas emulsões obtiveram G' (módulo elástico) maior do que G'' (módulo viscoso). Sabe-se que a elasticidade da gota é importante para promover a recuperação do formato após a deformação. Quanto mais as gotas se deformam sem se romper, significa que maior é a elasticidade delas. Como pode-se observar no gráfico, a amostra com maior teor de óleo possui maiores módulos elástico e viscoso. De acordo com Derkach, a reologia das camadas interfaciais se torna mais importante com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa e,

consequentemente, com o tamanho das gotas. A deformação dessas gotas pode ocorrer devido ao denso empacotamento delas e, com isso, aumentar a elasticidade da emulsão (DERKACH., 2009). Como a emulsão com 14,92% de óleo apresentou maior tamanho de gotas tanto na microscopia quanto na difração de laser, seu módulo elástico é maior que o das outras amostras. Entretanto, seria esperado que a amostra com 8,10% de óleo apresentasse uma maior elasticidade do que a amostra com 5,05% de óleo, ao contrário do que foi observado. Contudo, também é preciso levar em conta a concentração de surfactante e álcool graxo presente nas amostras, pois a emulsão com 5,05% de óleo possui maior composição desses componentes do que as outras, já que apresenta menor teor de óleo. Isso pode ter influenciado na curva da viscoelasticidade, pois amostras com maior concentração de surfactante podem ser mais elásticas e mais viscosas do que as outras, graças ao efeito Marangoni proporcionado pelo gradiente de tensão superficial.

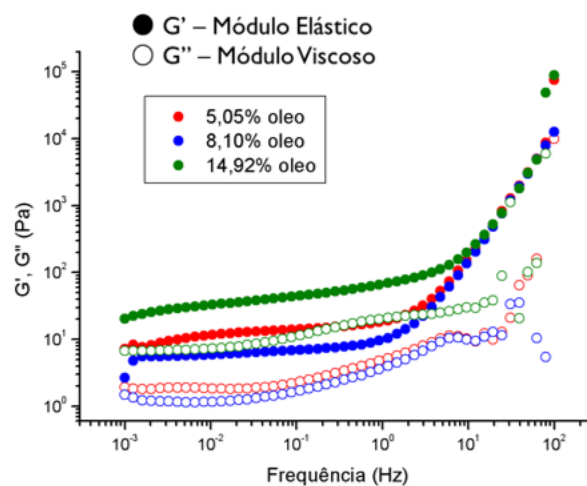


Figura 39: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5.

Após 16 meses do preparo, todas as amostras desse sistema foram submetidas aos mesmos procedimentos de centrifugação para avaliar a estabilidade delas, como mostrado na Figura 40, onde é possível observar que essas emulsões sofreram cremação. A Figura 41 apresenta as imagens de microscopia antes e depois da centrifugação.

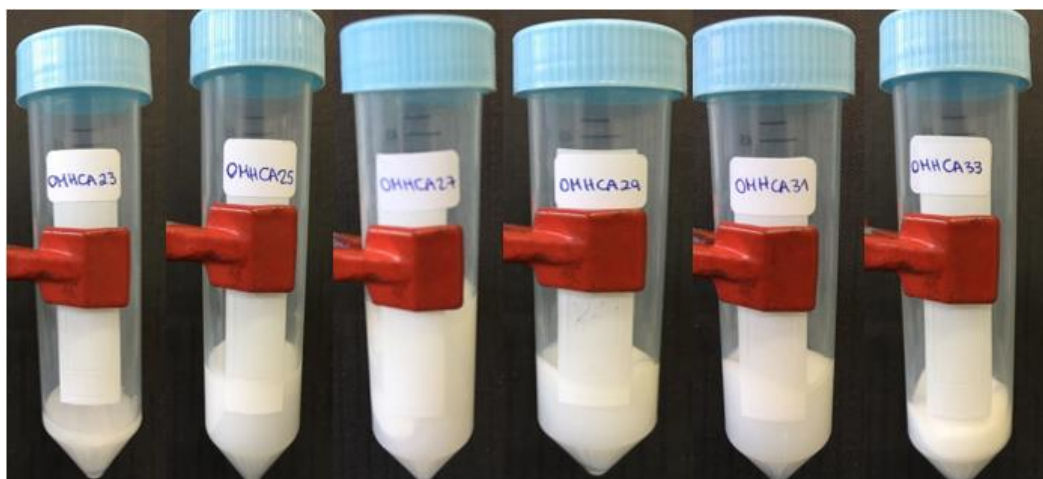
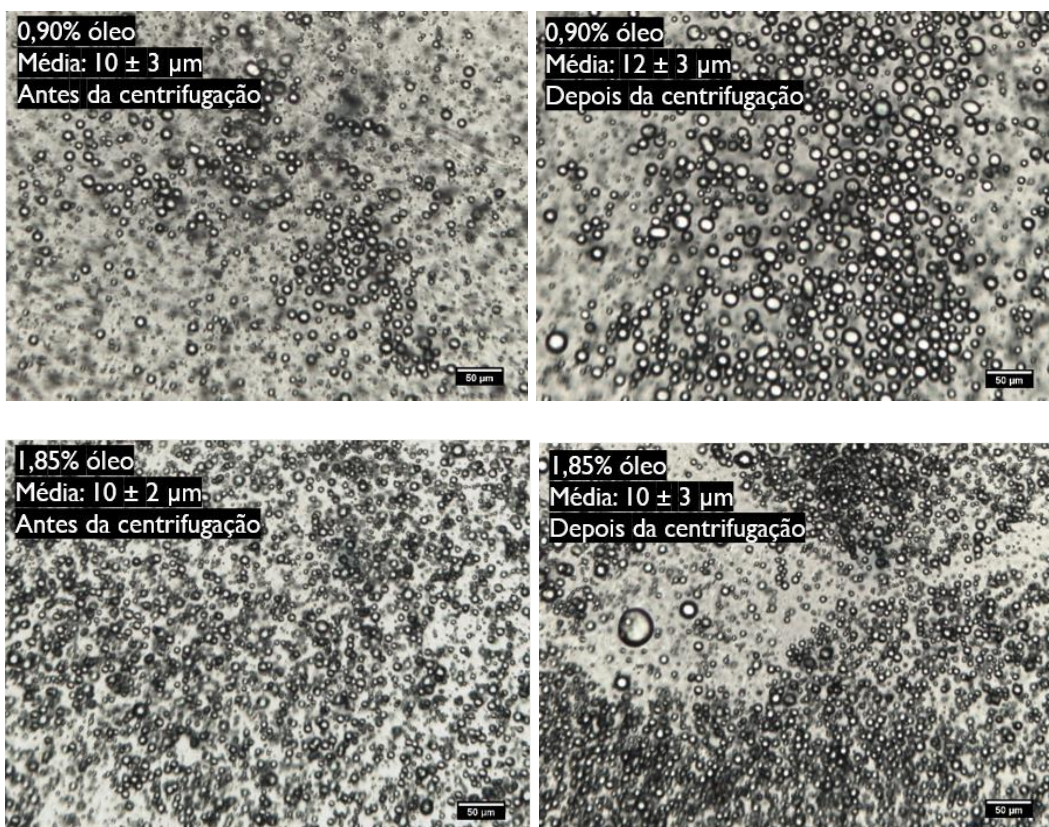


Figura 40: Fotos das amostras do Protocolo O/A com agitação turrax n°5 após centrifugação e 16 meses do preparo (da esquerda para a direita: 0,90%, 1,85%, 3,40%, 5,05%, 8,10% e 14,92% de óleo).



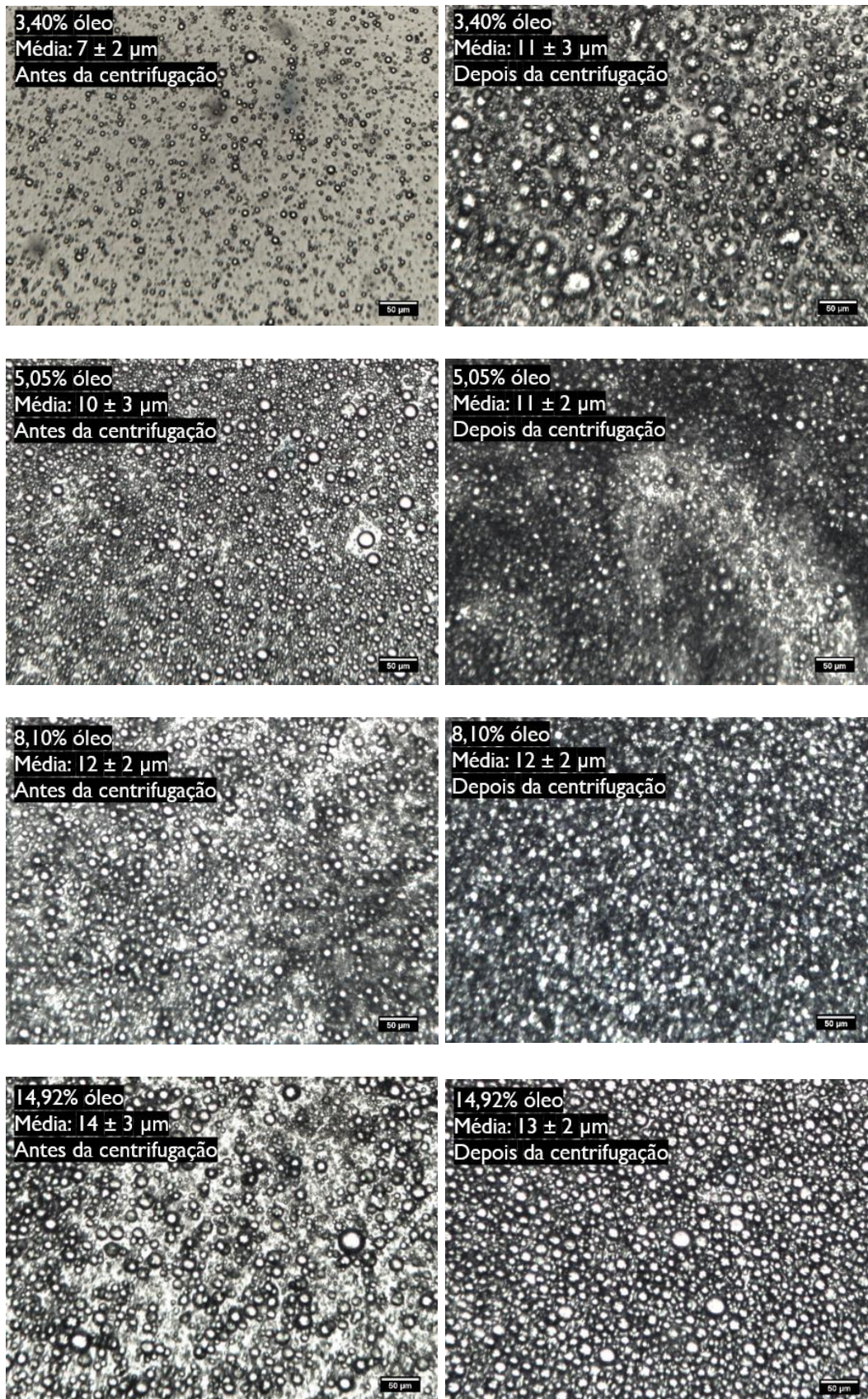


Figura 41: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal para as amostras do Protocolo O/A com agitação turrax nº5 após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os

valores indicados como "Média" se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

Pelas imagens de microscopia da Figura 41, nota-se que todas as emulsões desse sistema permaneceram praticamente com o mesmo tamanho de gotas após as centrifugações, ocorrendo apenas uma grande aglomeração em algumas. Isso quer dizer que, além de sofrerem cremeação, ocorreu também a floculação. Ambos os fenômenos representam o mínimo secundário da teoria DLVO, ou seja, são processos reversíveis onde as gotas podem ser separadas novamente com uma leve agitação da emulsão.

5.1.3. Protocolo O/CL sem CTAC com agitação magnética

O próximo sistema a ser analisado será o efeito da concentração de óleo nas amostras do Protocolo O/CL sem CTAC. Foram utilizadas apenas duas amostras com diferentes composições de ingredientes: a primeira com 33,04% de água, 33,10% de C_{16}OH e 33,86% de óleo mineral e a segunda com menos C_{16}OH e mais dos outros componentes: 44,92% de água, 9,24% de C_{16}OH e 45,83% de óleo, como mostrado na Figura 42.

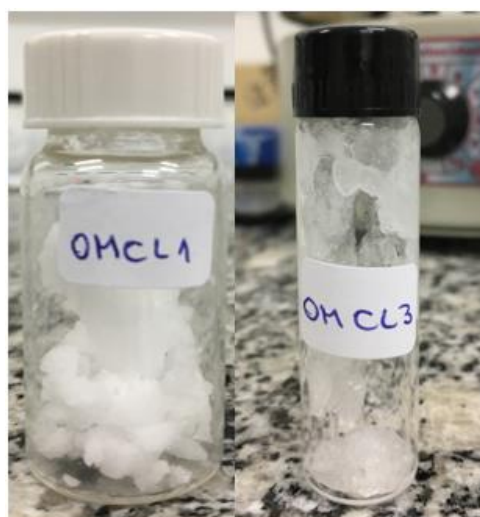


Figura 42: Fotos das amostras do Protocolo O/CL sem CTAC com agitação magnética. OMCL1: 33,04% de água, 33,10% de C_{16}OH e 33,86% de óleo mineral. OMCL3: 44,92% de água, 9,24% de C_{16}OH e 45,83% de óleo mineral.

Pelas fotos, observa-se que ambas ficaram muito sólidas, diferente dos outros sistemas. Por isso, foi possível realizar somente a análise de SAXS apresentada na Figura 43. O resultado indica que as amostras apresentam

estrutura lamelar com picos finos e intensos representando um sistema organizado, e uma distância interplanar de 3,70 nm. Nesse caso, a estrutura formada deve ser referente apenas ao cristal de hexadecanol hidratado, já que os álcoois graxos sozinhos não formam os cristais líquidos lamelares. Sem os surfactantes, eles não são solúveis em água e, por isso, não são capazes de estabilizar as emulsões sozinhos. Como nessas amostras foi utilizado baixo volume de água, a própria rigidez dos cristais que mantêm a estrutura firme, e por isso a aparência é tão sólida. Esse sistema foi uma tentativa de preparar e estabilizar uma emulsão apenas com o cristal lamelar do álcool graxo, sem o surfactante catiônico, confirmando que não é possível devido à rigidez dessa estrutura e que é preciso adicionar surfactantes para formar as emulsões e, conseqüentemente, estabilizá-las. Além disso, pode-se observar que a quantidade de óleo não altera a estrutura desse sistema, e nem a distância entre os planos do cristal lamelar.

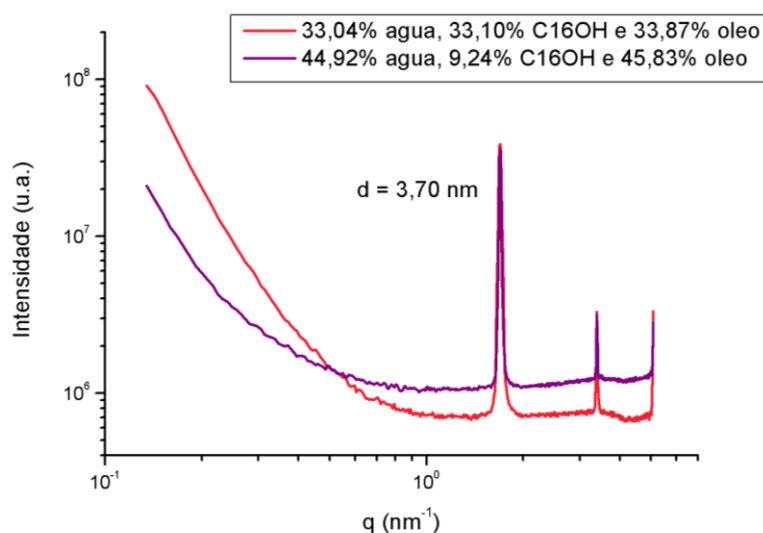


Figura 43: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL sem CTAC com agitação magnética.

5.1.4. Protocolo O/CL com agitação magnética

Nesse sistema, será analisado o efeito da concentração de óleo em emulsões preparadas pelo Protocolo O/CL com agitação magnética. Foram utilizadas cinco amostras, variando de 0% a 23,11% de óleo (M0, M1, M2, M3 e M4 da Tabela 4).

A Figura 44 apresenta o gráfico de SAXS para essas amostras, onde é possível observar os picos de Bragg determinando a presença de uma fase lamelar. Como nessas amostras há a adição do CTAC e de todos os outros componentes, pode-se perceber que a presença desse surfactante aumenta bastante a distância entre as bicamadas, devido à repulsão entre as cabeças polares carregadas positivamente. Além disso, é possível observar uma tendência de diminuição da distância entre as bicamadas com o aumento do teor de óleo. Isso mostra que o óleo não é incorporado no interior da bicamada. Mas para entender a tendência da diminuição é preciso levar em conta que, à medida que se aumenta a concentração de óleo, conseqüentemente a de água diminui. Com isso, a distância interplanar aumenta com a concentração de água, indicando que ela é incorporada entre as bicamadas.

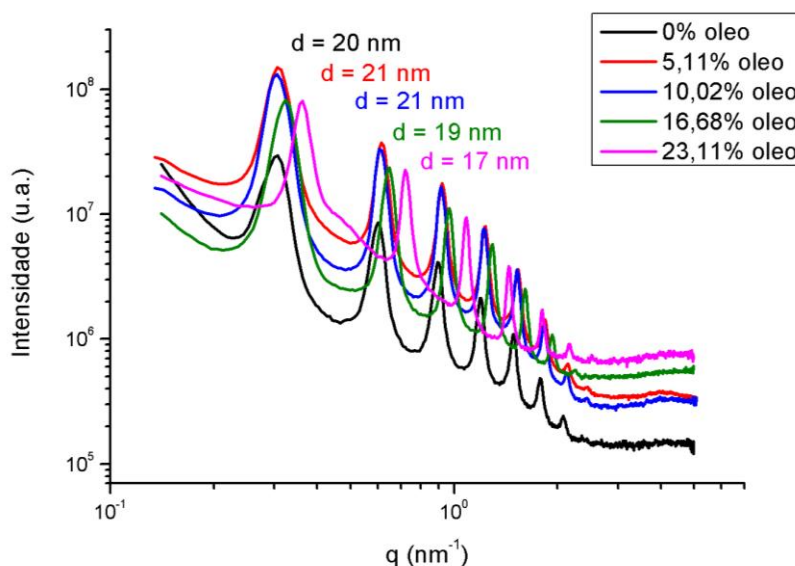
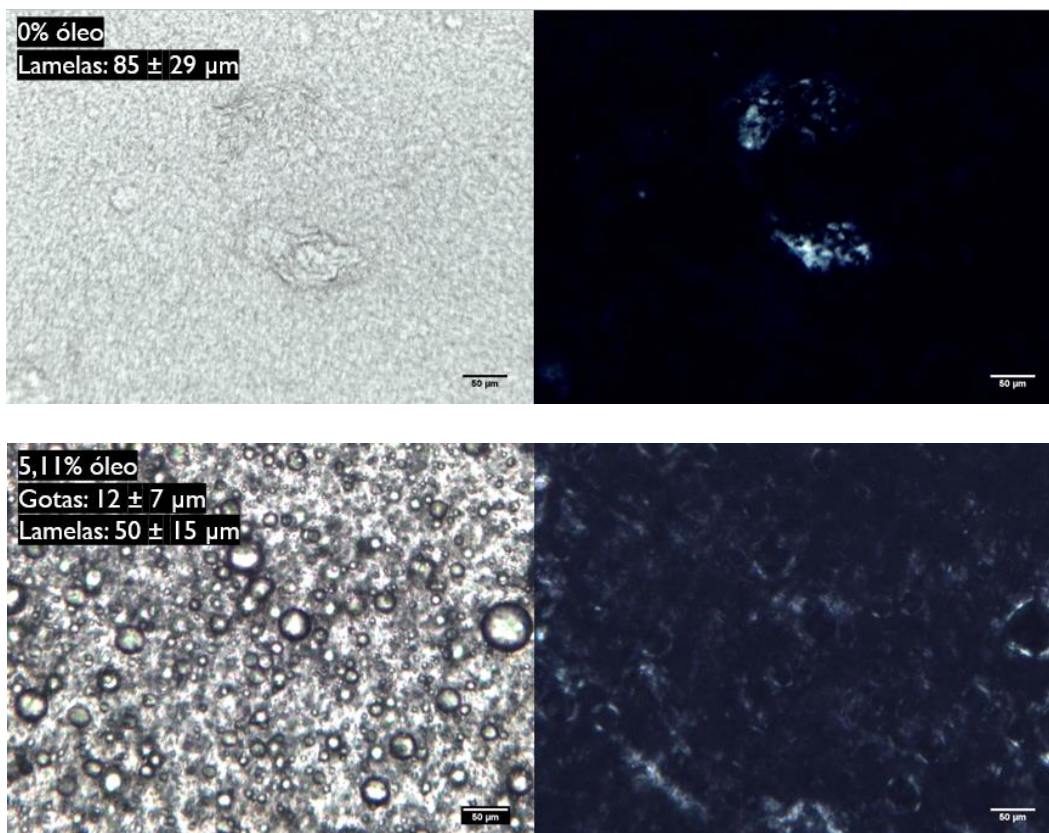


Figura 44: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética.

Com relação à fase lamelar, não é possível afirmar se a fase tem estrutura alfa ou beta, porque isso só poderia ser confirmado pela técnica de WAXS, que indicaria a presença de um pico de Bragg referente à distância entre as cadeias alquílicas rígidas para a fase lamelar beta. No entanto, espera-se que os sistemas apresentados neste trabalho tenham estrutura beta a temperatura ambiente. Isso porque a temperatura de transição de fases do $C_{16}OH$ puro é aproximadamente $40\text{ }^{\circ}C$. Embora o CTAC pudesse reduzir o valor desta temperatura de transição, não é esperado que essa redução seja drástica a ponto de ser menor do que $25\text{ }^{\circ}C$.

Para verificar a distribuição do tamanho de gotas e a localização dos cristais líquidos lamelares nessas amostras, foram obtidas imagens de microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada, após 3 e 10 meses do dia do preparo, representadas na Figura 45 e na Figura 46, respectivamente. Nessa análise, foram utilizadas reproduções das amostras com 0% óleo, 5,11% óleo, 10,02% óleo e 16,68% óleo. Pelas imagens de luz normal, é possível observar que conforme se aumenta a concentração de óleo nas emulsões, a quantidade de gotas também aumenta, assim como seus tamanhos, causando uma maior aglomeração de gotas. Além disso, percebe-se pelas imagens de luz polarizada que os cristais líquidos lamelares estão recobrindo as gotas, graças à alta atividade interfacial dos surfactantes presentes. Com isso, é possível medir o diâmetro das gotas mais o recobrimento lamelar em volta delas, que estão indicadas por “Lamelas” nas imagens, e também estão crescendo conforme se aumenta o teor de óleo. Portanto, é válido ressaltar que, nas concentrações de óleo estudadas nesse sistema, não foi observada a redução da quantidade de fase lamelar com o aumento do teor de óleo na emulsão, conforme foi analisado no trabalho de (BING, 2018).



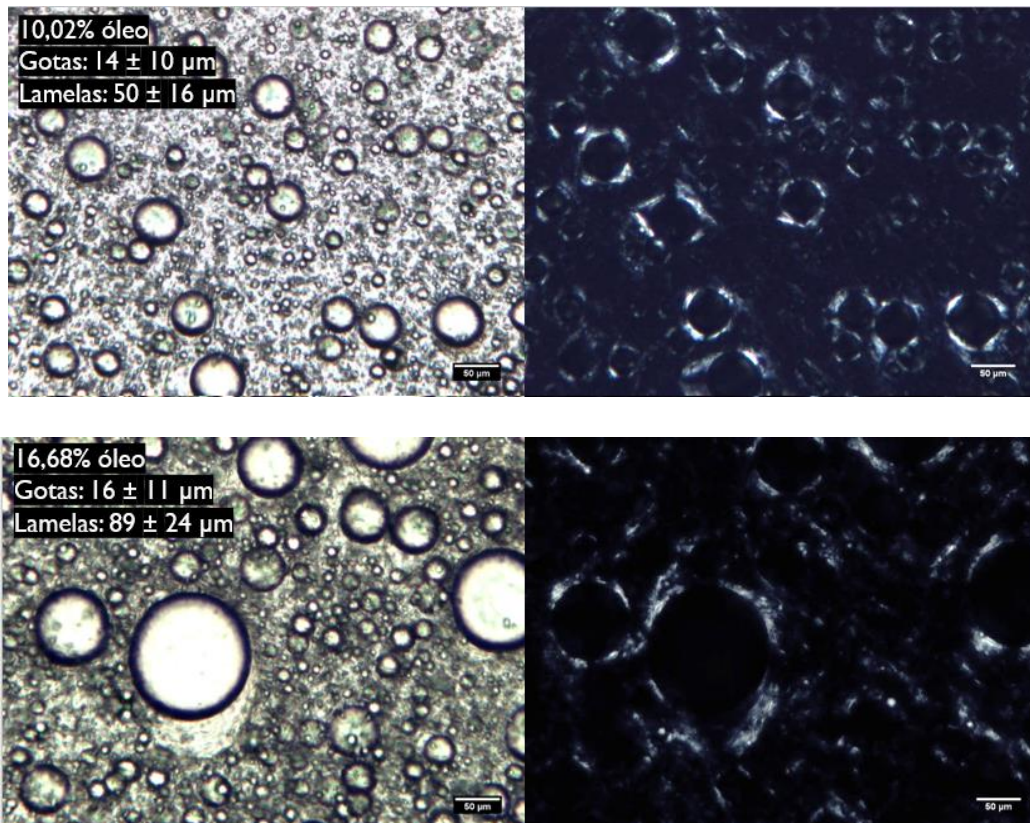
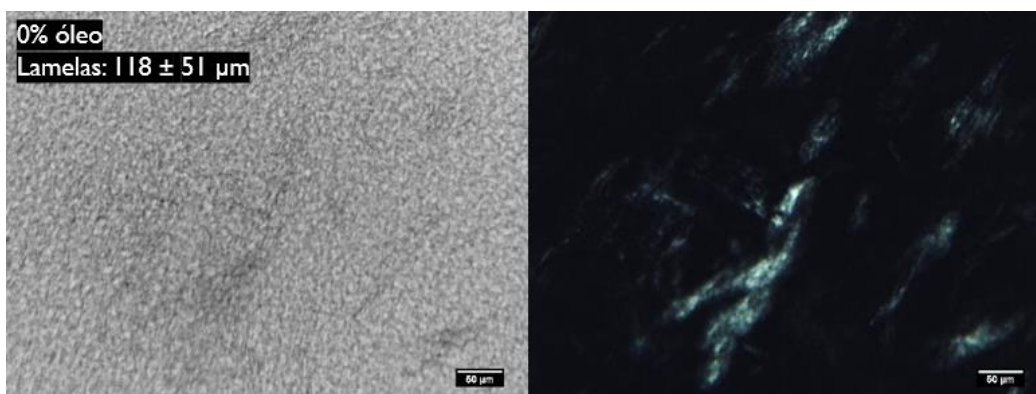


Figura 45: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 3 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .



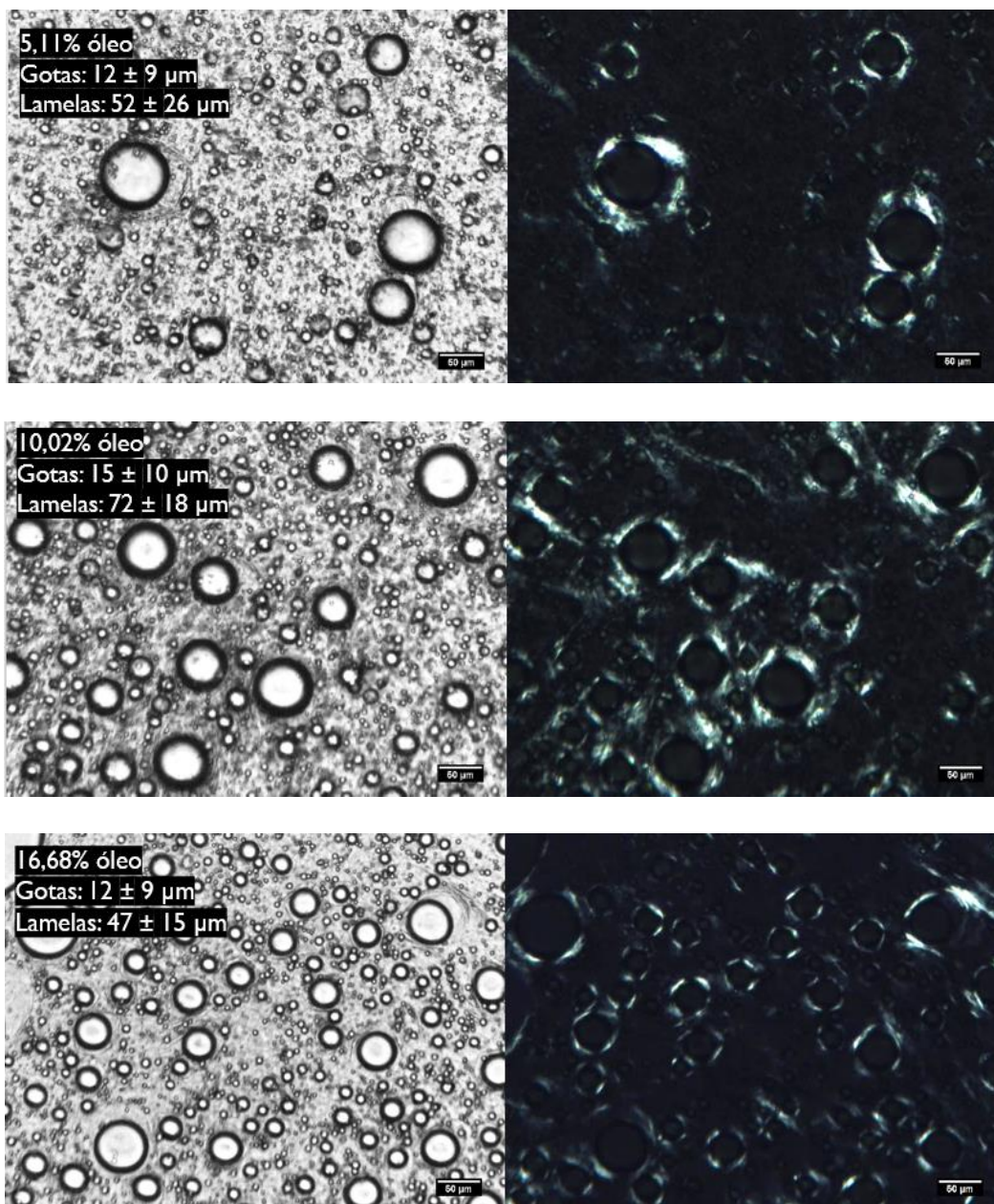


Figura 46: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .

Para conferir os tamanhos das gotas obtidas pela microscopia, foram realizadas análises de difração de laser, representadas na Figura 47, onde também foram utilizadas reproduções das amostras com 0% óleo, 5,11% óleo, 10,02% óleo e 16,68% óleo, para serem medidas nos intervalos de tempo de 3, 5 e 6 meses após o dia do preparo. Os três gráficos de difração de laser apresentam apenas uma população significativa. Além das médias dos diâmetros Dv_{50} obtidos

para essas gotas, também foram calculadas as modas da população de cada amostra, apresentados na Tabela 9.

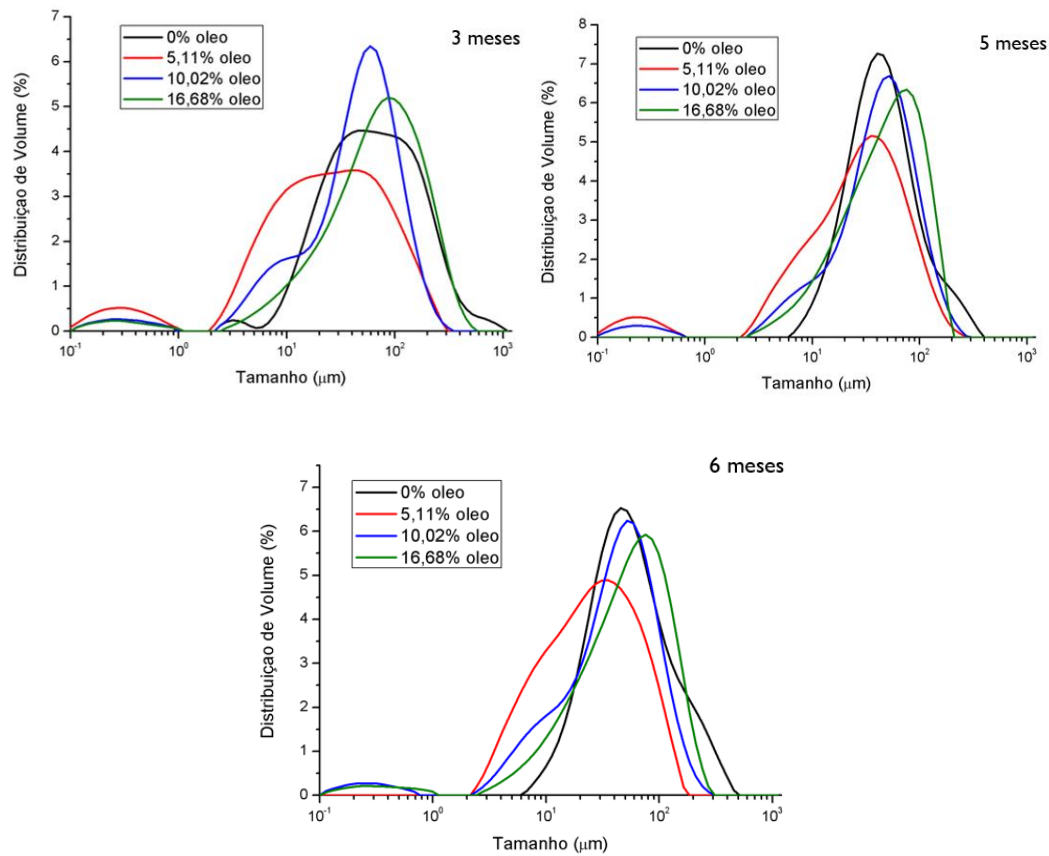


Figura 47: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 3, 5 e 6 meses do dia do preparo.

Tabela 9: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 3, 5 e 6 meses do dia do preparo.

| 3 meses | | |
|--------------------|-------------------------|------------------------|
| | Média (μm) | Moda (μm) |
| 0% óleo | $64,8 \pm 0,7$ | 50 ± 4 |
| 5,11% óleo | $24,4 \pm 0,4$ | 36 ± 5 |
| 10,02% óleo | $49,0 \pm 0,6$ | 59 |
| 16,68% óleo | $74,6 \pm 0,1$ | 83 ± 6 |
| 5 meses | | |
| 0% óleo | $45,9 \pm 0,4$ | 40 |
| 5,11% óleo | $29,2 \pm 0,2$ | 35 |
| 10,02% óleo | $44,7 \pm 0,5$ | 52 |

| | | |
|--------------------|------------|----|
| 16,68% óleo | 53,1 ± 0,8 | 76 |
| 6 meses | | |
| 0% óleo | 55,1 ± 0,3 | 46 |
| 5,11% óleo | 27,3 ± 0,2 | 35 |
| 10,02% óleo | 43,8 ± 0,5 | 52 |
| 16,68% óleo | 56,4 ± 0,9 | 76 |

Como a amostra de 0% óleo não possui gotas, sua população da Tabela 9 é proveniente do tamanho dos cristais líquidos lamelares presentes, que também foram calculados na imagem de microscopia de luz polarizada como “Lamelas”. Mas para as amostras com óleo, os valores obtidos pela difração de laser não coincidem com os diâmetros das gotas calculados manualmente na microscopia de luz normal. As populações apresentadas na difração condizem com os tamanhos calculados na microscopia para os diâmetros das gotas recobertas pela fase lamelar, resultando em tamanhos maiores. Portanto, é como se o equipamento de difração de laser não estivesse conseguindo diferenciar os objetos presentes.

Nos três gráficos de difração de laser da Figura 47, a maior diferença observada entre eles foi a largura das populações das amostras, que ficaram mais finas com o tempo. Ou seja, as partículas presentes nas amostras estão se tornando menos polidispersas à medida que o tempo passa. Também é possível perceber que mesmo após 6 meses do dia do preparo, as emulsões praticamente mantêm a mesma média de tamanho de partículas, comprovando uma boa estabilidade.

Sendo assim, pelos resultados obtidos até aqui, pode-se concluir que o mecanismo de estabilização para esse sistema são os cristais líquidos lamelares ao redor das gotas, proporcionando uma repulsão estérica entre elas e evitando a coalescência da emulsão, como mostra a Figura 48.

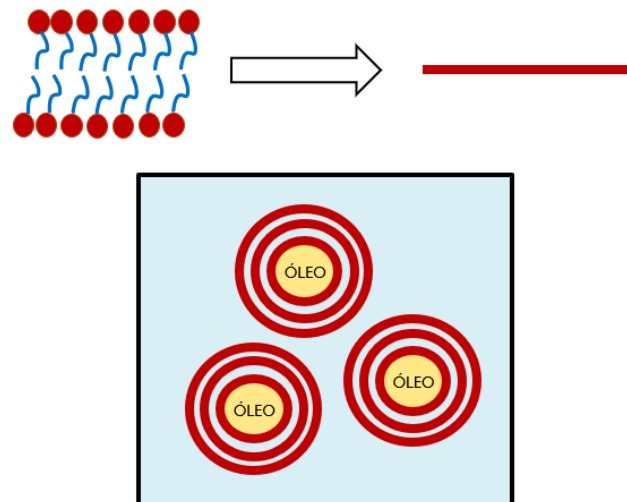


Figura 48: Representação do mecanismo de estabilização encontrado para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética. A bicamada está representada pela barra vermelha.

Para o resultado de reologia, foi realizado apenas o ensaio oscilatório das reproduções das amostras com 5,11% óleo, 10,02% óleo e 16,68% óleo, representado na Figura 49. As três amostras obtiveram G' (módulo elástico) maior do que G'' (módulo viscoso). A amostra com maior teor de óleo (16,68%) apresentou maior módulo elástico e viscoso do que as outras, o que já era esperado, pois quanto maior a interação entre as gotas, maior a elasticidade e viscosidade do material. Isso porque quanto maior a concentração de óleo, maior a quantidade de gotas dispersas e, conseqüentemente, maior aglomeração e empacotamento delas, aumentando a elasticidade da emulsão. Já as amostras com 5,11% e 10,02% de óleo não obtiveram grande diferença nos valores dos módulos elástico e viscoso.

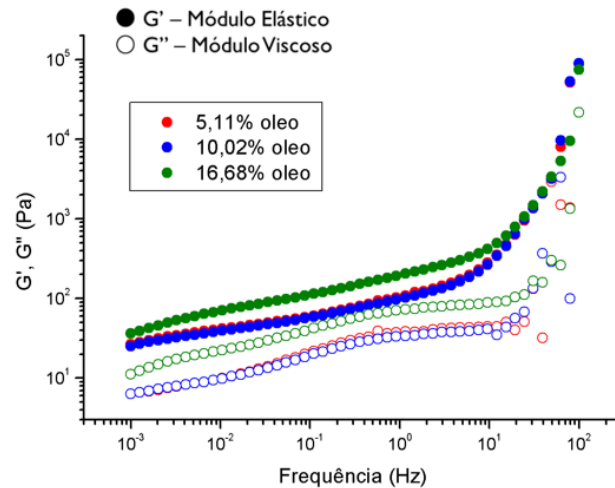


Figura 49: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética.

Além disso, comparando com o resultado de SAXS da Figura 44, a emulsão com 16,68% de óleo é a que possui a menor distância interplanar entre as três, de 19 nm, enquanto as outras duas apresentam uma distância de 21 nm. E, quanto menor é essa distância entre as bicamadas, mais difícil delas se deslizarem, então maior resistência ao fluxo e maior viscosidade, o que está coerente com o resultado de viscoelasticidade. As amostras que possuem a maior distância entre as bicamadas possuem interações mais fracas por causa disso, e assim é mais fácil dessas bicamadas se deslizarem, diminuindo a viscosidade dessas amostras.

Após 1 ano do preparo, as amostras desse sistema foram submetidas aos procedimentos de centrifugação para verificar a estabilidade delas, já que também não havia ocorrido a separação de fases. A Figura 50 mostra as fotos das amostras após a centrifugação, onde é possível visualizar que as gotas das amostras com 10,02% e 16,68% de óleo sofreram cremeação. A Figura 51 apresenta as imagens de microscopia dessas amostras antes e depois da centrifugação.

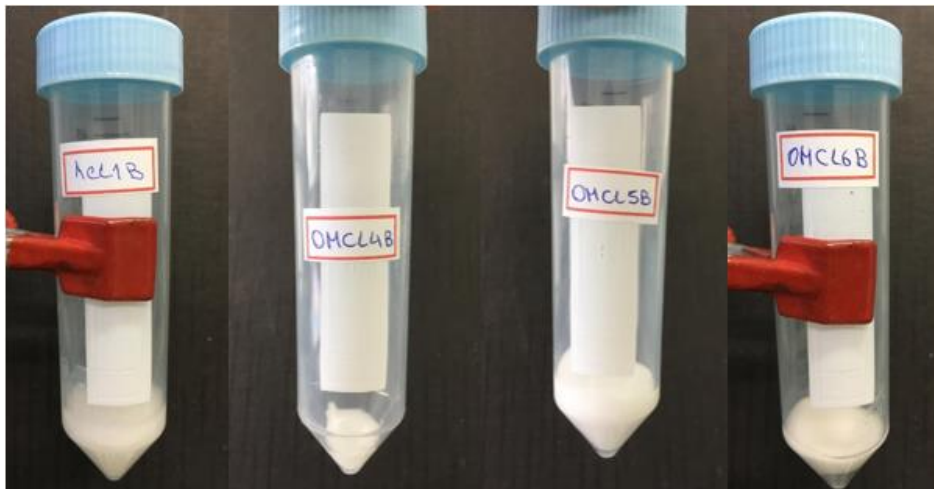
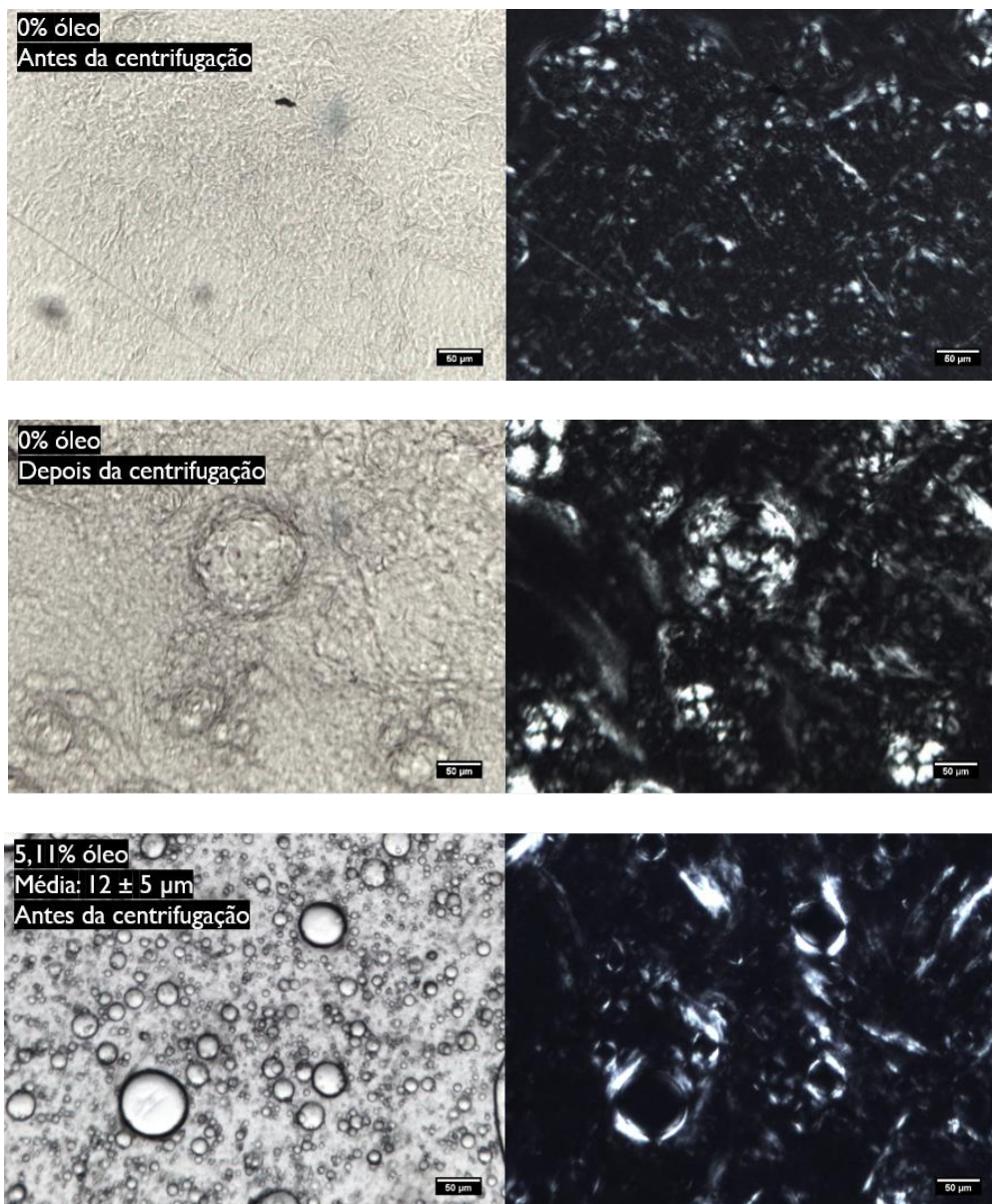
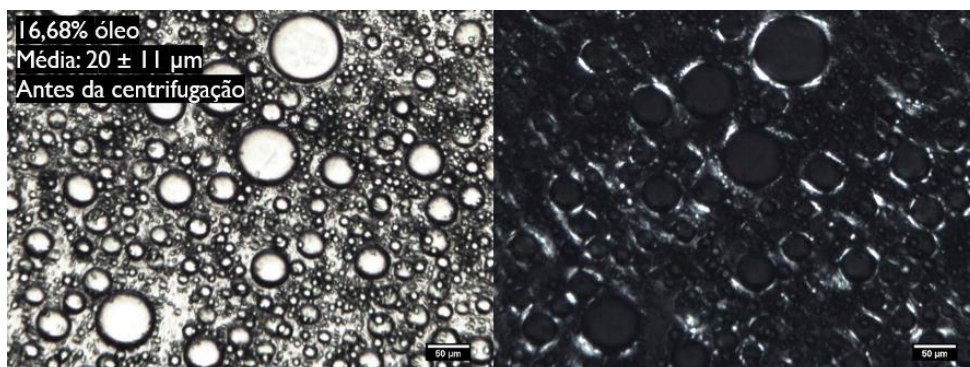
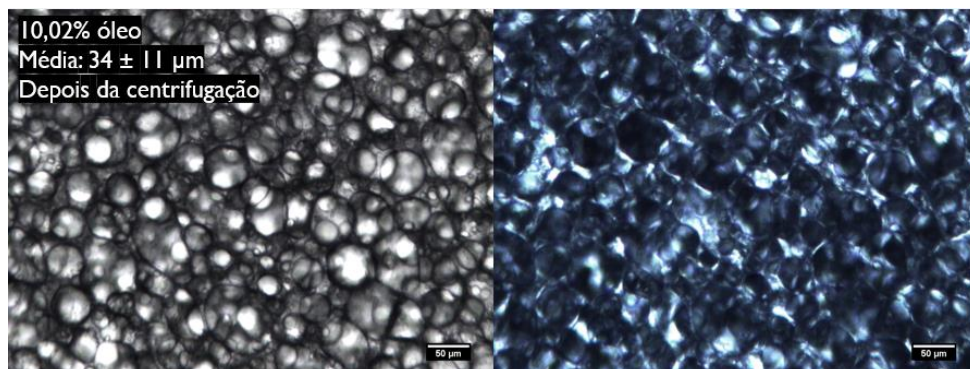
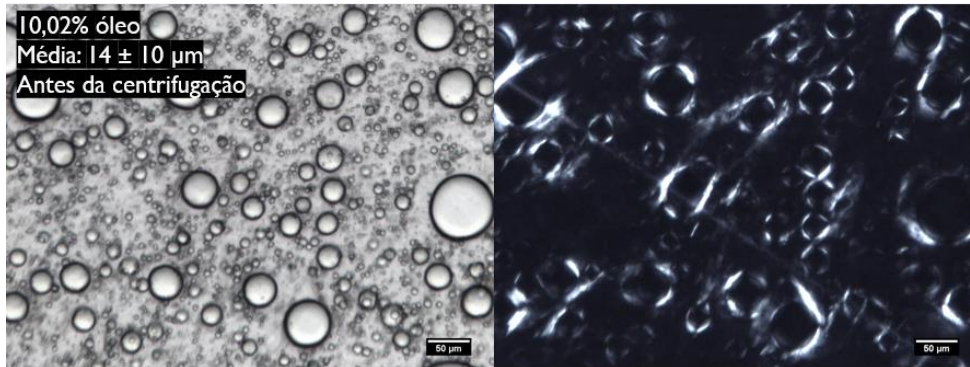
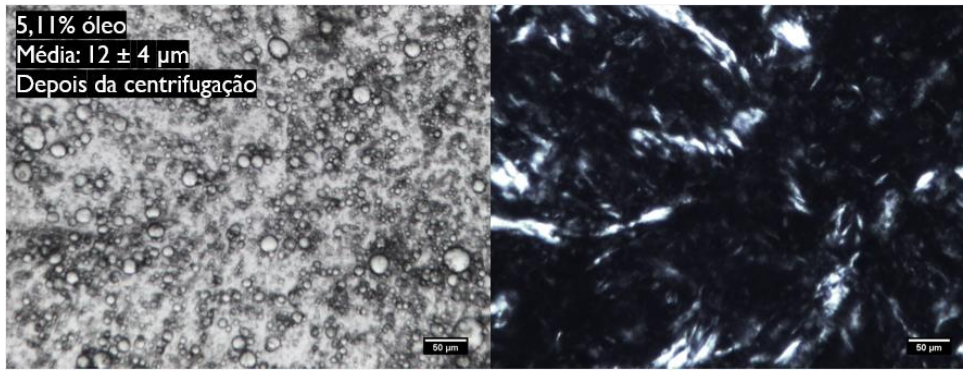


Figura 50: Fotos das amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após centrifugação e 1 ano do preparo (da esquerda para a direita: 0%, 5,11%, 10,02% e 16,68% de óleo).





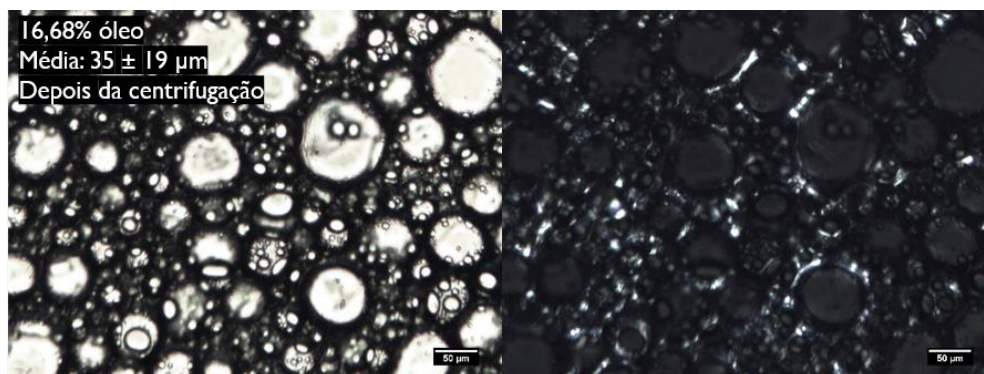


Figura 51: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação magnética após 1 ano do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm.

Nas imagens de microscopia da amostra sem óleo da Figura 51, é possível notar que os cristais líquidos lamelares presentes no meio se concentram mais após a centrifugação. Além disso, as gotas de óleo das emulsões de 10,02% e 16,68% aumentam consideravelmente de tamanho após a centrifugação, ocorrendo também uma grande aglomeração de gotas. Isso significa que, além de ter ocorrido a floculação, o amadurecimento de Ostwald também foi provocado pela força da centrífuga, ou seja, as gotas dessas amostras possuem diferentes tamanhos, tanto muito grandes quanto pequenos. O amadurecimento de Ostwald é causado pela transferência de matéria (difusão) das gotas menores para as maiores, devido às diferentes solubilidades. Sendo assim, estas amostras estão próximas à coalescência, ou seja, o mínimo primário da teoria de DLVO, que é uma agregação irreversível e anterior à total separação de fases. Também é possível notar que a quantidade de óleo influencia na desestabilização desse sistema, pois a amostra com menor teor de óleo (5,11%) não apresentou tamanhos maiores de gotas após a centrifugação, enquanto as outras, com maior teor de óleo, apresentaram um aumento significativo.

Dessa forma, como a amostra com menor teor de óleo apresentou maior distância interplanar no SAXS, incorporando maior quantidade de água entre as bicamadas, e ainda foi a única amostra que não apresentou diferença significativa no tamanho das gotas após centrifugação, pode-se dizer que é a amostra mais estável desse sistema. Isso confirma o que foi observado nos estudos de (ECCLESTON G. M., 1990), onde eles perceberam que o inchaço entre as bicamadas da fase lamelar poderia fornecer uma estabilidade ainda maior para as emulsões.

5.1.5. Protocolo O/CL com agitação turrax nº5

Nesse sistema, também será analisado o efeito da concentração de óleo nas amostras do Protocolo O/CL, mas agora com uma agitação de alta energia, a agitação turrax nº 5. Também foram utilizadas cinco amostras, variando de 0% a 23,10% de óleo (T0, T1, T2, T3 e T4 da Tabela 4).

A Figura 52 mostra o gráfico de SAXS para essas amostras, onde os picos de Bragg observados indicam a presença de uma fase lamelar. Quanto mais finos e intensos são os picos, mais organizada é a estrutura do cristal líquido, e como a amostra sem óleo possui picos mais largos, isso significa que suas estruturas são um pouco menos organizadas do que as amostras com óleo. Sendo assim, pode-se dizer que a adição de óleo nessas amostras feitas com agitação mais vigorosa ajuda a organizar melhor os cristais líquidos lamelares.

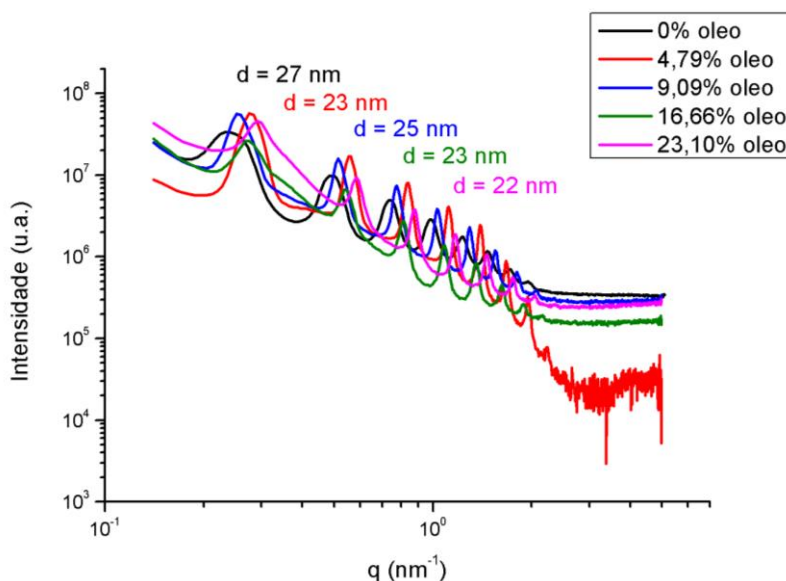


Figura 52: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5.

Além disso, observa-se que ocorre a mesma tendência do sistema anterior, de diminuição da distância interplanar com o aumento do teor de óleo e, simultaneamente, com a redução da concentração de água. Com isso, pode-se confirmar que é a concentração de água que provoca uma maior diferença na distância interplanar. Apenas a amostra com 4,79% de óleo não está coerente com essa tendência, pois a sua curva de espalhamento bidimensional ficou mais anisotrópica do que as outras, conforme pode ser observado na Figura 53. Isso

pode ter influenciado na integração para a curva da intensidade $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q , alterando o valor da distância entre as bicamadas.

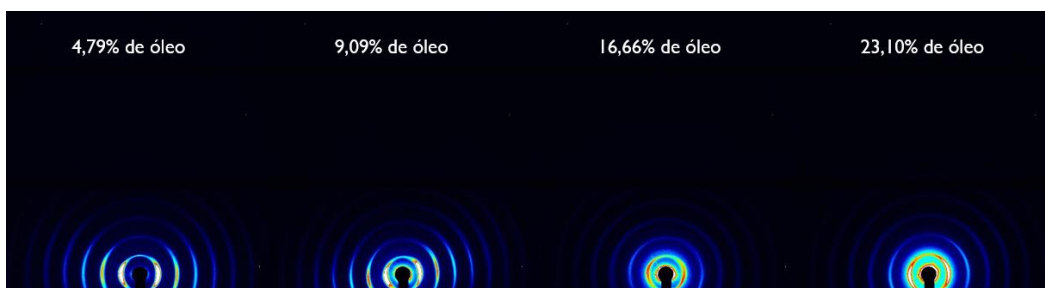
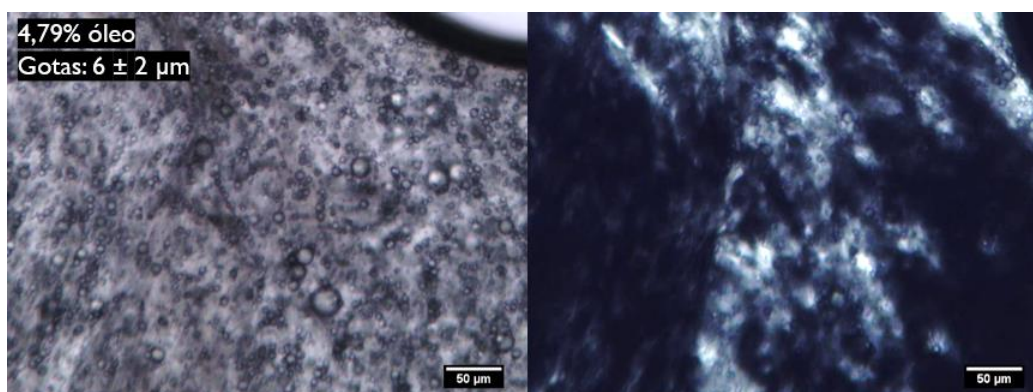


Figura 53: Curvas de espalhamento bidimensional de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5.

No geral, as distâncias interplanares foram maiores do que os valores obtidos para as amostras do sistema anterior, do Protocolo O/CL com agitação magnética, que possui as mesmas concentrações de componentes, mas método de agitação diferente. Isso significa que o agitador turrax ajuda a incorporar mais água entre as bicamadas, pois elas ficaram mais inchadas com esse método de agitação.

As imagens de microscopia óptica para esse sistema, apresentadas na Figura 54, foram obtidas sob luz normal e luz polarizada, após 1 mês do dia do preparo para as amostras com 4,79% e 9,09% de óleo, para verificar a distribuição do tamanho de gotas e a localização dos cristais líquidos lamelares. É possível observar nas imagens de luz polarizada que a fase lamelar está distribuída como uma rede por todo o meio aquoso, e não apenas recobrindo as gotas como no sistema anterior (Protocolo O/CL com agitação magnética). Isso porque, como o agitador turrax n°5 fornece uma alta energia, os cristais líquidos acabam sendo fragmentados pela grande força de cisalhamento obtida e, conseqüentemente, são espalhados pela fase contínua, formando essa rede.



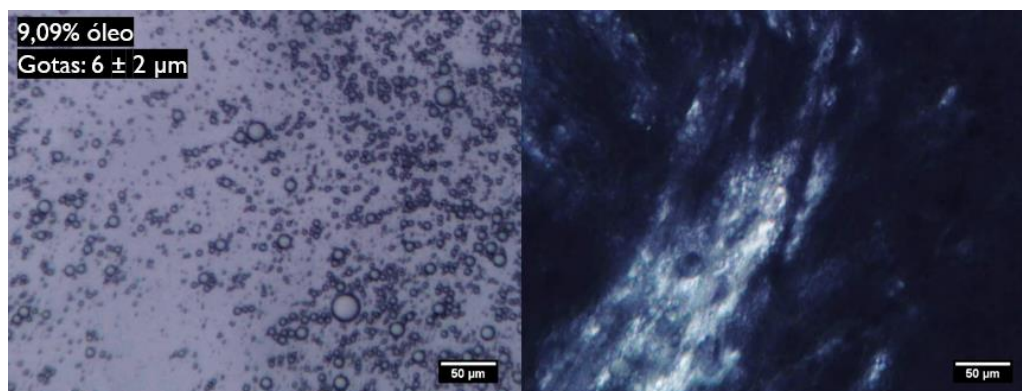
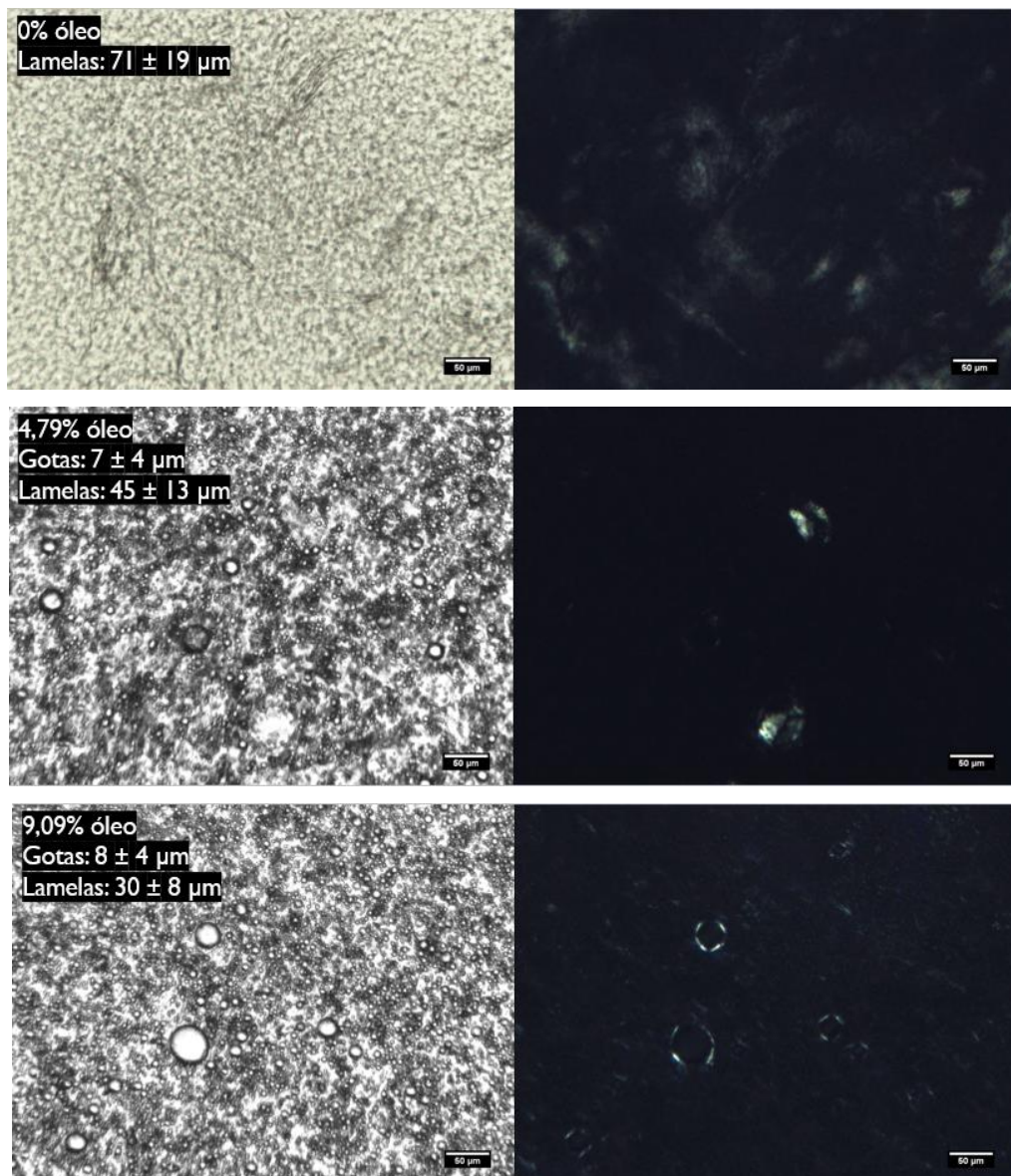


Figura 54: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras com 4,79% e 9,09% de óleo do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 1 mês do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

Para acompanhar este comportamento ao longo do tempo, e comparar a estabilidade e a morfologia do sistema, todas as amostras foram novamente analisadas por microscopia óptica 10 meses depois do preparo, como mostra a Figura 55. Nas imagens da amostra sem óleo, pode-se observar grandes regiões birrefringentes correspondentes à fase lamelar dispersa no meio. Já nas amostras contendo óleo, após 10 meses do preparo é possível observar que houve uma redistribuição da fase lamelar na emulsão. Após este intervalo, o cristal líquido se reacomodou em volta das gotas, recobrando-as. Isso indica que o tempo leva a um mecanismo de estabilização similar ao observado para o sistema anterior (Protocolo O/CL com agitação magnética), embora inicialmente a fase lamelar estivesse distribuída por toda a fase contínua. Essa distribuição inicial provavelmente foi provocada pela alta energia empregada com a agitação turrax n°5. No entanto, a maior tendência é de adsorção na interface água/óleo.



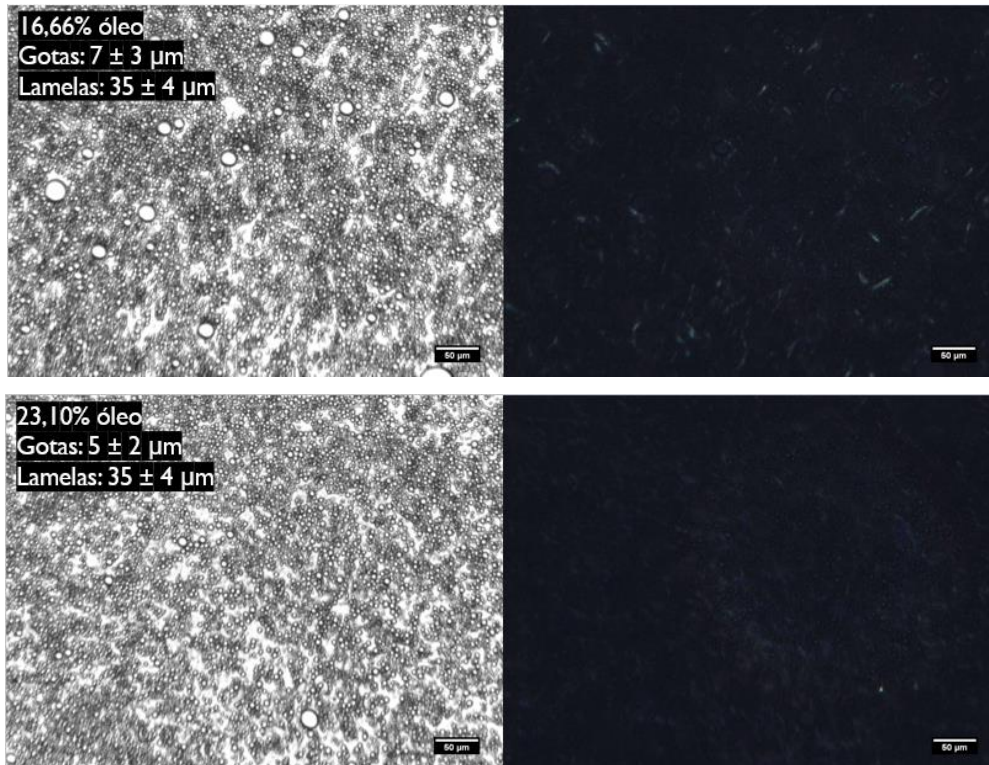
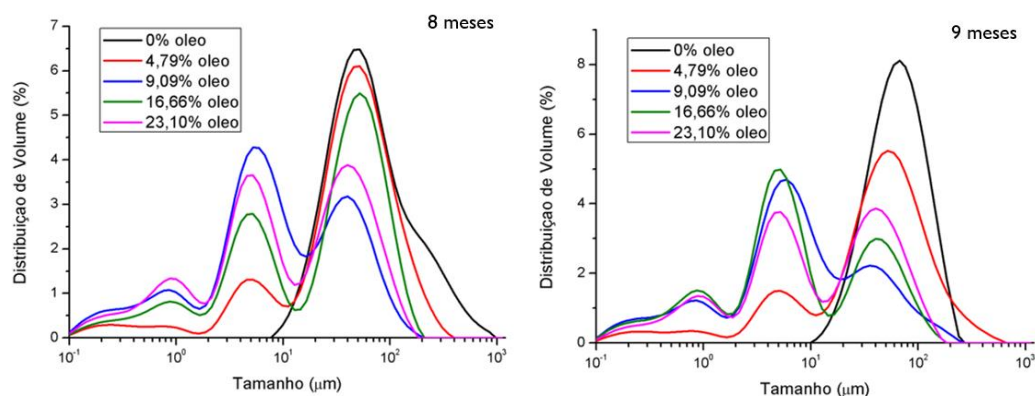


Figura 55: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .

Para o resultado de difração de laser, apresentado na Figura 56, foram feitas análises 8, 9 e 10 meses após o dia do preparo para comparar com os valores obtidos na microscopia óptica. Os gráficos de difração apresentam três populações para as amostras com óleo e apenas uma para a amostra sem óleo. Além das médias dos diâmetros Dv_{50} obtidos para essas emulsões, também foram calculadas as modas de cada população, como mostrado na Tabela 10.



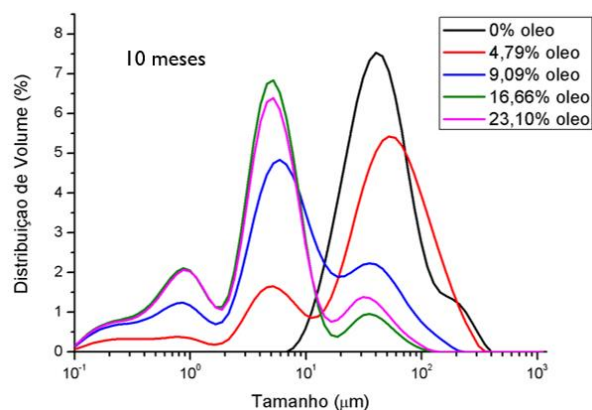


Figura 56: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 8, 9 e 10 meses do dia do preparo.

Tabela 10: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 8, 9 e 10 meses do dia do preparo.

| 8 meses | | | | |
|--------------------|----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| | Média (μm) | Moda 1ª população (μm) | Moda 2ª população (μm) | Moda 3ª população (μm) |
| 0% óleo | 61,1 \pm 0,4 | - | - | 52 |
| 4,79% óleo | 45,7 \pm 0,3 | 0,2 | 5 | 48 \pm 4 |
| 9,09% óleo | 8,5 \pm 0,1 | 0,9 | 5 | 40 |
| 16,66% óleo | 32,4 \pm 0,8 | 0,9 | 4,8 \pm 0,4 | 52 |
| 23,10% óleo | 10,3 \pm 0,3 | 0,9 | 5 | 40 |
| 9 meses | | | | |
| 0% óleo | 67,6 \pm 0,5 | - | - | 67 |
| 4,79% óleo | 46,6 \pm 0,5 | 0,8 | 5 | 52 |
| 9,09% óleo | 7,3 \pm 0,1 | 0,9 | 6 | 35 |
| 16,66% óleo | 6,4 \pm 0,1 | 0,9 | 5 | 40 |
| 23,10% óleo | 10,1 \pm 0,4 | 0,9 | 5 | 40 |
| 10 meses | | | | |
| 0% óleo | 45,1 \pm 0,2 | - | - | 40 |
| 4,79% óleo | 45,1 \pm 0,9 | 0,8 | 5 | 52 |
| 9,09% óleo | 7,3 \pm 0,1 | 0,9 | 6 | 35 |
| 16,66% óleo | 4,6 \pm 0,1 | 0,9 | 5 | 35 |
| 23,10% óleo | 4,8 \pm 0,1 | 0,9 | 5 | 31 |

Como pode-se perceber pelos gráficos da Figura 56 e pela Tabela 10, a amostra que não contém óleo possui apenas uma população, que é referente ao tamanho das partículas de cristais líquidos presentes no sistema, já que não possui gotas de óleo. Após 10 meses do preparo, essa população reduz de tamanho, o que pode indicar que os cristais líquidos adquiriram um empacotamento mais compacto com o tempo, mas isso só poderia ser confirmado com a repetição da análise de SAXS após este período.

Já as amostras com óleo apresentam três populações nos gráficos. As duas primeiras são referentes ao tamanho das gotas, que condizem com os tamanhos calculados nas imagens de microscopia óptica de luz normal e são mais intensas para as amostras com maior concentração de óleo. Por outro lado, a terceira população é referente aos tamanhos das gotas com o recobrimento lamelar em volta delas, o que quer dizer que nesse sistema há uma população de gotas sem recobrimento e outra de gotas com recobrimento de fase lamelar, como também pode ser observado nas imagens de luz polarizada. Essa terceira população se torna menos intensa à medida que a concentração de óleo aumenta, o que pode ser devido ao menor teor de surfactante que, conseqüentemente, reduz a formação de cristal líquido. Com isso, pode-se dizer que para esse sistema de agitação mais vigorosa, o aumento do teor de óleo diminui a aparição do cristal líquido, assim como foi observado no trabalho de (BING, 2018).

Essa teoria pode ser comprovada pelas imagens de microscopia de luz polarizada obtidas para essas amostras após 10 meses do preparo delas, pois a amostra com maior teor de óleo apresenta menos cristais líquidos lamelares que as outras. Além disso, é possível perceber que a terceira população diminui moderadamente de tamanho e se torna menos intensa para todas as amostras à medida que o tempo passa. Isso confirma que os cristais líquidos vão se acomodando em volta das gotas, já que no primeiro mês eles estavam mais dispersos no meio.

Com isso, pode-se concluir que os mecanismos de estabilização para esse sistema mudam de acordo com o intervalo de tempo. Inicialmente, foi encontrado o mecanismo de estabilização de rede e, após alguns meses, foi possível visualizar a fase lamelar em volta das gotas da emulsão, promovendo a repulsão estérica entre elas, conforme representado na Figura 57.

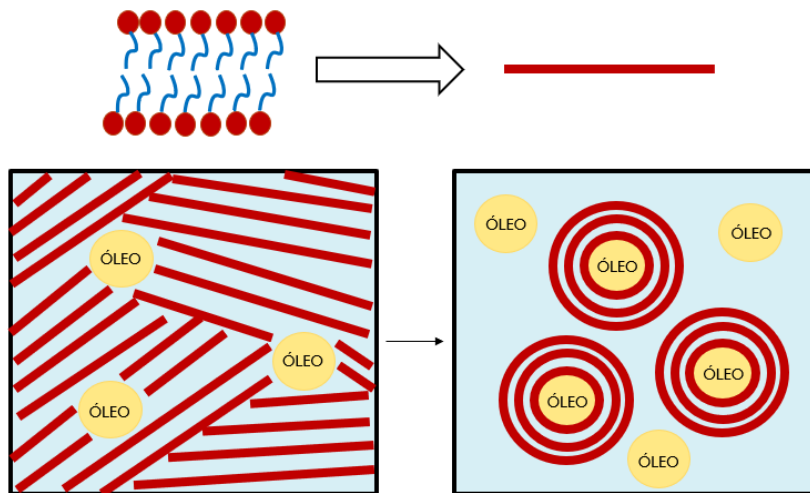


Figura 57: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax nº5: rede de fase lamelar (à esquerda) e recobrimento das gotas com cristais líquidos lamelares (à direita). A bicamada está representada pela barra vermelha.

Para os resultados de reologia, foram feitas análises de curva de fluxo para obter a viscosidade e a tensão em função da taxa de cisalhamento para todas as amostras desse sistema, como apresentado na Figura 58. Com relação à viscosidade, as amostras que possuem maior concentração de óleo apresentaram maior viscosidade a baixas taxas de cisalhamento. No entanto, o comportamento foi diferente a taxas mais altas. A amostra sem óleo apresentou maior viscosidade do que as outras, provavelmente por causa da maior concentração de cristais líquidos. Com base neste resultado, propõe-se que os cristais líquidos presentes se deformam menos do que as gotas a altas taxas de cisalhamento. E, quanto menor essa deformação, maior a viscosidade. Como as gotas se deformam mais com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade dessas emulsões diminui mais.

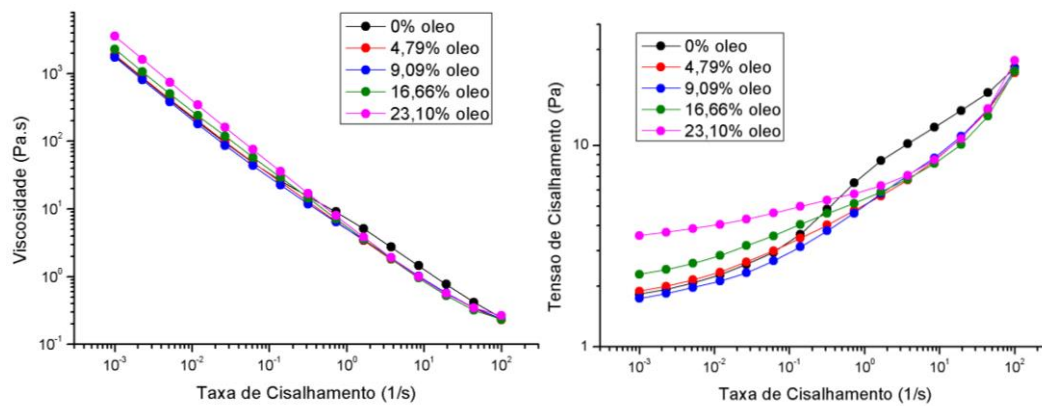


Figura 58: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5.

Além disso, comparando com o resultado de SAXS, a amostra com 23,10% de óleo é a que possui a menor distância interplanar desse sistema, por ser a que possui menor fração de água. De fato é esperado que, quanto menor é a distância entre as bicamadas, mais intensas são as forças de interação entre elas, aumentando a resistência ao fluxo. Essa tendência de diminuição da viscosidade com o aumento da distância interplanar pode ser comprovada pelo gráfico da Figura 59, onde os valores das viscosidades das amostras a baixas taxas de cisalhamento foram comparados com suas respectivas distâncias entre as bicamadas.

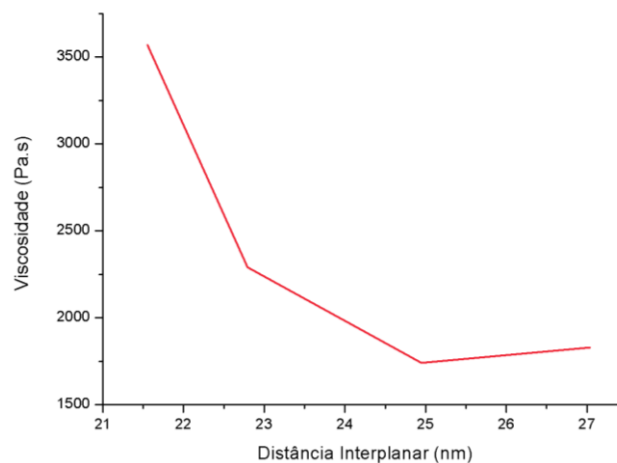


Figura 59: Viscosidade em função da distância interplanar obtida por SAXS para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5.

Já no gráfico de tensão de cisalhamento da Figura 58, é possível perceber que todas as amostras possuem tensão mínima de escoamento acima de 1 Pa. No entanto, observa-se que a amostra com maior concentração de óleo é a que

possui a maior tensão mínima de escoamento e a maior viscosidade em baixas taxas de cisalhamento.

Também foi possível realizar o ensaio oscilatório para obter os módulos elástico e viscoso em função da frequência para as amostras com 4,79%, 9,09% e 16,66% de óleo, conforme a Figura 60. As amostras com maior concentração de óleo apresentaram valores mais altos de módulo elástico, devido a uma maior aglomeração e empacotamento das gotas. Entretanto, a emulsão com 16,66% de óleo obteve elasticidade um pouco menor do que a amostra que possui 9,09% de óleo, provavelmente porque essa última possui maior concentração de surfactante e álcool graxo, o que pode ter influenciado na elasticidade dessa emulsão, graças ao efeito Marangoni provocado pelo gradiente de tensão superficial.

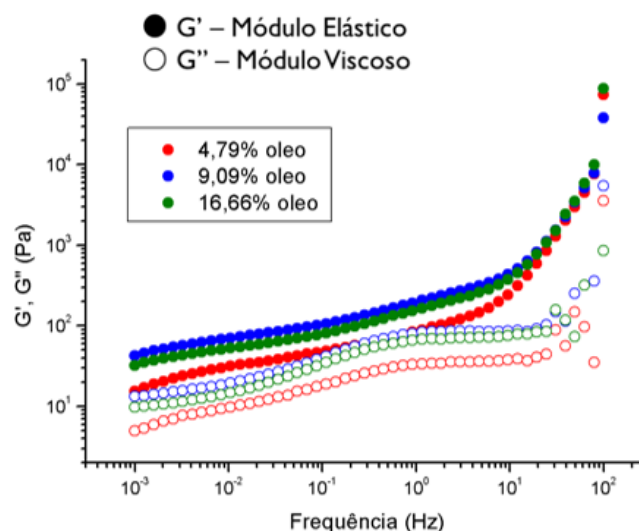


Figura 60: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras com 4,79%, 9,09% e 16,66% de óleo do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5.

Após 16 meses do preparo, essas amostras não se separaram de fases. Com isso, o processo de desestabilização foi acelerado pela força centrífuga. As fotos das amostras após centrifugação estão apresentadas na Figura 61. Como as amostras de 16,66% e 23,10% de óleo apresentaram uma leve separação da fase aquosa embaixo devido à ação da força centrífuga, acredita-se que elas estejam no início da cremação, ou seja, no mínimo secundário, uma agregação ainda reversível. Isso pode ser confirmado pelo fato de que as amostras haviam praticamente voltado ao estado normal (sem água embaixo) duas semanas após essa centrifugação, como mostra a Figura 62.

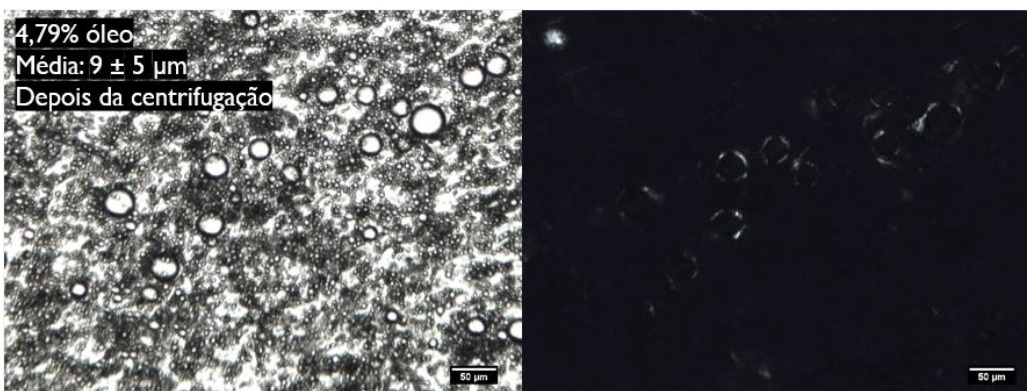
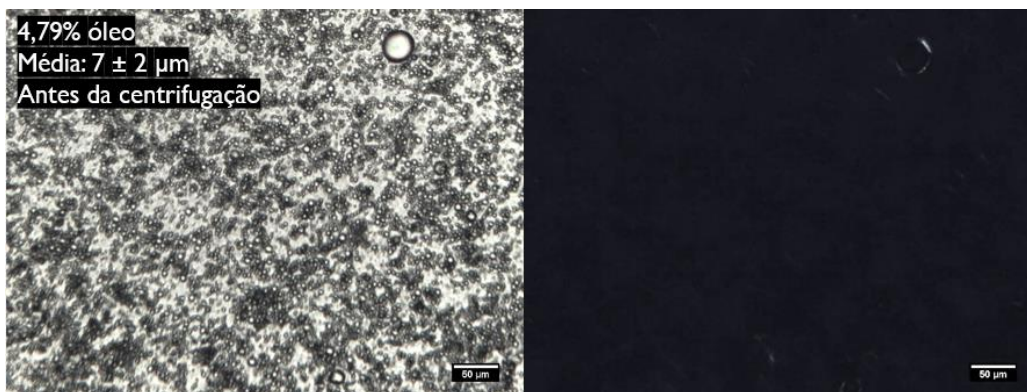
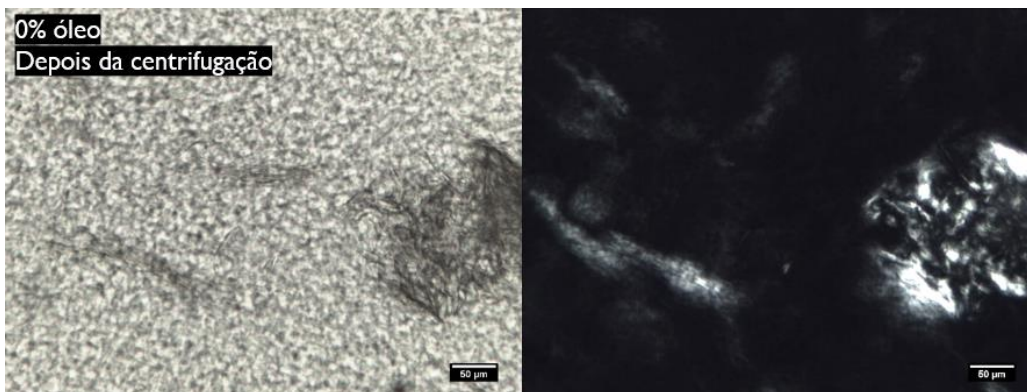
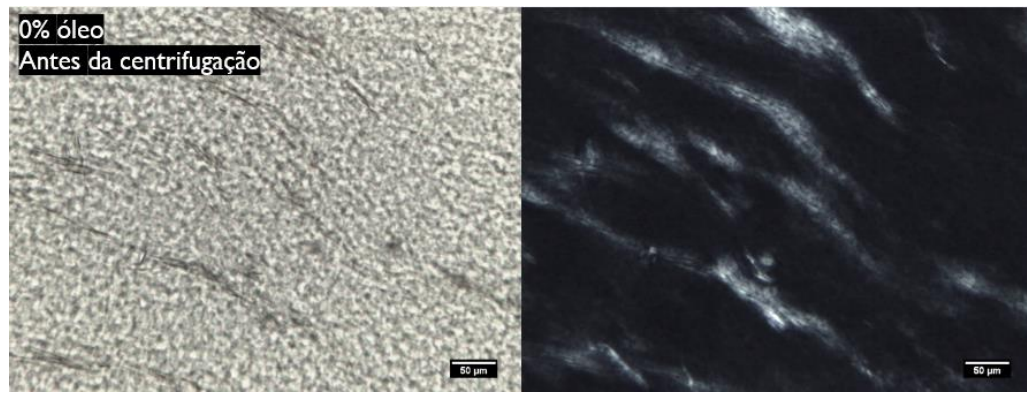


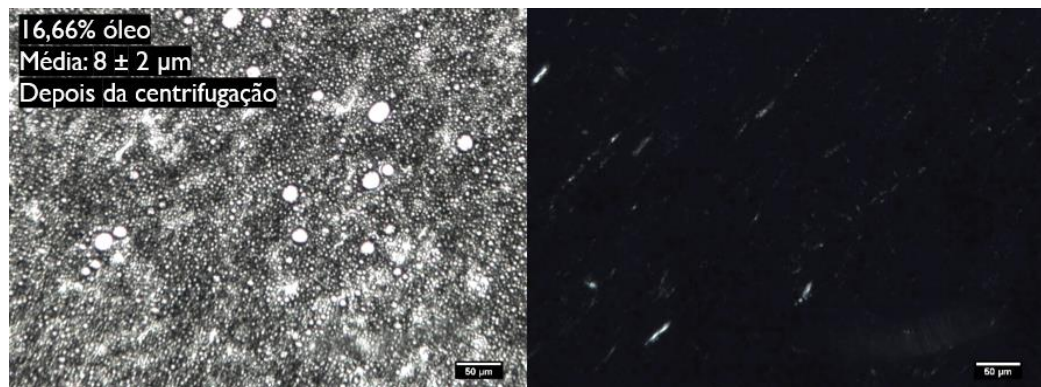
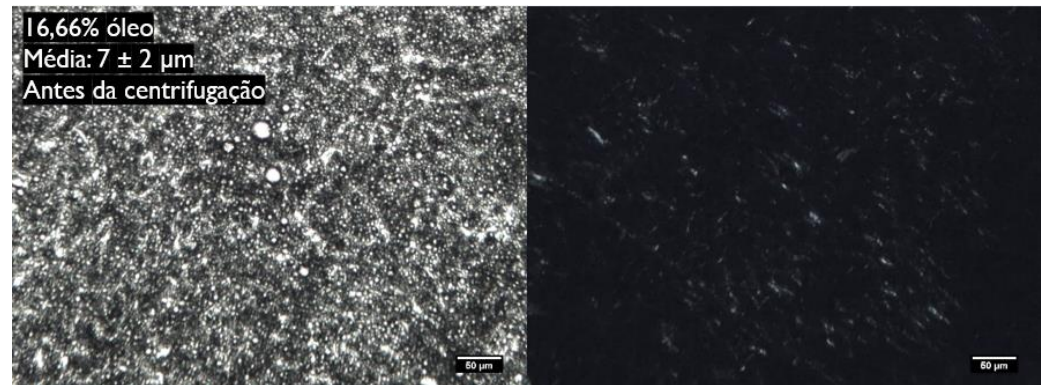
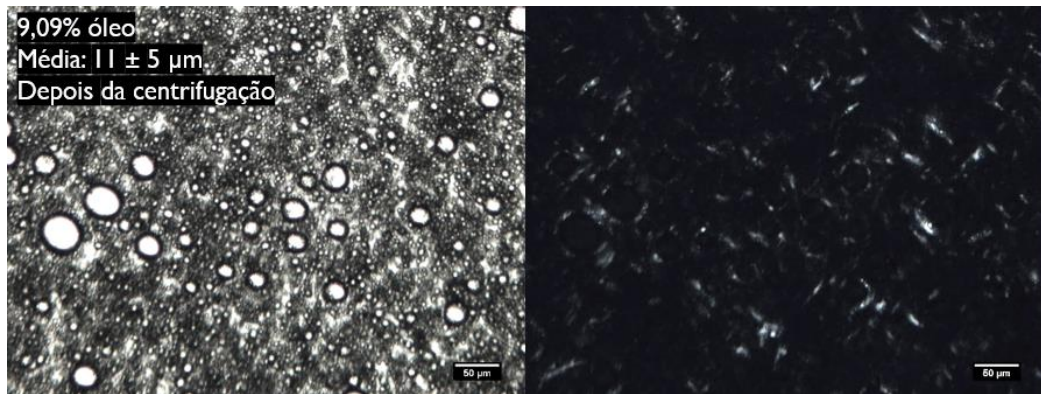
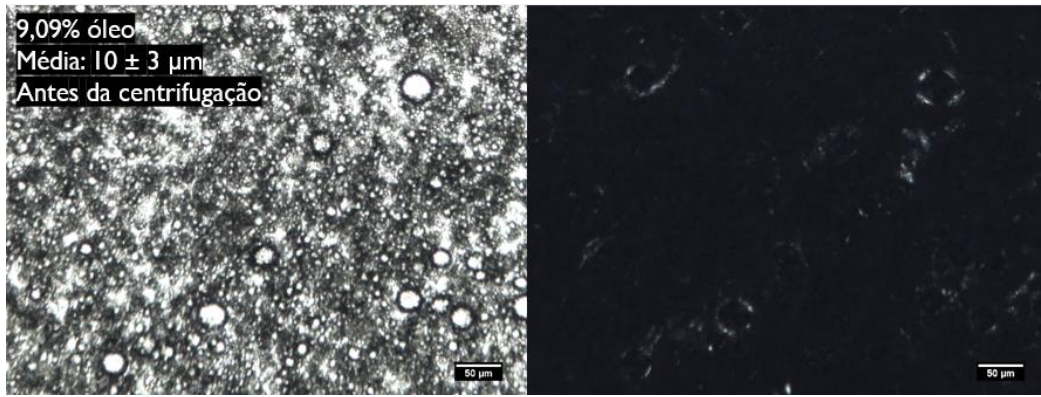
Figura 61: Fotos das amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após centrifugação e 16 meses do preparo (da esquerda para a direita: 0%, 4,79%, 9,09%, 16,66% e 23,10% de óleo).



Figura 62: Fotos das amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 2 semanas da centrifugação (16,66% de óleo à esquerda e 23,10% de óleo à direita).

Já nas imagens de microscopia da Figura 63, percebe-se que as gotas de óleo não aumentaram significativamente de tamanho com a centrifugação, ocorrendo apenas uma maior aglomeração. Com isso, como as amostras com menor teor de óleo não sofreram cremação, pode-se dizer que elas são as mais estáveis desse sistema. Além disso, a amostra com 9,09% apresentou maior distância interplanar no SAXS do que as outras, confirmando mais uma vez a observação de (ECCLESTON G. M., 1990) que o inchaço de água entre as bicamadas pode fornecer uma maior estabilidade para as emulsões.





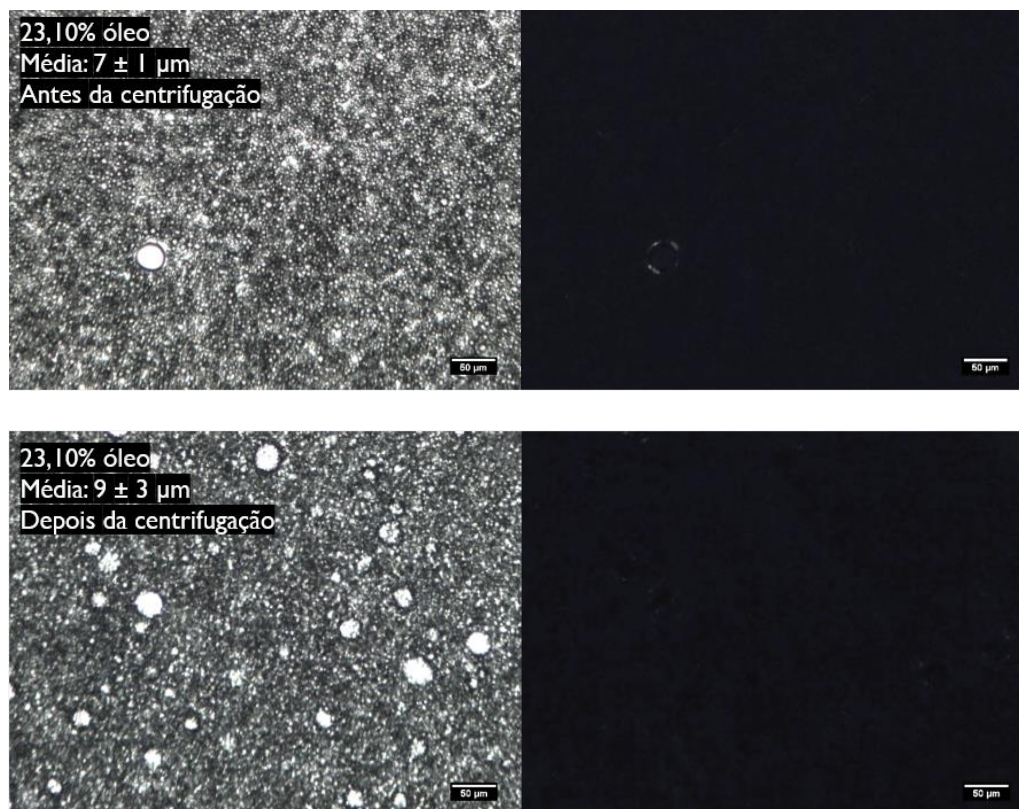


Figura 63: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n°5 após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm.

5.2. Efeito do método de agitação

5.2.1. Protocolo O/A

O primeiro sistema a ser analisado para avaliar o efeito dos métodos de energia de agitação será o Protocolo O/A de três amostras com mesma concentração de componentes: 93,09% de água, 0,78% de CTAC, 3,03% de C₁₆OH e 3,10% de óleo. Os métodos empregados foram agitação magnética por 30 minutos, homogeneização com turrax a 10000 rpm (n° 3) e 19900 rpm (n° 5) por 10 minutos. Para fins de comparação entre os métodos, eles foram categorizados neste trabalho como sendo de: baixa, média e alta energia, respectivamente.

No gráfico de SAXS, representado na Figura 64, é possível observar picos de reflexão para as amostras feitas com agitador magnético e com agitador turrax n° 3. Apesar de não serem picos finos, a repetição indica a presença de fase

lamelar, devido à posição relativa dos picos de Bragg que é de 1, 2 e 3. Para a amostra preparada com o agitador turrax n° 5, é possível observar apenas uma leve ondulação que não permite confirmar se o sistema está na iminência de formar cristais líquidos. Afinal, quanto menos intensos e mais largos são os picos, menos organizada é a estrutura. Portanto, estes resultados indicam que quanto maior a energia de agitação, menor é a organização das bicamadas em estrutura lamelar no sistema, e maior é a região amorfa. Também pode-se observar que, quanto maior a agitação, maior é a distância entre as bicamadas, confirmando mais uma vez a hipótese de que o agitador turrax promove maior incorporação de água entre as bicamadas.

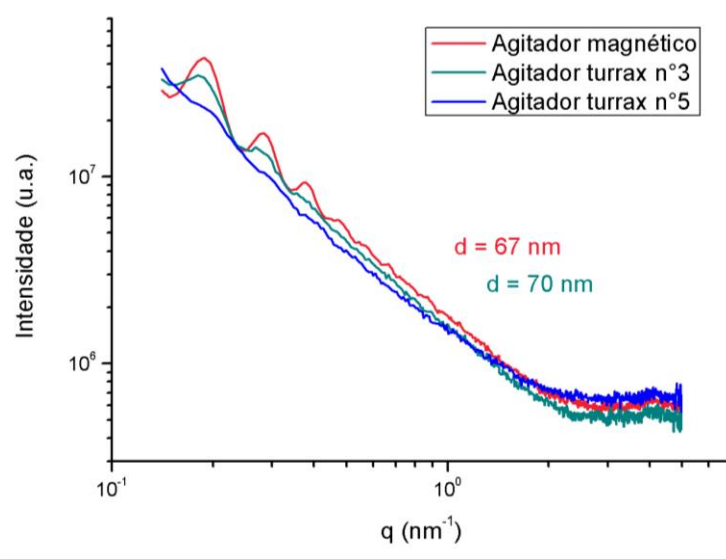
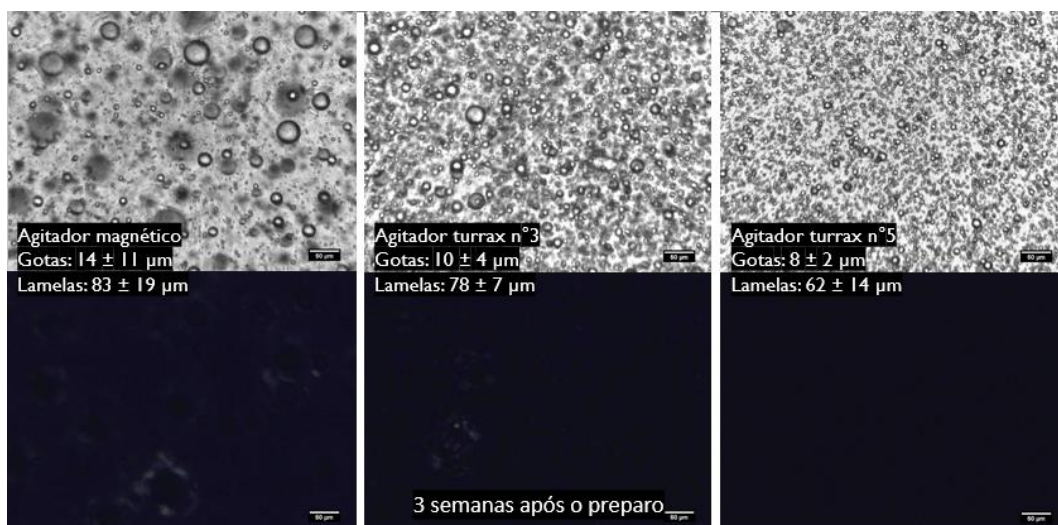
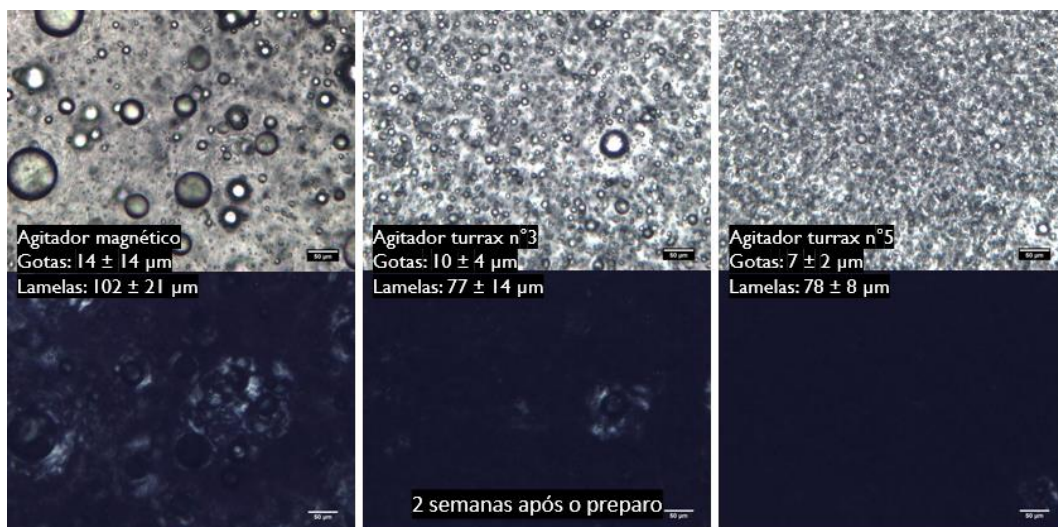
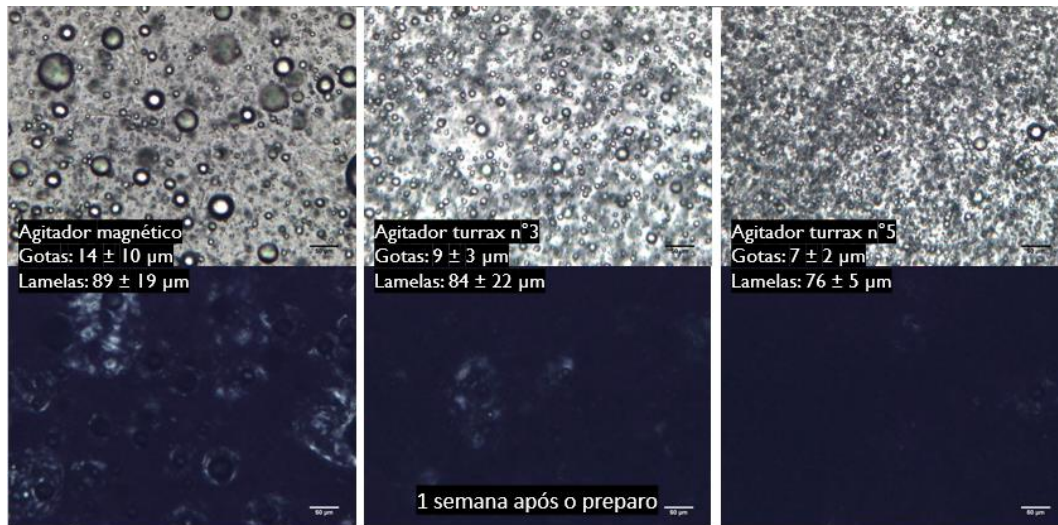
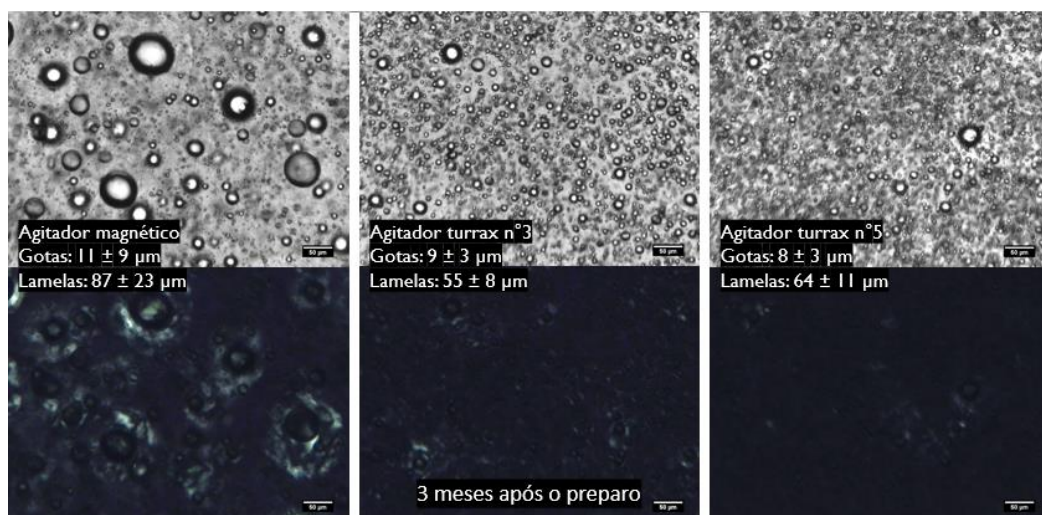
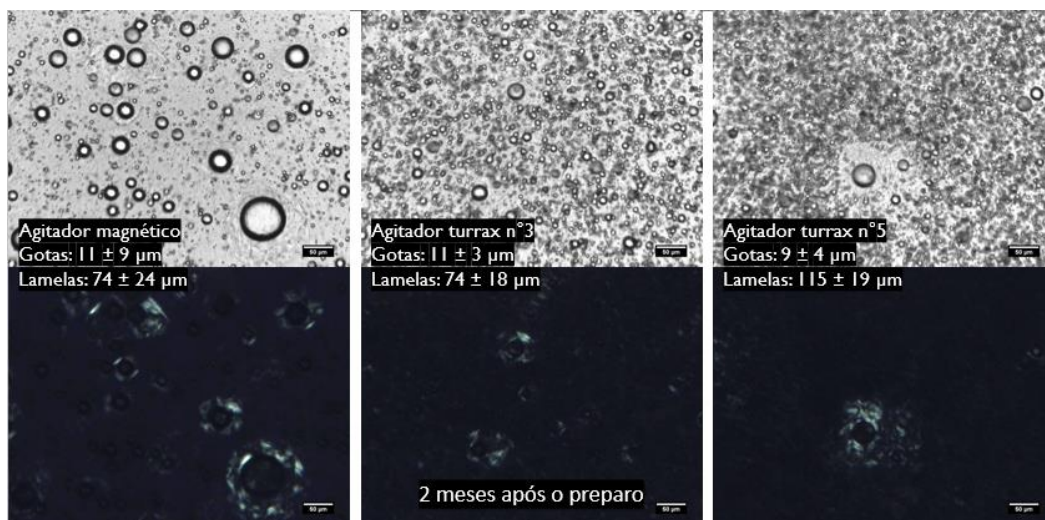
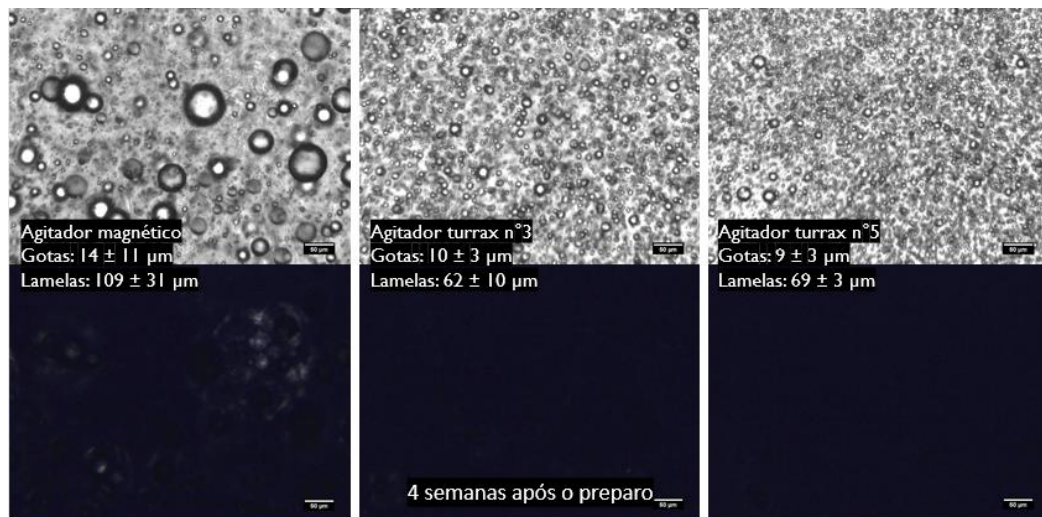


Figura 64: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) preparadas por diferentes métodos de homogeneização.

As imagens de microscopia óptica para essas amostras, representadas na Figura 65, foram obtidas sob luz normal e luz polarizada em vários intervalos de tempo, para avaliar a estabilidade das emulsões e a morfologia do material anisotrópico. Para as amostras analisadas 1 semana após o preparo, pode-se perceber que, conforme se aumenta a energia de agitação, menores são os tamanhos das gotas presentes, mesmo para amostras de mesma composição. E pelas micrografias com luz polarizada, observa-se que quanto maior a energia de homogeneização, menor a quantidade de material birrefringente observado no meio, confirmando o que foi indicado pelos resultados de SAXS. Ou seja, quanto maior a energia de homogeneização, maior é a desorganização das bicamadas, a ponto até de não formarem uma quantidade significativa de fase lamelar. Para a amostra preparada com agitador magnético, observa-se que a fase lamelar

encontra-se predominantemente recobrando as gotas, mas também parcialmente distribuída no meio contínuo, formando partículas de fase lamelar em volta das gotas.





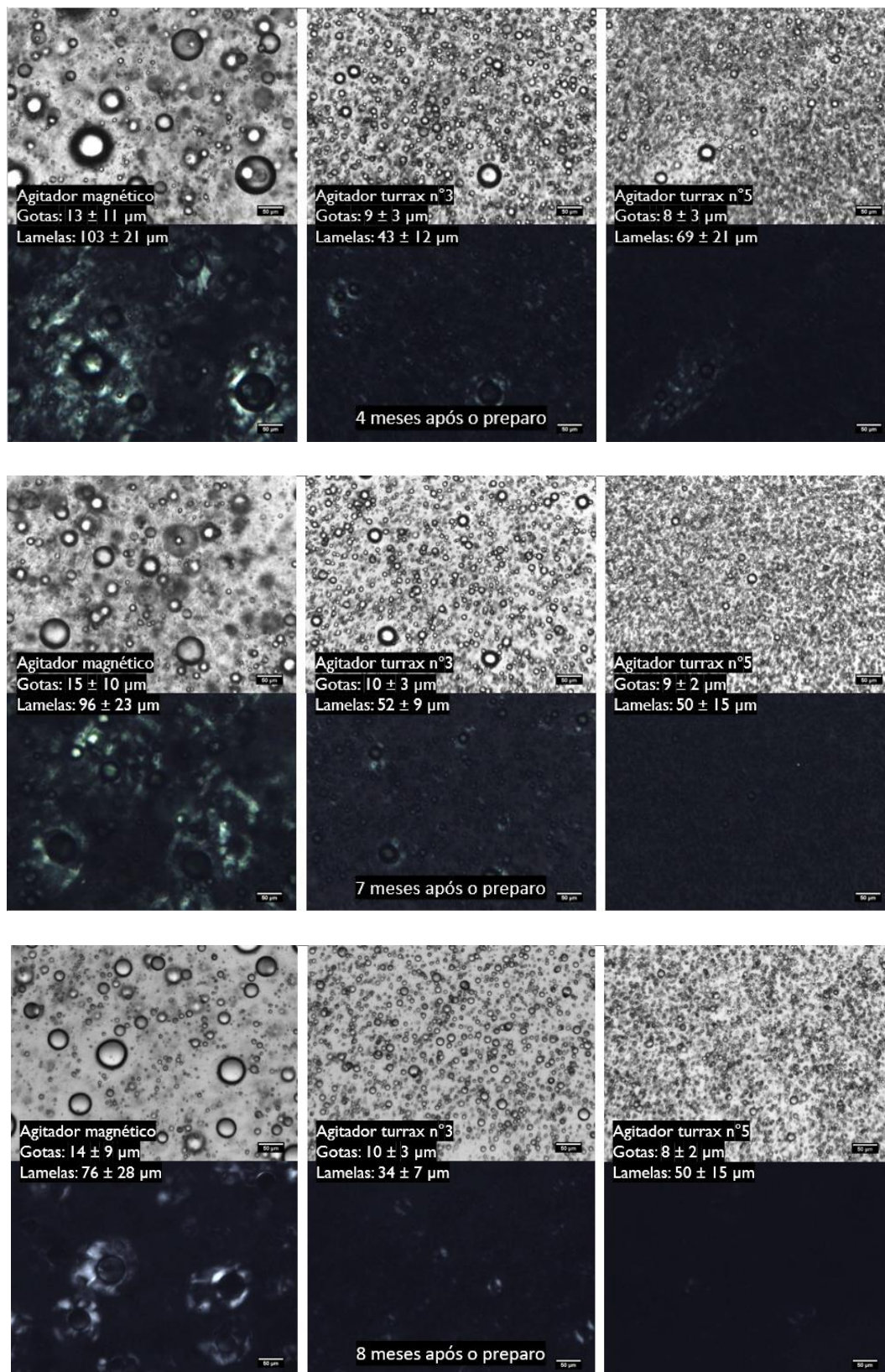
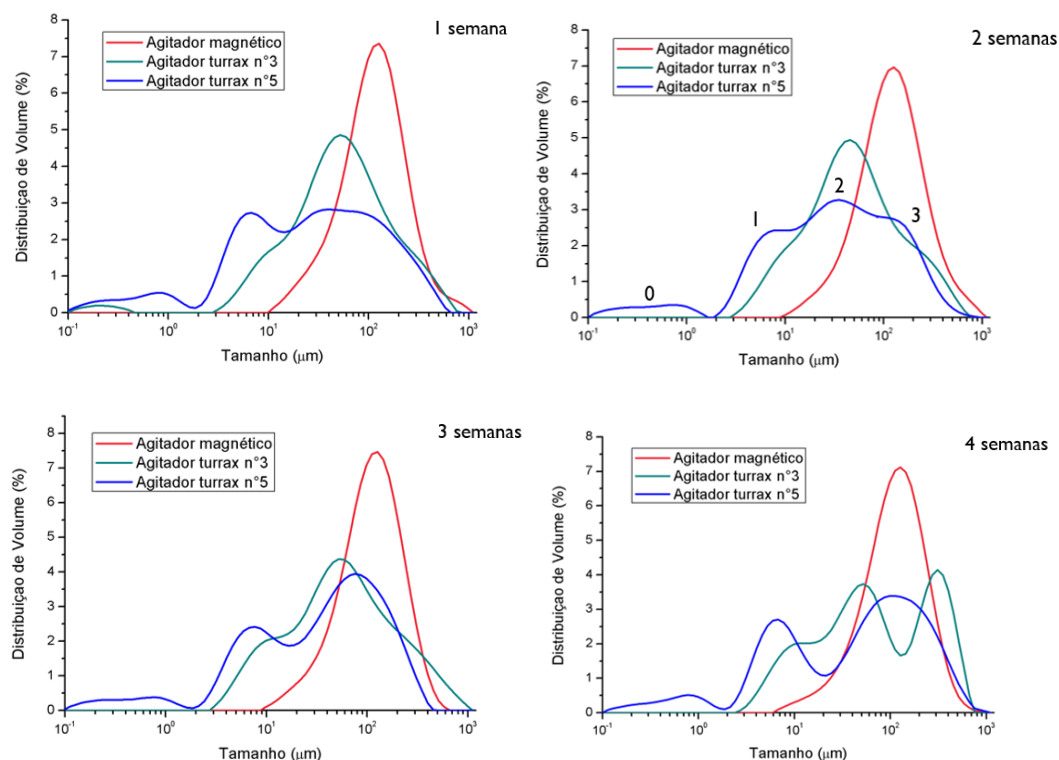


Figura 65: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após 1, 2, 3 e 4 semanas e 2, 3, 4, 7 e 8 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-

padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .

Ao longo dos 8 meses, é evidente pela Figura 65 que a média do tamanho das gotas das três emulsões permanece praticamente constante, comprovando uma boa estabilidade dessas amostras. Por outro lado, observa-se o aumento da quantidade de material birrefringente ao longo do tempo e sua migração preferencialmente para a interface da gota. No entanto, não foi observada uma tendência para poder correlacionar a espessura do recobrimento.

Estas amostras foram analisadas por Difração de Laser, como mostra a Figura 66, nos mesmos intervalos de tempo da microscopia óptica para comparar seus resultados e avaliar sua estabilidade a longo prazo. Nos gráficos de distribuição de tamanhos obtidos pela difração de laser, a amostra preparada com agitador magnético apresenta apenas uma população, enquanto as emulsões preparadas com turrax obtiveram populações variadas ao longo do tempo. Além das médias dos diâmetros Dv_{50} obtidos para essas amostras, também foram calculadas as modas de cada população, apresentados na Tabela 11.



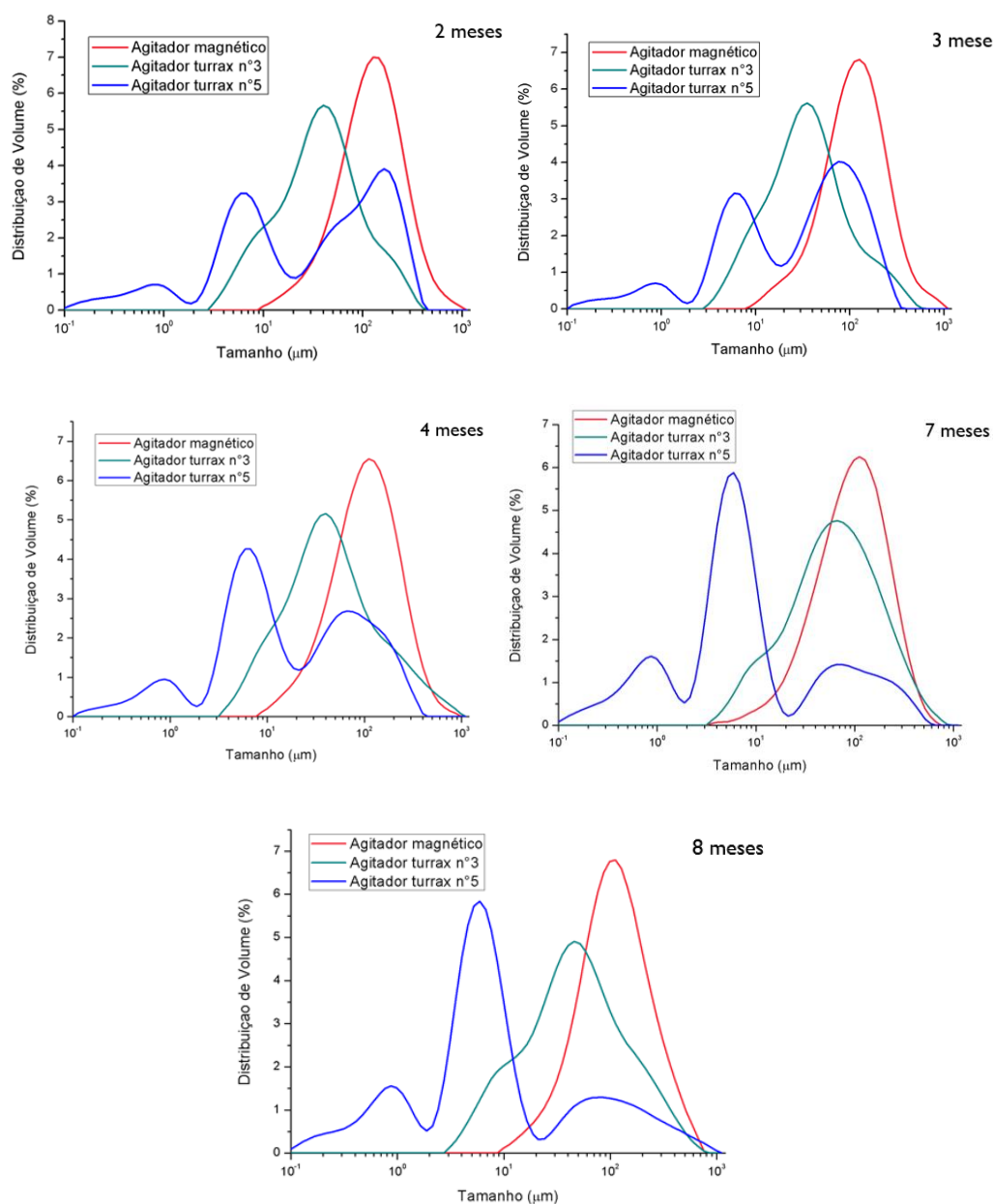


Figura 66: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após 1, 2, 3 e 4 semanas e 2, 3, 4, 7 e 8 meses do dia do preparo.

Tabela 11: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com mesma concentração de componentes (3,10% de óleo mineral) após 1, 2, 3 e 4 semanas e 2, 3, 4, 7 e 8 meses do dia do preparo.

1 semana

| Agitador | Média (µm) | Moda 1ª população (µm) | Moda 2ª população (µm) | Moda 3ª população (µm) |
|----------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | |

| | | | | |
|-------------------|-------------|-----------|--------|----------|
| Magnético | 120,7 ± 0,2 | - | - | 127 |
| Turrax nº3 | 54,4 ± 0,7 | - | 52 | - |
| Turrax nº5 | 29,5 ± 0,5 | 7 | 37 ± 3 | - |
| 2 semanas | | | | |
| Magnético | 127,9 ± 0,5 | - | - | 127 |
| Turrax nº3 | 49,5 ± 2,0 | - | 46 | - |
| Turrax nº5 | 33,6 ± 0,6 | 9 | 35 | 111 |
| 3 semanas | | | | |
| Magnético | 117 ± 2 | - | - | 127 |
| Turrax nº3 | 58 ± 3 | - | 52 | - |
| Turrax nº5 | 44 ± 1 | 8 | - | 76 |
| 4 semanas | | | | |
| Magnético | 120,0 ± 0,9 | - | - | 127 |
| Turrax nº3 | 34,4 ± 0,7 | - | 52 | 310 |
| Turrax nº5 | 31 ± 2 | 7 | - | 108 ± 20 |
| 2 meses | | | | |
| Magnético | 131,1 ± 0,8 | - | - | 132 ± 10 |
| Turrax nº3 | 39,3 ± 0,3 | - | 40 | - |
| Turrax nº5 | 39 ± 2 | 6,5 ± 0,5 | - | 163 |
| 3 meses | | | | |
| Magnético | 122 ± 1 | - | - | 127 |
| Turrax nº3 | 36,1 ± 0,6 | - | 35 | - |
| Turrax nº5 | 36,8 ± 0,5 | 5,9 | - | 79 ± 6 |
| 4 meses | | | | |
| Magnético | 111,3 ± 0,3 | - | - | 111 |
| Turrax nº3 | 44,4 ± 0,7 | - | 40 | - |
| Turrax nº5 | 12,7 ± 0,1 | 6 | - | 73 ± 5 |
| 7 meses | | | | |
| Magnético | 102 ± 2 | - | - | 111 |
| Turrax nº3 | 66,3 ± 0,7 | - | 67 | - |
| Turrax nº5 | 6,6 ± 0,1 | 6 | - | 70 ± 5 |
| 8 meses | | | | |
| Magnético | 114,5 ± 0,2 | - | - | 111 |
| Turrax nº3 | 49,0 ± 0,3 | - | 46 | - |
| Turrax nº5 | 6,8 ± 0,1 | 6 | - | 83 ± 6 |

Como já foi percebido nos gráficos da Figura 66, a emulsão preparada com agitador magnético apresentou apenas uma população relativamente monodispersa (representada como 3ª população na Tabela 11). A moda dessa população e a média obtida para os diâmetros das partículas permanecem praticamente constantes ao longo dos 8 meses, evidenciando uma boa estabilidade dessa amostra. No entanto, os valores dos tamanhos obtidos pela difração de laser estão muito maiores do que os calculados para as gotas nas imagens de microscopia de luz normal. Isso ocorre porque o equipamento não é capaz de diferenciar a parte das gotas formada apenas pelo óleo do seu respectivo recobrimento lamelar e os valores determinados estão de acordo com os obtidos por microscopia para as gotas incluindo seu recobrimento.

Já a amostra preparada com agitador turrax nº 3 apresenta um comportamento diferente, com uma distribuição polidispersa que aparenta ser a sobreposição de várias populações que se referem tanto ao tamanho das gotas quanto ao tamanho das gotas recobertas pelas lamelas (representada como 2ª população na Tabela 11). Como suas bicamadas são menos organizadas do que as da emulsão de agitador magnético, o que já foi mostrado pelo gráfico de SAXS e pela microscopia de luz polarizada, a técnica de difração de laser consegue detectar melhor suas diferentes populações, chegando a observá-las separadas, como no caso da amostra de 4 semanas.

A emulsão de agitação com maior energia (turrax nº5) é a que possui o comportamento mais diferenciado: na maioria dos gráficos apresenta três populações, e apenas nos gráficos de 1 e 2 semanas apresenta quatro populações. No entanto, essa amostra sempre apresenta as duas populações de menor tamanho, que seriam os diâmetros das gotas presentes, pois os tamanhos obtidos para a 1ª população da Tabela 11 estão coerentes com os valores calculados para as gotas nas imagens de microscopia de luz normal. A primeira população dos gráficos dessa amostra (identificada como 0 no gráfico de 2 semanas) não está representada na tabela, já que é pouco significativa. A terceira população é referente aos tamanhos das gotas recobertas pela fase lamelar. Porém, nem sempre esses materiais anisotrópicos são encontrados nas imagens de microscopia de luz polarizada. Já a segunda população (identificada como 2 no gráfico de 2 semanas), que não é muito relevante para essa amostra pois aparece apenas para os gráficos de 1 e 2 semanas, pode ser referente tanto às

gotas recobertas pela fase lamelar quanto à aglomeração de gotas muito pequenas.

Sendo assim, com os resultados obtidos até aqui, conclui-se que o mecanismo de estabilização das emulsões desse sistema pode ser tanto a fase lamelar recobrindo as gotas, quanto partículas de fase lamelar distribuídas na interface das gotas, como se estivessem estabilizando pelo mecanismo “Pickering”. A Figura 67 representa esses mecanismos de estabilização.

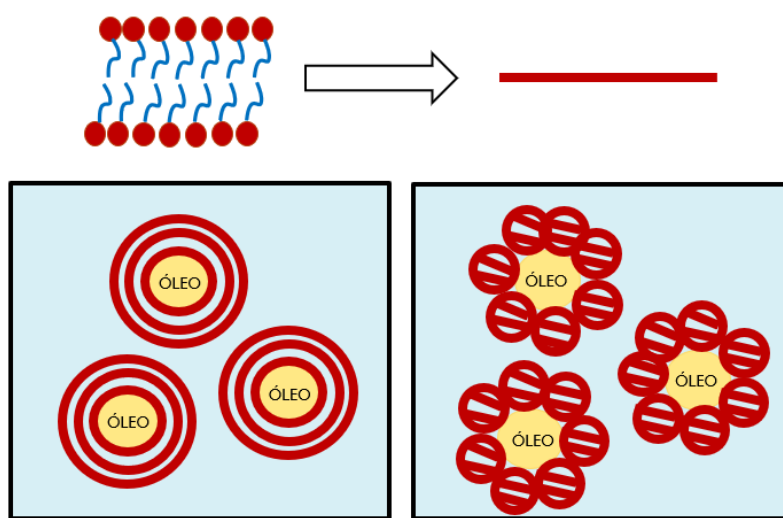


Figura 67: Representação dos mecanismos de estabilização encontrados para as amostras do Protocolo O/A com agitação magnética: recobrimento das gotas com cristais líquidos lamelares (à esquerda) e partículas de fase lamelar estabilizando por “Pickering” (à direita). A bicamada está representada pela barra vermelha.

Nas curvas de fluxo da Figura 68, é possível observar que a emulsão feita com agitação de maior energia (turrax nº5) possui maior viscosidade do que as outras, tanto em baixas quanto altas taxas de cisalhamento. Isso porque ela levou à formação de gotas com tamanhos muito menores, como observado por microscopia na Figura 65. Além disso, ocorre uma redução da organização do cristal líquido, o que indica que é o tamanho da gota que está influenciando na viscosidade da emulsão nesse caso, e não a organização da estrutura lamelar.

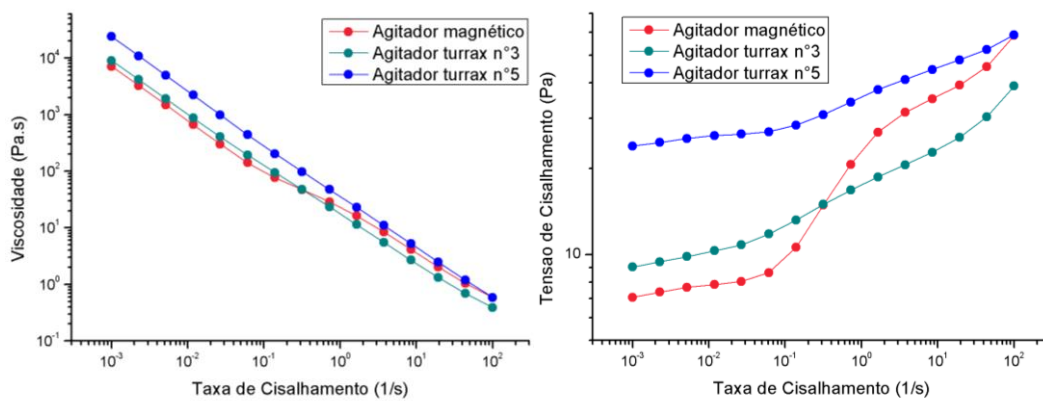


Figura 68: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral).

Para as emulsões preparadas com menor energia de agitação, a magnética e a turrax n°3, as viscosidades variam entre si conforme se aumenta a taxa de cisalhamento. A baixas taxas, a amostra que possui gotas menores (agitador turrax n°3) possui maior viscosidade. Entretanto, isso se inverte a altas taxas de cisalhamento, sendo a amostra com maiores gotas e melhor organização dos cristais líquidos (agitador magnético) a que possui maior viscosidade. Como já mostrado no resultado da curva de fluxo das amostras do Protocolo O/CL com agitação turrax n° 5, apresentado na Figura 58, isso pode ocorrer devido a uma maior presença da estrutura lamelar, que se deforma menos do que as gotas a altas taxas e, quanto menor essa deformação, maior a viscosidade da emulsão.

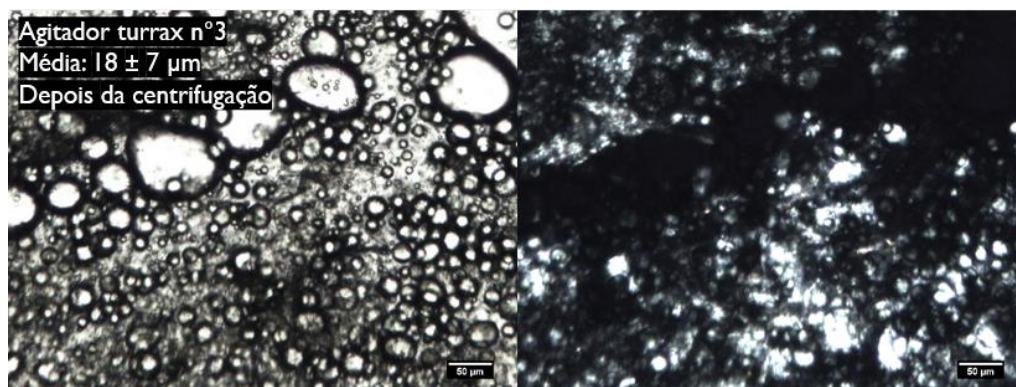
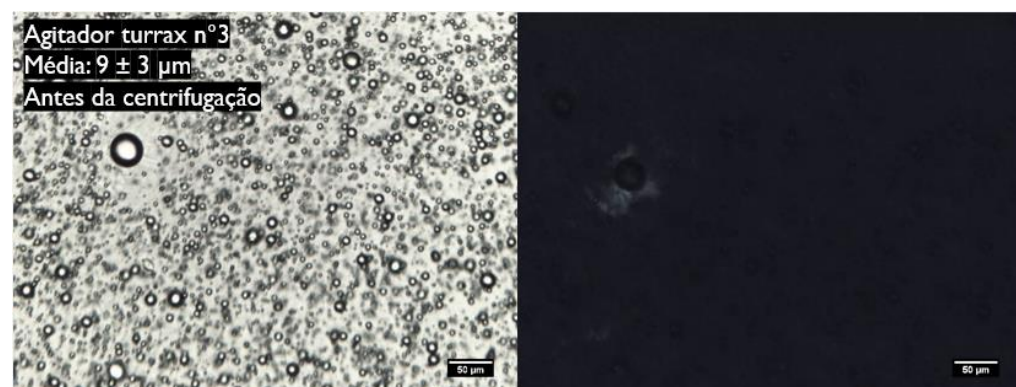
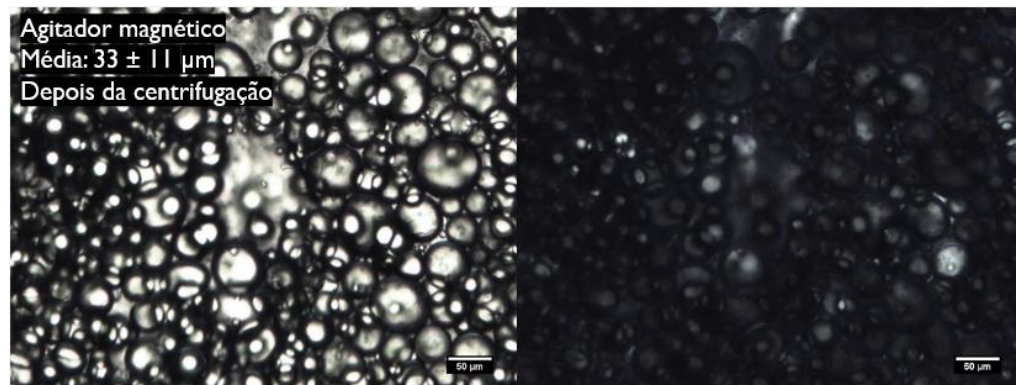
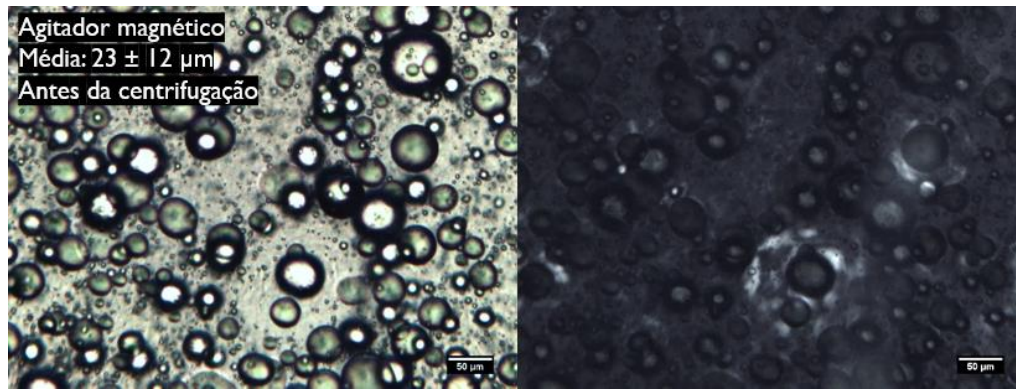
Pelo gráfico de tensão em função da taxa de cisalhamento, observa-se que as três amostras possuem tensão mínima de escoamento, sendo necessário aplicar uma força para que elas comecem a escoar. A amostra feita com agitador turrax n°5 é a que apresenta maior tensão mínima, já que também apresenta maior viscosidade do que as outras. A emulsão de agitador magnético necessita de menor tensão para começar a escoar, pois apresentou menor viscosidade do que as demais no início da taxa de cisalhamento. Mas na prática, nenhuma dessas amostras escoar apenas com a força da gravidade quando se vira o tubo, ou seja, todas realmente possuem uma alta tensão mínima de escoamento.

Após 18 meses do preparo, todas as amostras desse sistema foram submetidas aos procedimentos de centrifugação, para tentar acelerar o processo de desestabilização, como mostra a Figura 69. Pela microscopia da Figura 70, percebe-se que as amostras preparadas com agitador magnético e homogeneizador turrax n°3, além de terem se agregado, também sofreram amadurecimento de Ostwald, ou seja, ocorreu uma transferência de matéria das

gotas menores para as maiores, aumentando consideravelmente o tamanho das gotas. Isso significa que essas emulsões começaram a coalescer, pois as gotas observadas na microscopia atingiram o mínimo primário da teoria DLVO. No entanto, pela Figura 69, é possível enxergar uma leve cremação apenas na emulsão de agitador magnético. Já o tamanho das gotas da amostra de agitador turrax n°5 não se altera significativamente após centrifugação, ocorrendo apenas uma leve agregação de gotas, referente à floculação e, conseqüentemente, ao mínimo secundário. Com isso, pode-se dizer que a amostra preparada com maior energia de agitação (turrax n° 5) é a mais estável desse sistema.



Figura 69: Fotos das amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após centrifugação e 18 meses do preparo (da esquerda para a direita: agitador magnético, agitador turrax n°3 e turrax n°5).



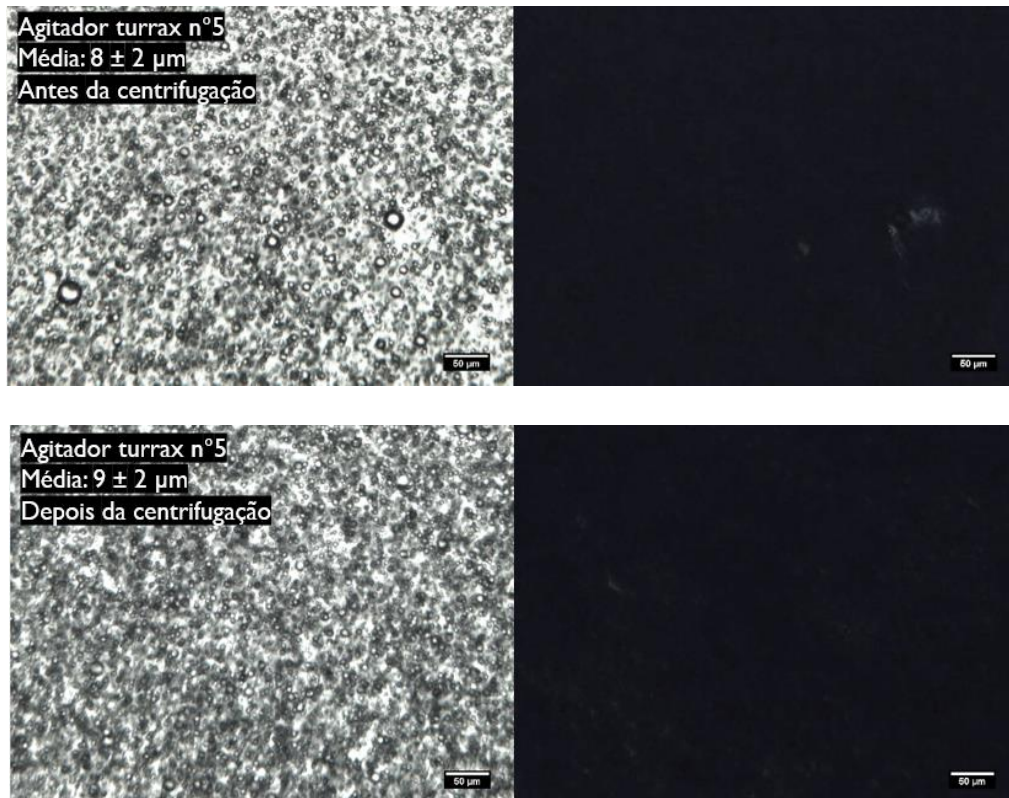


Figura 70: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após 18 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm.

Também foi realizada a análise de difração de laser desse sistema após centrifugação, como mostra a Figura 71. O comportamento das amostras nesse gráfico praticamente não se altera. A emulsão de agitador magnético permanece com apenas uma população, mais monodispersa, referente às gotas recobertas pelas lamelas e também à grande aglomeração de gotas causada pela centrifugação. A amostra de agitador turrax n°5 possui o mesmo comportamento, de três populações, sendo as duas primeiras referentes às gotas e a terceira podendo estar relacionada com essa leve agregação de gotas após centrifugação. Já a população da amostra de agitador turrax n°3 é a que mais se modificou, pois ao invés de ter um pico mais largo, referente às populações sobrepostas das gotas e das lamelas, agora está mais monodisperso, já que as gotas aumentaram de tamanho, resultando em uma população maior. A Tabela 12 apresenta as médias dos diâmetros Dv_{50} e as modas de cada população.

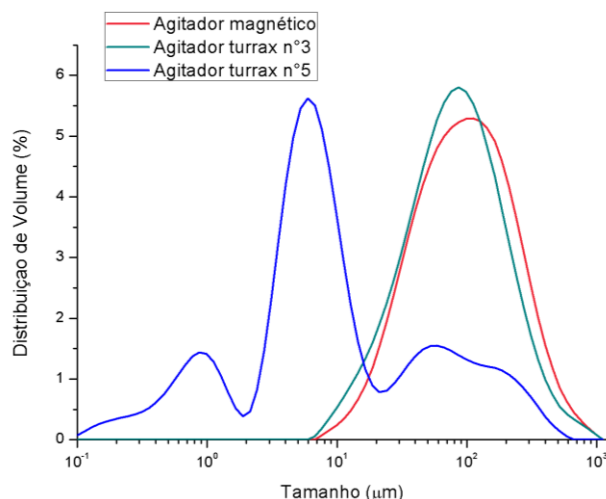


Figura 71: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A (3,10% de óleo mineral) após centrifugação e 20 meses do dia do preparo.

Tabela 12: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A com mesma concentração de componentes (3,10% de óleo mineral) após centrifugação e 20 meses do dia do preparo.

Após centrifugação

| Agitador | Média (µm) | Moda 1 ^a população (µm) | Moda 2 ^a população (µm) | Moda 3 ^a população (µm) |
|-------------------|------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Magnético | 101 ± 1 | - | - | 107 ± 8 |
| Turrax nº3 | 86,3 ± 0,8 | - | - | 86 |
| Turrax nº5 | 7,6 ± 0,1 | 6 | - | 59 |

Para o Protocolo O/A, o efeito do método de agitação também foi analisado em amostras com menor concentração de emulsificantes e de óleo: 95,95% de água, 0,47% de CTAC, 1,73% de C₁₆OH e 1,85% de óleo.

Como mostra o gráfico de SAXS da Figura 72, essas amostras não apresentaram uma posição relativa entre os picos referente à estrutura lamelar do cristal líquido, indicando que é necessário uma maior concentração de surfactante para se obter a fase lamelar. Contudo, a emulsão de agitador magnético apresenta pequenos picos largos, que pode indicar a presença de uma estrutura lamelar menos organizada. Isso pode ser comprovado através das imagens de

microscopia de luz polarizada da Figura 73, onde é possível visualizar o material anisotrópico em volta das gotas da amostra de agitador magnético.

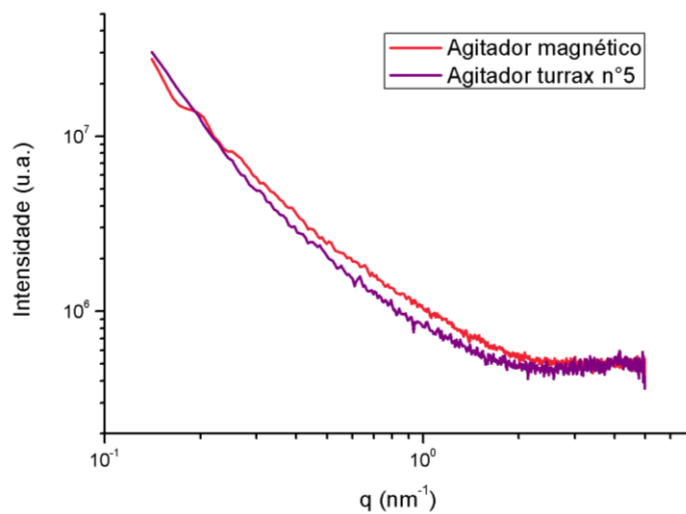


Figura 72: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral).

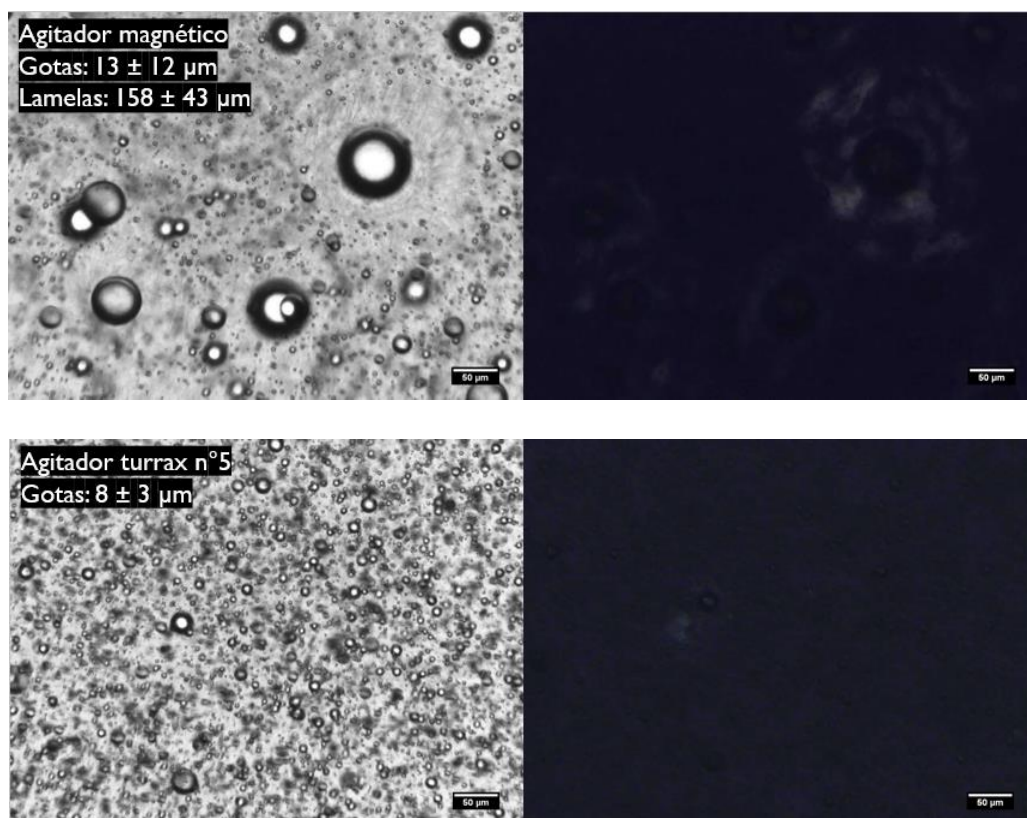


Figura 73: Resultado de Microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 12 meses do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .

Para os resultados de difração de laser e de reologia, foram observados os mesmos comportamentos das amostras preparadas com agitador magnético e agitador turrax nº 5 do Protocolo O/A com maior concentração dos componentes (3,10% de óleo mineral), e por isso esses resultados se encontram, respectivamente, na Figura 100, na Tabela 17, e na Figura 101 do Apêndice A.

Após 16 meses do preparo, essas amostras também foram centrifugadas, e pelas fotos da Figura 74 é notável que ambas sofreram cremeação. Já pelas imagens de microscopia da Figura 75, as gotas da emulsão de agitador magnético aumentaram significativamente de tamanho, pois ocorreu o amadurecimento de Ostwald, onde as gotas atingiram o mínimo primário da teoria de DLVO. A amostra de agitador turrax nº5 não obteve gotas de tamanho maior, apenas uma leve aglomeração dessas gotas, alcançando o mínimo secundário referente à floculação, assim como foi observado para o sistema anterior (Protocolo O/A com 3,10 % de óleo). Com isso, pode-se afirmar que as emulsões do Protocolo O/A preparadas com agitador turrax nº 5 são mais estáveis que as de agitador magnético.

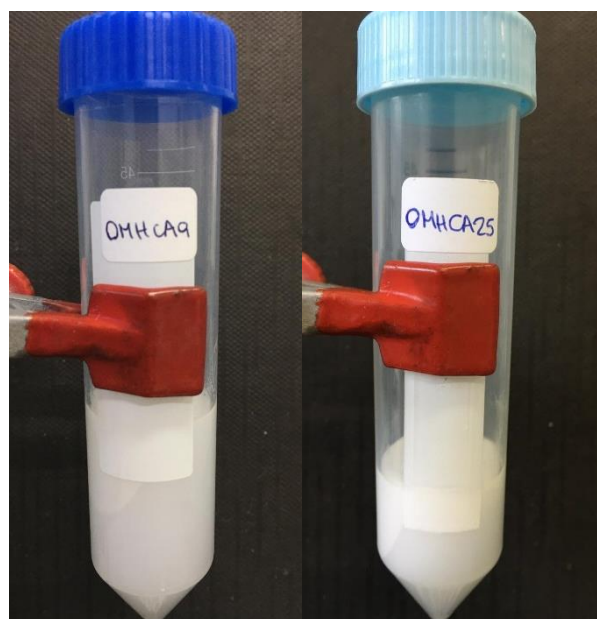


Figura 74: Fotos das amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do preparo (da esquerda para a direita: agitador magnético e agitador turrax nº5).

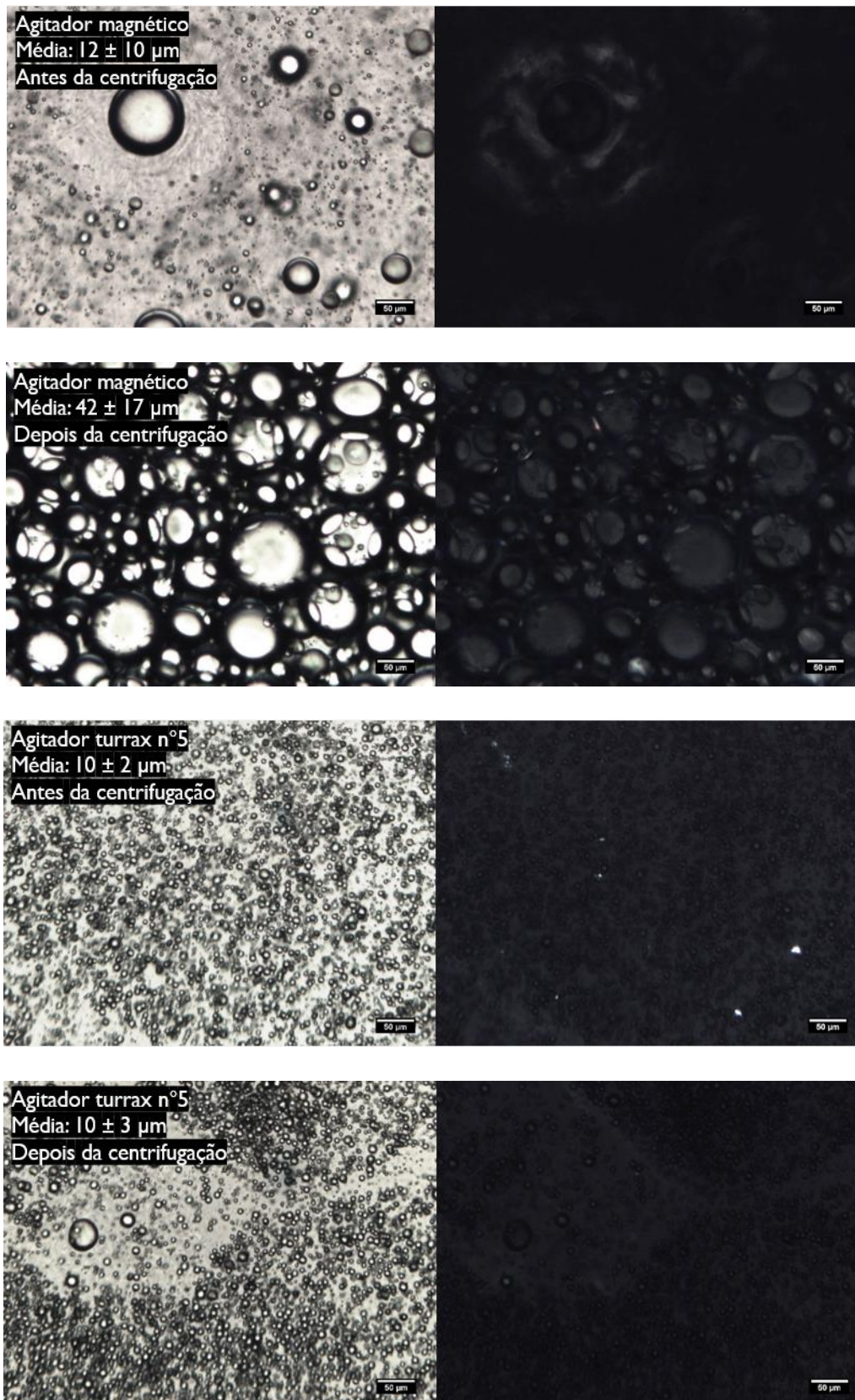


Figura 75: Resultado de Microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 16 meses do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como "Média" se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm.

5.2.2. Protocolo O/CL (0% de óleo mineral)

Nesse sistema, o efeito do método de agitação será analisado em duas amostras do Protocolo O/CL sem óleo mineral, apenas surfactante, álcool graxo e água. A composição dessas amostras é de: 90% água, 5% de CTAC e 5% de C₁₆OH.

Na Figura 76, a posição relativa entre os picos de Bragg do gráfico de SAXS para as duas amostras é de 1, 2 e 3, o que determina que a estrutura do cristal líquido é lamelar. A amostra preparada com agitador magnético possui picos mais finos do que a de agitador turrax n°5, indicando uma estrutura mais organizada. Pode-se observar também que, quanto maior a energia de agitação, maior é a distância entre as bicamadas. Ou seja, o agitador turrax leva a uma maior incorporação de água entre as bicamadas.

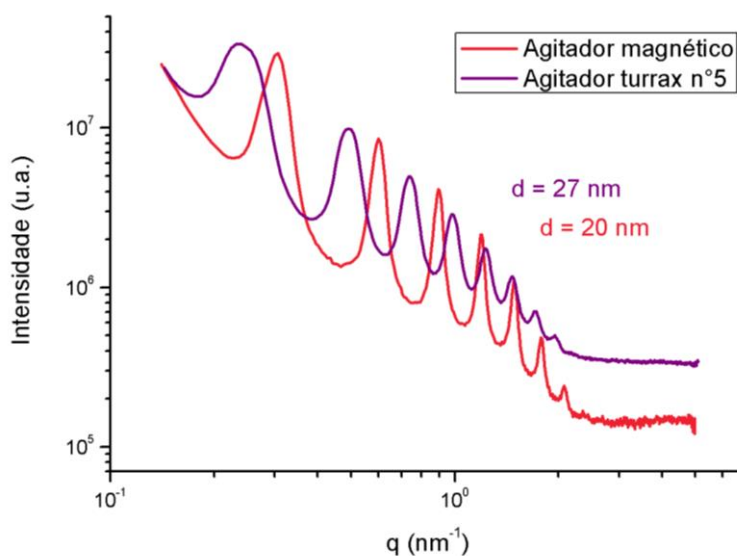


Figura 76: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral).

Para o resultado de microscopia óptica na Figura 77, essas amostras foram analisadas 8 meses após o dia do preparo, para comparar a morfologia da estrutura de cada uma na luz polarizada. Nessas imagens, percebe-se que a fase lamelar da amostra feita com agitador turrax n°5 está mais espalhada no meio aquoso do que a amostra de agitador magnético. Isso confirma os resultados de SAXS, pois quanto maior o nível de agitação, mais dispersas e menos organizadas as lamelas ficam no sistema.

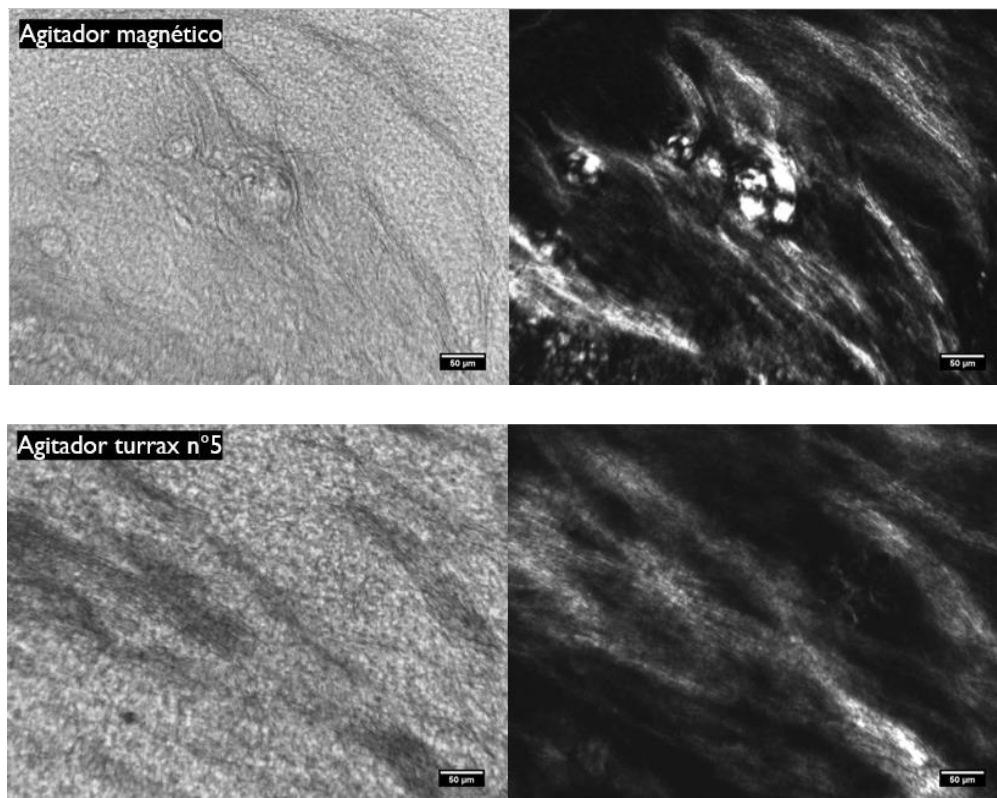


Figura 77: Resultado de Microscopia óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral) após 8 meses do dia do preparo. Barra de escala: 50 µm.

As análises de difração de laser foram realizadas no mesmo intervalo de tempo da microscopia óptica, como mostra o gráfico da Figura 78. Nesse gráfico, as duas amostras possuem apenas uma população significativa e mais polidispersa. As modas de cada uma e as médias obtidas dos diâmetros Dv_{50} estão apresentados na Tabela 13.

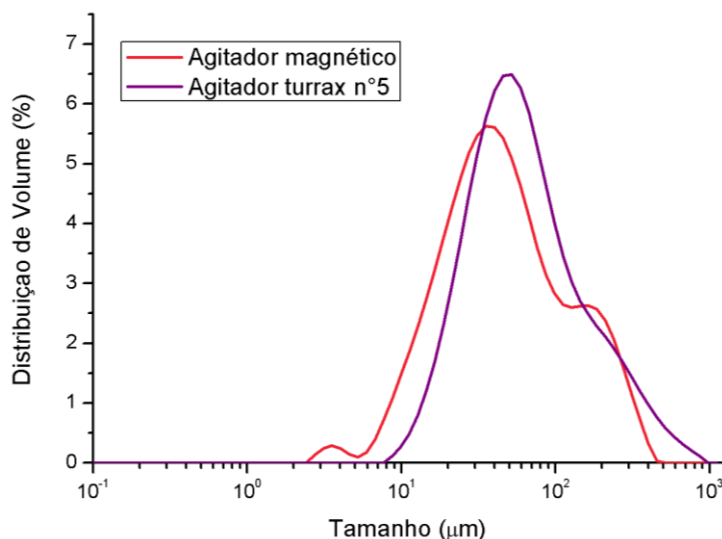


Figura 78: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral) após 8 meses do dia do preparo.

Tabela 13: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral) após 8 meses do dia do preparo.

8 meses

| Agitador | Média (μm) | Moda (μm) |
|------------|-------------------------|------------------------|
| Magnético | $45,9 \pm 0,4$ | 35 |
| Turrax n°5 | $61,1 \pm 0,4$ | 52 |

Pela Tabela 13, percebe-se que a amostra feita com agitador magnético possui tamanhos menores de partículas, tanto em relação à média do diâmetro delas quanto à moda da população. Isso indica que uma energia mais baixa de agitação garante tamanhos menores para os cristais líquidos, já que essas amostras não possuem óleo em sua composição. Ou seja, como o agitador turrax está ajudando a incorporar melhor a água entre as bicamadas, o tamanho dos cristais líquidos lamelares aumenta, sendo possível visualizar tanto nos resultados da difração de laser quanto nas imagens de microscopia óptica.

Para o resultado de reologia, foram analisadas apenas as curvas de fluxo apresentadas na Figura 79. Como essas amostras não possuem gotas de óleo dispersas no meio, o método de agitação influencia somente na estrutura do cristal líquido. Pelo gráfico de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, é evidente que a viscosidade entre as amostras é quase a mesma, apenas um pouco maior para a amostra de agitador magnético a baixas taxas de cisalhamento

e um pouco menor em altas taxas de cisalhamento. Nesse sistema, os valores das distâncias entre as bicamadas da fase lamelar no resultado de SAXS são muito diferentes entre as duas amostras, e por isso seria esperado que a amostra com maior distância interplanar (agitador turrax n°5) possuíse uma menor viscosidade pelo enfraquecimento das interações entre as bicamadas. Ou seja, o efeito do tamanho da gota é predominante na reologia das emulsões, pois altera ainda mais a viscosidade entre as amostras.

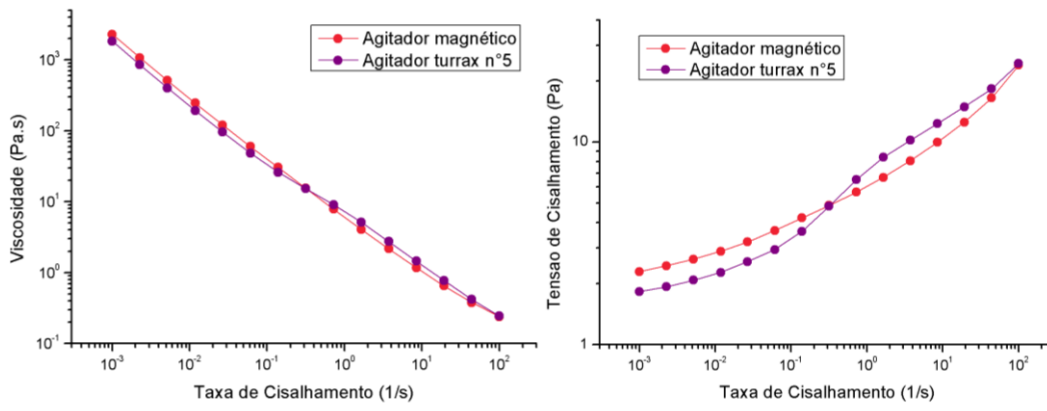


Figura 79: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/CL (0% de óleo mineral).

Como já foi observado em outros sistemas (Protocolo O/CL com agitação turrax n° 5 e Protocolo O/A com diferentes métodos de agitação), os cristais líquidos se deformam menos a altas taxas de cisalhamento e, quanto menor essa deformação, maior a viscosidade. No entanto, as duas amostras apresentam cristais líquidos no meio aquoso, mas mesmo assim a amostra preparada com agitador turrax n° 5 possui maior viscosidade a altas taxas. Isso provavelmente ocorre porque a fase lamelar está mais espalhada na fase contínua do que na amostra de agitador magnético, e com isso sua deformação é ainda menor, aumentando um pouco a viscosidade. Por outro lado, a baixas taxas de cisalhamento a amostra de agitador magnético possui viscosidade relativamente maior, pois os tamanhos dos cristais líquidos são menores do que na outra amostra. E, quanto menor o tamanho das partículas, maior a viscosidade da emulsão.

Pelo gráfico de tensão da Figura 79, é possível observar que a amostra de agitador magnético necessita de uma maior força aplicada para começar a escoar, graças à sua maior viscosidade a taxas mais baixas, o que justifica seu escoamento mais lento ao virar o recipiente em que está contido.

5.2.3. Protocolo O/CL

Nesse sistema, o efeito do método de agitação será analisado em duas amostras do Protocolo O/CL com mesma concentração de ingredientes: 85,5% água, 4,75% de CTAC, 4,75% de C₁₆OH e 5% de óleo mineral.

No gráfico de SAXS, observado na Figura 80, a posição relativa entre os picos de Bragg é de 1, 2 e 3, indicando que o cristal líquido se encontra em fase lamelar. Para o sistema preparado com maior energia de agitação, maior é a distância interplanar, indicando que está levando a uma maior incorporação de água entre as bicamadas. Nesse caso, a distância entre as bicamadas está sendo influenciada pela energia do método de preparo.

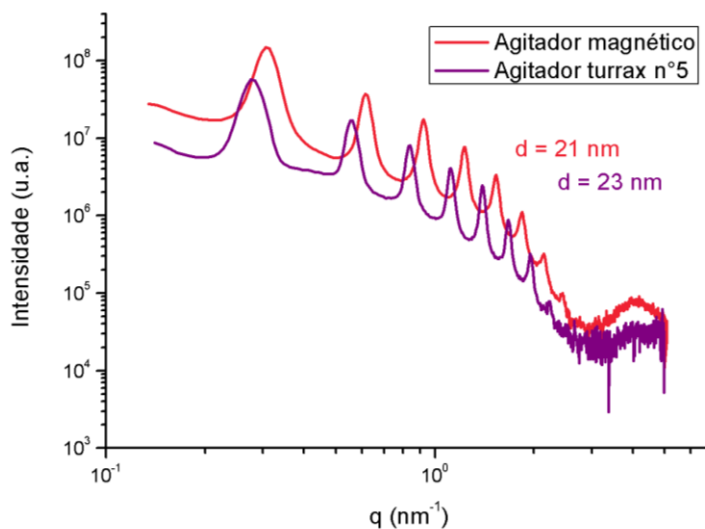


Figura 80: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral).

As imagens de microscopia para esse sistema foram analisadas apenas 1 mês após o preparo das amostras, conforme a Figura 81, para comparar o tamanho das gotas e a morfologia da estrutura entre dois métodos de agitação diferentes. Pelas imagens de microscopia de luz normal, pode-se observar que após um mesmo tempo de preparo das amostras, a emulsão feita com agitador turrax n°5 possui gotas menores e menor polidispersão do que a emulsão feita com agitador magnético. Isso indica que uma maior energia de agitação gera um menor tamanho de gotas dispersas no meio, conforme esperado. Já pelas imagens de luz polarizada, percebe-se que na emulsão de agitador magnético a fase lamelar se encontra recobrando as gotas, formando uma barreira entre elas e o meio aquoso. No entanto, na emulsão de maior energia de agitação, isso não ocorre após 1 mês do preparo. Como o agitador turrax ajuda a incorporar melhor

a água entre as bicamadas, elas ficam mais espalhadas no meio formando uma espécie de rede.

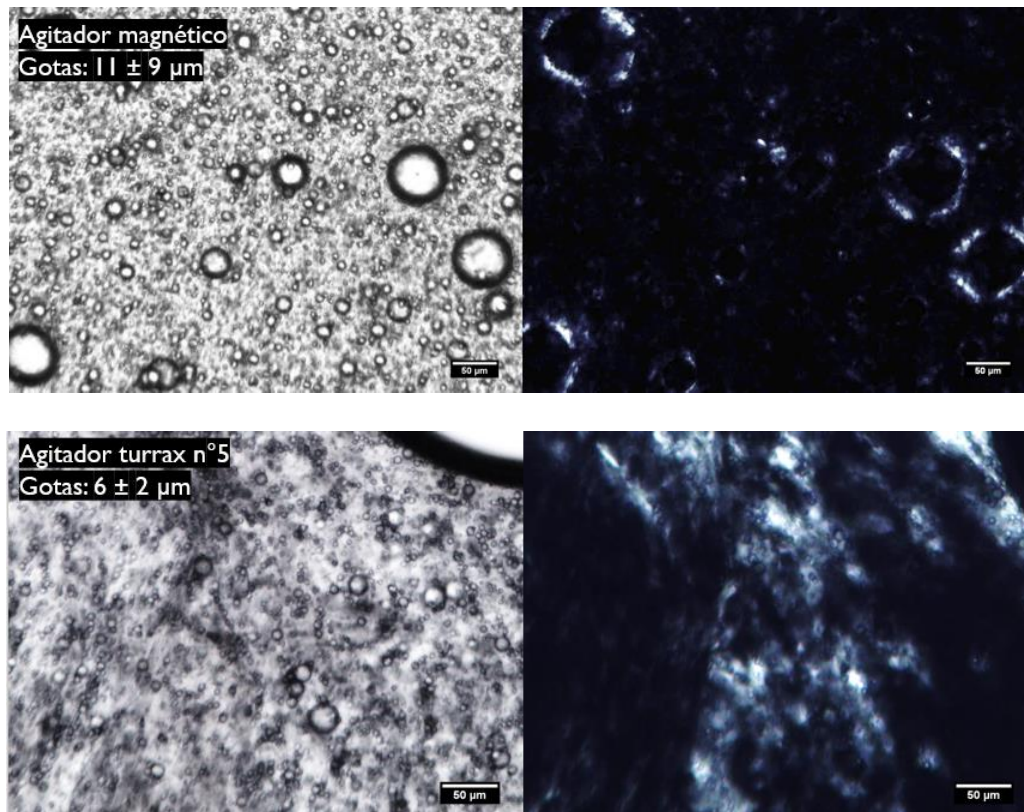


Figura 81: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral) após 1 mês do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

Para o resultado de reologia, foi realizado apenas o ensaio oscilatório para obter a viscoelasticidade em função da frequência dessas amostras, como mostrado na Figura 82. Nesse gráfico, os módulos elástico e viscoso da amostra feita com agitador magnético (menor energia) foram um pouco maiores do que os da amostra de agitador turrax n°5. A princípio, esperava-se que fosse o contrário, pois a emulsão de agitador turrax apresentou gotas de tamanho menor. Mas isso pode ser explicado pelo efeito da alta elasticidade fornecida pela fase lamelar para as gotas recobertas. Esse mecanismo pode ter proporcionado uma maior elasticidade na interface óleo/água, o que diminui a deformação das gotas e, conseqüentemente, aumenta a viscosidade e a elasticidade do sistema.

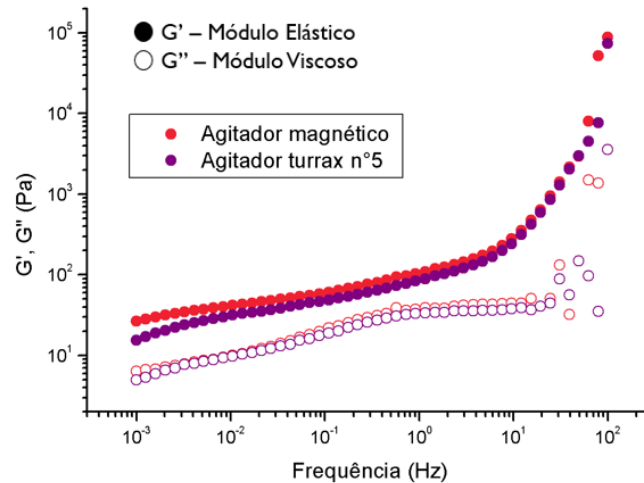


Figura 82: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral).

Comparando com os resultados de SAXS da Figura 80, a emulsão de agitador magnético é a que possui menor distância interplanar e maior viscosidade. Isso porque, quanto menor é essa distância entre as bicamadas, mais fortes são as interações entre elas, então mais difícil é o deslizamento entre elas com o cisalhamento, aumentando a viscosidade. Como a amostra de agitador turrax n° 5 possui maior distância interplanar, as interações são mais fracas e, com isso, sua viscosidade é menor, o que está coerente com o resultado de viscoelasticidade. Pode-se concluir então que, para esse sistema, o efeito do cristal líquido na reologia do sistema foi mais significativo do que o efeito do tamanho de gotas.

O procedimento da centrifugação foi realizado após 12 meses para a amostra de agitador magnético e 16 meses para a de agitador turrax n° 5, e os resultados apresentados na Figura 83 indicam que as amostras permaneceram iguais, não sendo possível observar nenhum fenômeno. Nas imagens de microscopia da Figura 84, ambas as emulsões mantiveram aproximadamente o mesmo tamanho de gotas, ocorrendo apenas uma leve aglomeração, ou seja, as gotas estão começando a flocular, atingindo o mínimo secundário.

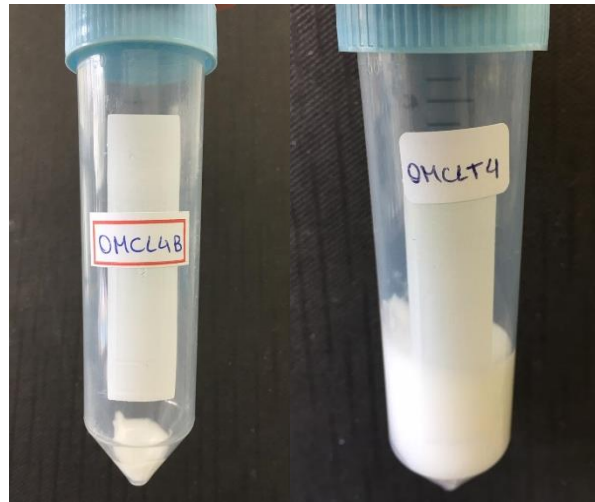
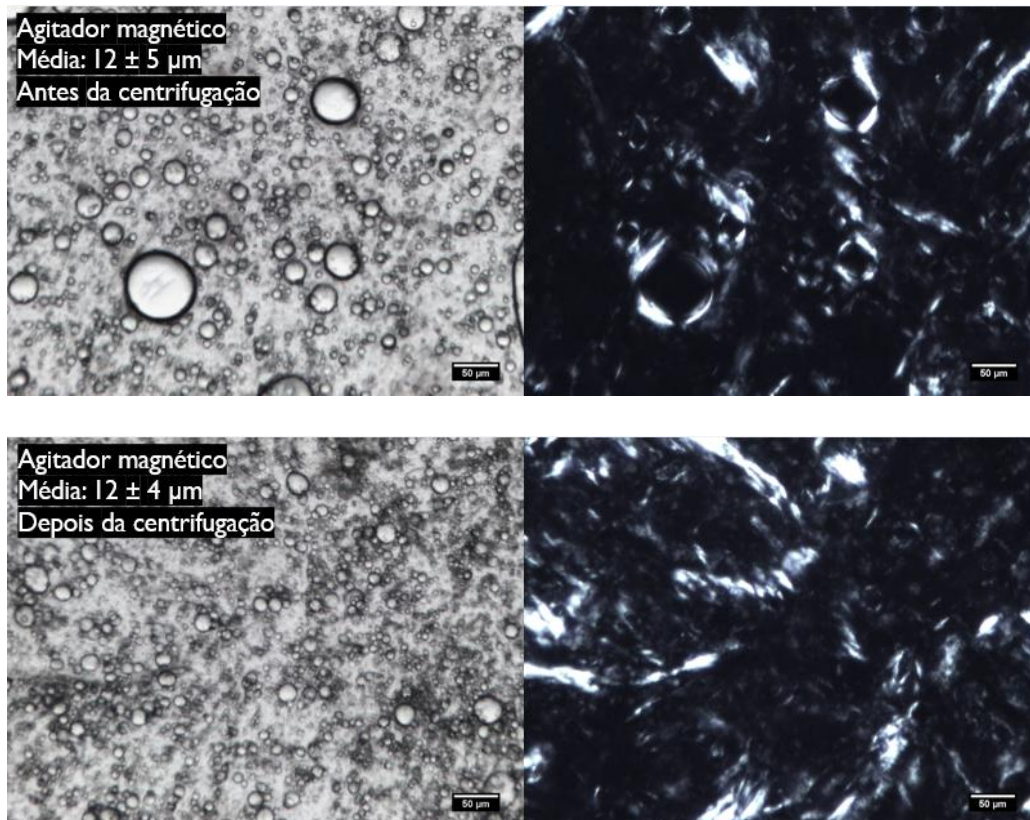


Figura 83: Fotos das amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral) após centrifugação (da esquerda para a direita: agitador magnético e agitador turrax n°5).



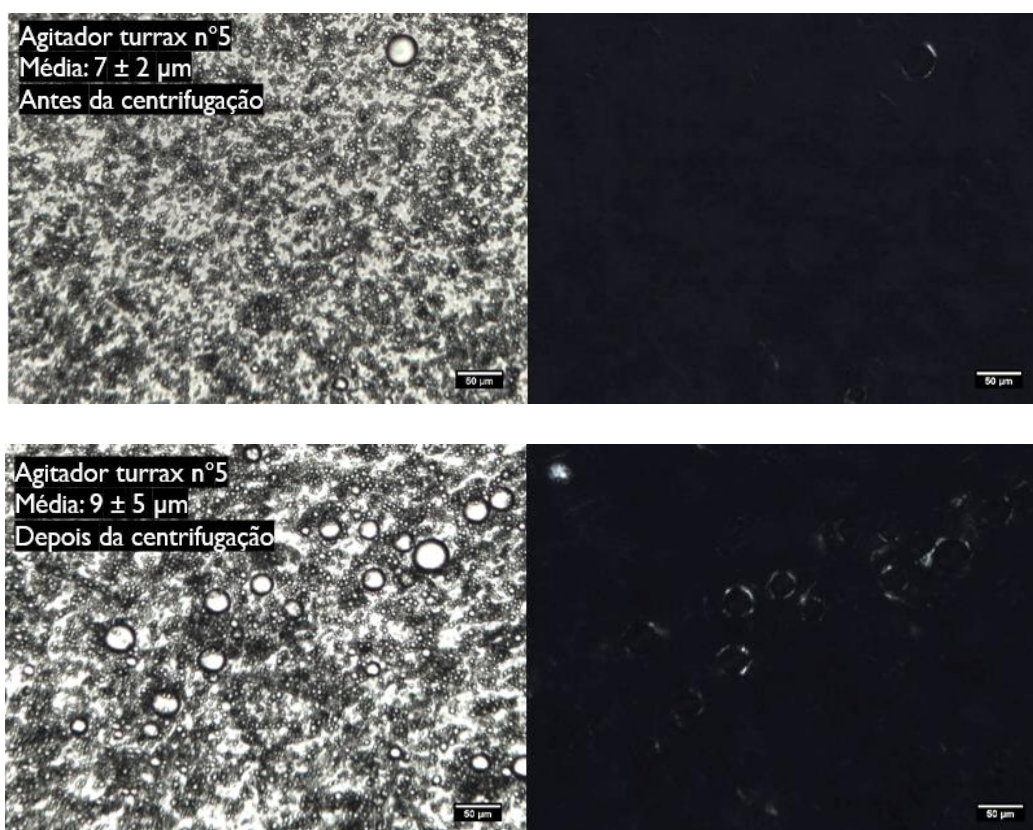


Figura 84: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (5% de óleo mineral) antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

O efeito do método de agitação também foi analisado em duas amostras do Protocolo O/CL com maior concentração de óleo mineral: 80,7 % água, 4,65 % de CTAC, 4,65 % de C_{16}OH e 10 % de óleo. No gráfico de SAXS e nas imagens de microscopia óptica, foi observado o mesmo comportamento que as amostras do Protocolo O/CL com 5 % de óleo mineral, e por isso esses resultados estão apresentados, respectivamente, na Figura 102 e na Figura 103 do Apêndice A.

Já para o ensaio oscilatório, o comportamento foi diferente do observado para o sistema de 5% de óleo, como mostra a Figura 85. Nesse gráfico, os módulos elástico e viscoso da amostra com maior energia de agitação (turrax n°5) foram maiores do que o da emulsão de agitador magnético, ao contrário do que foi observado na Figura 82. Isso porque como a emulsão de maior energia formou gotas menores, a viscosidade do sistema é maior. Ou seja, em comparação com o sistema anterior, de 5 % de óleo, o efeito do tamanho da gota foi mais significativo do que os cristais líquidos presentes na interface para as amostras do Protocolo O/CL com 10 % de óleo.

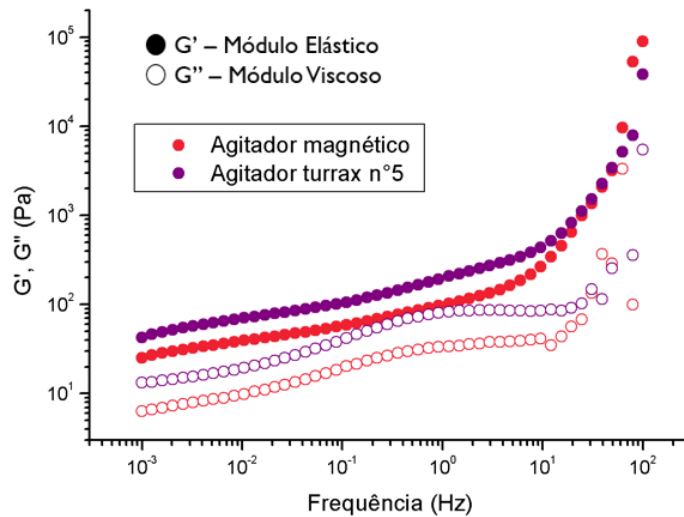
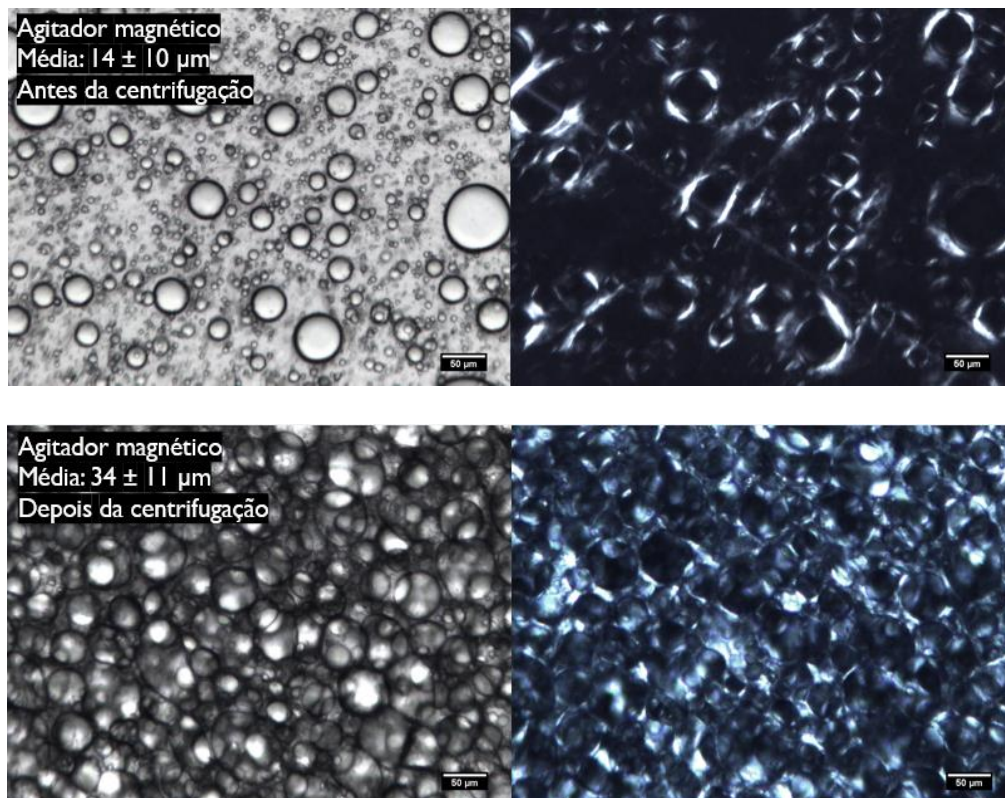


Figura 85: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral).

Após 12 meses do preparo da amostra de agitador magnético e 16 meses para a do agitador turrax nº5, essas amostras foram centrifugadas para avaliar a estabilidade. Nas fotos das amostras após centrifugação, apresentadas na Figura 86, é possível perceber que ocorreu uma leve cremação na emulsão de agitador magnético. Além disso, essa amostra é a que possui menor viscosidade das duas, o que também pode ter influenciado no aumento do tamanho das gotas e maior aglomeração após centrifugação, como observado na Figura 87. É notável que ocorreu o amadurecimento de Ostwald nessa emulsão, já que possui gotas muito grandes, quase atingindo, então, o mínimo primário de DLVO. Já a amostra de agitador turrax nº5 não obteve grande alteração no tamanho das gotas, além de não ter sido possível observar uma maior agregação delas. Com isso, pode-se afirmar que a amostra preparada com maior energia de homogeneização do Protocolo O/CL é mais estável do que a de menor energia.



Figura 86: Fotos das amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral) após centrifugação (da esquerda para a direita: agitador magnético e agitador turrax n°5).



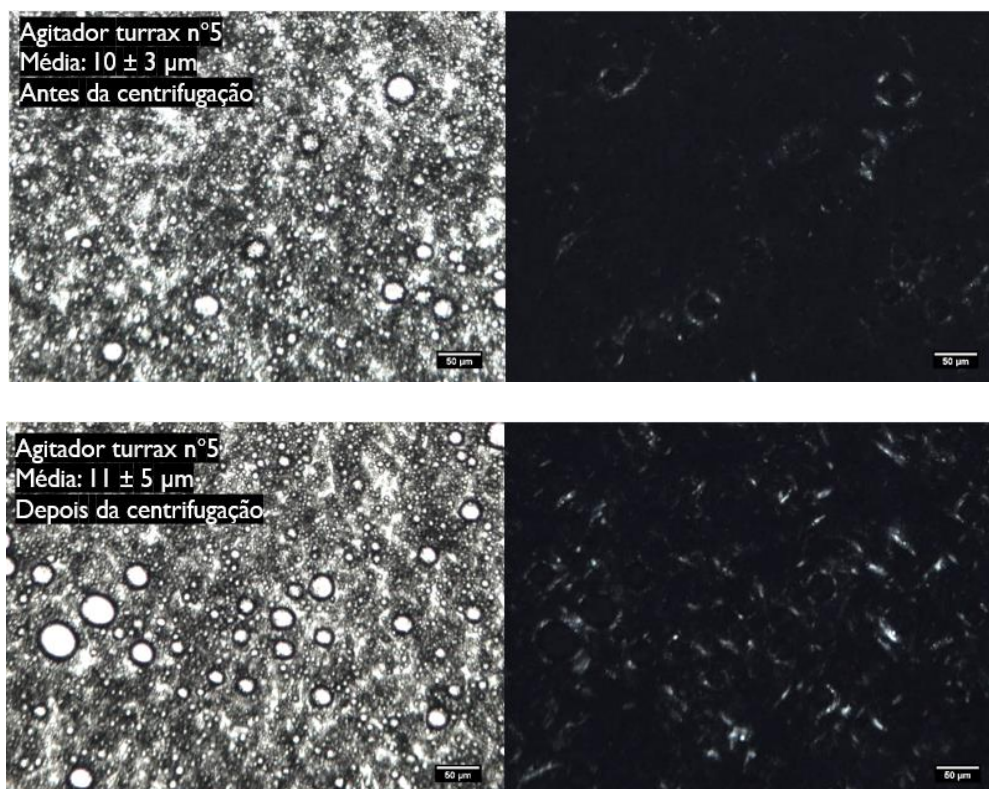


Figura 87: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral) antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 µm.

5.3. Efeito dos Protocolos O/CL e O/A: agitação turrax nº5 e 16% de óleo mineral

Por último, os sistemas analisados serão as amostras dos Protocolos O/CL e O/A, com mesma concentração de óleo e mesmo método de agitação. A diferença entre elas é a composição dos ingredientes: a amostra do Protocolo O/CL possui 75,60% de água, 4,20% de CTAC, 4,20% de $C_{16}OH$ e 16% de óleo, já a do Protocolo O/A contém 82,10% de água, 0,40% de CTAC, 1,50% de $C_{16}OH$ e 16% de óleo.

As duas emulsões possuem características bem diferentes na escala nanométrica, conforme é indicado pelo resultado de SAXS da Figura 88. A curva de SAXS da amostra do Protocolo O/A não apresenta picos e por isso pode ser referente ao fator de forma da monocamada de surfactantes recobrimdo as gotas ou a bicamadas dispersas na emulsão. Enquanto isso, a curva de SAXS da amostra do Protocolo O/CL apresenta repetição de picos bem definidos que

evidenciam a presença de uma fase com estrutura lamelar. Essa diferença de estrutura entre as duas emulsões se deve ao fato de que a amostra do Protocolo O/CL possui maior concentração de surfactante e álcool graxo, em uma proporção de 1:1, o que auxilia na formação da fase lamelar dos cristais líquidos. Como a amostra do Protocolo O/A possui menor concentração dos emulsificantes e uma proporção de CTAC/C₁₆OH de 4:15, não foi suficiente para a formação de fase lamelar detectável por SAXS.

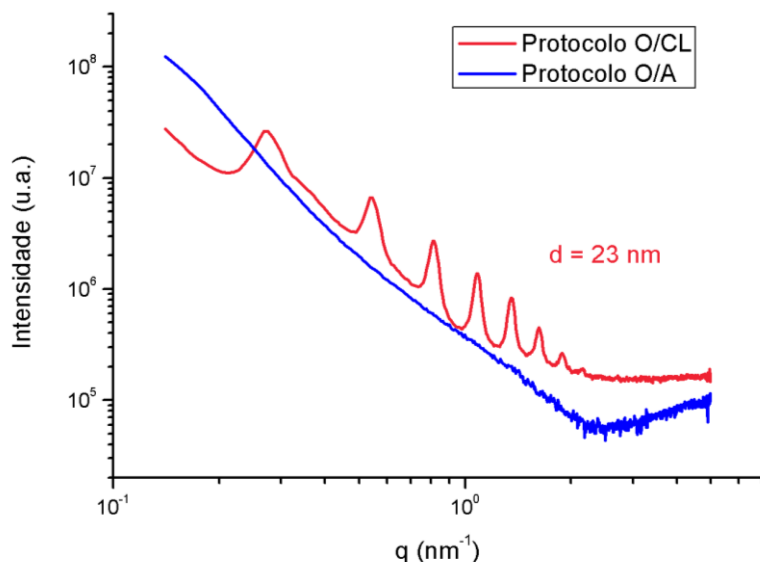


Figura 88: Resultado de SAXS para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral).

As imagens de microscopia óptica foram feitas sob luz normal e luz polarizada, 10 meses após o dia do preparo, para avaliar a diferença de tamanho das partículas presentes nas emulsões, como mostra a Figura 89. Pelas imagens de luz normal, é evidente que as gotas da amostra do Protocolo O/CL são menores do que as gotas da amostra O/A. Isso pode ser explicado por causa da maior concentração de surfactante e álcool graxo nessa amostra, que também influencia no tamanho das gotas dispersas. Para uma mesma composição de óleo, à medida que se aumenta a quantidade de surfactante, as gotas vão diminuindo de tamanho e aumentando de quantidade, pois necessita-se de uma maior área superficial para se estabilizar.

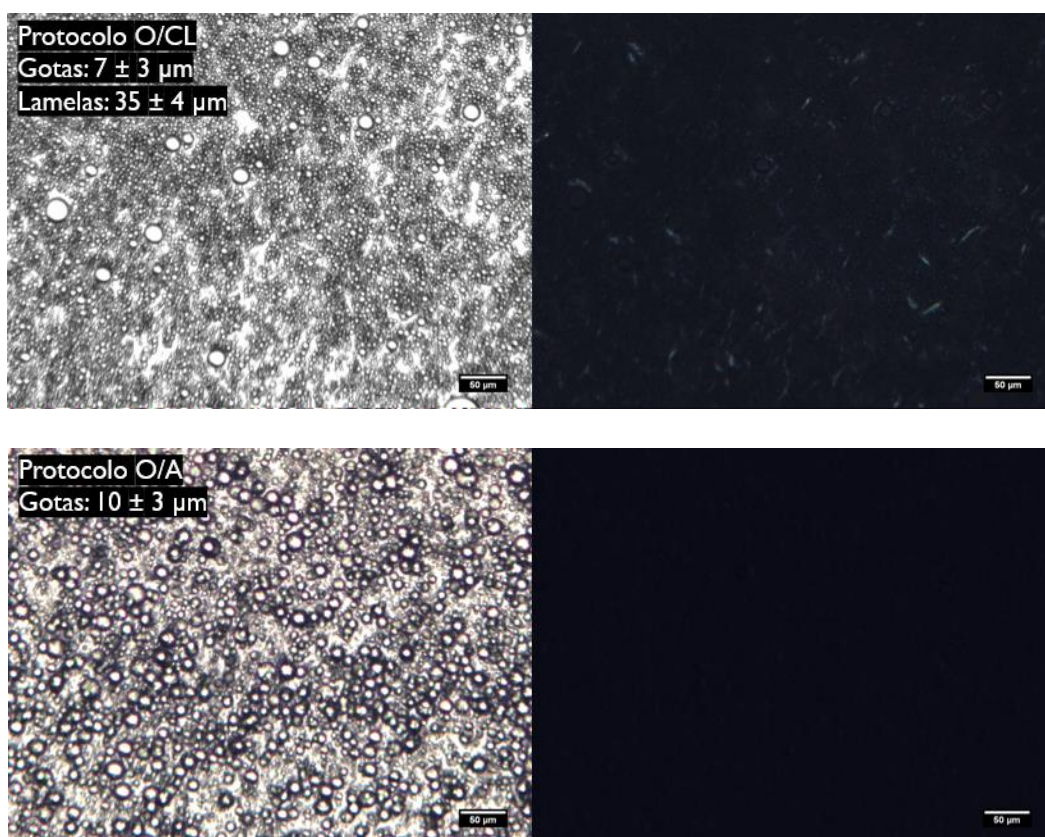


Figura 89: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 µm.

Já pelas imagens de luz polarizada da Figura 89, conclui-se que os resultados de SAXS estão coerentes com a microscopia. Na amostra do Protocolo O/CL, é possível visualizar material anisotrópico na imagem de luz polarizada, o que confirma que há cristais líquidos de fase lamelar nessa amostra. Já para a amostra do Protocolo O/A, não há material anisotrópico na imagem de luz polarizada, sendo coerente com a análise de SAXS de que essa amostra não apresenta fase lamelar, apenas monocamada de surfactantes recobrindo as gotas ou bicamadas dispersas no meio.

A análise de difração de laser, mostrada na Figura 90, também foi realizada 10 meses após o preparo dessas amostras, para ser possível comparar com os valores obtidos pela microscopia óptica. A amostra do Protocolo O/CL apresenta três populações significativas, enquanto a do Protocolo O/A possui apenas duas. Os valores das médias dos diâmetros Dv_{50} obtidas pelas duas amostras e as modas de cada população estão apresentados na Tabela 14.

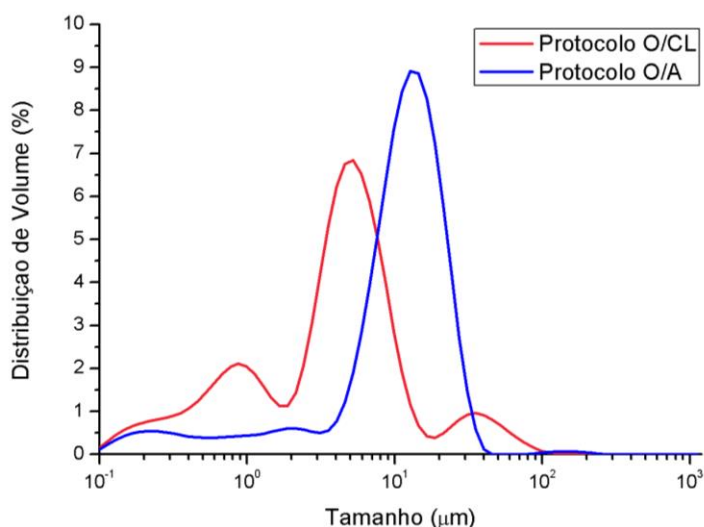


Figura 90: Resultado de Difração de Laser para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo.

Tabela 14: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo.

10 meses

| Protocolo | Média (μm) | Moda 1ª população (μm) | Moda 2ª população (μm) | Moda 3ª população (μm) |
|-----------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| O/CL | 4,6 ± 0,1 | 0,9 | 5 | 35 |
| O/A | 12,5 ± 0,1 | 2 | 13 | - |

As duas primeiras populações que aparecem para as duas amostras na Figura 90 são referentes aos tamanhos das gotas de óleo, que estão coerentes com os valores calculados nas imagens de microscopia de luz normal. Já a terceira população que aparece apenas para a amostra do Protocolo O/CL está relacionada com o tamanho das gotas recobertas pela fase lamelar, sendo possível visualizá-las nas imagens de microscopia de luz polarizada. Como a amostra do Protocolo O/A não possui fase lamelar em volta das gotas, a terceira população não se apresenta no seu resultado de difração de laser.

Para o resultado de reologia, foram realizadas as análises da curva de fluxo, como mostra a Figura 91. É evidente que a amostra do Protocolo O/CL apresenta maior viscosidade do que a do Protocolo O/A ao longo de toda a taxa,

o que pode ser explicado por conta do menor tamanho de gotas, ou até mesmo pela presença dos cristais líquidos lamelares, que também aumentam a viscosidade da emulsão. Como ambas possuem mesmo método de agitação e mesma concentração de óleo mineral, não é o nível de energia e nem a composição da fase dispersa que está influenciando nesse caso, e sim a concentração de surfactante e álcool graxo que é maior. Já no gráfico da tensão em função da taxa da Figura 91, a amostra do Protocolo O/A não apresenta tensão mínima de escoamento significativa sob a ação da gravidade, enquanto para a amostra do Protocolo O/CL é preciso aplicar uma pequena força para ela começar a escoar, graças à sua alta viscosidade.

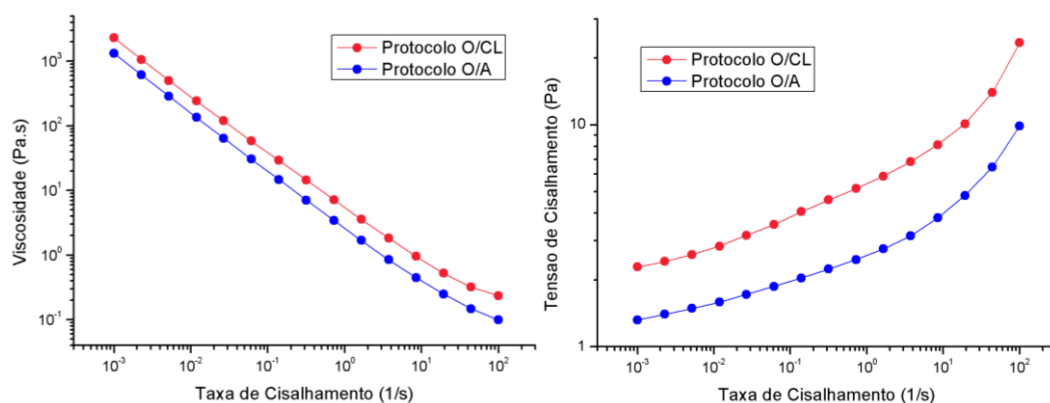


Figura 91: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral).

No gráfico da análise oscilatória apresentado na Figura 92, a amostra do Protocolo O/CL apresentou módulos elástico e viscoso maiores do que a amostra do Protocolo O/A. Isso porque, mesmo com método de agitação igual e mesma concentração de óleo, a amostra do Protocolo O/CL apresentou gotas de tamanho menor do que a amostra do Protocolo O/A, por causa da maior concentração de surfactantes e, conseqüentemente, da presença de cristais líquidos lamelares na fase aquosa, o que aumenta a viscosidade da emulsão. E, como a fase lamelar está recobrendo as gotas, a elasticidade na interface das gotas também aumenta.

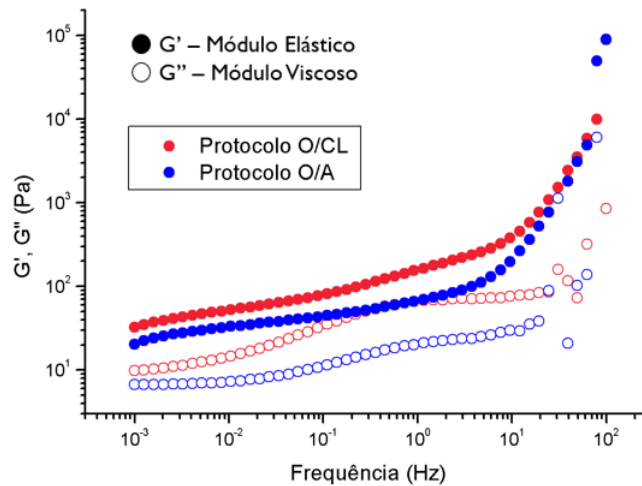


Figura 92: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral).

Após 16 meses do preparo, as duas emulsões foram submetidas aos procedimentos de centrifugação para avaliar a estabilidade. Pelas fotos das amostras apresentadas na Figura 93, é possível perceber que ambas sofreram cremação. No entanto, nas imagens de microscopia apresentadas na Figura 94, a amostra do Protocolo O/CL não apresentou aumento significativo do tamanho de gotas e nem uma maior agregação delas, o que significa que essa emulsão continua estável mesmo após a centrifugação. Isso também pode ser comprovado pelo fato de que algumas semanas após esse procedimento, essa amostra retornou ao estado normal, sem água embaixo e totalmente homogênea. Já pela microscopia da amostra do Protocolo O/A percebe-se que as gotas se aglomeraram, apesar de terem permanecido aproximadamente com o mesmo tamanho de gotas. Sendo assim, as gotas dessa emulsão sofreram o fenômeno de floculação, referente ao mínimo secundário do sistema.

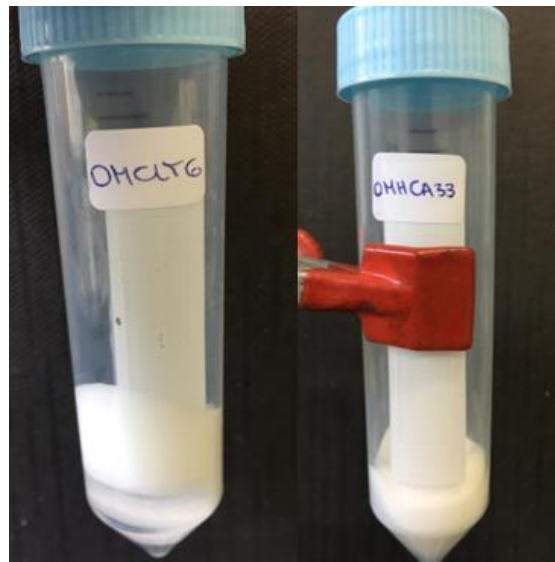
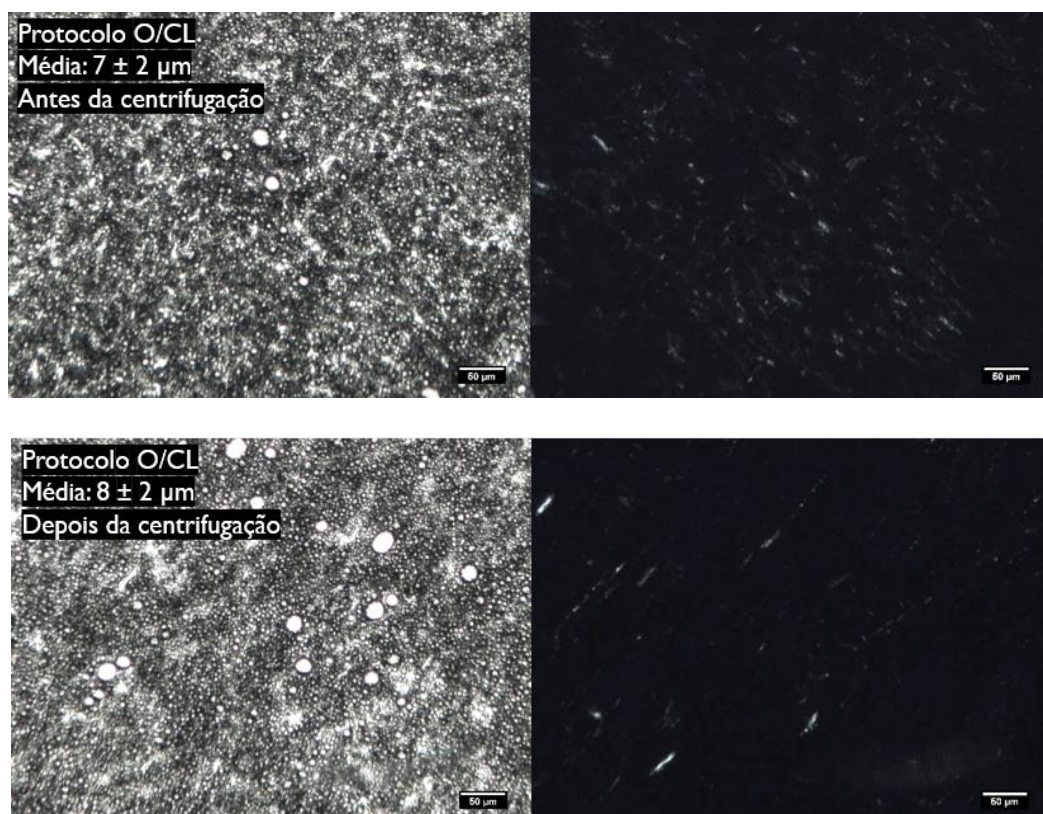


Figura 93: Fotos das amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do dia do preparo.



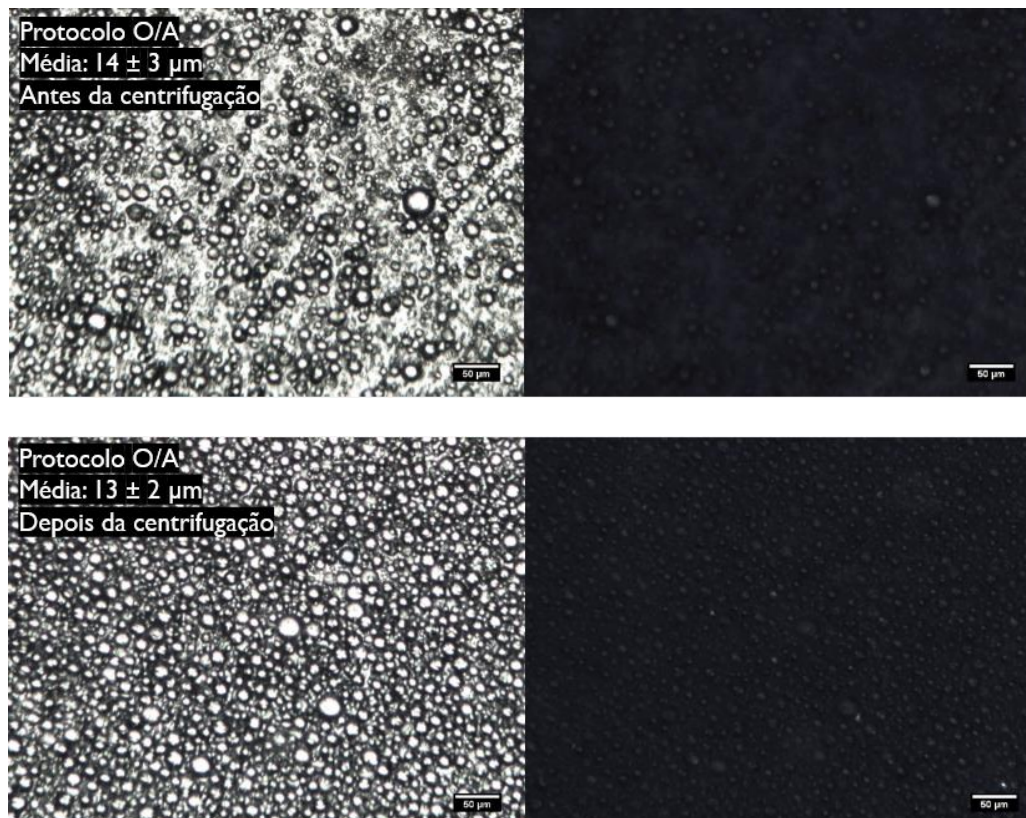


Figura 94: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (16% de óleo mineral) após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

Esse efeito dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n° 5 também foi avaliado em amostras com menor teor de óleo: 5% e 10% de óleo. No entanto, os resultados para essas análises obtiveram os mesmos comportamentos que os das amostras com 16% de óleo, e por isso estão anexados no Apêndice A.

5.4. Comparando as análises de um condicionador comercial

Um condicionador comercial, representado na Figura 95, foi analisado por difração de laser, por microscopia óptica e por reologia para comparar com as análises das amostras produzidas nesse trabalho. Os três primeiros ingredientes que aparecem no seu rótulo são água, *Cetearyl Alcohol* (combinação de C_{16}OH com C_{18}OH) e *Cetrimonium Chloride* (CTAC), indicando que possivelmente esses encontram-se em maior quantidade na formulação. E, como o álcool cetearílico aparece em segundo lugar, provavelmente o condicionador possui maior concentração de álcool graxo do que do surfactante catiônico CTAC.



Figura 95: Condicionador CHARIS Professional, da linha Liss Extreme Argan, e seu rótulo de ingredientes.

Como o condicionador não apresenta data de fabricação, não é possível saber ao certo por quanto tempo depois do preparo o produto foi analisado. No entanto, sabe-se que ele já possuía mais de 1 ano de uso.

As imagens de microscopia óptica de luz normal e luz polarizada, apresentadas na Figura 96, foram obtidas no mesmo dia da análise de difração de laser (Figura 97), para que os valores pudessem ser comparados. Pela imagem de luz normal da Figura 96, observa-se que a média dos tamanhos calculados para as gotas é relativamente pequena, indicando uma boa estabilidade da amostra. Além disso, é possível observar um material birrefringente recobrendo as gotas. Embora este sistema não tenha sido analisado por SAXS, pelos ingredientes utilizados é de se esperar que este material seja uma fase lamelar assim como as amostras deste trabalho.

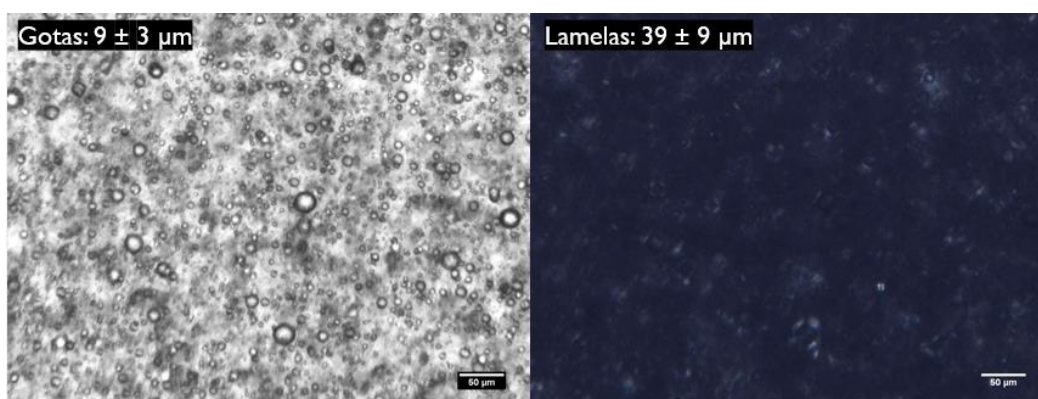


Figura 96: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada do condicionador comercial da marca CHARIS Professional, linha Liss Extreme Argan. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .

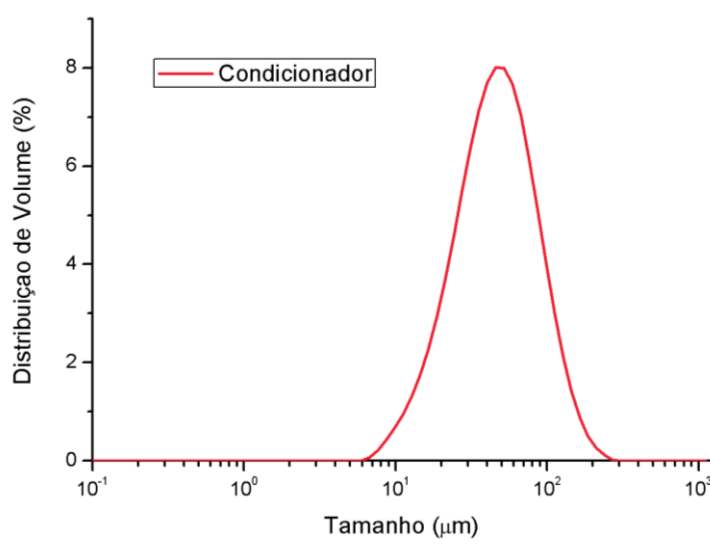


Figura 97: Resultado de Difração de Laser para o condicionador comercial da marca CHARIS Professional, linha Liss Extreme Argan.

Pelo gráfico da Figura 97, é possível perceber que esse produto apresenta o mesmo comportamento das amostras do Protocolo O/A feitas com agitação magnética (Figura 66), com um único pico estreito, indicando apenas uma população que não é muito polidispersa. Além disso, pela Tabela 15, percebe-se que os valores obtidos para o condicionador são referentes aos tamanhos calculados para as gotas recobertas pela fase lamelar, como visto na microscopia de luz polarizada da Figura 96. Com isso, pode-se dizer que o mecanismo de homogeneização do condicionador deve ser equivalente ao agitador magnético,

já que o método de agitação é o parâmetro que mais afeta tanto na distribuição das gotas quanto na organização do cristal líquido lamelar no meio aquoso.

Tabela 15: Valores da média e moda e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelo condicionador comercial da CHARIS Professional, linha Liss Extreme Argan.

| Condicionador | |
|-------------------------|------------|
| Média (μm) | 49 ± 1 |
| Moda (μm) | 48 ± 4 |

Com relação ao resultado da curva de fluxo apresentado na Figura 98, o condicionador foi comparado com a amostra do Protocolo O/A feita com agitação magnética que possui 93,09% de água, 0,78% de CTAC, 3,03% de C_{16}OH e 3,10% de óleo, já que elas obtiveram comportamentos parecidos na difração de laser. Pelo gráfico de viscosidade versus a taxa de cisalhamento, percebe-se que o condicionador também é um fluido pseudoplástico, já que sua viscosidade diminui com o aumento da taxa. Além disso, a baixas taxas a viscosidade da amostra é maior que a do condicionador, mas a altas taxas isso se inverte. Como as gotas de óleo do condicionador são menores que as da amostra (Figura 65), elas se deformam menos a altas taxas, o que afeta na sua viscosidade. Pelo gráfico de tensão em função da taxa de cisalhamento, é possível observar que a tensão mínima de escoamento da amostra é maior que a do condicionador.

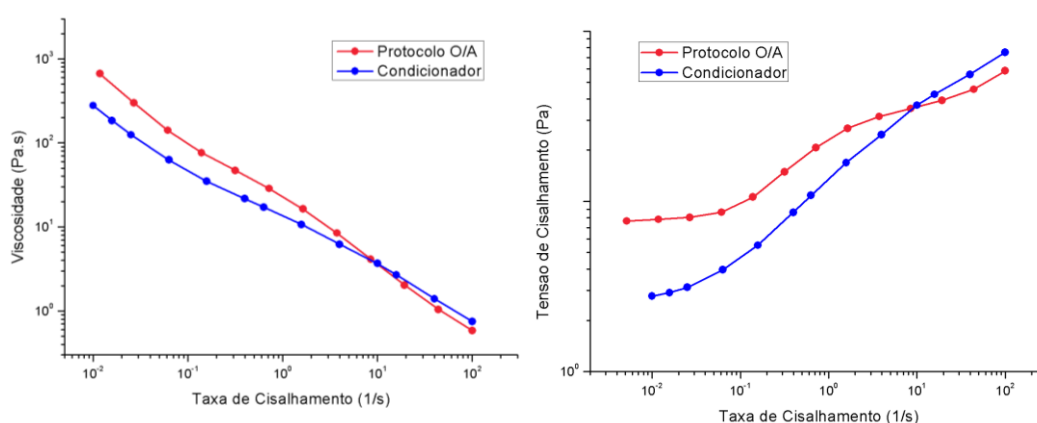


Figura 98: Resultado da Curva de Fluxo para o condicionador e a amostra do Protocolo O/A com agitação magnética (3,10% de óleo mineral).

Também foi realizado o ensaio oscilatório do condicionador, e a Figura 99 mostra a comparação com o resultado da amostra do Protocolo O/A com agitação magnética e 3,10% de óleo mineral. Nesse gráfico, percebe-se que tanto o condicionador quanto a amostra apresentaram módulo elástico maior que o

viscoso em toda a faixa de frequência analisada, ou seja, o módulo de armazenamento de energia é maior que o de perda. Isso quer dizer que, ao sofrerem deformação, ambos armazenam energia, sendo capazes de retornar ao seu estado original. Mas como não são totalmente elásticos, ao se deformarem também dissipam energia, sendo capazes de fluir. Sendo assim, são fluidos viscoelásticos assim como todas as emulsões desse trabalho.

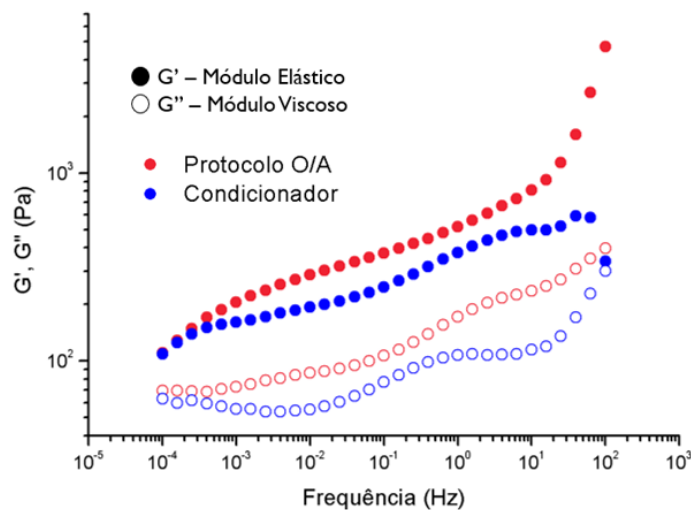


Figura 99: Resultado do Ensaio Oscilatório para o condicionador e a amostra do Protocolo O/A com agitação magnética e 3,10% de óleo mineral.

Com relação à elasticidade das amostras, é possível observar pela Figura 99 que o módulo elástico da amostra do Protocolo O/A com agitação magnética e 3,10% de óleo é maior que o do condicionador analisado. Como a microscopia dessa amostra (Figura 65) apresentou tamanhos de gotas de óleo maiores que as do condicionador, e as maiores se deformam mais, é possível que esse efeito tenha afetado na elasticidade da emulsão. Além disso, na microscopia com polarização essa amostra apresentou lamelas muito grandes em volta das gotas, fornecendo uma barreira espacial contra a floculação e, conseqüentemente, um filme interfacial forte e elástico. A elasticidade do filme interfacial produzida pelo gradiente de tensão superficial do efeito Marangoni aumenta ainda mais a estabilidade da emulsão. Como o módulo elástico do condicionador é menor que o da amostra, isso pode significar uma menor estabilidade, mas essa hipótese teria que ser confirmada por análises de quebra de emulsões, como a centrifugação.

5.5. Resumo dos efeitos dos parâmetros de preparo

Com esse trabalho, foi possível identificar como cada parâmetro de preparo afeta nos diferentes objetivos. Por exemplo, no caso do método de agitação, se a finalidade é obter uma maior organização de cristal líquido lamelar, o melhor seria utilizar o agitador magnético, de menor energia. Mas, se o objetivo é adquirir o menor tamanho de gotas possível, o mais indicado seria utilizar o dispersor turrax nº 5, de maior energia, o que também garantiu a maior estabilidade das emulsões. Na Tabela 16, é possível verificar de forma resumida como cada parâmetro de preparo afeta em determinado objetivo, considerando uma análise onde a maioria das amostras de cada sistema obteve esse resultado. Como diferentes finalidades, foram observadas a estabilidade, a viscosidade, a organização de cristal líquido lamelar e o tamanho de gotas.

Tabela 16: Resumo dos efeitos dos diferentes parâmetros de preparo.

| Parâmetros / Efeitos | Método de preparo | | Concentração de óleo | | Método de agitação | |
|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|
| | Protocolo O/A | Protocolo O/CL | Maior teor de óleo | Menor teor de óleo | Maior energia | Menor energia |
| Estabilidade | - | + | - | + | ++ | - |
| Viscosidade | - | ++ | + | - | + | - |
| Organização de cristal líquido | - | ++ | - | + | - | ++ |
| Tamanho de gotas | + | - | + | - | - | ++ |

6. Conclusões

Com esse projeto, foi possível esclarecer quais são os principais parâmetros que afetam nos diferentes mecanismos de estabilização de emulsões por cristais líquidos em um mesmo sistema: o método de preparo, a composição dos componentes e o método de agitação. Dependendo desses parâmetros, o mecanismo pode variar entre fase lamelar recobrindo as gotas, partículas de fase

lamelar dispersas no meio aquoso ou na interface das gotas, e até mesmo a formação de uma rede de cristal líquido lamelar na fase contínua. Dentre esses mecanismos, destaca-se a fase lamelar recobrindo as gotas e a formação de rede no meio aquoso, que foram os mais importantes na estabilidade das emulsões. Já os parâmetros de agitação foram mais significativos que a variação da composição dos componentes em um mesmo sistema.

Dessa forma, foi observada uma grande diferença em relação ao estudo de (ECCLESTON G. M., 1990), onde ele sugeriu que os efeitos da variação dos parâmetros para o preparo das emulsões não influenciam tanto quando os álcoois graxos são combinados com surfactantes iônicos. No presente trabalho foi possível obter diferentes mecanismos justamente devido à alteração desses fatores, mas principalmente por causa do método de agitação utilizado. Isso porque foi observado que as emulsões mais estáveis do Protocolo O/CL foram obtidas com uma energia de homogeneização mais alta, onde o agitador turrax n° 5 utilizado ajudou a incorporar mais água entre as bicamadas, o que forneceu uma estabilidade ainda maior para as emulsões. Já em sistemas com mesmo método de agitação, essa distância interplanar foi influenciada pela maior composição de água nas emulsões.

Apesar disso, todos os sistemas estudados nesse trabalho são muito estáveis, pois foi preciso aplicar uma grande força centrífuga para começar a ocorrer algum fenômeno de desestabilização de emulsões. Para as amostras preparadas com agitador magnético, a maioria obteve tamanhos de gotas muito maiores após a centrifugação, além de uma grande aglomeração delas. Isso quer dizer que essas emulsões estavam mais propensas a sofrerem amadurecimento de Ostwald e, conseqüentemente, a coalescência, que é a agregação irreversível das gotas. Já para as amostras preparadas com agitador turrax n° 5, a maioria apresentou uma maior aglomeração de gotas após a centrifugação, mas nenhuma obteve um aumento significativo no tamanho de gotas. Ou seja, para essas emulsões ocorreu a cremeação e/ou a floculação das gotas, uma agregação ainda reversível. Além disso, foi possível perceber que a quantidade de óleo influenciou mais no caso das amostras com agitador magnético, pois as amostras do Protocolo O/CL com menor teor de óleo não apresentaram um aumento considerável no tamanho de gotas, apenas as que possuem maior concentração de óleo demonstraram esse crescimento. Enquanto isso, nenhuma das amostras com agitador turrax n°5 obtiveram aumento relevante no tamanho de gotas,

independente do teor de óleo, o que evidencia uma boa estabilidade dessas amostras.

Também foi possível concluir que as amostras do Protocolo O/CL são mais estáveis do que as do Protocolo O/A, já que elas não apresentaram diferença significativa no tamanho e aglomeração de gotas após a centrifugação. Isso pode ser explicado devido à fase lamelar dos cristais líquidos presentes nessas amostras, pois em todas foi possível determinar a presença da estrutura de cristal líquido lamelar pelo SAXS. Por outro lado, a localização desse cristal líquido no meio dependia do agitador utilizado na homogeneização, pois a fase lamelar poderia tanto estar recobrando as gotas e gerando uma barreira estérica entre elas, evitando a floculação, quanto se estendendo na fase contínua e formando uma rede, impedindo a cremação.

Já as análises do condicionador mostraram que as gotas de óleo também estão envolvidas por materiais anisotrópicos, que provavelmente são os cristais líquidos lamelares assim como nas amostras desse trabalho. Como o resultado de difração de laser apresentou um comportamento equivalente ao das amostras do Protocolo O/A de agitação magnética, é possível que o condicionador tenha sido preparado com um mecanismo de homogeneização similar. Além disso, o condicionador apresentou módulos elástico e viscoso menores que os da amostra comparada, podendo significar uma menor estabilidade. Entretanto, isso só poderia ser confirmado com técnicas de desestabilização de emulsões.

Considerando que a análise sistemática das informações obtidas é um procedimento fundamental para controlar as propriedades finais das emulsões, o estudo de todos os dados obtidos e interpretações feitas nesse trabalho indicam que as variações nos parâmetros de preparo das emulsões, especialmente no método de homogeneização utilizado, é de extrema importância para desenvolver emulsões de alta estabilidade, o que possibilita a expansão do universo de aplicações desses sistemas.

6.1. Propostas para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, seria interessante reanalisar por SAXS as amostras que não apresentaram estrutura lamelar logo após formadas, mas apresentaram birrefringência na microscopia de luz polarizada depois de alguns meses. Além

disso, para os sistemas que foram mais estáveis, testar a estabilidade de amostras com maior quantidade de óleo também seria válido para avaliar as mesmas propriedades em emulsões O/A com maior fração volumétrica de fase dispersa. Também pode ser interessante preparar essas amostras com uma velocidade de agitação turrax ainda maior, para verificar o quanto isso afetaria na morfologia dos cristais líquidos presentes e na estabilidade das emulsões.

7. Referências Bibliográficas

- ABBOTT, S. **Surfactant science: principles and practice**. Ipswich, UK, 2016.
- ALAM, M. M., & ARAMAKI, K. Liquid crystal-based emulsions: Progress and prospects. **Journal of oleo science**, 63.2: 97-108, 2014.
- BARNES, H. A. Rheology of emulsions—a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, p. 89-95, 1994.
- BING, J. e. Preparation of liquid crystal emulsion and its application performance study. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 100-105, 2018.
- BIRDI, K. **Surface and Colloid Chemistry**. Boca Raton, U.S.: CRC Press, 2016.
- BOUWKAMP, C. J. Diffraction theory. **Reports on progress in physics**, v. 17, n. 1, p. 35, 1954.
- CALVO, D., RUIZ, J. L., & VALIENTE, M. Phase equilibria of mixtures of surfactants and viscoelastic properties of the liquid crystal phases. **Fluid Phase Equilibria**, 425: 358-364, 2016.
- CHEVALIER, Y. B.-A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 23-34, 2013.
- CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2002.
- DERKACH., S. Rheology of Emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 151, 1-23, 2009.
- ECCLESTON, G. M. Multiple-phase oil-in-water emulsions. **In: J. Soc. Cosmet. Chem**, 1990.
- ECCLESTON, G. M. Synchrotron X-ray investigations into the lamellar gel phase formed in pharmaceutical creams prepared with cetrimide and fatty alcohols. **International journal of pharmaceutics**, v. 203, n. 1-2, p. 127-139, 2000.
- EVANS, D. F., & WENNERSTRÖM, H. **The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet**. WILEY-VCH, 1999.

- FRIBERG, S. Mesomorphous phases, a factor of importance for the properties of emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 1, p. 155-156, 1969.
- FRIBERG, S. Liquid crystalline phases in emulsions. **Journal of colloid and interface Science**, v. 37, n. 2, p. 291-295, 1971.
- FRIBERG, Stig; JANSSON, Per Olof; CEDERBERG, Ebba. Surfactant association structure and emulsion stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 3, p. 614-623, 1976.
- GHOSH, S., & ROUSSEAU, D. Fat crystals and water-in-oil emulsion stability. **Current opinion in colloid & interface science**, 16.5: 421-431, 2011.
- GLATTER, O. K. **Small Angle X-ray Scattering**. New York: Academic Press, 1982.
- HOLMBERG, K. J. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- JUNG, W. S. Relationship between liquid crystalline phase stability and ingredient composition in liquid crystal oil–water emulsion. **Liquid Crystals**, 43.10: 1495-1502, 2016.
- KANG, M. K. Effects of liquid crystal-based formulation on transdermal delivery of retinyl palmitate and proliferation of epidermal cells. **Macromolecular Research**, 24.1: 44-50, 2016.
- KAVALIUNAS, D. R., & FRANK, S. G. Liquid crystal stabilization of multiple emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 66, n. 3, p. 586-588, 1978.
- KG, I.-W. G. **T 10 basic ULTRA-TURRAX**. Fonte: IKA designed for scientists: www.ika.com, 2020.
- KUDLA, P. e. Phase behavior of liquid–crystalline emulsion systems. **Journal of colloid and interface science**, v. 349, n. 2, p. 554-559, 2010.
- LIU, Y., & FRIBERG, S. E. Role of liquid crystal in the emulsification of a gel emulsion with high internal phase fraction. **Journal of colloid and interface science**, v. 340, n. 2, p. 261-268, 2009.
- MA, Z. e. New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. **Powder Technology**, v. 111, n. 1-2, p. 66-78, 2000.
- MADANI, K., & FRIBERG, S. Van der Waals interactions in three-phase emulsions. *In: Lösungen und Adsorption*. **Steinkopff, Heidelberg.**, p. 164-171, 1978.
- MORAES, C. e. Development of lamellar gel phase emulsion containing baru oil (*Dipteryx alata* Vog.) as a prospective delivery system for cutaneous application. **Asian journal of pharmaceutical sciences**, v. 13, n. 2, p. 183-190, 2018.
- MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and colloids: Principles and Applications**. New York, U.S.: John Wiley & Sons, Inc, 1999.

- RHEIN, L. D. **SURFACTANTS IN PERSONAL CARE PRODUCTS AND DECORATIVE COSMETICS**. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- ROBBINS, C. R. **Chemical and Physical Behavior of Human Hair**. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 1988.
- ROUSSEAU, D. Fat crystals and emulsion stability—a review. **Food Research International**, v. 33, n. 1, p. 3-14, 2000.
- SCHNABLEGGER, H., & SINGH, Y. **The SAXS Guide – Getting acquainted with the principles**. Austria: Anton Paar GmbH, 2013.
- SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.
- SILVA, A. M. Autoassociação de Sais Complexos de Surfactantes e Copolímeros Aleatórios e Enxertados. **Tese (doutorado)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. Fonte: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/248356>, 2012.
- TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications**. Wokingham, United Kingdom: WILEY-VCH, 2005.
- TADROS, T. F. Cosmetic Emulsions Based on Surfactant Liquid Crystalline Phases: Structure, Rheology and Sensory Evaluation. **Colloids in Cosmetics and Personal Care: Colloids and Interface Science**, v. 4, p. 93-105, 2008.
- TERESCENCO, D. e. Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p. 10-19, 2018.
- VAN DE HULST, H. C. **Light scattering by small particles**. New York: Dover Publications, Inc, 1981.

8. Apêndice

8.1. Apêndice A: Informações suplementares

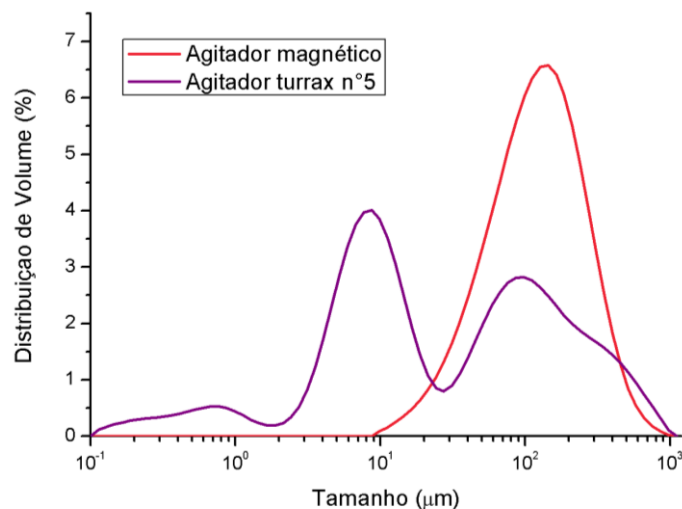


Figura 100: Resultado de Difração de Laser para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 12 meses do preparo.

Tabela 17: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral) após 12 meses do preparo.

12 meses

| Agitador | Média (μm) | Moda 1ª população (μm) | Moda 2ª população (μm) |
|------------|------------|------------------------|------------------------|
| Magnético | 129 ± 3 | - | 144 |
| Turrax n°5 | 23 ± 3 | 9 | 98 |

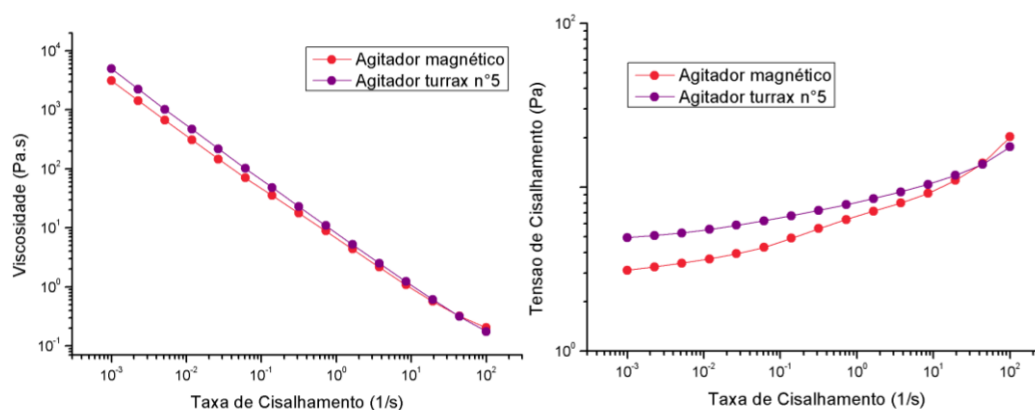


Figura 101: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras do Protocolo O/A (1,85% de óleo mineral).

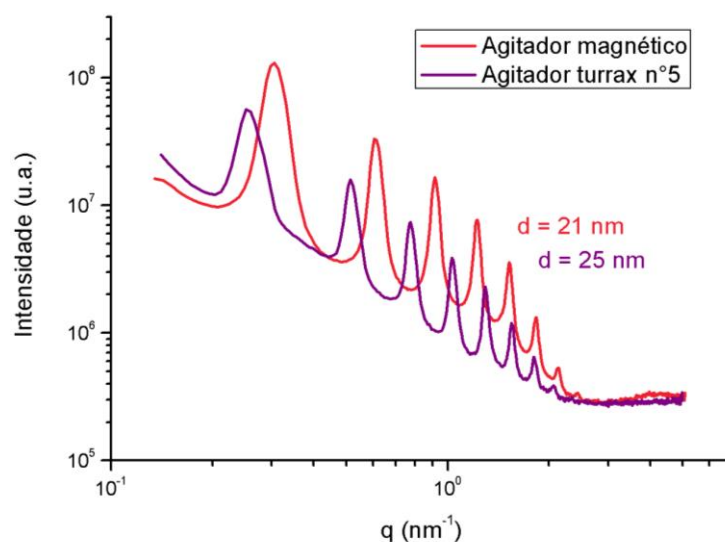


Figura 102: Resultado de SAXS para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral).

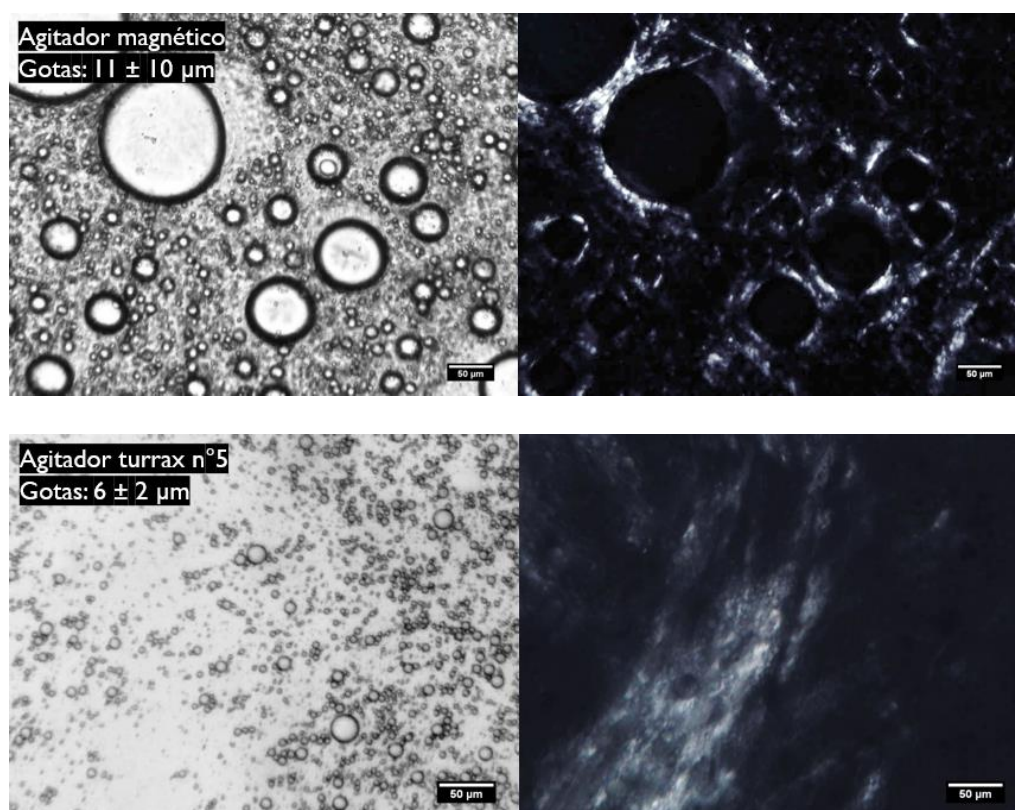


Figura 103: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras do Protocolo O/CL (10% de óleo mineral) após 1 mês do dia do preparo. Os valores indicados como "Gotas" se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm.

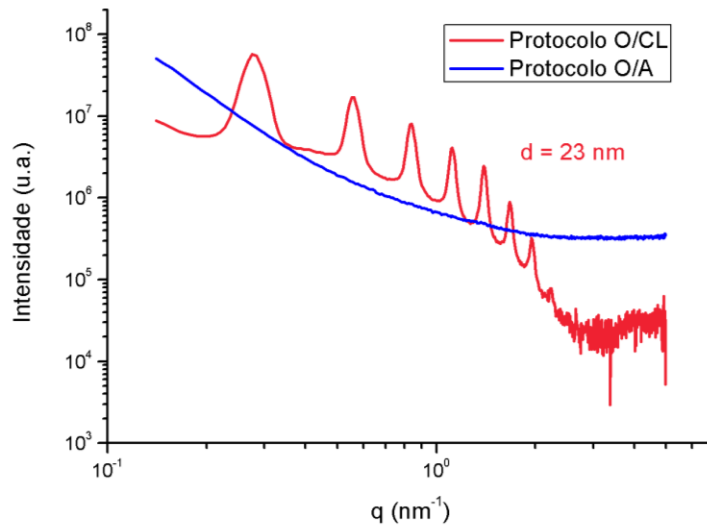


Figura 104: Resultado de SAXS para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral). Protocolo O/CL: 85,5% água, 4,75% CTAC, 4,75% C16OH e 5% óleo. Protocolo O/A: 92,70% água, 0,50% CTAC, 1,80% C16OH e 5% óleo.

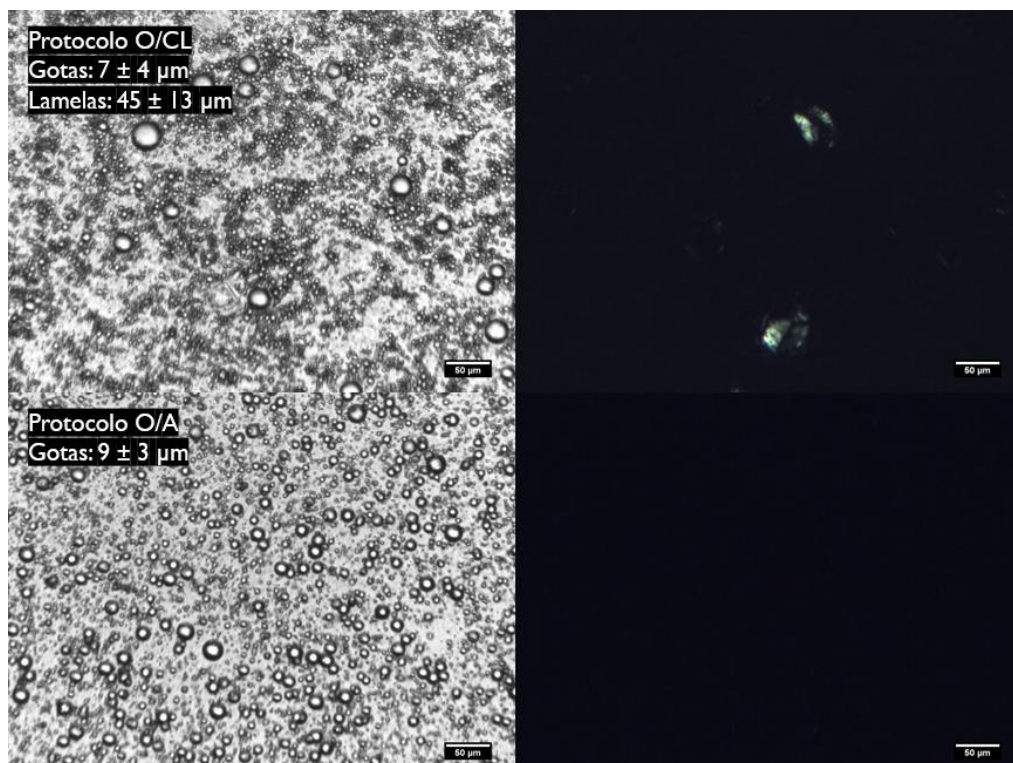


Figura 105: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como “Gotas” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como “Lamelas” se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm .

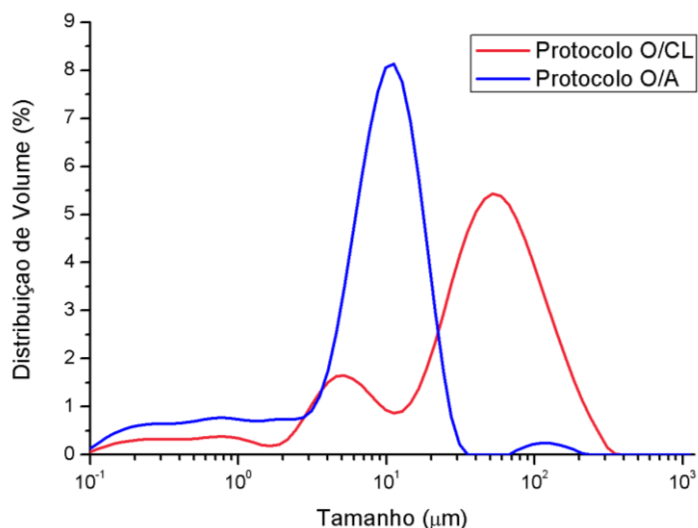


Figura 106: Resultado de Difração de Laser para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo.

Tabela 18: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo.

10 meses

| Protocolo | Média (μm) | Moda 1 ^a população (μm) | Moda 2 ^a população (μm) | Moda 3 ^a população (μm) |
|-----------|----------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| O/CL | $45,1 \pm 0,9$ | 0,8 | 5 | 52 |
| O/A | $9,6 \pm 0,1$ | 0,8 | 11 | - |

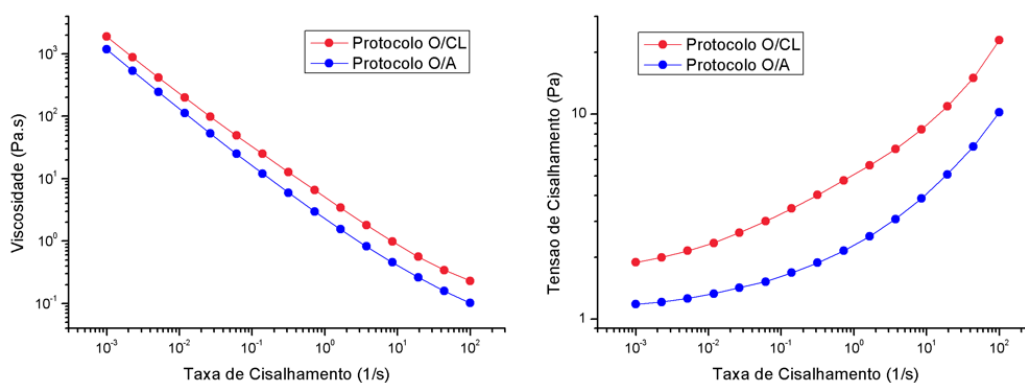


Figura 107: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral).

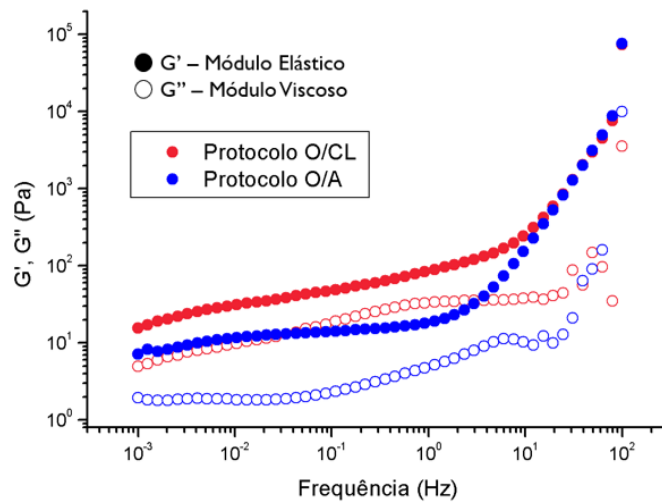


Figura 108: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral).

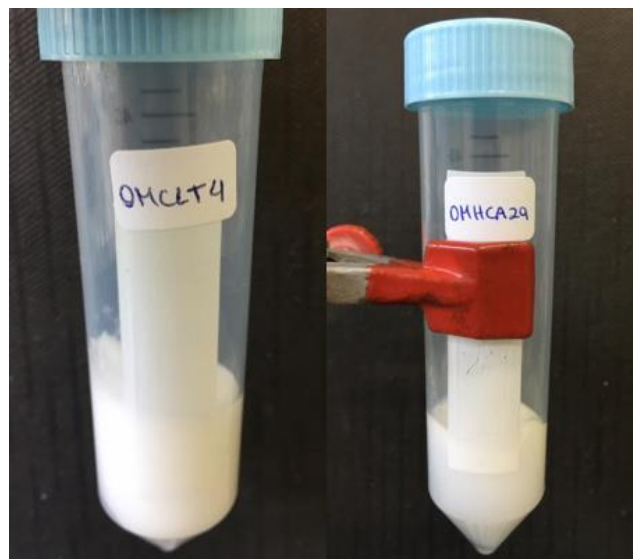
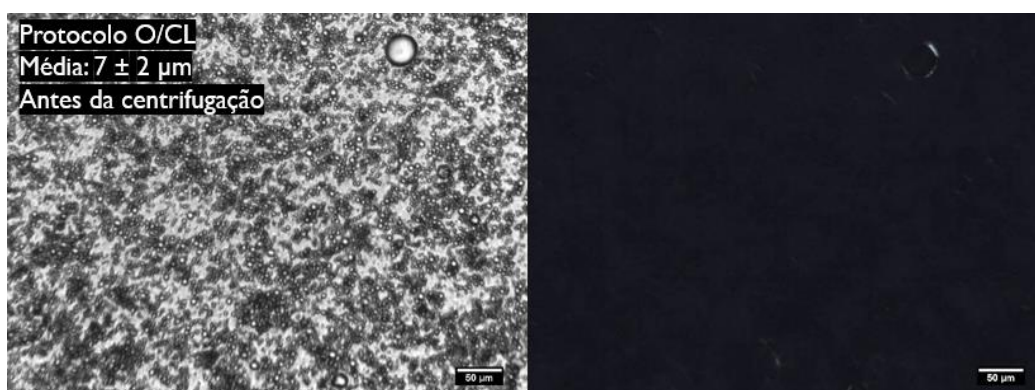


Figura 109: Fotos das amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do dia do preparo.



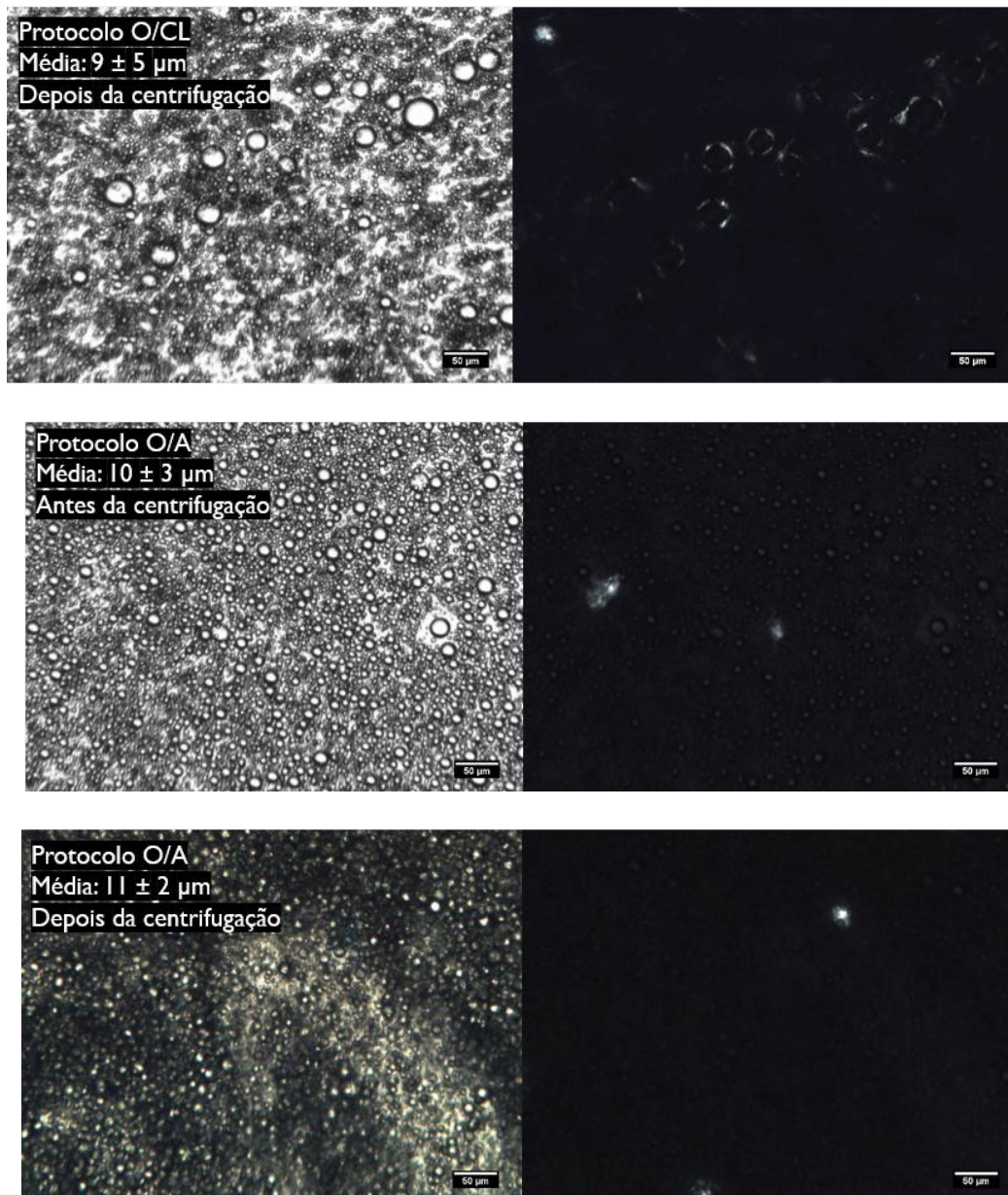


Figura 110: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (5% de óleo mineral) após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: $50 \mu\text{m}$.

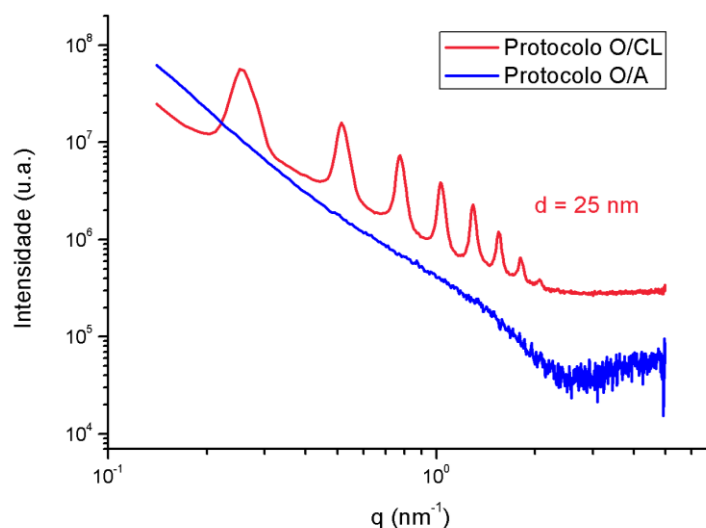


Figura 111: Resultado de SAXS para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral). Protocolo O/CL: 80,7% água, 4,65% CTAC, 4,65% C16OH e 10% óleo. Protocolo O/A: 87,90% água, 0,45% CTAC, 1,65% C16OH e 10% óleo.

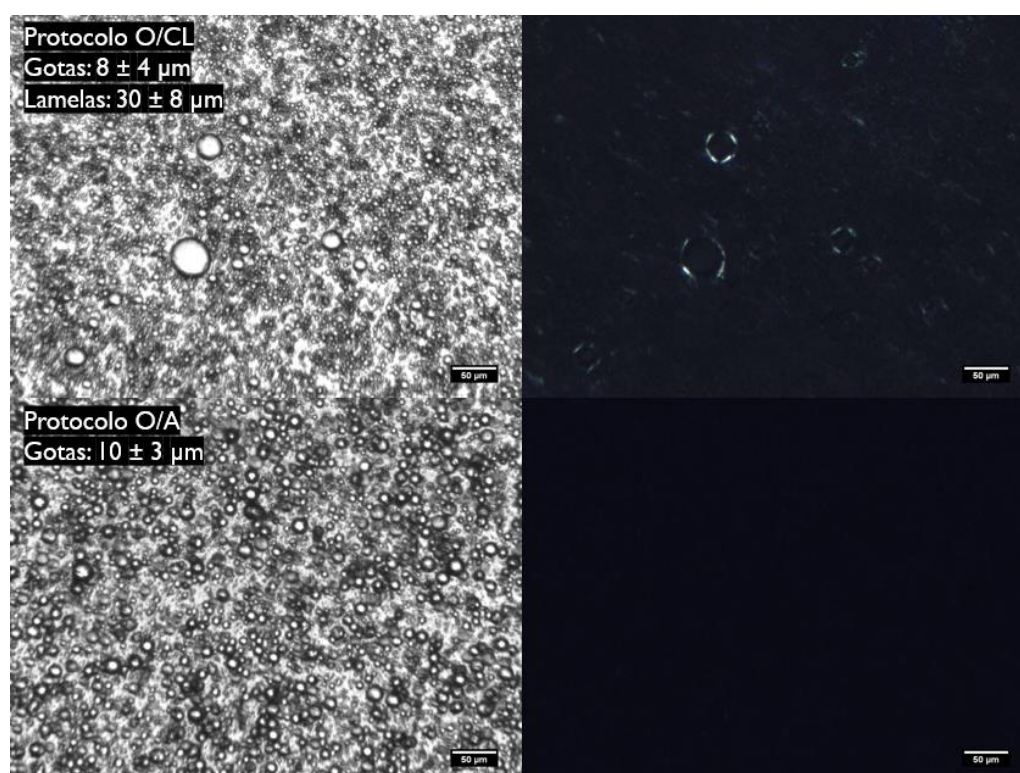


Figura 112: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo. Os valores indicados como "Gotas" se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Os valores indicados como "Lamelas" se referem à média e ao desvio-padrão do tamanho das gotas mais o recobrimento de fase lamelar em volta delas, visível nas imagens de luz polarizada. Barra de escala: 50 μm.

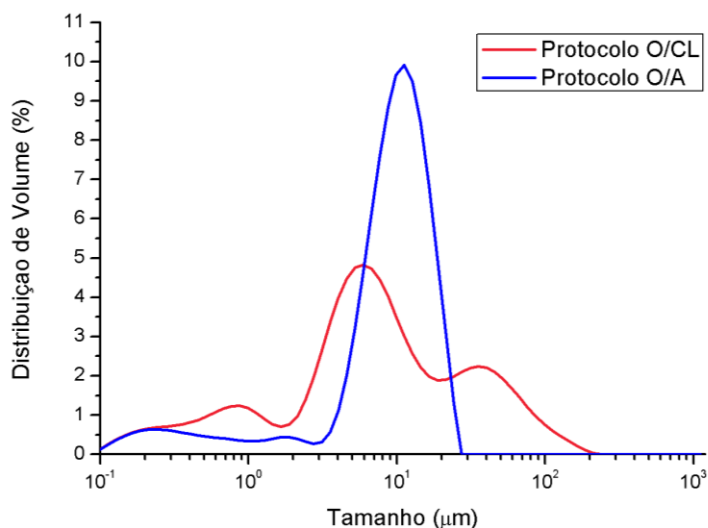


Figura 113: Resultado de Difração de Laser para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo.

Tabela 19: Valores das médias e modas e respectivos desvios-padrão dos tamanhos obtidos pelas amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral) após 10 meses do dia do preparo.

10 meses

| Protocolo | Média (µm) | Moda 1ª população (µm) | Moda 2ª população (µm) | Moda 3ª população (µm) |
|-----------|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| O/CL | 7,3 ± 0,1 | 0,9 | 6 | 35 |
| O/A | 10,4 ± 0,1 | 0,2 | 11 | - |

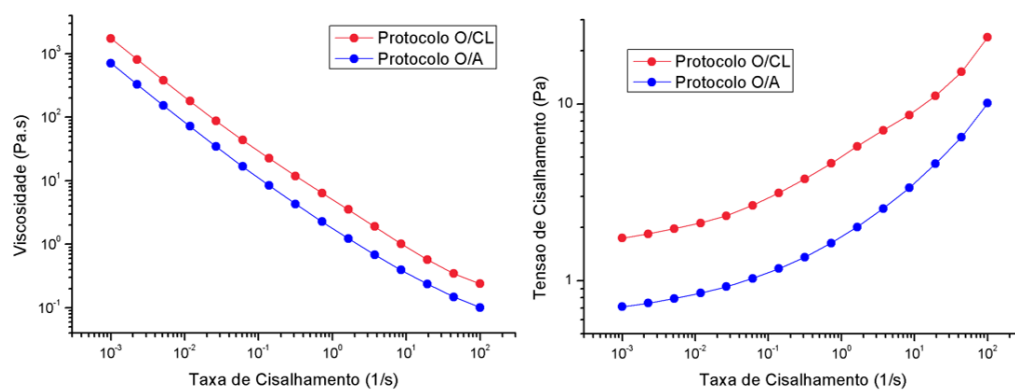


Figura 114: Resultado da Curva de Fluxo para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral).

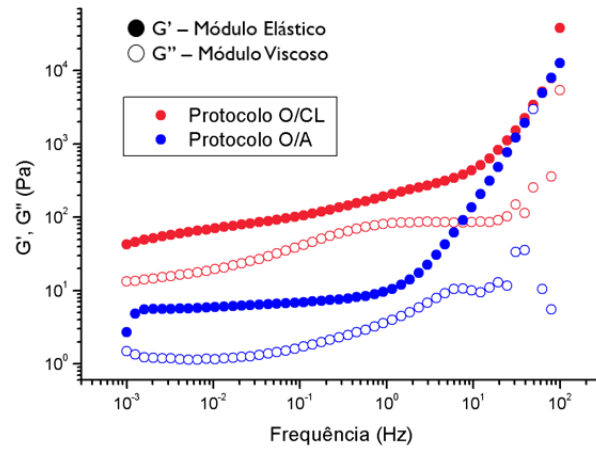
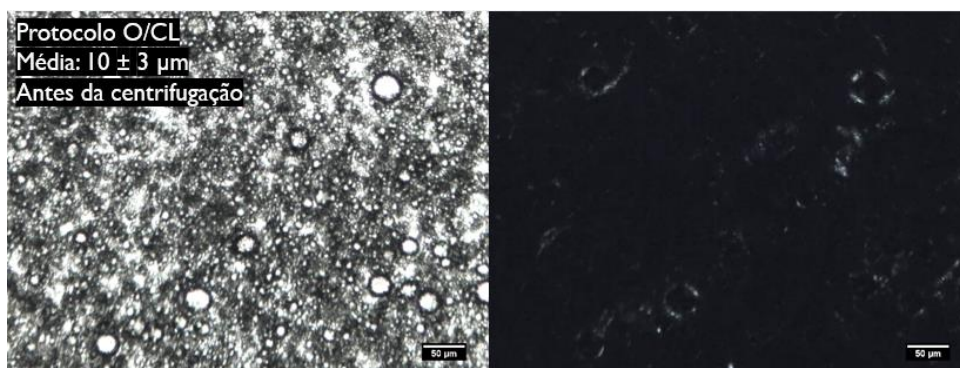


Figura 115: Resultado do Ensaio Oscilatório para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral).



Figura 116: Fotos das amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax n°5 (10% de óleo mineral) após centrifugação e 16 meses do dia do preparo.



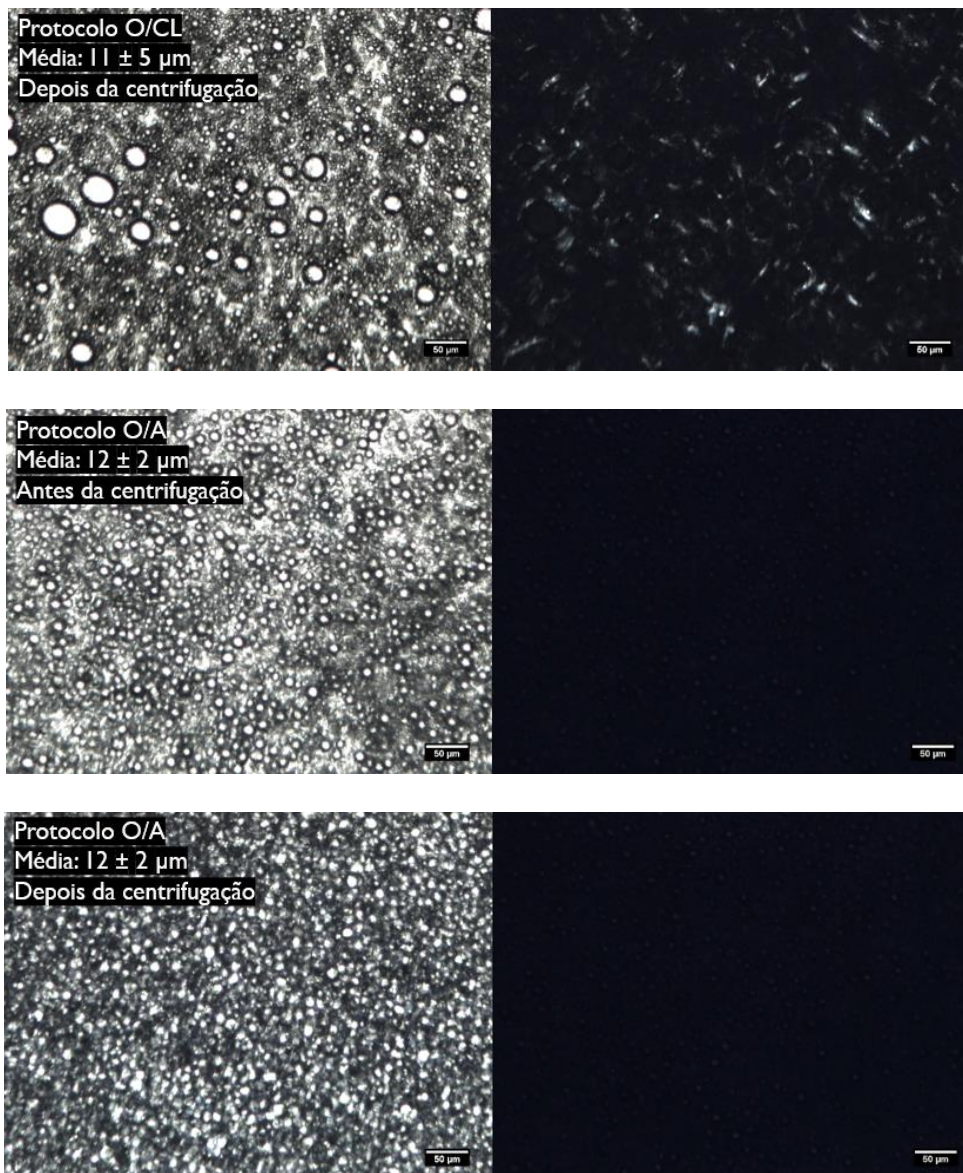



Figura 117: Resultado de Microscopia Óptica sob luz normal e luz polarizada para as amostras dos Protocolos O/CL e O/A com agitação turrax nº5 (10% de óleo mineral) após 16 meses do dia do preparo, antes e depois da centrifugação. Os valores indicados como “Média” se referem à média do diâmetro das gotas e seu respectivo desvio-padrão. Barra de escala: 50 μm .

8.2. Apêndice B: Documentos comprobatórios de autorização para reprodução de imagens

Permissão referente a Figura 12:



Thank you for your order!

Dear Ms. Paola Duarte,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.



Order Summary

| | |
|---------------|---------------------------------------------------------|
| Licensee: | Ms. Paola Duarte |
| Order Date: | Nov 6, 2020 |
| Order Number: | 4943251244097 |
| Publication: | Journal of Colloid and Interface Science |
| Title: | Surfactant association structure and emulsion stability |
| Type of Use: | reuse in a thesis/dissertation |
| Order Total: | 0.00 USD |


View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,
Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-230-3415 / +1-978-646-2777
customer@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>

Permissão referente a Figura 15:



Thank you for your order!

Dear Ms. Paola Duarte,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.



Order Summary

| | |
|---------------|-------------------------------------------------------|
| Licensee: | Ms. Paola Duarte |
| Order Date: | Nov 6, 2020 |
| Order Number: | 4943270152789 |
| Publication: | Journal of Colloid and Interface Science |
| Title: | Phase behavior of liquid-crystalline emulsion systems |
| Type of Use: | reuse in a thesis/dissertation |
| Order Total: | 0.00 USD |


View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,
Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-230-3415 / +1-978-646-2777
customer@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>

Permissão referente a Figura 16:



Thank you for your order!

Dear Ms. Paola Duarte,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.


Order Summary

| | |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Licensee: | Ms. Paola Duarte |
| Order Date: | Nov 6, 2020 |
| Order Number: | 4943270485774 |
| Publication: | Current Opinion in Colloid & Interface Science |
| Title: | Fat crystals and water-in-oil emulsion stability reuse in a thesis/dissertation |
| Type of Use: | reuse in a thesis/dissertation |
| Order Total: | 0.00 USD |


View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,
Copyright Clearance Center

Tel: +1-955-239-3415 / +1-978-646-2777
customerscare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>



Permissão referente às Figura 17 e Figura 18:



Home Help Email Support Paola Duarte ▾

Preparation of liquid crystal emulsion and its application performance study

Author: Jia Bing., Zhang Qian-je, et al

Publication: Journal of Dispersion Science and Technology

Publisher: Taylor & Francis

Date: Jan 2, 2018

Rights managed by Taylor & Francis

Thesis/Dissertation Reuse Request

Taylor & Francis is pleased to offer reuses of its content for a thesis or dissertation free of charge contingent on resubmission of permission request if work is published.

BACK CLOSE