



**Lukas Costa Macedo**

**Partículas líquido-cristalinas estabilizadas  
por surfactantes etoxilados em dispersões  
aquosas**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química do departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Orientador(a): Prof. Ana Maria Percebom

Rio de Janeiro

Dezembro de 2020



**Lukas Costa Macedo**

**Partículas líquido-cristalinas estabilizadas  
por surfactantes etoxilados em dispersões  
aquosas**

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.

**Prof.<sup>a</sup> Ana Maria Percebom**

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Aurora Pérez Gramatges**

Departamento de Química – PUC-Rio

**Dra.<sup>a</sup> Letícia Vitorazi**

Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais - UFF

**Dra.<sup>a</sup> Sonia Letichevsky**

Departamento de Engenharia Química e Materiais – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 9 de dezembro de 2020

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

### **Lukas Costa Macedo**

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2018. Participou de pesquisas em diferentes áreas da físico-química durante a graduação e pós-graduação (mestrado). É pesquisador no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&NLab) da PUC-Rio. Atua principalmente na área de formulação com surfactantes e com vasto conhecimento em Físico-Química de Coloides.

### Ficha Catalográfica

Macedo, Lukas Costa

Partículas líquido-cristalinas estabilizadas por surfactantes etoxilados em dispersões aquosas / Lukas Costa Macedo ; orientadora: Ana Maria Percebom. – 2020.

134 f. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Química - Teses. 2. Cristais líquidos. 3. Surfactante etoxilado. 4. SAXS. 5. Dispersão líquido-cristalina. 6. Surfactante. I. Percebom, Ana Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

## Agradecimentos

Aos meus pais, Martha e Vamberto, por todo amor, carinho, apoio e suporte em todos os momentos da minha vida. Obrigado por sempre me incentivarem e acreditarem em mim independente de qualquer momento ou situação.

Aos meus irmãos, Isadora e Renato, por todo o amor e parceria de sempre. Vocês foram essenciais para tornarem minha vida mais fácil e mais em rica ao longo desses anos. Obrigado por estarem diariamente ao meu lado celebrando minhas conquistas e me dando forças para lutar pelos meus sonhos. Obrigado por serem meu norte e me fazerem entender o real sentido da palavra família.

À toda minha família por todo apoio ao longo da minha vida e por sempre vibrarem com minhas conquistas. Em especial, à minha avó Claudia, por todo carinho, tanto ensino e por me ensinar a ser uma pessoa melhor e mais responsável. Um outro agradecimento especial aos meus tios, Renata e Richard, por acreditarem tanto em mim e me darem suporte sempre.

À minha psicanalista, Lília Corrêa, por me auxiliar no meu processo de autoconhecimento. Obrigado por me fazer enfrentar meus medos e me ensinar a ser e buscar minha melhor versão.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa do Laboratório de Macromoléculas & Nanopátículas (M&N Lab). Obrigado por tanta troca de conhecimento e ajuda mútua. Em especial, à Gabriela Fonseca, por sempre me incentivar e estar ao meu lado dentro e fora do laboratório. Obrigado por tornar essa jornada mais leve. Um outro agradecimento especial à Paola Duarte, minha melhor amiga, por sempre acreditar em mim e me fazer buscar minha melhor versão. Obrigado por tanta sintonia e por me permitir fazer parte da sua vida desde que éramos muito crianças. Você foi essencial na minha trajetória tanto acadêmica quanto pessoal. Obrigado por sempre me ouvir e estar ali para mim quando precisei. Não consigo mais me imaginar sem você ao meu lado.

Às minhas amigas do colégio Teresiano, Barbara Lessa, Mariana Dias, Mariana Fadul e Mariana Souza, por estarem sempre presentes em minha vida. Em especial, à Isabela Almeida, minha melhor amiga, por estar sempre ao meu lado tornando a vida mais leve.

À minha melhor amiga, Camila Montes, por sempre acreditar em mim e me motivar tanto. Obrigado por me ouvir, acolher e dar apoio sempre que precisei.

Aos meus melhores amigos, Pedro e Victor, por tanta troca e tantos momentos de leveza que me ajudaram a continuar em minha trajetória.

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

Aos funcionários e professores da PUC-Rio, por todo suporte e ensinamentos.

À CAPES, pelos auxílios concedidos que foram essenciais para a realização deste trabalho.

E, claro, à minha orientadora, Professora Ana Maria Percebom, por acreditar no meu potencial e ser uma referência para mim. Obrigado por me inspirar a querer conhecer cada vez mais e por tanto conhecimento transmitido. Obrigado por se preocupar não só com minha vida acadêmica, mas com minha vida pessoal também. Sua paixão pela pesquisa e ensino me encheram de orgulho e me fez acreditar ter escolhido a pessoa certa para me guiar por todos esses anos, tanto na graduação com os projetos de IC e TCC, quanto na pós-graduação com este trabalho. Obrigado por me fazer crescer, estar sempre disponível e por me incentivar tanto.

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

## RESUMO

Macedo, Lukas Costa; Percebom, Ana. **Partículas líquido-cristalinas estabilizadas por surfactantes etoxilados em dispersões aquosas**. Rio de Janeiro, 2020. 134p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Cristais líquidos são formados em alta concentração de surfactantes e apresentam muitas propriedades interessantes como a auto-organização, alta capacidade de incorporação de substâncias hidrofóbicas, propriedades reológicas únicas, além de conservarem as propriedades úteis e versáteis dos surfactantes. Entretanto, devido sua alta viscosidade, são inviáveis para determinadas aplicações, como por sprays e por injeções, por exemplo. Portanto, o objetivo principal deste trabalho é dispersar e estabilizar os cristais líquidos sob a forma de partículas em meio aquoso, que sejam capazes de encapsular óleos e/ou substâncias hidrofóbicas, mantendo. Para isso, diferentes sistemas foram preparados combinando surfactantes iônicos, álcoois graxos e surfactantes não-iônicos etoxilados, com diferentes comprimentos de cadeias. A adição de álcoois graxos a surfactantes iônicos já é comumente usada para garantir a formação de cristais líquidos de estrutura lamelar. E a adição de surfactantes etoxilados foi realizada como uma tentativa de promover a dispersão dos cristais líquidos na forma de partículas em água. Isso se daria graças às cadeias etoxiladas hidrofílicas que poderiam se estender em direção ao meio aquoso, garantindo uma alta estabilização. Para o planejamento otimizado destes sistemas, primeiramente foi realizado um estudo de caracterização das estruturas formadas entre os pares dos reagentes em água, que permitiu compreender o efeito das diferentes proporções entre eles. A partir disso, algumas composições foram selecionadas para o preparo e caracterização das dispersões de partículas líquido-cristalinas. Os resultados de espalhamento de raios X a baixos ângulos e microscopia óptica confirmaram a estrutura líquido-cristalina lamelar, forneceram informações sobre a morfologia e dimensões das partículas. Por fim, foram realizados testes que confirmaram a capacidade de incorporação de óleo mineral pelas partículas selecionadas. Estes sistemas possuem a vantagem de serem preparados com substâncias já amplamente utilizadas na indústria de cosméticos. Desta forma, se confirmado o potencial de aplicação para liberação controlada, poderiam ser

facilmente direcionados para aplicações em escala industrial com matérias primas de fácil acesso, com bastante disponibilidade comercialmente e custos relativamente baixos.

**Palavras-chave:** cristais líquidos, surfactante etoxilado, SAXS, dispersão líquido-cristalina, surfactante.

## ABSTRACT

Macedo, Lukas Costa; Percebom, Ana (Advisor). **Liquid-crystalline particles stabilized by ethoxylated surfactants in aqueous dispersions.** Rio de Janeiro, 2020. 134p. Masters dissertation – Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Liquid crystals are formed in high concentration of surfactants and present many interesting properties such as self-organization, high uptake capacity of hydrophobic substances, unique rheological properties, despite of keeping the useful and versatile properties of surfactants. However, due to their high viscosity, they are inadequate to certain applications, such as spraying or injections. Hence, the main objective of this work is dispersing and stabilizing liquid crystals in the shape of particles in aqueous medium, being capable of encapsulate oils and / or hydrophobic substances. For this, different systems were prepared by combining ionic surfactants, fatty alcohols and ethoxylated non-ionic surfactants, with different chain lengths. The addition of fatty alcohols to ionic surfactants is commonly used to guarantee the formation of liquid crystals with lamellar structure. And the addition of ethoxylated surfactants was performed as an attempt to promote the dispersion of liquid crystal in the shape of particles in water. It should occur due to the hydrophilic chains of ethylene oxide, which could extend towards the aqueous medium, guaranteeing high stability. To optimize the design of the systems, first, a study was performed to characterize the structures formed by the pairs of reactants in water, allowing to comprehend the effect of different proportions between them. From that, some compositions were selected to the preparation and characterization of dispersions of liquid-crystalline particles. The results of Small Angle X-Ray Scattering and optical microscopy confirmed the lamellar liquid-crystalline structure and provided information about the morphology and dimensions of the particles. Finally, tests were performed to confirm the capacity of uptake mineral oil by the selected particles. These systems possess the advantage of being prepared with substances widely used in the cosmetics industry. Thus, if the potential application to controlled delivery is confirmed, they could easily be directed to applications in industrial scale with easily accessible raw materials, with plenty of commercial availability and relatively low costs.

**Keywords:** liquid crystals, ethoxylated surfactant, SAXS, liquid crystals dispersion, surfactant.

## Sumário

1	Introdução.....	20
1.1	Surfactantes .....	21
1.2	Auto-associação.....	22
1.3	Cristal Líquido .....	23
1.4	Parâmetro de Empacotamento Crítico.....	24
1.5	Álcoois graxos .....	25
1.6	Surfactante etoxilado.....	25
2	Revisão bibliográfica.....	26
2.1	Uso de n-álcoois de cadeia longa em sistemas ternários .....	26
2.2	Estruturas lamelares diferentes: Fases $L\alpha$ e $L\beta$ .....	27
2.3	Efeito do preparo do sistema.....	30
2.4	Mudanças nos comportamentos viscoelásticos .....	31
2.5	Caracterização por SAXS.....	33
2.6	Sistemas ternários em formulações cosméticas .....	34
2.7	Comportamento de fases e sistemas ternários com uso de surfactante etoxilado.....	36
2.8	Nanopartículas de surfactantes e polímeros para incorporação de óleos .....	39
3	Objetivos.....	40
3.1	Objetivos específicos.....	40
4	Metodologia .....	41
4.1	Materiais.....	41
4.2	Método de preparo de amostras.....	42
4.2.1	Amostras de SDS + n-dodecanol em água .....	44
4.2.2	Amostras de SDS + $C_{12}EO_{10}$ em água .....	44
4.2.3	Amostras de n-dodecanol + $C_{12}EO_{10}$ em água.....	44
4.2.4	Amostras de SDS + n-dodecanol + $C_{12}EO_{10}$ em água.....	45
4.2.5	Amostras de SDS + n-dodecanol + $C_{12}EO_{23}$ em água.....	45
4.2.6	Amostras de CTAC + n-hexadecanol em água .....	46
4.2.7	Amostras de CTAC + $C_{16}EO_{20}$ em água.....	47

4.2.8 Amostras de n-hexadecanol + C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em água .....	47
4.2.9 Amostras de CTAC + n-hexadecanol + C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em água.....	47
4.2.10 Incorporação de óleo nas dispersões líquido-cristalinas .....	48
4.3 Técnicas de caracterização .....	49
4.3.1 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS).....	49
4.3.2 Microscopia Óptica de Polarização .....	53
5 Resultados e Discussão.....	55
5.1 Sistemas Ternários.....	55
5.1.1 Sistema: CTAC + n-hexadecanol + água .....	55
5.1.2 Sistema: SDS + n-dodecanol + água .....	61
5.1.3 Sistema: CTAC + C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> + água.....	67
5.1.4 Sistema: SDS + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> + água .....	72
5.1.5 Sistema: n-hexadecanol + C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> + água .....	76
5.1.6 Sistema: n-dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> + água.....	80
5.1.7 Conclusões parciais – Sistemas Ternários.....	87
5.2 Sistemas Quaternários .....	88
5.2.1 Sistema: CTAC + n-hexadecanol + C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> + água.....	88
5.2.2 Sistema: SDS + n-dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> + água.....	93
5.2.3 Sistema: SDS + n-Dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> + Água.....	97
5.3 Considerações .....	102
5.4 Sistema CCH: CTAC + n-hexadecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> + água .....	102
5.5 Componentes .....	104
5.6 Testes de incorporação de óleo.....	108
6 Conclusões.....	118
6.1 Propostas para trabalhos futuros.....	119
7 Referências bibliográficas .....	120
Apêndice I: Cálculos referentes à Fórmula de Tanford e à espessura da camada de água interlamelar. ....	123
Apêndice II: Aquecimento dos sistemas SDS + n-dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> ou C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> para melhorar a estabilidade.....	124

Apêndice III: Método de preparo alternativo para DSE20.....	126
Apêndice IV: Método de preparo alternativo para C12SD .....	128
Apêndice V: Fotos das aparências das amostras .....	130

## Lista de figuras

Figura 1 – Esquema de formação das partículas líquido-cristalinas para o sistema quaternário água + SDS + n-dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> . ....	20
Figura 2 - Representação de uma molécula de surfactante, sendo a cauda azul a cadeia carbônica apolar e a parte vermelha a cabeça polar. ....	22
Figura 3 - Representação de uma micela, sendo a cauda azul a cadeia carbônica apolar e a parte vermelha a cabeça polar. ....	22
Figura 4 – Exemplos mais comuns de tipos de cristal líquido: (a) cúbica, (b) hexagonal e (c) lamelar. Adaptado da referência <sup>6</sup> .....	24
Figura 5 – Representação de diferentes faixas do valor de CPP associadas às estruturas diferentes conforme se diminui a curvatura. Adaptação de referência <sup>1</sup> . ....	24
Figura 6 – Representação das bicamadas das fases L $\beta$ e L $\alpha$ . Adaptação de referência <sup>11</sup> .....	29
Figura 7 – Estrutura do surfactante catiônico CTAC. ....	41
Figura 8 – Estrutura do surfactante etoxilado C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> . ....	41
Figura 9 – Estrutura do surfactante etoxilado C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> . ....	41
Figura 10 – Estrutura do álcool graxo n-dodecanol. ....	41
Figura 11 – Estrutura do surfactante etoxilado C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> . ....	42
Figura 12 – Estrutura do álcool graxo n-hexadecanol. ....	42
Figura 13 – Estrutura do surfactante aniônico SDS. ....	42
Figura 14 – Diagrama de blocos dos diversos sistemas, sendo em vermelho (16C) e em azul (12C). (a) surfactantes iônico e etoxilado + álcool graxo. (b) surfactante iônico + álcool graxo. (c) surfactante etoxilado + álcool graxo. (d) surfactantes iônico e etoxilado. ....	43
Figura 15 – Esquema de representação da distância interlamelar. ....	53
Figura 16 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC e n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	57
Figura 17 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC e n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	57
Figura 18: Imagens Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total de 10% mistura de CTAC, n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50 $\mu$ m. ....	60

Figura 19 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 9 : 1 n-dodecanol.	62
Figura 20 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 8 : 2 n-dodecanol.	63
Figura 21 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 7 : 3 n-dodecanol.	63
Figura 22 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.....	64
Figura 23: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total de 10% mistura de SDS e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50 µm. ....	67
Figura 24 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de CTAC e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> , em água a 25,0 °C, na proporção CTAC 7 : 3 C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	69
Figura 25 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de CTAC e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> , em água a 25,0 °C, na proporção CTAC 5 : 5 C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	69
Figura 26 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de CTAC e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> , em água a 25,0 °C, na proporção CTAC 3 : 7 C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	70
Figura 27 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.....	71
Figura 28 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> , em água a 25,0 °C, na proporção SDS 7 : 3 C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	73
Figura 29 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> , em água a 25,0 °C, na proporção SDS 5 : 5 C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	73
Figura 30 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> , em água a 25,0 °C, na proporção SDS 3 : 7 C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> . Sendo a	

curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	74
Figura 31 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	75
Figura 32 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de n-hexadecanol e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	77
Figura 33 – Tendência do comportamento do sistema C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> + n-Hexadecanol + Água. ....	78
Figura 34: Imagens Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 10% mistura de C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> e n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50 µm. ....	79
Figura 35 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> 7 : 3 n-dodecanol. ....	81
Figura 36 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> 5 : 5 n-dodecanol. ....	81
Figura 37 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> 3 : 7 n-dodecanol. ....	82
Figura 38 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> 7 : 3 n-dodecanol. Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	83
Figura 39 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> 5 : 5 n-dodecanol. Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela. ....	83
Figura 40 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	85
Figura 41: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 10% mistura de C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Barra de escala: 50 µm. ....	86

Figura 42 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC, n-hexadecanol e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	89
Figura 43 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 1% de mistura de CTAC, n-hexadecanol e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	90
Figura 44: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de CTAC, n-hexadecanol e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50 µm. ....	91
Figura 45: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de CTAC, n-hexadecanol e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 40x. Barra de escala: 50 µm. ....	92
Figura 46: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de CTAC, n-hexadecanol e C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 80x. Barra de escala: 50 µm. ....	92
Figura 47 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	94
Figura 48 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 1% de mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	95
Figura 49: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50 µm. ....	96
Figura 50: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 40x. Barra de escala: 50 µm. ....	96
Figura 51: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 80x. Barra de escala: 50 µm. ....	96

Figura 52 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	98
Figura 53 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 1% de mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	99
Figura 54 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>x</sub> em proporções iguais, em água a 25,0 °C. ....	100
Figura 55: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50 µm. ....	101
Figura 56: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 40x. Barra de escala: 50 µm. ....	101
Figura 57: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 80x. Barra de escala: 50 µm. ....	101
Figura 58 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC, n-hexadecanol e C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C. ....	103
Figura 59 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de surfactante iônico em água a 25,0 °C. ....	104
Figura 60 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de surfactante etoxilado em água a 25,0 °C. ....	105
Figura 61 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de n-hexadecanol em água a 25,0°C. ....	106
Figura 62 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de n-dodecanol em água a 25,0 °C. ....	107
Figura 63: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de SDS, n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 µm. ....	109
Figura 64: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de SDS, n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> e óleo mineral, em água a temperatura	

ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . .....	110
Figura 65: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de CTAC, n-hexadecanol, $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$ e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . .....	111
Figura 66: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de n-hexadecanol, $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$ e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . .....	112
Figura 67: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de n-hexadecanol, $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$ e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . .....	113
Figura 68: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de n-hexadecanol, $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$ e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . .....	115
Figura 69: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de CTAC, n-hexadecanol, $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$ e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 $\mu\text{m}$ . .....	117
Figura 70 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de SDS, n-dodecanol e $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ em água a 25,0 $^{\circ}\text{C}$ . .....	127
Figura 71 – Curvas de SAXS de amostra contendo um total de 10% de SDS, n-dodecanol e $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ em água a 25,0 $^{\circ}\text{C}$ . .....	129
Figura 72 - Aparência da amostra DS5 do sistema SDS + n-dodecanol + água. ....	130
Figura 73 - Aparência da amostra DE4 do sistema $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ + n-dodecanol + água. ....	131
Figura 74 - Aparência da amostra DE6 do sistema $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ + n-dodecanol + água. ....	131
Figura 75 - Aparência da amostra DE8 do sistema $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ + n-dodecanol + água. ....	132
Figura 76 - Aparência da amostra CE6 do sistema CTAC + $\text{C}_{16}\text{EO}_{20}$ + água... ..	133
Figura 77 - Aparência da amostra DSEV12 do sistema SDS + n-dodecanol + $\text{C}_{12}\text{EO}_{23}$ + água. ....	134

## Lista de tabelas

Tabela 1: Composição do sistema composto por CTAC, n-hexadecanol e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS. ....	56
Tabela 2: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS. ....	61
Tabela 3: Composição do sistema composto por CTAC, C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste. ....	68
Tabela 4: Composição do sistema composto por SDS, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste. ....	72
Tabela 5: Composição do sistema composto por n-hexadecanol, C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste. ....	76
Tabela 6: Composição do sistema composto por n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste. ....	80
Tabela 7: Composição do sistema composto por CTAC, n-hexadecanol, C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS. ....	88
Tabela 8: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS. ....	93
Tabela 9: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS. ....	98
Tabela 10: Composição do sistema composto por CTAC, n-hexadecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS. ....	103
Tabela 11: Proporção entre óleo mineral e partículas líquido cristalinas dispersas de diferentes sistemas. ....	116
Tabela 12: Tempo de aquecimento sob agitação e temperatura máxima atingida. ....	124
Tabela 13: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e água em fração mássica, vetor de espalhamento (q) e distância interlamelar (d). ....	127
Tabela 14: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol, C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> e água em fração mássica, vetor de espalhamento (q) e distância interlamelar (d). ....	128

## Lista de abreviaturas

CMC - Concentração micelar crítica

CPP - Parâmetro de empacotamento crítico (do inglês, *Critical Packing Parameter*)

d – Distância interlamelar

DLS - Espalhamento de Luz Dinâmico (do inglês, *Dynamic Light Scattering*)

DSC - Varredura Diferencial de Calorimetria (do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*)

EO - Grupos de oxietileno

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NPs – Nanopartículas

q – Vetor de espalhamento

SAXS - Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (do inglês, *Small-Angle X-Ray Scattering*)

SLD – Densidade eletrônica de espalhamento (do inglês, *Scattering Length Density*)

TEM - Microscopia Eletrônica de Transição

TG – Termogravimetria

WAXS - Espalhamento de Raios X a Altos Ângulos (do inglês, *Wide-Angle X-Ray Scattering*)

## 1 Introdução

Os cristais líquidos são formados em alta concentração de surfactantes e possuem inúmeras vantagens como a auto-organização espontânea, alta capacidade de incorporação de ativos hidrofóbicos, além de conservarem as propriedades úteis e versáteis dos surfactantes.<sup>1-3</sup> Entretanto, devido sua alta viscosidade, existem aplicações que acabam sendo inviabilizadas. Por conta disso, o objetivo deste trabalho foi dispersar e estabilizar os cristais líquidos sob a forma de partículas em meio aquoso, com viscosidade próxima à da água, visando-se o encapsulamento e liberação controlada de óleos e/ou ativos hidrofóbicos. Para isso, combinou-se surfactantes iônicos (tanto catiônicos quanto aniônicos) com álcoois graxos para diminuir a curvatura das micelas e promover a formação dos cristais líquidos de fase lamelar. Além disso, realizou-se a adição de um surfactante etoxilado, de forma que as cadeias de óxido de etileno (EO), por serem hidrofílicas, dispersassem e estabilizassem os cristais líquidos de fase lamelar através de partículas em meio aquoso. O esquema pode ser representado pela Figura 1.

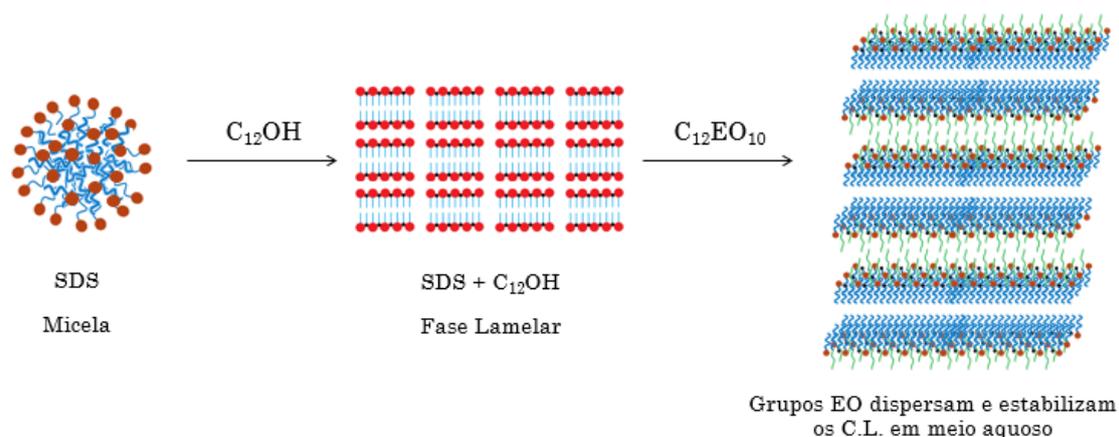


Figura 1 – Esquema de formação das partículas líquido-cristalinas para o sistema quaternário água + SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{10}$ .

Assim, a fim de se entender melhor as interações entre os componentes, para uma melhor otimização das partículas formadas, foi realizado previamente um estudo entre os pares dos reagentes através do comportamento de fases de sistemas ternários e quaternários. Portanto, foi possível otimizar as proporções para uma formulação da dispersão da fase lamelar e compreender o papel dos

diferentes componentes na formação das estruturas finais. Ademais, realizou-se o desenvolvimento de um novo método de dispersão de cristais líquidos em meio aquoso sem utilização de polímeros. Assim, o sistema poderia ser direcionado para escala industrial visto que se utilizariam apenas substâncias que já se encontram em produtos de prateleira, por exemplo na indústria cosmética, de produtos de limpeza e agroquímica, sendo as matérias primas de fácil acesso e com custo de mercado.

Encontram-se na literatura muitos estudos relacionados ao comportamento de fases de sistemas ternários como: surfactante / co-surfactante / água ou surfactante / óleo / água. Entretanto, há menos estudos referentes a sistemas ternários e quaternários formados pelo menos por dois surfactantes diferentes e água. O presente trabalho teve como objetivo estudar mais sobre esse tipo de sistema, a fim de se compreender o comportamento de fases dessas misturas resultantes e sua consequente caracterização.

Uma boa justificativa para a realização deste projeto é o fato de se poder utilizar esse sistema para a incorporação de óleos ou outros ativos hidrofóbicos no futuro, sendo de grande uso para áreas farmacológicas através do carreamento de fármacos e nas áreas de cosméticos, de produtos de limpeza e agroquímica na formulação de diversas mercadorias.

## 1.1 Surfactantes

Os surfactantes são moléculas amplamente usadas em formulações industriais, como por exemplo em produtos cosméticos, de limpeza, agroquímicos, e estão cada vez mais presentes em nosso cotidiano, principalmente em soluções aquosas.

Tais moléculas apresentam propriedades tensoativas, possuem capacidade de se posicionar espontaneamente em interfaces e tem tendência a se auto-associarem, formando estruturas organizadas em solução. Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, apresentam tanto uma cabeça hidrofílica (parte polar) quanto uma cauda hidrofóbica (parte apolar). Sendo assim, seu grupo hidrofílico pode ser de diferentes tipos, como não-iônicos (sem carga), iônicos podendo ser tanto catiônicos (carga positiva) quanto aniônicos (carga negativa) ou zwitteriônicos (ambas as cargas).<sup>1,2,4,5</sup>

Os surfactantes, quando estão em solução são capazes de diminuir a tensão superficial do meio até um determinado valor limite, ao ser atingida a concentração micelar crítica (CMC).



Figura 2 - Representação de uma molécula de surfactante, sendo a cauda azul a cadeia carbônica apolar e a parte vermelha a cabeça polar.

## 1.2 Auto-associação

Conforme se aumenta a concentração de surfactante em solução, parte das moléculas se dissolvem no meio e outra parte se adsorvem nas interfaces até uma situação de saturação, quando se atinge a concentração micelar crítica (CMC). A partir desta concentração, as moléculas de surfactantes adicionadas passam a se auto-associar, ou seja, começam a se organizar espontaneamente através de interações intermoleculares específicas, formando micelas. Assim, as caudas de hidrocarbonetos passam a se agrupar no interior da micela afastando-se da água, enquanto as cabeças polares ficam para fora, pois possuem afinidade com a água. Isto ocorre devido ao efeito hidrofóbico, pois as moléculas de água vão possuir interações intermoleculares mais fortes entre elas mesmas do que com as moléculas de surfactantes. Este fenômeno é entropicamente dirigido, onde aumenta-se o número de graus de liberdade, visto que há liberação das moléculas de água que antes realizavam a solvatação das cadeias carbônicas das moléculas de surfactantes. Dessa forma, no interior das micelas, as cadeias de hidrocarbonetos estão flexíveis, se comportando como se fossem líquidos. Por isso, consegue-se solubilizar óleos e/ou ativos hidrofóbicos no interior das micelas.<sup>1,2,5</sup>

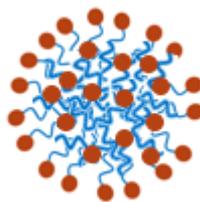


Figura 3 - Representação de uma micela, sendo a cauda azul a cadeia carbônica apolar e a parte vermelha a cabeça polar.

Existem diversos fatores que podem afetar a CMC, como: tamanho da cadeia alquila, pois quanto maior for a cadeia, maior será o teor hidrofóbico, então mais baixa será a CMC; natureza da cabeça polar, pois surfactantes iônicos possuem maior CMC do que surfactantes não-iônicos, porque as cargas os tornam mais

solúveis, devido às interações intermoleculares mais fortes (íon-dipolo ao invés de ligação de hidrogênio), além de apresentarem efeito de repulsão eletrostática; adição de moléculas hidrofóbicas como, por exemplo, o óleo, diminuem o valor da CMC, pois se aumenta o teor hidrofóbico; efeito da temperatura, onde ao se aumentar a temperatura os surfactantes iônicos possuem maior CMC, enquanto para os surfactantes não-iônicos um aumento de temperatura pode resultar na quebra e/ou enfraquecimento das ligações de hidrogênio, ficando menos solúveis e com menor CMC; adição de sais inorgânicos, pois adicionar sal resulta drasticamente numa diminuição da CMC em surfactantes iônicos, pois os sais aumentam a força iônica da solução, interagindo bastante com a água, tornando o meio mais polar. Assim, a água passa a interagir mais com os sais do que com os surfactantes. Por isso, os surfactantes se tornam menos solúvel em água, devido a uma menor interação, formando micelas antes por conta da diminuição da CMC.<sup>2</sup>

### 1.3 Cristal Líquido

Em grandes concentrações de surfactantes, ocorre a formação de cristais líquidos, que são formados a partir da organização das micelas. Os cristais líquidos recebem esse nome, pois podem fluir como os líquidos, mas apresentam estrutura ordenada como os cristais. Além deles serem termodinamicamente estáveis e considerados uma mesofase, uma característica importante é que os mesmos conseguem conservar as propriedades úteis e versáteis dos surfactantes. Os exemplos mais comuns são na forma das fases cúbica, hexagonal ou lamelar.

Alguns tipos de cristais líquidos, como os de fase hexagonal ou lamelar, são materiais anisotrópicos, ou seja, dispõem propriedades ópticas, elétricas e magnéticas diferentes dependendo de sua posição. Por conta disso, os cristais líquidos que possuem anisotropia são materiais que apresentam birrefringência e por isso desviam a luz polarizada. Assim, a birrefringência óptica pode ser entendida como uma diferença nos índices de refração, pois a luz irá interagir com o material de maneiras diferentes dependendo da posição que em for incidida. Assim, sob incidência de luz polarizada, os cristais líquidos anisotrópicos desviam a luz e, por isso, produzem um padrão de imagem com brilho. Entretanto, também existem cristais líquidos que não são anisotrópicos, mas sim isotrópicos, como, por exemplo, os de fase cúbica.

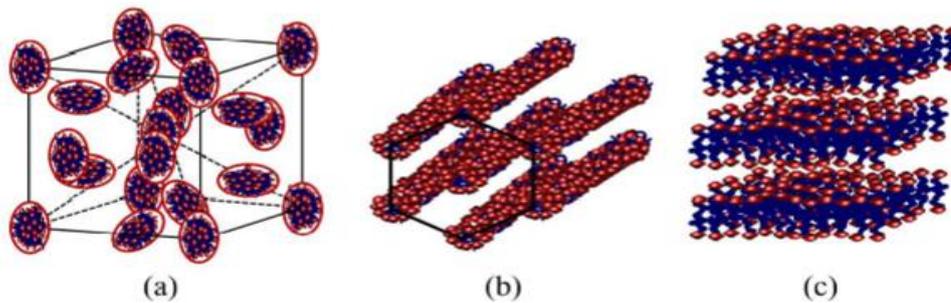


Figura 4 – Exemplos mais comuns de tipos de cristal líquido: (a) cúbica, (b) hexagonal e (c) lamelar. Adaptado da referência <sup>6</sup>.

#### 1.4 Parâmetro de Empacotamento Crítico

Uma forma de se avaliar o comportamento de como as micelas vão se organizar é através da realização do cálculo do parâmetro de empacotamento crítico (CPP). Este parâmetro permite prever a tendência do formato da micela, ou seja, realiza uma correlação entre a geometria das moléculas e a estrutura que será formada após o empacotamento das micelas. Assim, o cálculo do CPP pode ser expresso através do volume da cauda ( $V$ ) pela área da cabeça ( $A$ ) multiplicada pelo comprimento da cauda ( $l$ ) sendo  $CPP=V/A \cdot l$ . Assim, para cada faixa de valores espera-se um padrão, ou seja, diferentes tipos de estrutura podem ser evidenciados, como exemplificado na Figura 5, podendo-se obter formatos de micela simples, cúbica, hexagonal, lamelar, hexagonal inversa, micela inversa, entre outros.<sup>1,2,5</sup> Por exemplo, sob alta concentração de surfactante, as micelas podem se auto-organizar formando os cristais líquidos.

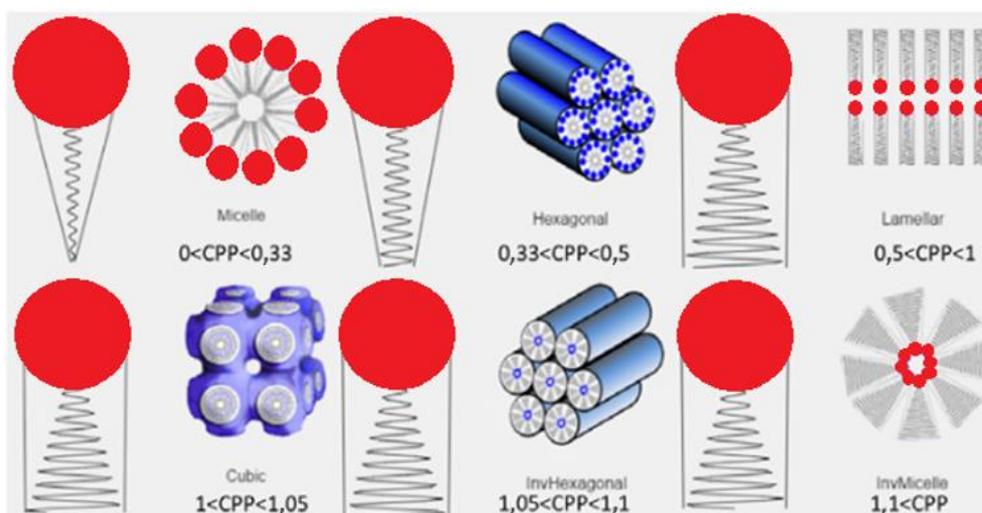


Figura 5 – Representação de diferentes faixas do valor de CPP associadas às estruturas diferentes conforme se diminui a curvatura. Adaptação de referência <sup>1</sup>.

## 1.5 Álcoois graxos

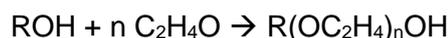
Os álcoois graxos são monoálcoois primários de cadeia longa, apresentam, no mínimo, oito átomos de carbono e possuem uma hidroxila (OH) ligada ao carbono primário. Portanto, por apresentarem uma cabeça polar, mesmo que pequena, não se ionizam em solução aquosa, mas conseguem interagir com as moléculas de água através de ligações de hidrogênio. Enquanto isso, a cadeia carbônica, parte apolar, apesar de não possuir boa afinidade com a água, tem afinidade com moléculas hidrofóbicas como o óleo, por exemplo. Por conta dessas propriedades, os álcoois graxos podem atuar como co-surfactantes.<sup>3</sup>

Diversas formulações cosméticas e farmacêuticas se utilizam dos álcoois graxos durante o preparo de cremes, loções e pomadas. Isso porque eles são bons agentes para se controlar a textura e as propriedades reológicas do sistema. Os álcoois graxos são comumente combinados com surfactantes em sistemas ternários aquosos, pois podem atuar como co-surfactantes. Dessa forma, as moléculas de álcoois graxos passam a se intercalar entre as moléculas de surfactantes, diminuindo a curvatura das micelas por meio do aumento do valor de CPP, induzindo a formação de cristais líquidos de fase lamelar.<sup>7</sup>

## 1.6 Surfactante etoxilado

Os surfactantes etoxilados foram produzidos pela primeira vez em 1926 por Schöller e Wittwer na empresa I.G. Farben por meio da condensação de metanol, etanol, propanol e 2-butanol utilizando-se óxido de etileno e catalisadores tanto ácidos quanto básicos, porém sem estudos minuciosos.

Esses surfactantes são comumente produzidos industrialmente através do processo de etoxilação que consiste basicamente no tratamento de um álcool graxo com óxido de etileno na presença de hidróxido de potássio (KOH), o qual atua como um catalisador, segundo a reação:



Essa reação resulta em diferentes produtos, pois depende de certos parâmetros como temperatura, pressão, tempo de reação e concentração de álcool e etileno, possibilitando a formação de surfactantes não-iônicos. Estes, por sua vez, apresentam uma cauda apolar, caracterizada pela cadeia carbônica, enquanto a cabeça pode ser considerada uma repetição de óxidos de etileno (EO).

Dessa forma, embora a cauda apolar não possua afinidade com a água, os grupos EO possuem.<sup>8</sup>

Os surfactantes etoxilados, apesar de serem não-iônicos, ou seja não apresentarem cargas, são solúveis em água. Isto porque sua estrutura apresenta uma repetição de grupos EO que possuem boa afinidade com a água, devido as forças intermoleculares (ligações de hidrogênio). Esse teor de etoxilação dos surfactantes etoxilados faz com que eles sejam termosensíveis, porque as ligações de hidrogênio são enfraquecidas com a elevação da temperatura.<sup>9</sup>

Além disso, os surfactantes etoxilados geralmente são utilizados na área de cosméticos combinados a outros surfactantes iônicos, pois apesar de não limparem tão bem quanto os aniônicos e não adsorverem tão bem quanto os catiônicos, são considerados bons emulsionantes, podendo também possuir outros papéis em uma formulação. Ademais, tal combinação pode auxiliar no controle de propriedades reológicas como, por exemplo, a viscosidade do sistema.

Por conta de todas essas propriedades, pensou-se na estratégia de se utilizar surfactantes etoxilados combinados à surfactantes iônicos e álcoois graxos para promover a formação de partículas líquido cristalinas. Assim, mesmo sem a utilização de polímeros, poderia ser pensado numa forma de dispersão e estabilização de cristais líquidos em meio aquoso de baixíssima viscosidade, próxima à da água.

## 2 Revisão bibliográfica

De forma complementar à Introdução, novos conceitos são explorados e abordados na Revisão Bibliográfica.

### 2.1 Uso de n-álcoois de cadeia longa em sistemas ternários

Os chamados álcoois graxos são comumente utilizados em sistemas de soluções aquosas de surfactante. Chou *et al.*<sup>10</sup> estudaram o efeito do comportamento de emulsões de estireno em água na presença e na ausência do uso de álcool, no caso o álcool cetílico, em misturas com hexadeciltrimetilamônio. Notou-se que a utilização do álcool acarretou emulsões mais estáveis devido ao seu mecanismo de formação, já que o processo de emulsificação é diferente. Foi verificado que diferenças no método de adição do álcool à mistura (contínuo ou gota a gota) influenciava nos resultados. Os autores utilizaram Microscopia

Eletrônica de Transição (TEM) para observar o tamanho das gotas da emulsão de estireno e sua mono ou polidispersão. Foi necessário o uso de tetróxido de ósmio para esta análise. A concentração de estireno também influenciou nos resultados obtidos. Baixas concentrações de estireno obtiveram emulsões com presença de estruturas cristalinas na forma de bastonetes (*rod-like particles*) que foram confirmadas por padrões de Difração de elétrons. Essas estruturas não conseguem ser formadas na ausência do álcool cetílico. Para formar essas emulsões de estireno foi necessário que a amostra fosse aquecida acima do ponto de fusão do álcool, devido sua baixa solubilidade em água. Assim, a presença do álcool proporcionou a formação de um complexo que pôde se agregar formando essas estruturas cristalinas sob a forma de bastonetes. A proporção entre o álcool cetílico e hexadeciltrimetilamônio influenciou diretamente na estabilidade do sistema. Portanto, através desse estudo é possível compreender que concentrações e proporções diferentes entre os reagentes pode ser fundamental para a obtenção de estruturas finais diversas. Assim, o álcool pode ser considerado um co-surfactante que auxilia a induzir estruturas cristalinas. Entretanto, este estudo não engloba quais seriam os efeitos de determinados parâmetros, como a temperatura, por exemplo, em relação ao uso de álcoois e como isto afetaria na obtenção das estruturas.

Por conta disso, Karl *et al.*<sup>3</sup> avaliaram o comportamento térmico da estrutura de álcoois cetílico (C<sub>16</sub>OH) e estearílico (C<sub>16</sub>/C<sub>18</sub>OH). Álcoois de cadeia longa (C<sub>n</sub>OH, n = 14 < n < 20) são largamente utilizados nas indústrias cosméticas e farmacêuticas como co-surfactantes. Normalmente as formulações são manipuladas aquecendo-se esses álcoois em temperaturas superiores a seus pontos de fusão. Assim, a homogeneização da mistura é realizada sob aquecimento e então resfria-se a mesma até que se atinja a temperatura ambiente. Este processo induz tanto a cristalização dos álcoois quanto a formação de estruturas cristalinas dispersas. E dependendo da temperatura atingida, do tamanho da cadeia do álcool e do processo de agitação diferentes estruturas cristalinas podem ser formadas. Assim, cada estrutura formada pode conceder ao produto final experiências sensoriais diversas de acordo com suas propriedades reológicas.

## 2.2 Estruturas lamelares diferentes: Fases L $\alpha$ e L $\beta$

Visando-se a obtenção de dispersões de cristais líquidos lamelares, faz-se necessário se compreender as diferentes estruturas lamelares possíveis de serem

formadas, assim como cada uma pode afetar tanto na estabilidade quanto no tipo de estrutura a qual será formada. Portanto, Eccleston *et al.*<sup>11</sup> se propuseram a entender mais sobre as diferenças entre as fases lamelares  $L\alpha$  e  $L\beta$ . Para isso, utilizaram-se do preparo de emulsões, sistemas complexos largamente usados em formulações cosméticas, como meio de avaliação. Assim, o estudo se propôs a entender mais sobre as propriedades estruturais e de inchamento das emulsões O/A e como formam fases cristalinas ou lamelares. Além disso, visou-se entender como o comportamento das emulsões durante seu preparo, armazenamento e uso podem estar relacionados às fases dos componentes.

As fases lamelares são formadas por bicamadas de moléculas de surfactantes separadas por uma camada de água entre as lamelas (água interlamelar). Essas fases são formadas de forma espontânea quando os surfactantes, sob alta concentração, são dispersos em meio aquoso. Assim, a fase lamelar pode ser encontrada organizada sob formas diferentes, podendo existir como fase  $L\alpha$  ou fase  $L\beta$ , por exemplo.<sup>7</sup> A transição da primeira para a segunda se dá através do resfriamento do sistema, possuindo uma temperatura limite de transição,  $T_c$ . Essa temperatura é considerada como o ponto de fusão das cadeias de hidrocarbonetos dos surfactantes que formam a parte hidrofóbica das lamelas. Portanto, a fase  $L\beta$  compreende o momento em que as cadeias de hidrocarbonetos estão sob sua forma rígida e alongada, enquanto a fase  $L\alpha$  compreende o momento em que as cadeias estão mais relaxadas e flexíveis. Assim, essa temperatura,  $T_c$ , pode sofrer influência, tendo seu valor alterado, dependendo do tipo de cadeia presente como, por exemplo, o tamanho da cadeia, sua saturação, se é simples ou dupla.

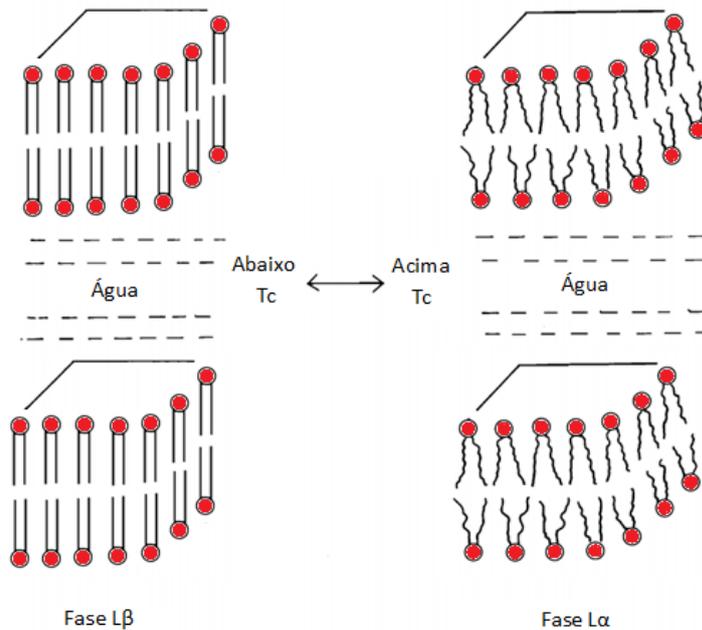


Figura 6 – Representação das bicamadas das fases  $L\beta$  e  $L\alpha$ . Adaptação de referência <sup>11</sup>.

O teor de água interlamelar possui um determinado limite para cada tipo de estrutura formada devido ao excesso de água poder causar uma mudança no tipo de estrutura formada. Foi verificado que o inchamento da fase lamelar contribui de forma significativa para a estabilidade de emulsões. Além disso, o inchamento pode ser aumentado conforme se combina moléculas de surfactantes com moléculas de álcool graxo.

Portanto, conhecer as propriedades das fases lamelares  $L\alpha$  e  $L\beta$  será fundamental para o preparo dos cristais líquidos e suas consequentes dispersões. Como uma forma de continuar os estudos acerca dos cristais líquidos lamelares, Percebom *et al.*<sup>7</sup> investigaram o processo de transição das fases lamelares  $L\beta$  e  $L\alpha$ . Através do aquecimento, é possível obter cristais líquidos lamelares  $L\alpha$  a partir da fase  $L\beta$ . Assim, ao se resfriar o sistema, nota-se que o processo é reversível. Entretanto, Percebom *et al.*<sup>7</sup> observaram a possibilidade de coexistência entre as duas fases quando o sistema se encontra em equilíbrio à temperatura ambiente. Assim, enquanto a técnica de SAXS permitiu identificar a presença de cristais líquidos lamelares, as técnicas de WAXS e DSC possibilitaram a diferenciação entre as fases  $L\alpha$  e  $L\beta$ . Foi notado que a fase  $L\alpha$  apresenta maior inchamento das lamelas, ou seja, possui um maior teor de água interlamelar quando comparadas a fase  $L\beta$ . Por isso, em análises de SAXS, a fase  $L\beta$  se encontra em regiões de maior  $q$  (vetor de espalhamento) quando comparada a fase  $L\alpha$ .

Complementarmente, Colafemmina *et al.*<sup>12</sup> avaliaram o efeito da temperatura no preparo de cristais líquidos lamelares em um sistema composto por surfactante catiônico CTAC e álcool cetearílico em água. O preparo dos cristais líquidos L $\beta$  ocorreu por dois meios diferentes, porém sob as mesmas proporções e concentração dos componentes. Como preparo, foi necessário aquecer as amostras em uma temperatura em torno de 85°C, acima da temperatura de fusão das cadeias de hidrocarbonetos dos álcoois. Isto pois assim se garantiria o processo de homogeneização das amostras. Para o primeiro sistema, as amostras foram resfriadas de forma rápida, enquanto para o segundo o sistema as amostras foram resfriadas de forma lenta, sendo ambos até a temperatura ambiente. Através das análises de SAXS, WAXS, RMN e Microscopia de Polarização Cruzada, pode-se concluir que essa diferença na etapa de resfriamento das amostras foi fundamental para a obtenção de comportamentos diferentes, mesmo sob mesmas condições de preparo, concentração e proporção entre os componentes. Para ambos os sistemas se verificaram a presença de estruturas de vesículas multilamelares, entretanto o comportamento delas não ocorria de forma semelhante, isto porque a diferença no resfriamento afetava os estados de fase das bicamadas. Ao serem submetidos a processos de cisalhamento, notou-se que as amostras preparadas através de resfriamento lento possuíam uma menor rigidez de flexão de bicamada. Além disso, comprovou-se que uma etapa de resfriamento mais rápida possibilitava um maior teor de incorporação de água interlamelar, quando comparados a um sistema idêntico sob resfriamento lento. Assim, através deste estudo pode-se entender que tanto a agitação quanto o processo de resfriamento no preparo das amostras pode ser um fator decisivo na obtenção das estruturas finais e suas conseqüentes propriedades reológicas.

### 2.3 Efeito do preparo do sistema

O efeito da temperatura no desenvolvimento da estrutura interna de um sistema ternário composto por cloreto de hexadeciltrimetilamônio / álcool cetílico / água foi avaliado por Yamagata *et al.*<sup>13</sup> A partir desse estudo também foi possível identificar que o preparo desse sistema sob diferentes condições resultou em diferenças nas estruturas finais formadas. Enquanto o sistema (i) foi preparado espontaneamente, o sistema (ii) foi preparado sob agitação e aquecimento.

Para formação do sistema (i), primeiro aqueceu-se o álcool cetílico (C<sub>16</sub>OH) junto à água sob processo de agitação e, após resfriamento, adicionou-se solução aquosa de surfactante CTAC também sob agitação. Já para o sistema (ii), sob

processo de agitação, aqueceu-se o álcool cetílico junto à solução aquosa de surfactante em água e então resfriou-se o sistema.

O fato do sistema (ii) ter tido o álcool aquecido junto à solução de surfactante acarretou a formação de vesículas multilamelares, enquanto no sistema (i) obteve-se uma fase anisotrópica lamelar. O ponto de fusão foi menor para a fase lamelar do que para as vesículas devido ao alto teor de água entre as lamelas da fase lamelar. Esse teor de água interlamelar foi crucial para se obter diferenças estruturais entre os sistemas.

Ambos os sistemas foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TG). Constatou-se que apesar do CTAC ser um surfactante catiônico de apenas uma cauda, ao ser combinado com um álcool graxo, ocorreu a formação de estruturas lamelares e vesículas multilamelares. Sendo que se esperava a formação de micelas e que não fosse possível formar vesículas.

Assim, foi possível observar primeiro perdas de água atribuídas à evaporação da água do bulk do sistema e depois perdas atribuídas à evaporação de água interlamelar. Percebeu-se que o sistema (i) possuía um maior teor de água interlamelar do que o sistema (ii). E isto confirma o ponto de fusão das lamelas ser mais baixo do que as das vesículas multilamelares. Dessa forma, entendeu-se que o teor de água interlamelar influencia diretamente nas estruturas dos sistemas formados. Assim, estruturas lamelares abertas vão ser facilitadas pelo alto teor de água interlamelar e conseqüentemente a camadas de espaçamentos interlamelares.

Dessa forma, este estudo contribuiu para se entender que a formação de cristais líquidos é muito mais complexa do que parece, possuindo inúmeros fatores que podem afetar as estruturas finais formadas. Portanto, para se entender melhor como se dá as interações entre os componentes, necessita ser feito um estudo sistemático sob diferentes concentrações, proporções de reagentes e métodos diferentes. Assim, há como se compreender melhor o comportamento de fases de diferentes misturas de surfactantes em meio aquoso, bem como se elucidar as possíveis estruturas a serem formadas.

## 2.4 Mudanças nos comportamentos viscoelásticos

De forma paralelo ao estudo anterior, um outro estudo também foi realizado por Yamagata *et al.*<sup>14</sup> visando avaliar as diferenças nos comportamentos viscoelásticos dinâmicos de um mesmo sistema, composto por cristais líquidos,

ao ocorrer transição de fase. Os cristais líquidos, sejam eles lamelares, cúbicos ou hexagonais são obtidos a partir de moléculas de surfactantes. Ao ser adicionado sais ou co-surfactantes às soluções aquosas de surfactantes, novas estruturas podem ser formadas. Assim, estudos acerca desses comportamentos e das propriedades desses sistemas vêm sendo realizados. Sabe-se que o uso desses sistemas de cristais líquidos auxilia na melhoria da estabilidade de bolhas e de emulsões óleo em água (O/A), assim como no ajuste de sua viscosidade. Apesar disso, como nem sempre esses sistemas são estáveis, fatores como tensão de cisalhamento e aquecimento podem influenciar tanto em destruição quanto em transição da estrutura do sistema.

Foi preparado um sistema ternário composto por hexadeciltrimetilamônio / álcool cetílico / água que foi analisado por Criomicroscopia Eletrônica de Transmissão (cryo-SEM) e Reologia. Pela técnica de SEM, percebe-se que o envelhecimento do sistema resulta na transição de fase de vesículas multilamelares para as lamelas.

Foi observado que logo após o preparo do sistema hexadeciltrimetilamônio / álcool cetílico / água, a estrutura formada assumiu a forma de vesículas multilamelares, que com o tempo passaram a formar uma rede de vesículas com padrão de rosário. Já após o envelhecimento (60 dias), o sistema passou por uma transição de fase obtendo estrutura sob a forma de lamelas. Tais comportamentos foram observados pela técnica de cryo-SEM. Sob o ponto de vista reológico, quando o mesmo sistema é avaliado, notou-se a partir da resposta gerada que as medidas dinâmicas apresentavam 2 arcos, evidenciando a coexistência de dois mecanismos distintos de relaxamento. Dessa forma, confrontando ambas as técnicas, pôde-se concluir que o comportamento viscoelástico no tempo de relaxamento longo estava ligado à rede de vesículas multilamelares, enquanto no tempo de relaxamento curto o comportamento viscoelástico estava ligado às lamelas.

Este estudo permitiu entender que o comportamento viscoelástico de um sistema composto por cristais líquidos pode auxiliar na obtenção de estruturas mais estáveis e mais eficazes dependendo da aplicação que se deseja. Além disso, notou-se que o envelhecimento da amostra pode ocasionar transição do tipo de estrutura formada e que, por isso, deve-se realizar um acompanhamento quanto à estabilidade do sistema. Portanto, evidencia-se que o tempo de vida de amostra também pode ser entendido como um parâmetro a ser avaliado no preparo de soluções que contêm cristais líquidos.

## 2.5 Caracterização por SAXS

Uma das formas de se avaliar a obtenção e identificação dos cristais líquidos é através do uso da técnica de SAXS. Esta técnica é considerada um dos melhores métodos direto na obtenção de informações a respeito do inchamento de estruturas lamelares em bicamadas, formadas por surfactantes e lipídeos como álcoois graxos.

O estudo de Eccleston *et al.*<sup>15</sup> se utilizava da técnica de SAXS para compreender propriedades da fase gel lamelar em cremes farmacêuticos compostos com cetrimida e álcoois graxos. Esse estudo possibilitou mensurar a espessura da camada de água interlamelar de forma direta mesmo sob altas concentrações de água (cerca de até 93%). Além disso, visou-se correlacionar as estruturas do sistema formado com as propriedades reológicas e à estabilidade.

Foi verificado que a ocorrência de inchamento se dá devido a maior teor de água interlamelar. Esse teor diminuiu conforme foram adicionados sais, pois houve redução das forças repulsivas eletrostáticas. Trocar o contra-íon do surfactante para mais forte ou mais fraco também acarreta mudanças no teor de água interlamelar. Isto porque foi notado que a presença do bromo como contra-íon proporcionou uma maior distância lamelar, sob mesma quantidade de água, quando comparado ao cloro. Portanto, a quantidade de água entre as lamelas influencia nas propriedades reológicas finais de armazenamento. Difrações de raios X a altos ângulos confirmou a existência de bicamadas empacotadas sob estrutura  $\alpha$ -cristalina hexagonal. Além disso, difrações de raios X a baixos ângulos sob cinética de quebra indicaram que a fase gel lamelar inchada conseguiu inchar ainda mais durante seu armazenamento antes de se separar.

Através da técnica de SAXS, avaliando-se um sistema ternário cetrimida / álcool cetearil / água sob diferentes concentrações de água (28%, 47%, 70% e 90%), pôde-se perceber que para maiores concentrações de água, como por exemplo em torno de 90%, o sistema apresentou alta ordenação estrutural. Dessa forma, entendeu-se que o teor de água está diretamente ligado a estrutura formada e sua consequente ordenação.

Além disso, percebeu-se que o envelhecimento da amostra acarreta um inchamento da fase lamelar. A presença de eletrólitos também é um outro fator que possui influência no inchamento da fase lamelar, assim dependendo do contra-íon usado no surfactante pode-se obter resultados diferentes. Portanto, comprovou-se que as propriedades reológicas finais desse sistema ternário

sofrem influências tanto da estabilidade quanto do inchamento das lamelas na fase de rede de géis lamelar.

O estudo de Eccleston *et al.*<sup>15</sup> foi importante para evidenciar a eficácia da técnica de SAXS em mensurar de forma precisa as distâncias de repetição entre as lamelas em sistemas complexos como esse (sistema ternário composto por cetrimida / álcool cetearil / água). Além disso, também foi confirmado que o surfactante, mesmo em pequenas quantidades, é essencial na formação de rede de géis, pois fornece a possibilidade de inchamento considerável das lamelas, enquanto o mesmo é bem limitado caso se use apenas álcool graxo em excesso de água.

Foi verificado que uma amostra de álcool graxo (álcool cetearil) puro em excesso de água apresentou um inchamento mínimo sob hidratação. Entretanto, quando amostra de álcool graxo (álcool cetearil) e surfactante (cetrimida) é misturada ocorre um inchamento massivo. A quantidade de água utilizada no 2º sistema influencia diretamente no comportamento de fases.

A adição de sais ao sistema faz com que a repulsão eletrostática da fase lamelar seja diminuída e, portanto, ocasiona uma diminuição da distância lamelar. Assim, isto acarreta numa diminuição da viscosidade devido ao menor teor de água interlamelar proveniente de um maior excesso de água que se separa do sistema.

Portanto, este estudo evidencia a importância de se analisar os cristais líquidos pela técnica de SAXS. Apesar deste estudo conseguir mensurar a espessura da camada de água interlamelar de forma direta sob altas concentrações de água de até 93%, é preciso confirmar se a técnica será eficaz para avaliação de sistemas de cristais líquidos com teores maiores de água, como 99%, visando-se uma dispersão de partículas líquido-cristalinas em meio aquoso de baixíssima viscosidade, sendo próxima da água.

## 2.6 Sistemas ternários em formulações cosméticas

O estudo de Eccleston *et al.*<sup>15</sup> foi promissor na identificação de cristais líquidos pela técnica de SAXS, abrindo caminho para que novos estudos fossem realizados utilizando-se deste meio de análise. Visando-se uma melhoria em formulações cosméticas, o estudo de Marsh *et al.*<sup>16</sup> também se utilizou-se do SAXS para caracterizar sistemas de estruturas líquido-cristalinas.

O estudo de Marsh *et al.*<sup>16</sup> teve como objetivo a criação de uma nova formulação de shampoo baseado numa rede de gel que permitiria incorporar

álcoois graxos ao cabelo. Tal incorporação foi avaliada como benéfica ao cabelo, devido ao fato dele ter ficado mais forte, como observado pela técnica de testes cíclicos de fadiga. Essa nova formulação foi comparada com outro shampoo que também continha álcoois graxos em sua composição, além do surfactante aniônico, porém que não possuía estrutura de rede em gel. Dessa forma, através dos testes cíclicos de fadiga pode-se comprovar a eficácia dessa nova fórmula em tornar o cabelo mais forte.

Os cabelos podem sofrer diariamente danos químicos, físicos e ambientais. Sabe-se que a estrutura interna capilar é revestida por lipídeos e, portanto, buscase entender como eles atuam nos cabelos, visando-se propor novas formulações que possam contribuir para a restauração dos mesmos.

Para realização do estudo, foi preparado um gel composto por surfactante aniônico (SLE1S), álcoois graxos de 16 e 18 carbonos e água. Ambos os componentes foram juntos aquecidos até uma temperatura em torno de 75 a 90 °C e então esfriado até temperatura ambiente. Assim foi preparado uma pré mistura de gel. Então uma pequena quantidade dessa mistura foi dispersa num shampoo normal que continha surfactantes, silicones e polímeros. A pré mistura de gel, mesmo dispersa no shampoo, permaneceu intacta e estável durante o armazenamento.

Geralmente, em condicionadores, são formadas estruturas lamelares a partir de surfactantes catiônicos e álcoois graxos que atuam como co-surfactantes. Essas estruturas apresentam uma estrutura ordenada com propriedades benéficas ao condicionador, como desembaraçar, ser antiestático e sensorial agradável aos consumidores.

Quando são preparadas, após aquecer a mistura e então resfriar até temperatura ambiente, são formadas estruturas lamelares de fase  $L\beta$ , que se organizam sob bicamadas contendo água entre as lamelas. Tais estruturas podem se ordenar como folhas multilamelares ou vesículas multilamelares.

Para confirmar a existência dessas estruturas na pré mistura, foi realizada a análise de SAXS que comprovou a presença das estruturas lamelares ordenadas através dos picos de Bragg que aparecem na curva gerada pelo equipamento sob a proporção de 1 : 1/2 : 1/3. Assim, através do 1º pico gerado na curva foi possível de se obter o tamanho do espaçamento entre as bicamadas ( $d$ ), ou seja, a repetição das bicamadas incluindo as lamelas e a água interlamelar.

Já quando a pré mistura está dispersa em uma outra mistura padrão de shampoo, também se analisou a existência dessas estruturas pela técnica de SAXS. A curva gerada como resposta também evidenciou a presença de picos de

Bragg. Nesta análise, o primeiro pico indicou que o tamanho do espaçamento entre as bicamadas foi menor do que para a pré mistura. Isto pode ser devido ao fato de que os sais dispersos na formulação blindam as cargas dos surfactantes, diminuindo a repulsão eletrostática e conseqüentemente resultando numa diminuição do espaçamento lamelar. Portanto, Marsh *et al.*<sup>16</sup> observaram que essa estrutura lamelar é benéfica tanto para otimizar os benefícios finais deste tipo de estrutura, quanto para assegurar a estabilidade coloidal.

Além, disso, foi realizada a análise de WAXS para identificar o tipo de fase lamelar. Como foi claramente visível a existência de um pico em  $q = 0,42 \text{ nm}^{-1}$  ( $d = 14,9 \text{ nm}$ ), que corresponde à distância entre as cadeias de hidrocarboneto que formam a bicamada, conclui-se que se trata da fase lamelar  $L\beta$ .

Dessa forma, foi concluído que a utilização de fases lamelares em shampoos é uma boa forma de incorporar álcoois graxos aos cabelos de forma eficiente e mantendo as funções de um shampoo.

## 2.7 Comportamento de fases e sistemas ternários com uso de surfactante etoxilado

As misturas de surfactantes costumam apresentar uma interação sinérgica, ou seja, possuem propriedades interfaciais da mistura mais pronunciadas do que quando comparadas as de seus componentes individuais sozinhos. Devido a isto, sistemas com misturas de surfactantes são comumente utilizados em processos industriais. Por exemplo, sabe-se que sistemas micelares mistos apresentam capacidade de solubilização mais eficientes.

Portanto, com o objetivo de se estudar mais sobre esse tipo de sistema, Calvo *et al.*<sup>17</sup> realizaram um estudo acerca do comportamento de determinadas soluções de misturas de surfactantes, levando-se em conta tanto o equilíbrio de fases quanto as propriedades viscoelásticas de fases de cristal líquido. Dessa forma, os autores também utilizaram misturas contendo surfactantes em meio aquoso com éteres alquílicos de poli-oxietileno, ou seja, surfactantes não iônicos etoxilados. O comportamento de fase desse tipo de surfactante é bastante estudado e, portanto, sabe-se que suas estruturas auto-organizadas formadas são altamente influenciadas por parâmetros como: comprimento da cadeia alquila, comprimento da cadeia etoxilada e temperatura. Calvo *et al.*<sup>17</sup> estudaram quatro misturas ternárias de surfactantes sob temperatura de 30 °C, sendo os sistemas:  $C_{12}EO_4 /$

$C_{12}EO_{10}$  / água,  $C_{12}EO_4$  / S40P / água,  $C_{12}EO_4$  / SDS / água e  $C_{12}EO_{10}$  / SDS / água.

Para um sistema  $C_{12}EO_4$  /  $C_{12}EO_{10}$  / água a única diferença entre os dois surfactantes se dá no comprimento da cadeia etoxilada. Assim, conforme se aumenta esse comprimento, maior é a hidrofiliicidade do surfactante. Utilizando-se diferentes proporções entre os 3 componentes obtiveram duas fases de cristal líquido, como a hexagonal e a lamelar, e duas fases isotrópicas e transparentes de micelas direta e reversa.

Já para um sistema  $C_{12}EO_4$  / S40P / água em que S40P ( $C_{17}H_{35}CO(OCH_2CH_2)_{40}OH$ ) é um surfactante muito solúvel e mais hidrofílico do que o  $C_{12}EO_{10}$  notou-se que para diferentes proporções dos componentes foram obtidas fases como cristal líquido lamelar e uma fase isotrópica e transparente que vai de micelas diretas de S40P para inverter micelas de  $C_{12}EO_4$ .

Visando estudar o efeito da carga iônica, preparou-se um novo sistema trocando o surfactante S40P pelo SDS. Assim, para o sistema  $C_{12}EO_4$  / SDS / água perceberam a presença de 4 fases distintas dependendo da proporção dos componentes usados. Dessa forma, notaram a presença de duas fases de cristal líquido como a hexagonal e a lamelar e duas fases isotrópicas e transparentes sendo uma formada por micelas diretas e outra por micelas reversas que se tornou estável devido ao fato de serem micelas mistas.

Então, visando-se avaliar se um maior teor de grupos EO acarretaria mudanças estruturais, alterou-se o surfactante  $C_{12}EO_4$  por  $C_{12}EO_{10}$  e analisou-se um novo sistema  $C_{12}EO_{10}$  / SDS / água. Para este, perceberam a presença de uma fase de cristal líquido hexagonal e duas fases isotrópicas e transparentes, sendo uma formada por micelas diretas e outra por micelas reversas.

Assim, através desse estudo pode-se concluir que tanto as concentrações dos diferentes componentes quanto a área superficial e a presença de carga na cabeça dos surfactantes afetam a curvatura dos agregados, podendo gerar diferentes tipos de estruturas e até mesmo a presença de cristais líquidos. Portanto, evidencia-se a importância de se estudar o comportamento de fases de sistemas ternários combinando-se dois surfactantes de maneira sistemática. Dessa forma, esse estudo poderia contribuir para uma melhor otimização das dispersões de cristais líquidos em meio aquoso de baixíssima viscosidade.

Ainda pensando-se na estratégia de se utilizar surfactantes etoxilados em meio aquoso para obtenção de diferentes estruturas, um novo trabalho foi elaborado por um outro grupo. Sendo assim, Nagai *et al.*<sup>18</sup> desenvolveram um estudo para avaliar as diferentes estruturas formadas por um sistema composto

por dois surfactantes não-iônicos em água sob temperatura abaixo da temperatura de Kraft, sendo eles:  $C_{16}EO_6$  e  $C_{16}EO_7$ . Esses surfactantes etoxilados foram analisados tanto separados quanto combinados entre si sob diferentes proporções a uma concentração de 10% de mistura entre eles. Através da técnica de SAXS, perceberam que o sistema ternário Água /  $C_{16}EO_6$  /  $C_{16}EO_7$  proporcionou a formação de estruturas líquido cristalinas lamelares. Entretanto, foi observado que dependendo da proporção entre os componentes, obtinha-se estruturas distintas, como rede de domínios lamelares dispersas aleatoriamente ou até mesmo vesículas esféricas.

O grupo de Nagai *et al.*<sup>18</sup> realizou a caracterização dos sistemas por diferentes técnicas como SAXS, Microscopia Óptica, Microscopia Confocal, Espalhamento de Raios X a Grandes Ângulos (WAXS) e Espalhamento de Nêutrons à Baixos Ângulos (SANS). Confrontando os resultados obtidos por essas técnicas, pôde-se entender que, para uma mistura de 10% de  $C_{16}EO_6$  e  $C_{16}EO_7$ , tornava-se possível a obtenção de uma estrutura de rede de domínio lamelares dispersas aleatoriamente. Entretanto, ao se aumento o teor de  $C_{16}EO_7$  e diminuir-se o teor de  $C_{16}EO_6$  proporcionalmente, foi observado que essa rede de domínios lamelares aumentava levemente sua curvatura, porém mantinha-se o comportamento. Então, há uma proporção aproximada de  $C_{16}EO_6$  1:3  $C_{16}EO_7$  notou-se uma mudança abrupta no comportamento do sistema, sendo observado a presença de vesículas esféricas unilamelares. Além disso, notou-se que havia uma região em que se coexistiam tanto a rede de domínios lamelares dispersas aleatoriamente quanto as vesículas.

Este estudo serve como uma inspiração para o uso de surfactantes etoxilados no preparo de cristais líquidos. É bem descrito na literatura o uso de surfactantes iônicos combinados à álcoois graxos para indução de estruturas líquido-cristalinas que possuem alta viscosidade. Entretanto, este estudo emplaca o uso de misturas de apenas dois surfactantes não-iônicos (etoxilados) como uma alternativa para a produção de cristais líquidos. Por se tratar de surfactantes etoxilados, essas moléculas possuem uma cadeia de grupos de EO, que por serem hidrofílicas, apresentam boa afinidade com a água. Assim, a partir deste estudo, viabilizou-se a ideia de se combinar surfactantes iônicos, álcoois graxos e surfactantes etoxilados como uma forma de se obter cristais líquidos em um regime de baixa viscosidade. Além disso, percebeu-se a importância de se combinar as análises de Microscopia Óptica junto às análises de SAXS para um melhor entendimento da estrutura final formada.

## 2.8 Nanopartículas de surfactantes e polímeros para incorporação de óleos

A. de Azevedo Stavale *et al.*<sup>19</sup> estudaram um sistema composto por surfactantes e copolímeros de blocos para incorporar substâncias oleosas. A ideia principal foi a utilização de um copolímero de bloco para conseguir dispersar e estabilizar nanopartículas núcleo-casca de surfactantes em meio aquoso.

Os surfactantes em solução conseguem se auto-organizar espontaneamente sob a forma de micelas. No estudo utilizou-se um surfactante catiônico, o CTAC. Era previsto que ao se adicionar um polímero aniônico à solução de surfactante, haveria uma separação associativa, devido a atração eletrostática das cargas opostas. Isto faria com que o polímero envolvesse uma certa quantidade de micelas, formando um agregado micelar polimérico. Entretanto, não era desejado que houvesse separação de fases. Por conta disso, pensou-se na estratégia de se utilizar um copolímero de bloco para evitar a separação de fases. Assim, um bloco era composto por polímero aniônico (poliácido metacrílico, PMAA), visando-se a agregação das micelas, enquanto o outro bloco era responsável por dispersar e estabilizar esses agregados em meio aquoso através da utilização de um polímero neutro hidrofílico (polioxietileno, PEO).

A utilização do copolímero de bloco possuía extrema importância para a obtenção das nanopartículas núcleo-casca. Isto porque o bloco de polímero aniônico, PMAA, foi responsável por garantir a obtenção do núcleo das nanopartículas sob forma de agregado micelar. De forma auxiliar, o bloco composto pelo polímero neutro hidrofílico, PEO, tornou possível a formação de uma espécie de casca que envolveu o núcleo das nanopartículas. Portanto, a separação de fases foi evitada e assim obteve-se um novo sistema. Através deste sistema, foi possível incorporar substâncias oleosas no interior das micelas, de modo que as mesmas ficassem estáveis e dispersas em meio aquoso.

Dessa forma, esse estudo serviu de inspiração para este projeto. Visou-se também a formação de nanopartículas núcleo-casca, mas através de outro tipo de rota. A ideia seria a obtenção de um sistema semelhante alternativo, porém sem utilização de polímeros e com substâncias que já são usadas em produtos de prateleira. Portanto, pensou-se na estratégia de se preparar nanopartículas núcleo-casca com núcleo formado por cristais líquidos e uma casca hidrofílica através da utilização de surfactantes etoxilados. Assim, essa casca também permitiria a dispersão e a estabilização do sistema em meio aquoso, fazendo com que o sistema pudesse ser usado para incorporação e encapsulamento de

substâncias oleosas e/ou hidrofóbicas. Para o sistema seriam utilizados surfactantes iônicos, surfactantes etoxilados e álcoois graxos.

### 3 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho é a obtenção e caracterização de dispersões aquosas de cristais líquidos formados pela combinação de surfactantes comerciais para encapsulamento de substâncias hidrofóbicas. Para isso, combinou-se surfactantes iônicos (CTAC ou SDS), álcoois graxos (n-hexadecanol ou n-dodecanol) e surfactantes etoxilados ( $C_{12}EO_{10}$ ,  $C_{12}EO_{23}$  ou  $C_{16}EO_{20}$ ). Visando-se entender melhor como se dava as interações entre os componentes e compreender o papel de cada um, realizou-se uma otimização do sistema. Portanto, foi necessário realizar um estudo sistemático para se avaliar as tendências de comportamento. Assim, através de caracterização estrutural por SAXS e Microscopia Óptica, visa-se entender como se dá a organização micelar e como a mesma é afetada por diferentes fatores como temperatura, proporção de reagentes, tempo de agitação, método de preparo, entre outros fatores. Enquanto o SAXS avaliou a estrutura interna em escala nanométrica, a Microscopia Óptica possibilitou avaliar a morfologia e as dimensões das partículas em escala micrométrica. Por fim, foram realizados testes simples para se avaliar uma possível incorporação de óleo mineral nas dispersões líquido-cristalinas.

#### 3.1 Objetivos específicos

- Preparar os cristais líquidos;
- Dispersar os cristais líquidos em meio aquoso por meio de micropartículas através de uma nova rota com uso de surfactante etoxilado;
- Estudo sistemático do comportamento de fases das diferentes misturas de surfactantes para avaliar a organização micelar e os fatores que a afetam;
- Caracterização dos sistemas pelas técnicas de SAXS e Microscopia Óptica de Polarização;
- Discursar e correlacionar os resultados obtidos;
- Testes de incorporação de óleo mineral às dispersões líquido-cristalinas.

## 4 Metodologia

### 4.1 Materiais

Durante a realização do projeto foram utilizados os seguintes materiais:

- Água ultrapura (Milli-Q);
- Dehyquart® – solução aquosa contendo Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio (CTAC) com pureza de 25% v/v (cedido pela BASF);

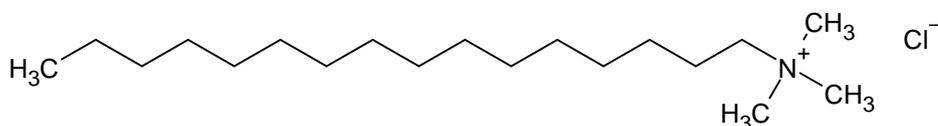


Figura 7 – Estrutura do surfactante catiônico CTAC.

- $C_{12}EO_{10}$  – surfactante etoxilado n-dodecano polietileno glicol 10 ( $C_{12}EO_{10}$ ) (cedido pela Oxiteno);

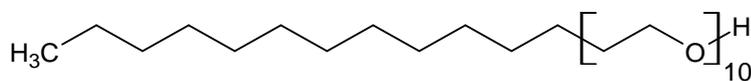


Figura 8 – Estrutura do surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{10}$ .

- $C_{12}EO_{23}$  – surfactante etoxilado n-dodecano polietileno glicol 23 ( $C_{12}EO_{23}$ ) (cedido pela Oxiteno);

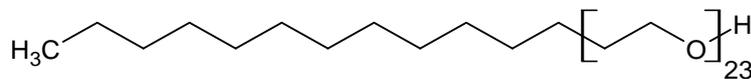


Figura 9 – Estrutura do surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{23}$ .

- $C_{12}OH$  – álcool laurílico n-dodecanol ( $C_{12}OH$ );

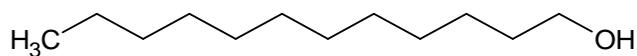


Figura 10 – Estrutura do álcool graxo n-dodecanol.

- $C_{16}EO_{20}$  – surfactante etoxilado n-hexadecano polietileno glicol 20 ( $C_{16}EO_{20}$ ) (cedido pela Oxiteno);

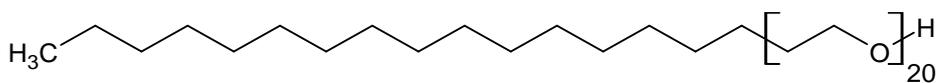


Figura 11 – Estrutura do surfactante etoxilado  $C_{16}EO_{20}$ .

- $C_{16}OH$  – álcool cetílico n-hexadecanol ( $C_{16}OH$ ) (cedido pela Oxiteno);

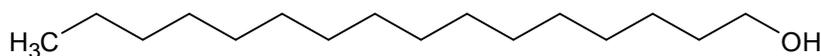


Figura 12 – Estrutura do álcool graxo n-hexadecanol.

- $NaC_{12}H_{25}SO_4$  – Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) (cedido pela Oxiteno);

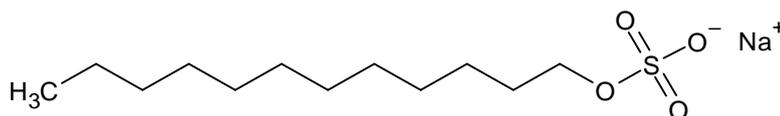


Figura 13 – Estrutura do surfactante aniônico SDS.

- Óleo mineral (da marca Bravir, 100% petrolato químico, sendo uma mistura de alcanos).

## 4.2 Método de preparo de amostras

Para melhor elucidar os sistemas quaternários, ou seja, melhor se entender como se dava as interações entre os componentes e compreender o papel de cada um, inicialmente foi necessário preparar misturas de água com mais dois componentes (sistemas terciários). Dessa forma, foi possível se avaliar como ocorria a organização das estruturas micelares e como a mesma era afetada por diferentes parâmetros como: temperatura, proporção de reagentes, tempo de agitação, método de preparo, entre outros fatores. Portanto, essa elucidação e esse estudo do comportamento de fases permitiram a otimização das condições de obtenção das dispersões de cristais líquidos (sistemas quaternários).

Assim, através da Figura 14 pode-se observar um diagrama de blocos para melhor entendimento da metodologia. Enquanto os sistemas em vermelho correspondem aos de maior cadeia (16C), os azuis correspondem aos de menor

cadeia (12C). Na Figura 14(a) tem-se os sistemas quaternários correspondentes as dispersões líquido-cristalinas formadas por surfactantes iônicos + surfactantes etoxilados + álcoois graxos. Assim, para otimização destas dispersões, foram analisados os pares de reagentes entre si, alisando-se os sistemas de surfactantes iônicos + álcoois graxos na Figura 14(b), surfactantes etoxilados + álcoois graxos na Figura 14(c) e surfactantes iônicos + surfactantes etoxilados na Figura 14(d).

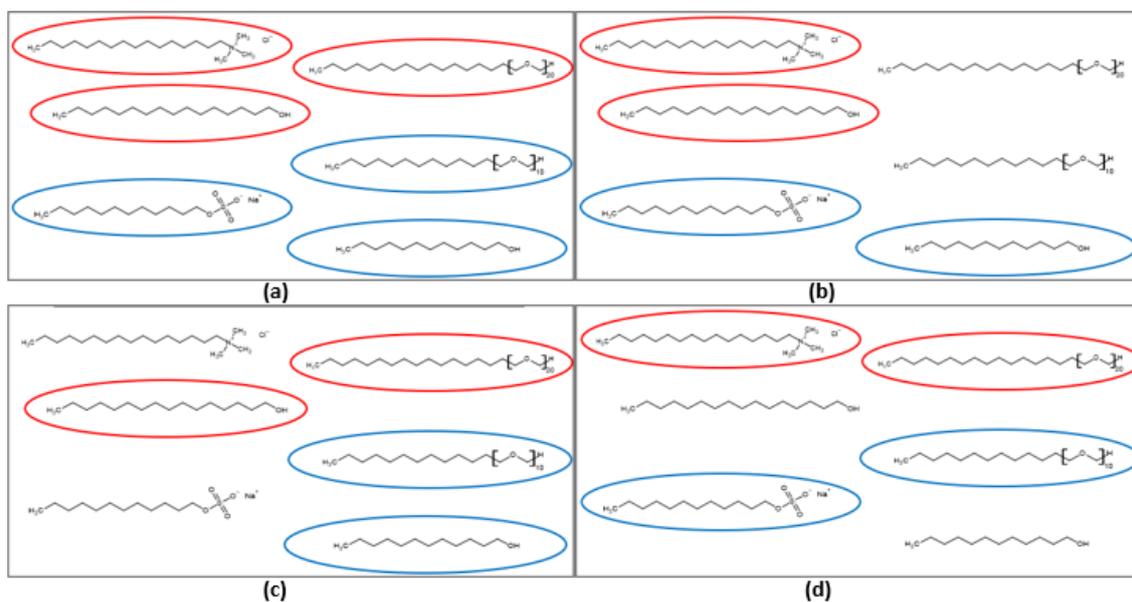


Figura 14 – Diagrama de blocos dos diversos sistemas, sendo em vermelho (16C) e em azul (12C). (a) surfactantes iônico e etoxilado + álcool graxo. (b) surfactante iônico + álcool graxo. (c) surfactante etoxilado + álcool graxo. (d) surfactantes iônico e etoxilado.

De forma geral, para o preparo das diferentes amostras, primeiramente, foram calculados os valores de massa necessária para atingir a concentração e proporção desejada de cada componente. Em seguida, foram realizadas as medições das massas dos componentes na balança analítica, para que todas as concentrações fossem expressas em porcentagem mássica. Todos os casos em que se utilizou água referem-se à água ultrapura (Milli-Q). O método de homogeneização usado no preparo de amostras está descrito para cada grupo de componentes a seguir.

#### 4.2.1 Amostras de SDS + n-dodecanol em água

Para sistemas com SDS, vale ressaltar que a sua solubilidade em água é em torno de  $150 \text{ g L}^{-1}$  sob temperatura ambiente. Portanto, em uma amostra contendo 9 mL de água, pode-se solubilizar até 1,35 g de SDS. Como o máximo a ser usado em cada solução é de 1 g de SDS, então não foi necessário aquecer a amostra durante o preparo. Apenas utilizou-se de agitação rigorosa constante.

Para buscar a proporção ideal entre SDS e n-dodecanol ( $\text{C}_{12}\text{OH}$ ) para formação de fase lamelar em água, foram preparadas diferentes amostras com 90% em água e 10% sendo uma mistura de SDS e n-dodecanol em diferentes proporções, sendo elas: 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10. Para esta combinação, a mistura das massas de cada componente foi realizada pela adição de água, seguida de SDS, e por último o n-dodecanol devido à sua baixa solubilidade em água pura. A mistura foi homogeneizada por 50-60 minutos a temperatura ambiente.

#### 4.2.2 Amostras de SDS + $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ em água

Para compreender os possíveis efeitos do  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  no comportamento de fases e estrutura formada pelo SDS, preparou-se sistemas com 90% em água e 10% sendo uma mistura de surfactante aniônico (SDS) e surfactante etoxilado ( $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ ) em diferentes proporções, sendo de 3:7, 5:5 e 7:3. A mistura foi feita adicionando-se as quantidades previamente pesadas de água, SDS e  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ , sob agitação magnética vigorosa constante por um intervalo de 22-30 minutos para garantir homogeneização a temperatura ambiente.

#### 4.2.3 Amostras de n-dodecanol + $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ em água

Os cristais líquidos são comumente produzidos combinando-se surfactantes iônicos e álcoois graxos. Assim, visando-se entender o comportamento de fases caso se utilizasse um surfactante não-iônico ao invés de um surfactante iônico, avaliou-se um sistema ternário formado por surfactante etoxilado  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ , n-dodecanol e água.

Para compreender o comportamento de fases e identificar as estruturas formadas em misturas de  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ , n-dodecanol e água, foram preparadas amostras com 90% em água e 10% sendo uma mistura de surfactante etoxilado

$C_{12}EO_{10}$  e n-dodecanol ( $C_{12}OH$ ), em diferentes proporções, sendo de 3:7, 5:5 e 7:3. A mistura foi feita adicionando-se as quantidades previamente pesadas de água, seguida de n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$ , sob agitação magnética vigorosa constante por um intervalo de 40-56 minutos para garantir homogeneização a temperatura ambiente.

#### 4.2.4 Amostras de SDS + n-dodecanol + $C_{12}EO_{10}$ em água

Visando a introdução do surfactante etoxilado,  $C_{12}EO_{10}$ , nas amostras com SDS e n-dodecanol, foi preparado novas amostras em diferentes proporções de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$ . Tal procedimento tinha por objetivo estabilizar a fase de cristal líquido em meio aquoso sob a forma de partículas. Dessa forma, esperava-se que a cauda hidrofóbica, também contendo doze carbonos, interagisse com as caudas hidrofóbicas do SDS e do n-dodecanol, ou seja, também participando da fase lamelar, enquanto a parte hidrofílica, grupos EO, interagisse com a água, estabilizando os cristais líquidos em meio aquoso.

Para compreender o comportamento de fases e identificar as estruturas formadas em misturas de SDS, n-dodecanol,  $C_{12}EO_{10}$  e água, foram preparadas amostras com 90% em água e 10% sendo uma mistura desses outros três componentes. Diversas proporções entre os componentes SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$  foram testadas. A mistura foi feita adicionando-se as quantidades previamente pesadas de água, seguida de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$ , sob agitação magnética vigorosa constante por um intervalo de 30-60 minutos para garantir homogeneização a temperatura ambiente.

Em um outro momento, também foram realizadas novas amostras sob proporções diferentes, sendo que dessa vez visou-se a obtenção de sistemas 99% em água e 1% mistura entre os outros três componentes. O procedimento realizado foi o mesmo, porém o tempo necessário para a homogeneização da mistura foi menor e ficou em torno de 20 minutos, visando garantir a eficiência dessa etapa.

#### 4.2.5 Amostras de SDS + n-dodecanol + $C_{12}EO_{23}$ em água

Para amostras 90% em água e 10% mistura entre os outros três componentes foi realizado o mesmo procedimento anterior, apenas trocando-se o surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{10}$  pelo  $C_{12}EO_{23}$ . Isto porque se queria avaliar se

haveria mudanças caso o teor de grupos EO fosse maior. Esperava-se que aumentar o teor de grupos EO fizesse com que a estabilidade das amostras em solução aquosa melhorasse, devido aos grupos de oxietileno possuírem maior afinidade com a água e, portanto, dispersariam melhor os cristais líquidos em meio aquoso. Em média, observou-se que o tempo necessário para a homogeneização da mistura foi em torno de 30 minutos, visando garantir a eficiência dessa etapa.

Em um outro momento, também foram realizadas novas amostras sob proporções diferentes, sendo que dessa vez visou-se a obtenção de sistemas 99% em água e 1% mistura entre os outros três componentes. O procedimento realizado foi o mesmo, porém o tempo necessário para a homogeneização da mistura foi menor e ficou em torno de 15 a 20 minutos, visando garantir a eficiência dessa etapa.

#### 4.2.6 Amostras de CTAC + n-hexadecanol em água

Para a substância de Dehyquart®, levou-se em consideração a pureza de CTAC de 25% v/v, para que a adição de água já levasse em conta a água oriunda do Dehyquart®.

Para buscar a proporção ideal entre CTAC e n-hexadecanol ( $C_{16}OH$ ) para formação de fase lamelar em água, foram preparadas diferentes amostras com 90% em água e 10% sendo uma mistura de CTAC e n-hexadecanol em diferentes proporções, sendo elas: 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10. Para esta combinação, a mistura das massas de cada componente foi realizada pela adição de água, seguida de Dehyquart® (CTAC), e por último o n-dodecanol devido à sua baixa solubilidade em água pura. A mistura foi homogeneizada por 30-40 minutos sob aquecimento e regime de agitação magnética vigorosa constante.

O aquecimento do sistema se deu até que o mesmo ficasse em torno de 65°C, visando a homogeneização da mistura, pois a mesma não era possível a temperatura ambiente. Isto ocorre devido ao ponto de fusão do n-hexadecanol ser em torno de 50°C. Tal aquecimento fez-se necessário porque o n-hexadecanol é um reagente sólido a temperatura ambiente.

#### 4.2.7 Amostras de CTAC + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> em água

Para compreender os possíveis efeitos do C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> no comportamento de fases e estrutura formada pelo CTAC, preparou-se sistemas com 90% em água e 10% sendo uma mistura de surfactante catiônico (CTAC) e surfactante etoxilado (C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>) em diferentes proporções, sendo de 3:7, 5:5 e 7:3. A mistura foi feita adicionando-se as quantidades previamente pesadas de água, CTAC e C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, sob aquecimento em torno de 65°C, agitação magnética vigorosa constante por um intervalo de 8-10 minutos para garantir homogeneização.

#### 4.2.8 Amostras de n-hexadecanol + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> em água

Os cristais líquidos são comumente produzidos combinando-se surfactantes iônicos e álcoois graxos. Assim, visando-se entender o comportamento de fases caso se utilizasse um surfactante não-iônico ao invés de um surfactante iônico, avaliou-se um sistema ternário formado por surfactante etoxilado C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, n-hexadecanol e água.

Para compreender o comportamento de fases e identificar as estruturas formadas em misturas de C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, n-hexadecanol e água, foram preparadas amostras com 90% em água e 10% sendo uma mistura de surfactante etoxilado C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e n-hexadecanol (C<sub>16</sub>OH), em diferentes proporções, sendo de 3:7, 5:5 e 7:3. A mistura foi realizada adicionando-se as quantidades previamente pesadas de água, seguida de n-hexadecanol e C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, sob aquecimento em torno de 65°C, agitação magnética vigorosa constante por um intervalo em torno de 13 minutos para garantir homogeneização.

#### 4.2.9 Amostras de CTAC + n-hexadecanol + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> em água

Assim como para o sistema aniônico, também foi realizada a introdução de um surfactante etoxilado, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, nas amostras com CTAC e n-hexadecanol em água.

Para compreender o comportamento de fases e identificar as estruturas formadas em misturas de CTAC, n-hexadecanol, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e água, foram preparadas amostras com 90% em água e 10% sendo uma mistura desses outros três componentes. Diversas proporções entre os componentes CTAC, n-hexadecanol e C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> foram testadas. A mistura foi realizada adicionando-se as

quantidades previamente pesadas de água, seguida de CTAC, n-hexadecanol e C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, sob aquecimento em torno de 65°C, agitação magnética vigorosa constante por um intervalo em torno de 12 minutos para garantir homogeneização.

Em um outro momento, também foram realizadas novas amostras sob proporções diferentes, sendo que dessa vez visou-se a obtenção de sistemas 99% em água e 1% mistura entre os outros três componentes. O procedimento realizado foi o mesmo, porém o tempo necessário para a homogeneização da mistura foi menor e ficou em torno de 5 a 12 minutos, visando garantir a eficiência dessa etapa.

#### **4.2.10 Incorporação de óleo nas dispersões líquido-cristalinas**

Criou-se um procedimento para se acompanhar como se dava a incorporação de óleo mineral nas diferentes dispersões líquido-cristalinas através da visualização das imagens obtidas pela técnica de Microscopia Óptica de Polarização.

Como procedimento, para se avaliar a quantidade máxima de óleo mineral que poderia ser incorporada a cada sistema, pesou-se 10g de amostra de dispersão líquido-cristalina em um béquer e, então, adicionou-se óleo à amostra de forma gota a gota. A massa de cada gota de óleo foi pesada em balança analítica, assim agitou-se a dispersão sob agitação magnética constante por um intervalo de aproximadamente 7 min a cada gota adicionada, visando-se garantir a homogeneização dessa etapa a temperatura ambiente. A cada gota adicionada à dispersão, analisou-se, após agitação, a estrutura micrométrica da amostra sob luz normal e polarizada pela técnica de Microscopia Óptica de Polarização, sob magnificação de 10x, para se avaliar o quanto de óleo era incorporado a cada sistema antes do início do processo de emulsificação. Assim, avaliou-se o quanto de óleo era incorporado nas dispersões líquido-cristalinas antes de se observar as gotas de óleo dispersas no meio. Ou seja, o quanto de óleo era incorporado espontaneamente às partículas líquido-cristalinas antes de começar a observar a formação de gotas de óleo pela Microscopia.

### 4.3 Técnicas de caracterização

#### 4.3.1 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

Como uma forma de se caracterizar a estrutura das micelas e cristais-líquidos formados pela combinação de surfactantes, utilizou-se a técnica de SAXS, que fornece curvas de intensidade de espalhamento de raios X,  $I(q)$ , em função do vetor de espalhamento,  $q$ , representado na equação 1.<sup>20</sup>

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

Equação 1

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente. O vetor de espalhamento também está correlacionado a uma distância,  $d$ , que pode ser calculada através da Equação 2.

$$q = \frac{2\pi}{d}$$

Equação 2

O equipamento resume-se a uma fonte de raios X que incide na amostra através de um colimador. Por sua vez, a amostra espalha a radiação elasticamente em todas as direções, até que os raios X atinjam o detector. Entre a amostra e o detector há um *beam-stopper* que impede que o feixe incidente também atinja o detector. Com o padrão de espalhamento gerado no detector, é possível obter a curva de  $I(q) \times q$  após uma integração azimutal. Através dela podemos identificar o tipo de estrutura em que o sistema está organizado.<sup>21</sup> O perfil de espalhamento gerado, na verdade, é uma combinação de dois componentes: o fator de forma,  $P(q)$ , e o fator de estrutura,  $S(q)$ , como mostrado na Equação 3.

$$I(q) = N P(q) S(q)$$

Equação 3

sendo  $N$  o número de partículas por unidade de volume.

O fator de forma compreende as informações das propriedades das partículas de forma individual como, por exemplo, as dimensões e formato. Já o fator de estrutura fornece informações a respeito da correlação entre as posições das

partículas, ou seja, traça um perfil de espalhamento devido as interferências entre as partículas. Para sistemas bastante diluídos em que as interações entre as partículas são desprezíveis, ou seja, não há correlação entre as partículas, temos que  $S(q) \approx 1$  e, portanto, o perfil de espalhamento da resposta gerada é considerado apenas como o fator de forma:  $I(q) \approx P(q)$ .

As curvas experimentais geradas como resposta pela técnica de SAXS podem ser trabalhadas com ajuda de modelos matemáticos e empíricos para obter-se informações a respeito da morfologia do material. Para regiões de baixíssimos ângulos pode-se aplicar a aproximação de Guinier, obtendo-se informações a respeito do raio de giro ( $R_g$ ) da partícula desde que:  $q \times R_g < 1,3$ . Já para regiões de valores mais altos de  $q$ , pode-se aplicar a aproximação de Porod, adquirindo-se informações quanto à superfície das partículas.

Para isso, diversos modelos podem ser usados para obter-se informações sobre as partículas, como os modelos de esferas, cilindros, elipsoide, de tipo homogêneo ou núcleo-casca, de polímeros, entre outros. Neste trabalho, utilizou-se o software SasView para realização dos ajustes. Dependendo do sistema analisado, diferentes modelos foram utilizados para melhor se adequar as partículas analisadas, totalizando um total de três modelos.

O primeiro modelo aplicado foi utilizado para descrever o espalhamento de partículas esféricas do tipo núcleo-casca (modelo de ajuste: *core\_shell\_sphere*). Assim, a intensidade de espalhamento 1D pode ser calculada através das equações 4 e 5:

$$P(q) = \frac{scale}{V} F^2(q) + background$$

Equação 4

Em que:

$$F(q) = \frac{3}{V_s} \left[ V_c (\rho_c - \rho_s) \frac{\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)}{(qr_c)^3} + V_s (\rho_s - \rho_{solv}) \frac{\sin(qr_s) - qr_s \cos(qr_s)}{(qr_s)^3} \right]$$

Equação 5

Sendo:

$V_s$  = volume da partícula inteira;

$V_c$  = volume do núcleo;

$r_s$  = *radius* (raio do núcleo da esfera) + *thickness* (espessura da casca);

$r_c$  = raio do núcleo;

$\rho_c$  = SLD do núcleo;  
 $\rho_s$  = SLD da casca;  
 $\rho_{solv}$  = SLD do solvente.

O segundo modelo aplicado foi utilizado para descrever o espalhamento de partículas elipsoidais do tipo núcleo-casca (modelo de ajuste: *core\_shell\_ellipsoid*), através das equações 6, 7, 8 e 9:

$$P(q, \alpha) = \frac{scale}{V} F^2(q, \alpha) + background$$

Equação 6

Em que:

$$F(q, \alpha) = f(q, radius_{equat_{core}}, radius_{equat_{core}} \cdot x_{core}, \alpha) \\ + f(q, radius_{equat_{core}} + thick_{shell}, radius_{equat_{core}} \cdot x_{core} \\ + thick_{shell} \cdot x_{polar_{shell}}, \alpha)$$

Equação 7

Onde:

$$f(q, Re, Rp, \alpha) = \frac{3\Delta\rho V (\sin[qr(Rp, Re, \alpha)] - \cos[qr(Rp, Re, \alpha)])}{[qr(Rp, Re, \alpha)]^3}$$

Equação 8

e

$$r(Re, Rp, \alpha) = [Re^2 \sin^2 \alpha + Rp^2 \cos^2 \alpha]^{1/2}$$

Equação 9

Sendo:

$\alpha$  = ângulo entre o eixo do elipsoide e o vetor  $q$ ;

$V = (4/3) \pi Rp Re^2$  = volume do elipsoide;

$Rp$  = raio polar ao longo do eixo rotacional do elipsoide;

$Re$  = raio equatorial perpendicular ao eixo rotacional do elipsoide;

$\Delta\rho$  = contraste, ou seja, diferença entre as densidades de espalhamento ( $\Delta SLD$ ), seja para ( $sld_{core} - sld_{shell}$ ) ou ( $sld_{shell} - sld_{solvent}$ ).

O terceiro modelo aplicado foi utilizado para descrever o espalhamento de partículas sob a forma de bicamadas aleatoriamente dispersas no meio (modelo de ajuste: *lamellar\_hg*). Assim, a intensidade de espalhamento 1D pode ser calculada através das equações 10 e 11:

$$I(q) = 2\pi \frac{scale}{2(\delta_H + \delta_T)} P(q) \frac{1}{q^2}$$

Equação 10

Em que:

$$P(q) = \frac{4}{q^2} \{ \Delta\rho_H [\sin[q(\delta_H + \delta_T)] - \sin(q\delta_T)] + \Delta\rho_T \sin(q\delta_T) \}^2$$

Equação 11

Sendo:

 $\delta_T$  = espessura da cauda; $\delta_H$  = espessura da cabeça; $\Delta\rho_H$  = contraste da cabeça (sld\_head – sld\_solvent); $\Delta\rho_T$  = contraste da cauda (sld – sld\_solvent).

Dessa forma, a espessura total da folha lamelar, ou seja, da bicamada, é a soma de:  $\delta_H + \delta_T + \delta_T + \delta_H$ .

Em alguns casos foi necessário considerar o fator estrutura,  $S(q)$ , combinado aos modelos de ajustes de esfera ou elipsoides núcleo-casca devido à existência de interferência entre os objetos espalhadores. O modelo aplicado foi o *hardsphere*, que prevê o cálculo do fator de estrutura para interações de partículas esféricas duras, levando-se em conta os parâmetros usados no fator de forma,  $P(q)$ , combinando ao  $S(q)$ . No cálculo matemático, utiliza-se uma expansão da série Taylor em  $qR$  muito baixo. Assim, o  $S(q)$  se utiliza da aproximação de Percus-Yevick, sendo o potencial entre as partículas de acordo com a equação 12.

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2R \\ 0, & r \geq 2R \end{cases}$$

Equação 12

sendo  $r$  a distância do centro da esfera de raio  $R$ .

Também é possível identificar a presença de cristais líquidos e caracterizar suas estruturas quando a curva de espalhamento exibe picos de reflexão de Bragg. Isto porque os cristais líquidos são formados por micelas ou bicamadas distanciadas entre si de uma forma organizada e nas dimensões observáveis na faixa de  $q$  dos experimentos de SAXS. Portanto, devido à esta interferência entre os objetos espalhadores, surge o fator de estrutura,  $S(q)$ , na forma dos picos de Bragg. Assim, neste sistema a intensidade máxima de espalhamento é resultante do reflexo de uma série de planos sob um determinado ângulo e, portanto, indicam as distâncias repetidas. Para os cristais líquidos de estrutura lamelar, trata-se da distância interlamelar ( $d$ ). Ela pode ser entendida como a soma da espessura de

uma bicamada com a espessura da camada de água entre duas bicamadas vizinhas, como representado na Figura 15. Essa distância pode ser calculada seguindo a Lei de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , ou ainda mais facilmente, pela Equação 2, utilizando o valor de  $q$  do primeiro pico. Além disso, essa técnica permite identificar facilmente sistemas lamelares, já que os picos gerados por esta estrutura são múltiplos, ou seja, as posições de cada pico relativas ao primeiro, segue a proporção de 1 : 2 : 3 : 4 e assim por diante.<sup>15,16</sup>

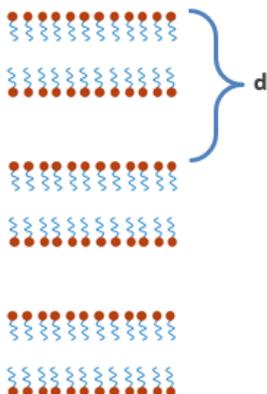


Figura 15 – Esquema de representação da distância interlamelar.

Todas as medidas de SAXS foram realizadas em Campinas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, na linha SAXS1. Algumas amostras foram analisadas em porta-amostras de líquidos (janela de mica), enquanto outras foram analisadas em porta-amostras de sólidos (fita de kapton), dependendo de sua viscosidade. No caso das amostras líquidas, foi possível realizar a subtração do espalhamento do solvente, que neste caso foi a água. Para o porta-amostra de sólidos, foi realizada apenas a subtração da fita de kapton. Todas as amostras foram analisadas sob temperatura constante de 25,0 °C controlada através de um banho termostático. As análises foram realizadas sob feixe incidente de  $\lambda = 1,489$  Å, sendo expostas em média por 15 a 60 s, com distância de aproximadamente 1 m entre o porta-amostras e o detector. Por fim, as imagens geradas como resposta foram integradas através do uso do software Fit2D, levando-se em conta a subtração do espalhamento do branco e da inomogeneidade do sinal.

#### 4.3.2 Microscopia Óptica de Polarização

A técnica de Microscopia Óptica tem por objetivo analisar materiais na escala micrométrica através da ampliação por meio do uso da luz e de um jogo de lentes.

O microscópio é composto por lentes oculares e objetivas, posicionadas nas extremidades de um tubo, possibilitando a refração da luz e, portanto, permitindo a obtenção de imagens que podem ser capturadas e salvas com a ajuda de um software instalado no computador.

A Microscopia de Polarização pode ser entendida como uma simples modificação no microscópio óptico, em que se acrescenta dois polarizadores. O primeiro polarizador está localizado entre a fonte de luz incidente e a amostra analisada, enquanto o segundo polarizador se encontra entre as lentes oculares e objetivas. A vantagem de se utilizar um microscópio com luz polarizada é que através dela pode-se identificar a presença de cristais líquidos anisotrópicos na amostra. Assim, se um material apresenta anisotropia, então apresenta propriedade de birrefringência sob incidência de luz polarizada e, portanto, brilham sendo facilmente identificados.

Em nosso laboratório, M&N Lab., fazemos uso de um Microscópio Óptico de Polarização BEL Photonics® modelo XPL-3230, possuindo lentes objetivas com graduação de aumento de 5, 10, 40 e 80x, apresentando tanto o modo de transmissão quanto de reflexão da luz.

O preparo para análise das amostras é bem simples. Pinga-se uma pequena quantidade de amostra sob uma lâmina de vidro e então coloca-se sobre a amostra uma lamínula menor para que a amostra fique fixada. Prosseguindo, posiciona-se a lâmina sobre o suporte de platina circular do microscópio, liga-se a fonte de luz, ajusta-se a intensidade de iluminação e o foco e, então, analisa-se a amostra no modo de transmissão tanto com quanto sem luz polarizada. Além disso, para cada graduação das lentes objetivas, analisou-se uma régua com magnificação de 0,01 mm (10  $\mu$ m) para posteriormente utilizá-la como escala na obtenção dos tamanhos das partículas presentes na amostra.

As imagens de microscopia são capturadas, com e sem luz polarizada, a partir do software BEL® Capture. Tais imagens são, então, tratadas pelo software ImageJ, o qual utilizamos para obter informações quanto ao tamanho das amostras analisadas, assim como a presença de cristais líquidos anisotrópicos.

## 5 Resultados e Discussão

Visando a obtenção de uma dispersão líquido-cristalina em meio aquoso foram combinados água e mais três componentes em diferentes proporções (sistema quaternário). Para um sistema catiônico combinou-se CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$  em água. Já para um sistema aniônico, também em meio aquoso, foram combinados SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$  ou  $C_{12}EO_{23}$ , para entender se haveria mudanças significativas caso se aumentasse o teor hidrofílico oriundo dos grupos EO. Inicialmente, combinou-se um surfactante iônico com um álcool graxo para se diminuir a curvatura da micela, aumentar o CPP e, conseqüentemente, induzir a formação de cristal líquido de fase lamelar. Entretanto, como esperado, foi observada uma alta viscosidade para esses sistemas. Assim, almejando-se dispersões de cristais líquidos em meio aquoso de baixa viscosidade (próxima à da água), adicionou-se um surfactante etoxilado para melhor dispersão e estabilização de partículas de cristais líquidos em água. Isto porque, algumas das longas cadeias de EO, por serem hidrofílicas, também poderiam se estender para fora da estrutura formada e seriam capazes de realizar ligações de hidrogênio com a água, de modo a dispersar e estabilizar partículas de cristais líquidos em meio aquoso.

Portanto, para uma melhor otimização das condições ideais para se obter esse tipo de dispersão, foi realizado um estudo prévio sobre sistemas ternários. Dessa forma, foi possível entender melhor o papel de cada componente e como se davam as interações entre eles. Por conta disso, primeiro os resultados serão expressos separadamente de acordo com os componentes de cada sistema e, em seguida, se apresentam os resultados correspondentes aos sistemas quaternários.

Tanto para sistemas ternários quanto para quaternários, em todos os casos, todas as substâncias que foram combinadas entre si tinham em comum o fato de possuírem o mesmo tamanho de cadeia alquílica.

### 5.1 Sistemas Ternários

#### 5.1.1 Sistema: CTAC + n-hexadecanol + água

Este sistema ternário é composto por água, surfactante catiônico, CTAC, e álcool graxo, n-hexadecanol.

Foram preparadas 9 amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 1. Em relação ao aspecto visual, as amostras logo após serem preparadas possuem aparência de uma espuma branca, embora não houvesse bolhas de ar, como se fossem um creme de barbear. Entretanto, após meses armazenadas, as amostras mantêm sua aparência de espuma branca e com o envelhecimento passam a ficar com aspecto cremoso. Conforme se aumenta o gradiente de n-hexadecanol e diminui-se o de CTAC, a viscosidade das amostras aumenta. Logo após o preparo, as amostras chamadas de CH2, CH3 e CH4 apresentam a separação de uma fase mais concentrada no topo (semelhante à cremeação em uma emulsão), porém se homogeneízam rapidamente ao agitar o frasco.

Tabela 1: Composição do sistema composto por CTAC, n-hexadecanol e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS.

Amostra	Água (%)	CTAC (%)	C <sub>16</sub> OH (%)	q (nm <sup>-1</sup> )	d (nm)
CH2	89,92	9,01	1,06	0,533	11,8
CH3	89,98	8,00	2,01	0,493	12,7
CH4	89,99	7,00	3,01	0,436	14,4
CH5	89,92	5,99	4,09	0,371	16,9
CH6	90,00	5,00	5,00	0,265	23,7
CH7	89,93	4,02	6,05	0,192	32,7
CH8	89,91	3,06	7,03	0,196	32,1
CH9	89,91	2,07	8,02	0,184	34,1
CH10	89,95	1,03	9,03	0,184	34,1

## SAXS

As amostras foram analisadas em escala nanométrica pela técnica de SAXS, a qual gerou uma curva da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento,  $I(q) \times q$ , como respostas apresentadas nas Figura 16 e Figura 17.

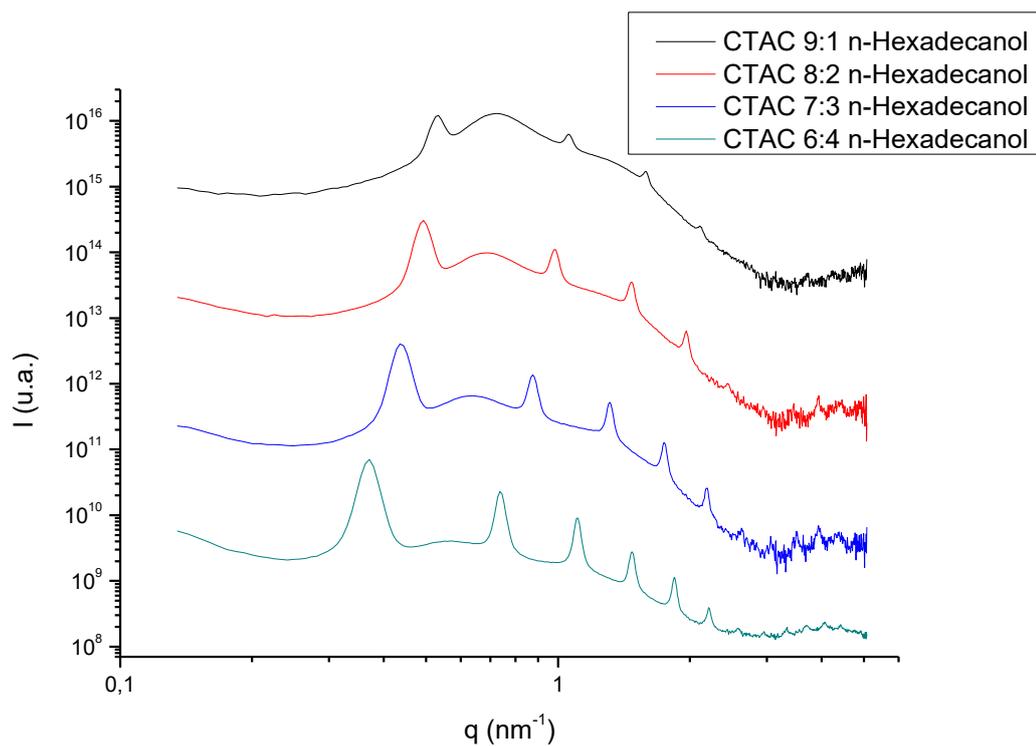


Figura 16 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC e n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

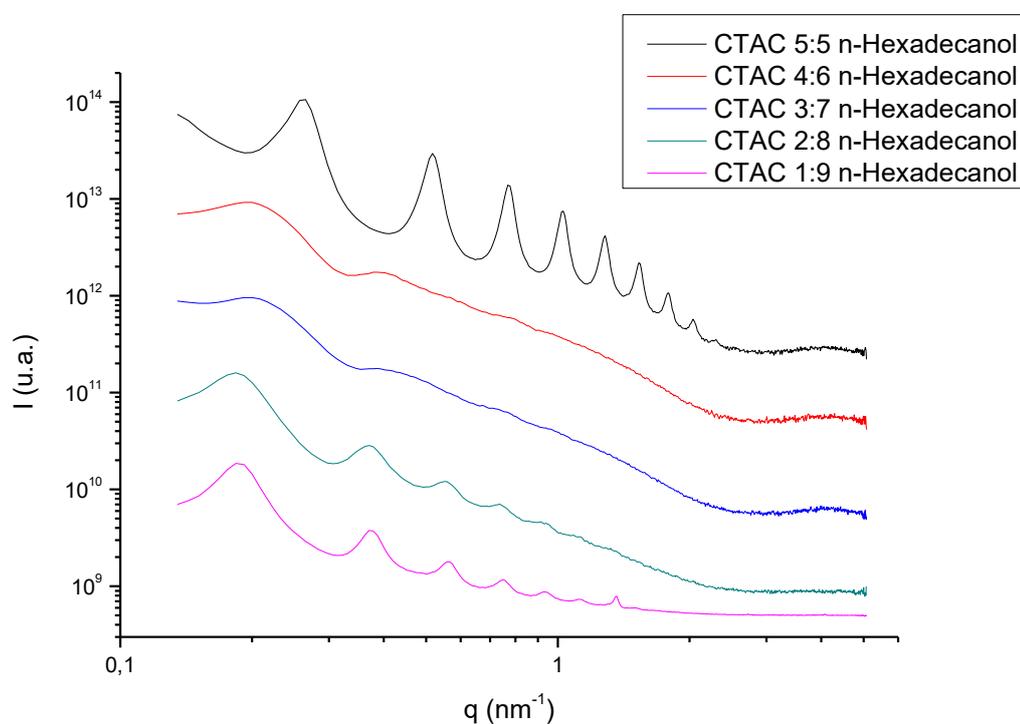


Figura 17 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC e n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

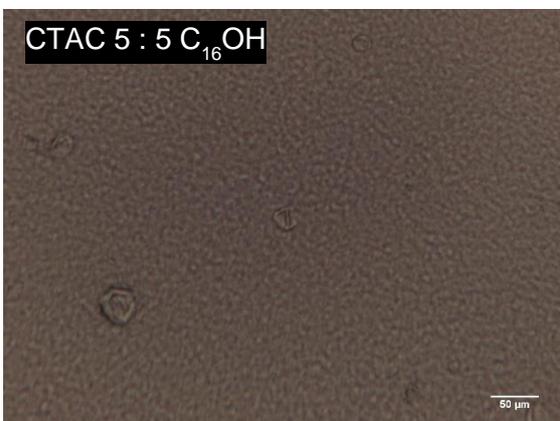
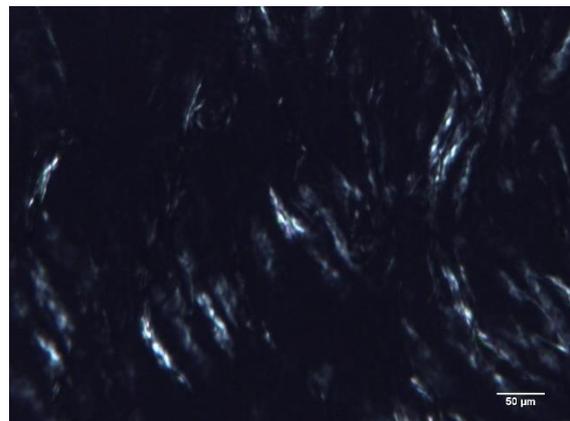
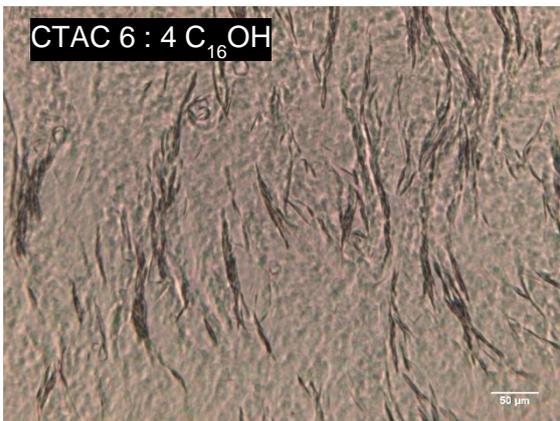
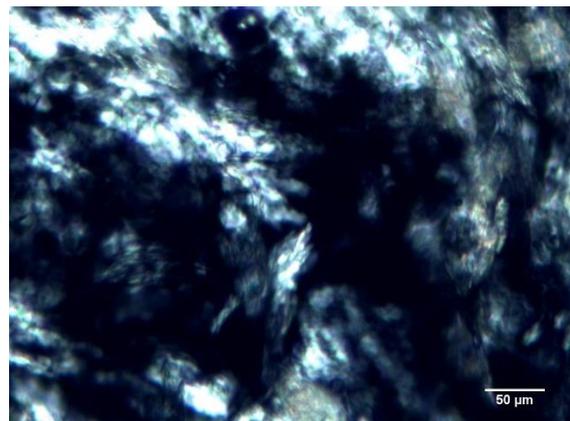
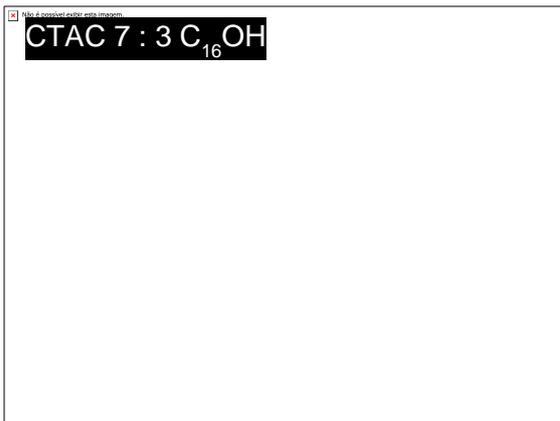
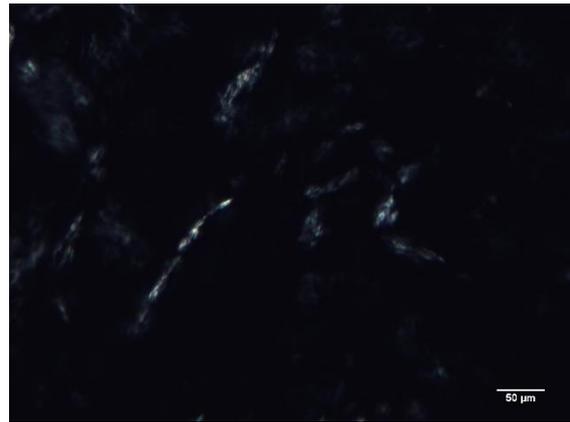
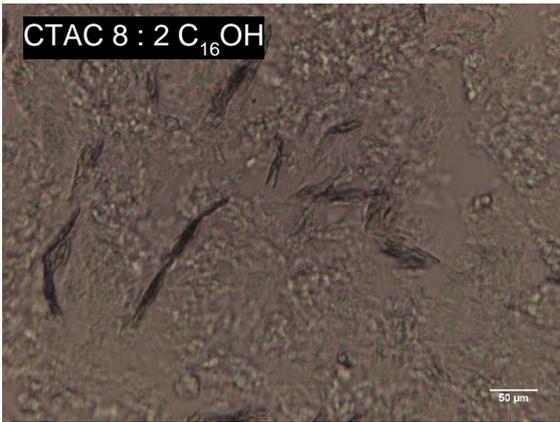
Através da resposta gerada pode-se observar que os picos das curvas indicam claramente a presença de cristais líquidos e a posição dos picos de Bragg nos fornecem a informação de que se trata de estruturas lamelares, devido à sua posição relativa ao primeiro pico em múltiplos inteiros, ou seja, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e assim por diante. Dessa forma, o primeiro pico indica a distância interplanar,  $d$ . Tais distâncias podem ser calculadas a partir do vetor de espalhamento,  $q$ , e são expressas na Tabela 1.

As curvas de SAXS indicam que as amostras CH2 a CH5 (com proporções de CTAC 9:1 n-hexadecanol até 6:4), apesar de visualmente serem 1 fase, apresentam concomitantemente dois tipos de perfis, sendo tanto da fase lamelar quanto da fase micelar. Isto pode ser observado por causa da presença do fator de forma nessas amostras, mas que perde intensidade conforme se diminui a proporção de CTAC e aumenta-se a de n-hexadecanol. Entretanto, a partir da amostra CH6 (proporção CTAC 5:5 n-hexadecanol), nota-se apenas o perfil da fase lamelar, indicando uma maior organização do sistema com o aumento da concentração de álcool graxo.

É possível observar que conforme se aumenta a concentração de n-hexadecanol e diminui-se a de CTAC (sentido de CH2 para CH10), as curvas se deslocam para a esquerda, no sentido de menores valores de  $q$ , o que significa que a distância interplanar aumenta. Assim pode-se inferir que há um aumento no teor de água interlamelar. Entretanto, vale ser ressaltado que há uma exceção para a amostra CH8 que não segue esta tendência.

### **Microscopia Óptica de Polarização**

A técnica de Microscopia Óptica de Polarização permitiu obter imagens das amostras na escala micrométrica tanto sob luz normal (Figura 18(a)) quanto com uso de luz polarizada (Figura 18(b)) através de uma magnificação de 10 vezes.



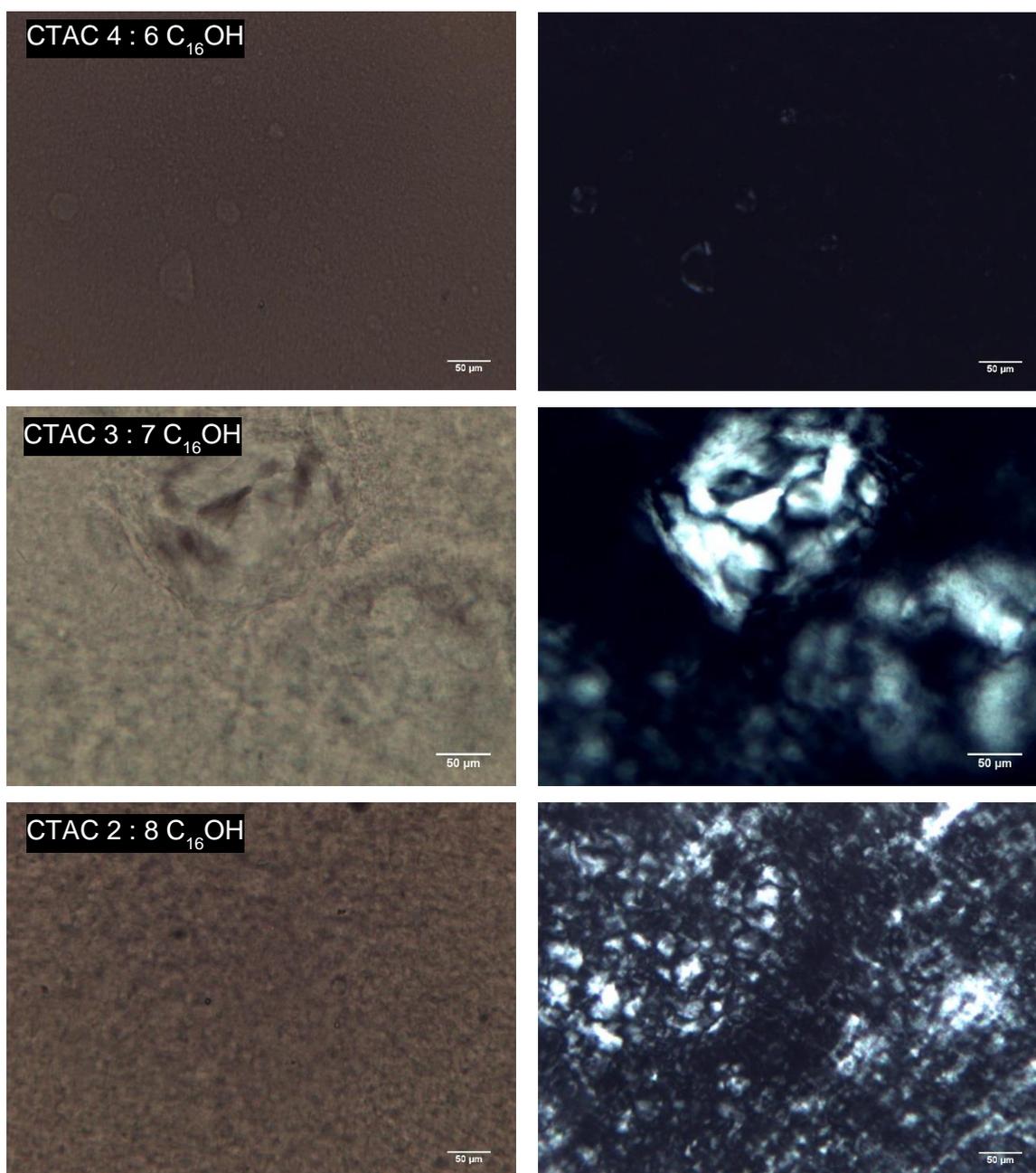


Figura 18: Imagens Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total de 10% mistura de CTAC, n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

Para as amostras CH3, CH4 e CH5 (razões de 8:2 a 6:4 de CTAC : n-hexadecanol), são observados objetos que se assemelham a feixes de objetos alongados e de baixa curvatura. Estes feixes apresentam birrefringência confirmando que correspondem à fase lamelar observada por SAXS. No entanto, nas amostras CH6 e CH7 (razões de 5:5 e 4:6 de CTAC : n-hexadecanol), a quantidade de material birrefringente é muito menor e são observados apenas objetos esféricos que podem corresponder a vesículas. Sabe-se que as vesículas precisam ser grandes e multilamelares para apresentarem birrefringência e isso

poderia justificar também a observação de pouco material birrefringente por polarização. Por outro lado, para as amostras CH8 e CH9 (razões de 3:7 e 2:8 de CTAC : n-hexadecanol), a quantidade de material birrefringente volta a aumentar, mas os objetos são aglomerados maiores de fase lamelar que se fecham em formatos quase circulares. Esta variação de comportamento pode estar relacionada com a flexibilidade e hidrofobicidade das bicamadas que formam a fase lamelar. Além disso, indicam que há uma proporção ótima entre CTAC e n-hexadecanol para promover a formação de vesículas (de 5:5 a 4:6).

### 5.1.2 Sistema: SDS + n-dodecanol + água

O sistema ternário é composto por água, surfactante aniônico, SDS, e álcool graxo, n-dodecanol. Foram preparadas 9 amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 2. Em relação ao aspecto visual, elas seguem o mesmo comportamento que foi descrito para o sistema catiônico na Seção 5.1.1.

Tabela 2: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS.

Amostra	Água (%)	SDS (%)	C <sub>12</sub> OH (%)	q (nm <sup>-1</sup> )	d (nm)
<b>DS2r</b>	89,80	8,99	1,20	1,729	3,6
<b>DS3 - α</b>	89,74	8,00	2,25	0,490	12,8
<b>DS3 - β</b>	89,74	8,00	2,25	1,745	3,6
<b>DS4 - α</b>	89,87	7,02	3,12	0,458	13,7
<b>DS4 - β</b>	89,87	7,02	3,12	1,745	3,6
<b>DS5</b>	89,85	6,09	4,06	0,387	16,2
<b>DS6</b>	89,78	5,08	5,14	-	-
<b>DS7</b>	89,88	4,00	6,12	0,363	17,3
<b>DS8</b>	89,90	3,01	7,09	0,403	15,6
<b>DS9</b>	89,96	2,02	8,02	0,307	20,5
<b>DS10</b>	89,88	1,04	9,09	0,291	21,6

## SAXS

As curvas de SAXS obtidas para as amostras de DS2 a DS10 estão apresentadas nas Figuras 19 a 22. Estes resultados indicam que as amostras desde a DS2 (SDS 9:1 n-dodecanol) a DS8 (SDS 3:7 n-dodecanol) também apresentam concomitantemente dois tipos de perfis, sendo tanto da fase lamelar quanto da fase micelar. Entretanto, para as amostras DS9 e DS10 nota-se apenas o perfil da fase lamelar.

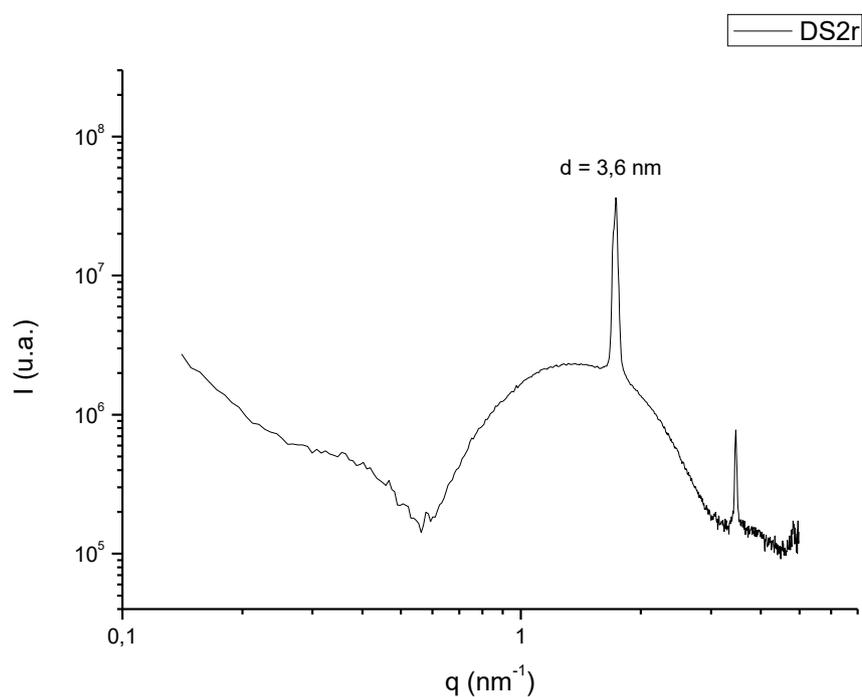


Figura 19 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 9 : 1 n-dodecanol.

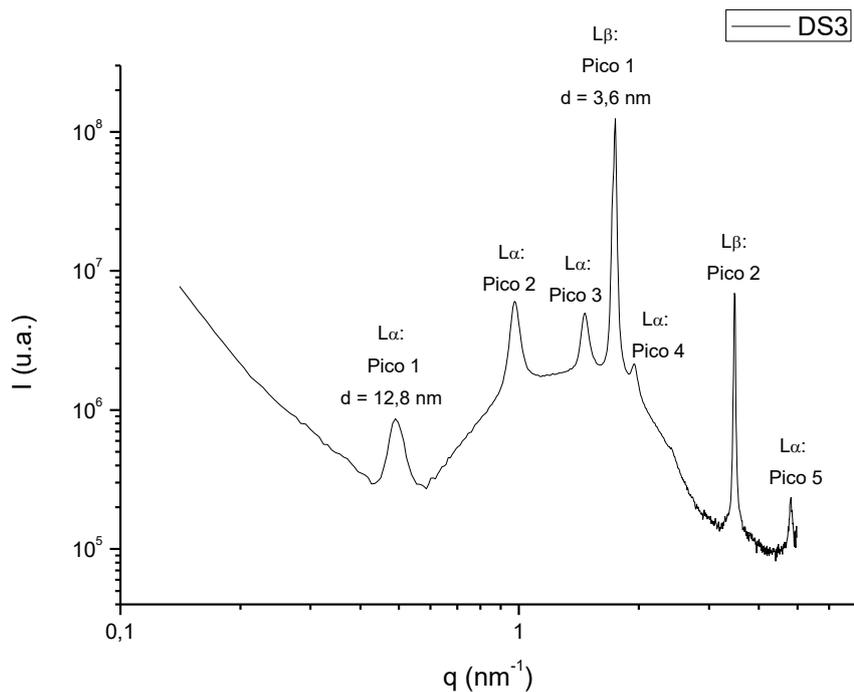


Figura 20 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 8 : 2 n-dodecanol.

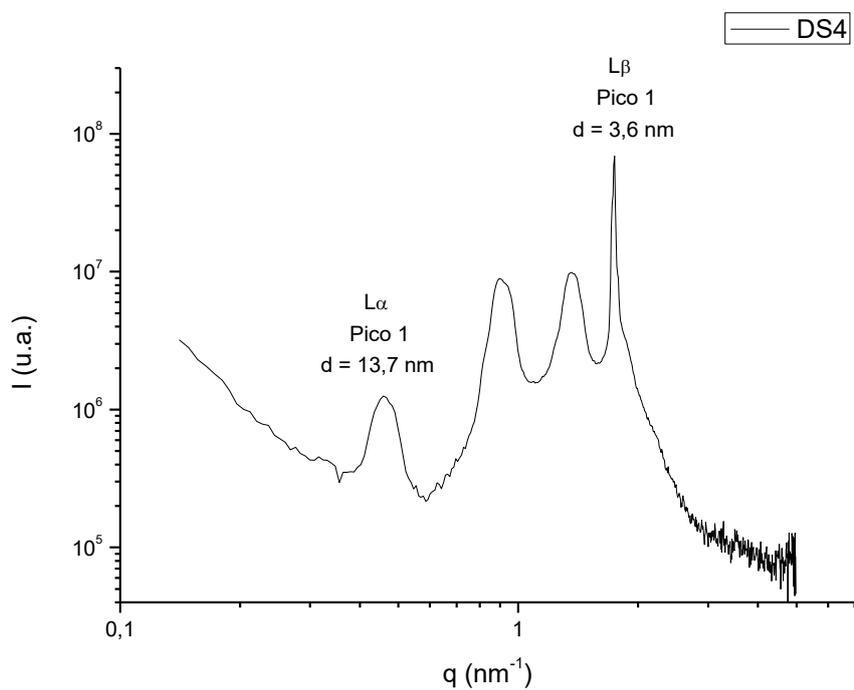


Figura 21 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 7 : 3 n-dodecanol.

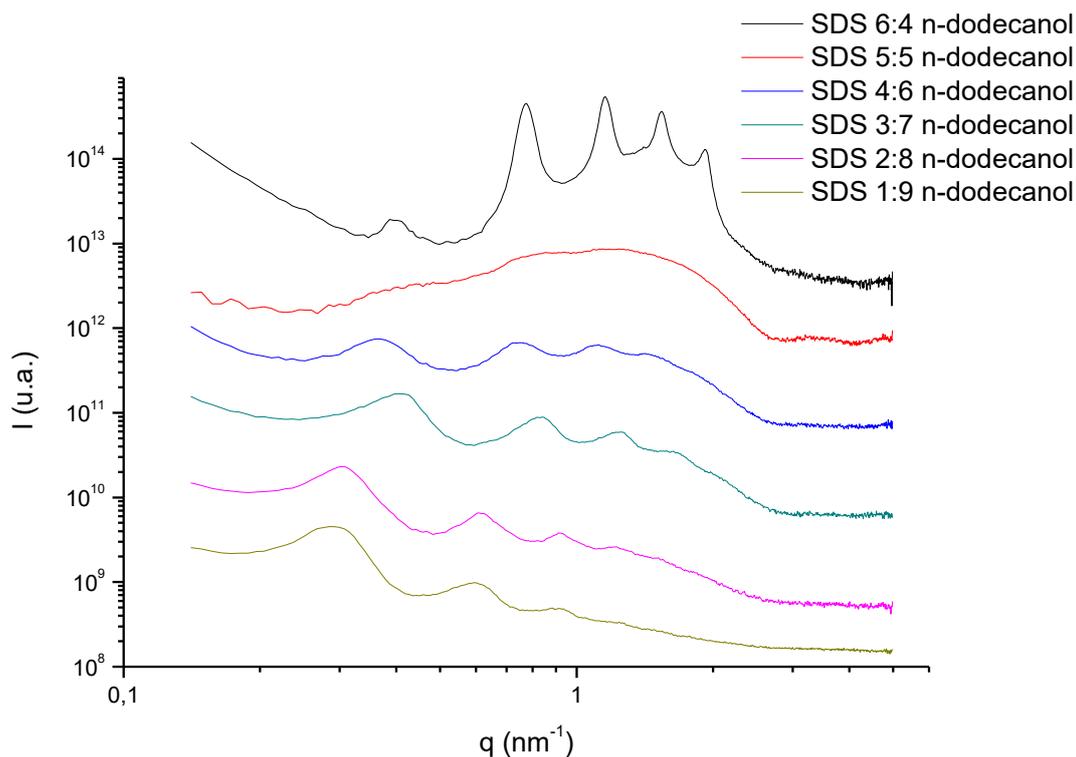


Figura 22 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

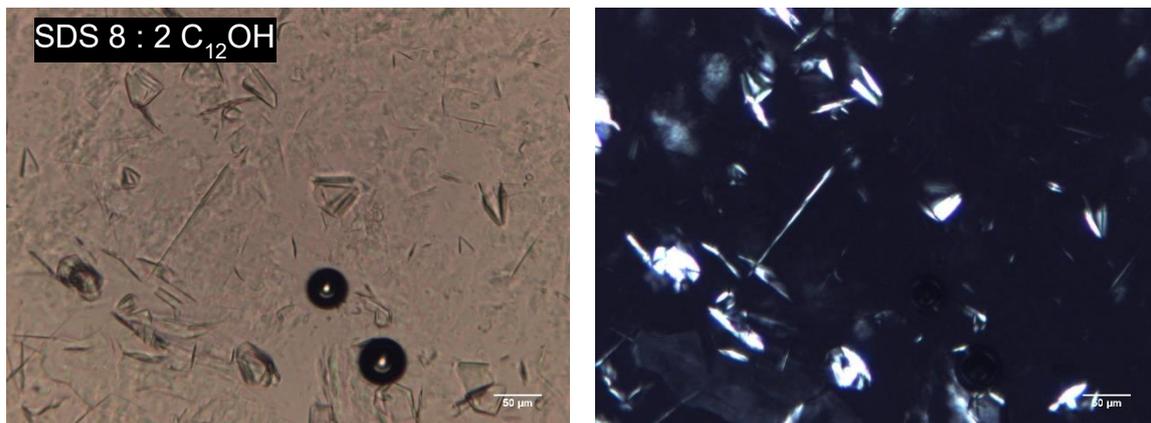
Para a amostra DS2 (SDS 9:1 n-dodecanol), nota-se a presença de um perfil de fase lamelar com distância interplanar muito pequena (3,63 nm) junto de um perfil de fator de forma de micelas (Figura 19). Já para a amostra DS3 (SDS 8:2 n-dodecanol), a curva de SAXS exibe dois tipos de fases lamelares além do perfil de fase micelar (Figura 20). A partir da amostra DS4 (SDS 7:3 n-dodecanol), observa-se apenas o perfil de fase lamelar com distância interplanar maior, que também exibe uma tendência de aumentar com o incremento na fração de n-dodecanol, exceto pelas amostras DS5 e DS8. A coexistência de duas fases lamelares na amostra DS3 indica que ao aumentar a proporção de n-dodecanol ocorre uma transição de fases de lamelas do tipo  $L\beta$  para  $L\alpha$ . Uma forma de confirmar isso em estudos futuros seria através da realização de medidas de espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS) que indicariam o sinal equivalente à distância entre as cadeias de hidrocarbonetos na amostra de fase lamelar do tipo  $L\beta$ .

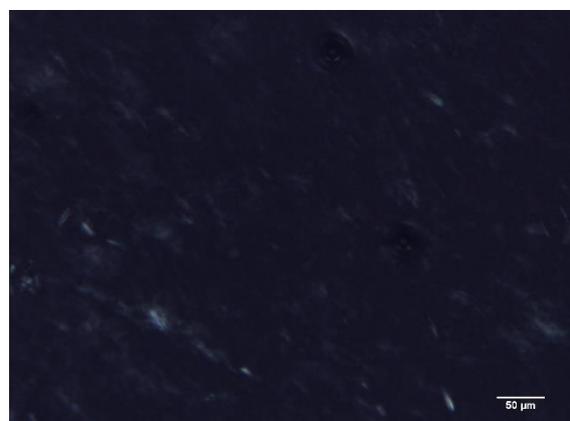
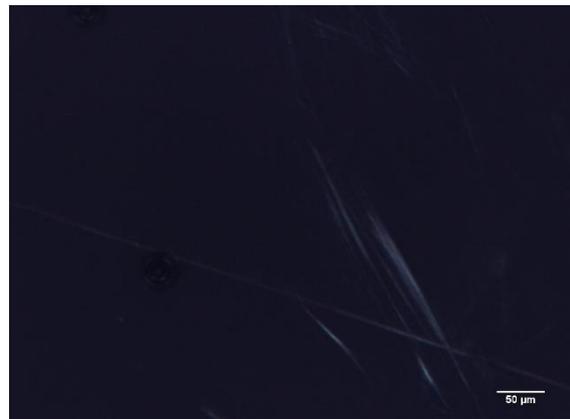
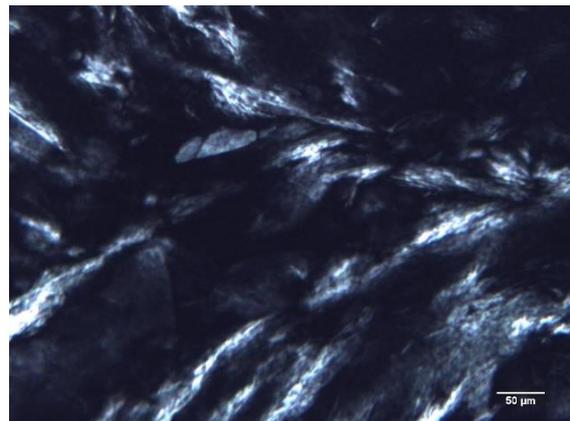
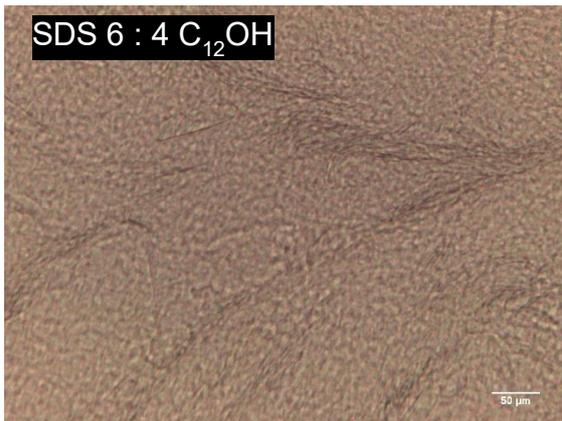
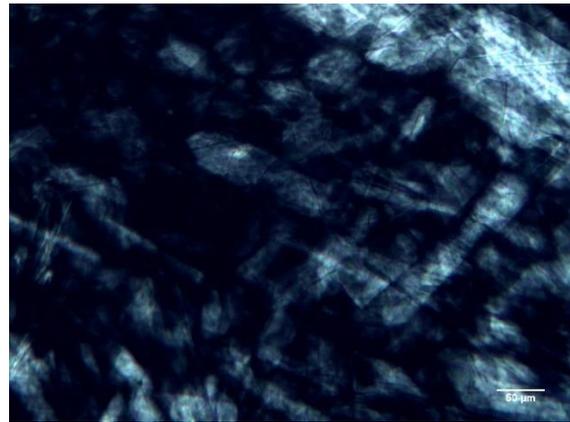
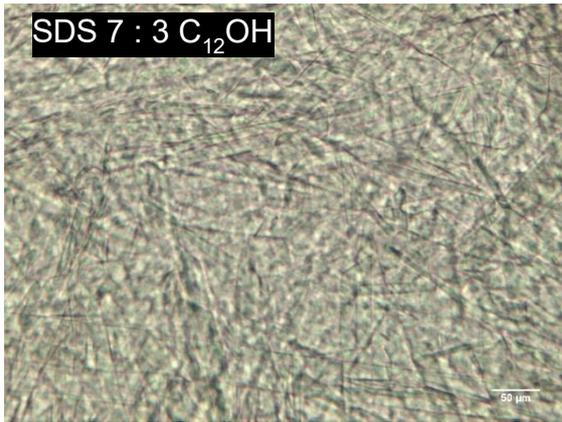
Comparando este sistema SDS + n-dodecanol + água com o sistema anterior, CTAC + n-hexadecanol + água, pode-se perceber que, de uma forma geral, a distância interplanar é menor para o sistema com surfactante aniônico. Através da fórmula de Tanford <sup>25</sup> foi possível realizar uma estimativa das espessuras das

bicamadas e das camadas de água interlamelar para ambos os sistemas. Portanto, a partir dessas análises foi possível de se notar que quanto maior o teor de álcool graxo, então o sistema catiônico e de maior cadeia conseguia incorporar um maior teor de água interlamelar. Assim, mesmo com menor proporção de surfactante iônico, permite-se uma maior incorporação de água. Para mais detalhes dessa análise e observação dos cálculos realizados, pode-se obter mais informações no Apêndice I.

### Microscopia Óptica de Polarização

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia Óptica de Polarização estão apresentadas na Figura 23(a-b) sob luz normal e polarizada, respectivamente, com uma magnificação de 10x.





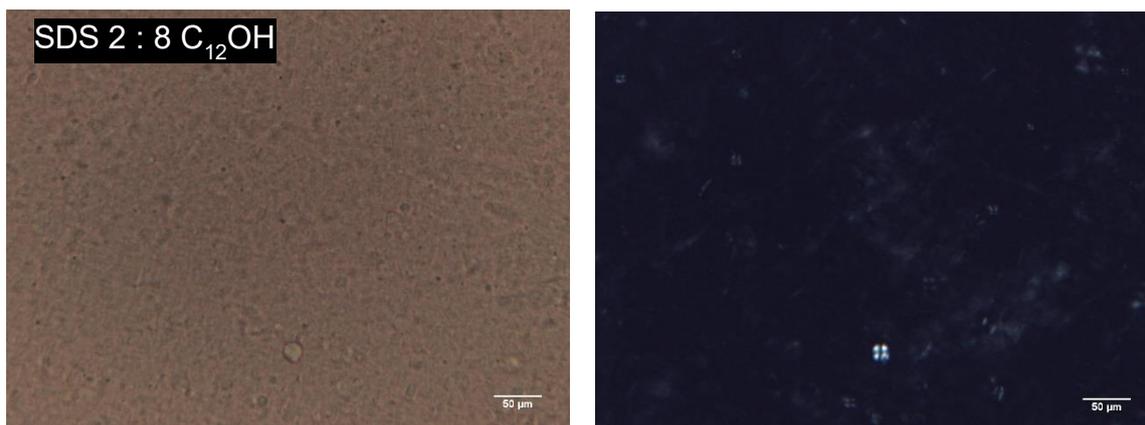


Figura 23: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total de 10% mistura de SDS e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

Para a amostra DS3 (razão 8:2 de SDS : n-dodecanol) observam-se objetos que apresentam estruturas que se fecham, embora não sejam circulares. Estes objetos apresentam bastante birrefringência confirmando que correspondem à fase lamelar observada por SAXS. Já para a amostra DS4 (razão 7:3 de SDS : n-dodecanol) os objetos têm formato de agulhas bem planas que são ainda maiores para a amostra DS5 (razão 6:4 de SDS : n-dodecanol), porém mais espaçadas, e em ambos os casos nota-se claramente a presença de birrefringência dos materiais sob a luz polarizada. É interessante ser notado que até esta proporção há presença de fase lamelar com menor distância interplanar. Já para as amostras DS6 em diante (razão 5:5 de SDS : n-dodecanol), a fase lamelar se encontra mais espalhada e não apresenta um formato definido. Por conta disso, até a mesmo a birrefringência desses materiais é observada de forma mais branda. Assim, para a amostra DS9 (razão 2:8 de SDS : n-dodecanol), observa-se que os objetos começam a formar círculos que podem corresponder a vesículas. Portanto, isto confirma que primeiro tem-se a fase  $L\beta$  que é formada por bicamadas com cadeias alquílicas em estado sólido e por isso apresentaram bicamadas mais rígidas. E depois a fase  $L\alpha$  que é a fluida. Isso mostra também a maior capacidade da  $L\alpha$  de formar estas redes e finalmente até vesículas.

### 5.1.3 Sistema: CTAC + $C_{16}EO_{20}$ + água

Para o sistema ternário composto em água por surfactante catiônico, CTAC, e surfactante etoxilado,  $C_{16}EO_{20}$ , foram preparadas 3 amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 3. Em relação ao aspecto visual, as amostras logo após serem preparadas apresentam aparência

líquida, homogênea, transparente e com viscosidade próxima à da água. Estas características indicam que provavelmente as amostras são soluções.

Tabela 3: Composição do sistema composto por CTAC, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste.

<b>Amostra</b>	<b>CTAC (%)</b>	<b>C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> (%)</b>	<b>Raio (nm)</b>	<b>Espessura casca (nm)</b>	<b>SLD casca</b>	<b>Volfraction</b>
<b>CE4</b>	7,01	3,13	1,98	2,08	0,337	0,365
<b>CE6</b>	5,01	5,04	1,87	2,45	0,348	0,354
<b>CE8</b>	3,02	7,20	1,76	2,69	0,338	0,323

## SAXS

As curvas de SAXS das amostras deste conjunto não apresentaram picos de reflexão que indicassem a presença de fase lamelar. Devido à possibilidade de que fossem soluções micelares, foram realizados ajustes pelo software SasView testando diferentes modelos que pudessem corresponder a curvas de espalhamento de micelas. O modelo que apresentou melhores resultados foi o de fator de forma de esfera núcleo-casca (*core\_shell\_sphere*) combinado ao fator estrutura para interações de partículas esféricas duras (*hardsphere*). No modelo de esfera núcleo-casca, a parte hidrofóbica da micela é representada pelo núcleo e a parte hidrofílica é representada pela casca, tendo em vista suas diferenças de densidade eletrônica (Figuras 24 a 26).

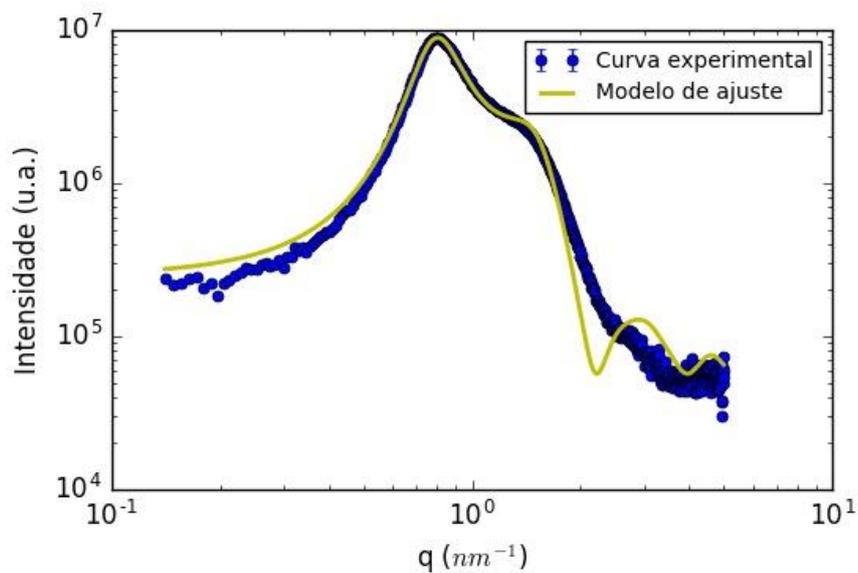


Figura 24 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de CTAC e  $C_{16}EO_{20}$ , em água a  $25,0\text{ }^{\circ}C$ , na proporção CTAC 7 : 3  $C_{16}EO_{20}$ . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

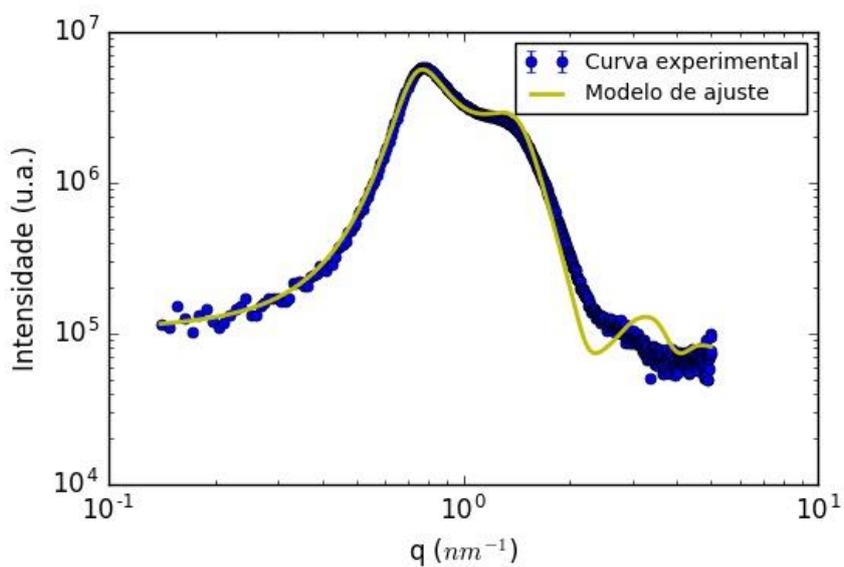


Figura 25 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de CTAC e  $C_{16}EO_{20}$ , em água a  $25,0\text{ }^{\circ}C$ , na proporção CTAC 5 : 5  $C_{16}EO_{20}$ . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

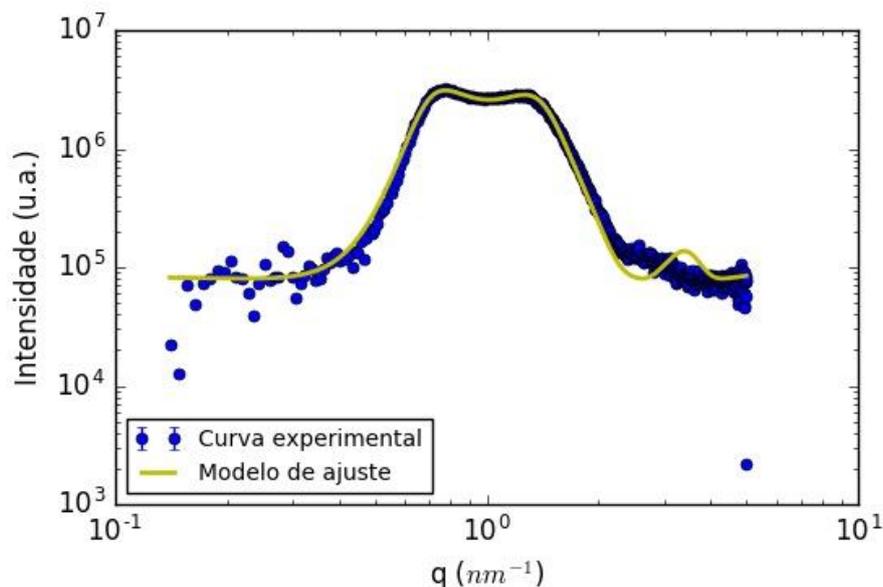


Figura 26 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de CTAC e  $C_{16}EO_{20}$ , em água a  $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , na proporção CTAC 3 : 7  $C_{16}EO_{20}$ . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

A partir do ajuste realizado pode-se obter informações a respeito das dimensões das micelas como: raio da esfera (*radius*), espessura da casca (*thickness*), SLD da casca (*SLD shell*) e quantificação do fator estrutura (*volfraction*) que são expressos na Tabela 3. O valor de *volfraction* pode variar entre 0 a 0,74. Ademais, os valores de SLD para as cadeias de hidrocarbonetos e para o solvente (água utilizada como meio dispersante) se encontram bem estabelecidos na literatura e por isso foram fixados, respectivamente, em 0,275 e 0,334.<sup>22-24</sup>

Visando-se entender a tendência do comportamento deste sistema, contrapõe-se as curvas das amostras em um mesmo plot, observado na Figura 27.

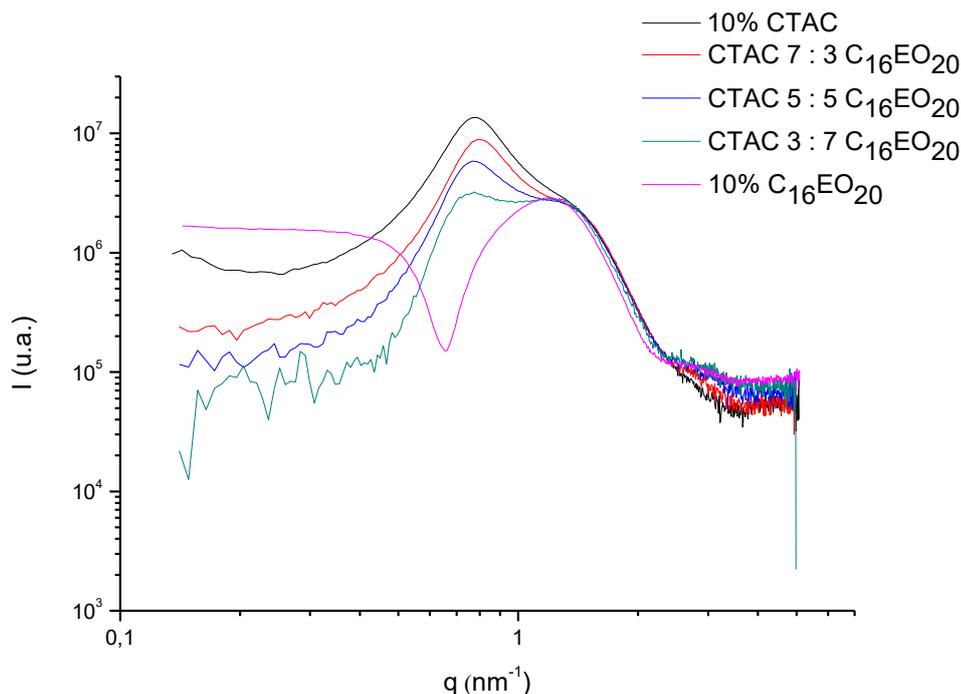


Figura 27 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC e  $C_{16}EO_{20}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

A partir da Figura 27 é possível se observar que conforme se diminui a concentração do surfactante catiônico CTAC e aumenta-se a do surfactante etoxilado  $C_{16}EO_{20}$  (sentido de CE4 para CE8), as curvas apresentam uma redução na intensidade do lado esquerdo do sinal. Isso indica que conforme se diminui o teor de surfactante catiônico CTAC e aumenta-se o de surfactante etoxilado  $C_{16}EO_{20}$ , o fator de estrutura se reduz. Isso é confirmado pela diminuição do valor do parâmetro “volfraction” na Tabela 3. Além disso, ressalta-se que as curvas em que se foram combinados CTAC e  $C_{16}EO_{20}$  seguem um comportamento intermediário quando comparadas as curvas desses componentes puros em solução.

### Microscopia Óptica de Polarização

As amostras também foram analisadas por Microscopia tanto sob luz normal quanto sob luz polarizada, porém não foi possível observar nada, o que confirma o esperado, ou seja, de que se tratam apenas de amostras de soluções micelares.

#### 5.1.4 Sistema: SDS + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água

Para o sistema ternário composto em água por surfactante aniônico, SDS, e surfactante etoxilado, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>, foram preparadas 3 amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 4. Em relação ao aspecto visual, as amostras são homogêneas, transparentes e com viscosidade próxima à da água.

Tabela 4: Composição do sistema composto por SDS, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste.

Amostra	SDS (%)	C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> (%)	Raio (nm)	Espessura da casca (nm)	SLD casca	Volfraction
SE4	7,05	3,27	1,07	2,43	0,337	0,250
SE6r	5,10	5,09	1,12	2,48	0,337	0,254
SE8	3,09	7,53	1,20	2,54	0,337	0,240

#### SAXS

As curvas de SAXS obtidas para as amostras deste sistema (Figuras 28 a 30) apresentaram perfis semelhantes aos resultados da Seção 5.1.3 e por isso foi aplicado o mesmo procedimento de testes de ajustes, chegando à conclusão de que o mesmo modelo seria o indicado. Os resultados obtidos pelos ajustes estão apresentados na Tabela 4.

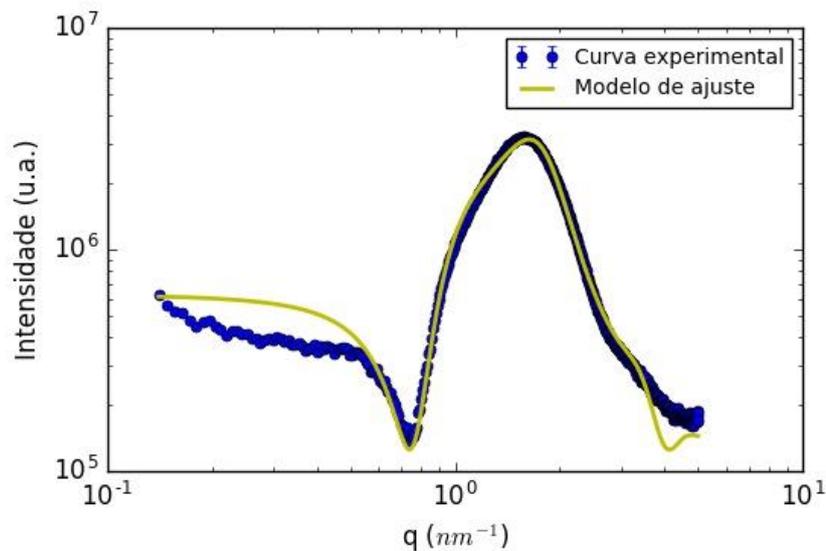


Figura 28 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e  $C_{12}EO_{10}$ , em água a 25,0 °C, na proporção SDS 7 : 3  $C_{12}EO_{10}$ . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

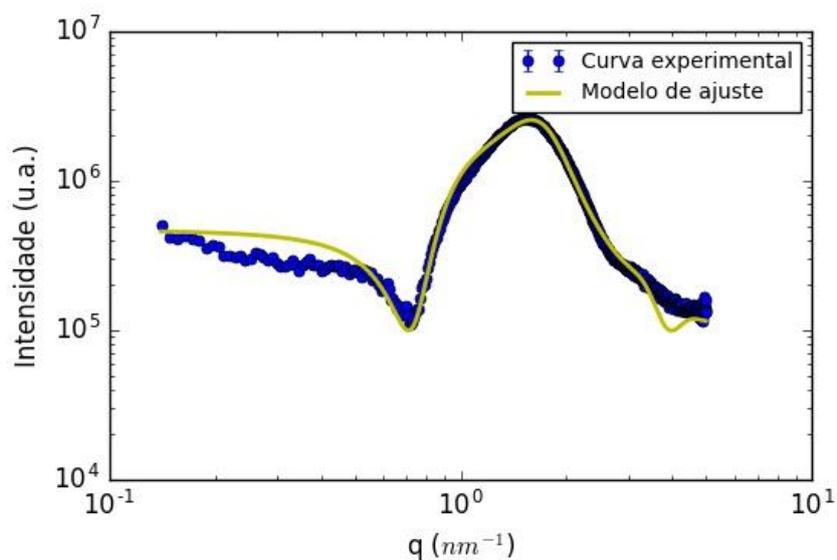


Figura 29 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e  $C_{12}EO_{10}$ , em água a 25,0 °C, na proporção SDS 5 : 5  $C_{12}EO_{10}$ . Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

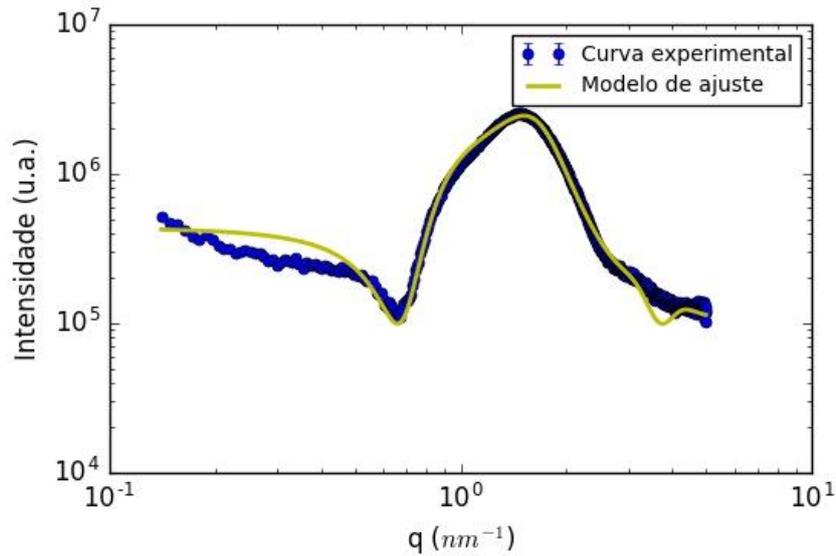


Figura 30 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de SDS e C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>, em água a 25,0 °C, na proporção SDS 3 : 7 C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>. Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

De forma análoga ao sistema anterior, através das curvas de SAXS pode-se perceber que todas as três curvas apresentam um fator de forma com perfil de micelas esféricas núcleo-casca com a presença de fator de estrutura. Assim, também se realizou o modelo de ajuste obtendo-se informações a respeito do tamanho das micelas núcleo-casca, como: raio da esfera (*radius*), espessura da casca (*thickness*), SLD da casca (*SLD shell*) e quantificação do fator estrutura (*volfraction*) que são expressos na Tabela 4. Os valores de SLD do núcleo e do solvente (água utilizada como meio dispersante) foram fixados, respectivamente, em 0,275 e 0,334.<sup>22-24</sup>

Visando-se entender a tendência do comportamento deste sistema, contrapõe-se as curvas das amostras em um mesmo plot, observado na Figura 31.

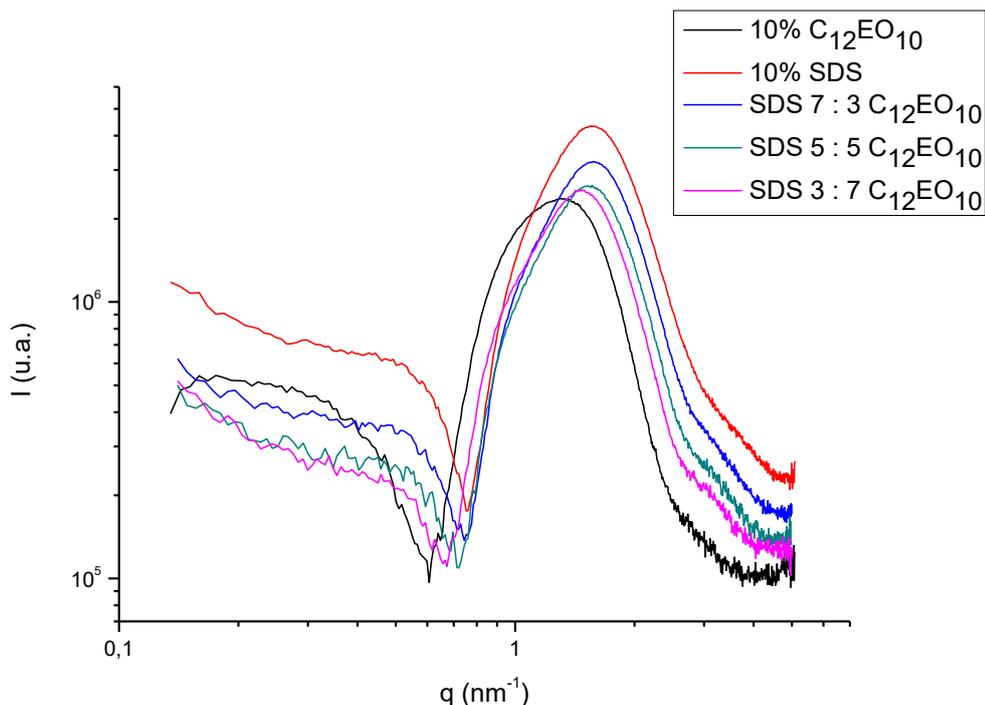


Figura 31 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS e  $C_{12}EO_{10}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

A partir da Figura 31 é possível se observar que conforme se diminui a concentração do surfactante aniônico SDS e aumenta-se a do surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{10}$  (sentido de SE4 para SE8), as curvas se deslocam levemente para a esquerda, no sentido de menor  $q$ . Isto indica que conforme se diminui o teor de surfactante aniônico SDS e aumenta-se o de surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{10}$ , ocorre a formação de micelas maiores, o que foi confirmado pelos resultados da Tabela 4. Embora a diferença seja pequena, é possível estimar um diâmetro de 7,0 nm para a amostra SE4 e de 7,5 nm para a amostra SE8. Vale ser ressaltado que as curvas em que se foram combinados SDS e  $C_{12}EO_{10}$  seguem um comportamento intermediário quando comparadas as curvas desses componentes puros em solução. Ademais, a partir das análises da Tabela 4, pode-se dizer que a presença de fator estrutura (*volfraction*) têm praticamente mesma influência nas três amostras, sendo praticamente constante. Além disso, a presença de fator estrutura (*volfraction*) é menor do que no sistema de CTAC +  $C_{16}EO_{20}$  + água.

## Microscopia Óptica de Polarização

Mais uma vez as análises por Microscopia óptica tanto sob luz normal quanto sob luz polarizada, indicaram a ausência de objetos em escala micrométrica, corroborando para a afirmação de que as amostras são soluções micelares.

### 5.1.5 Sistema: n-hexadecanol + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> + água

Para o sistema ternário composto em água por surfactante etoxilado, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>, e álcool graxo, n-hexadecanol, foram preparadas 3 amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 5. Em relação ao aspecto visual, durante o preparo as amostras possuem aparência líquida turva esbranquiçada homogênea com espuma em cima. Assim, ao desligar a agitação e passar a amostra para um recipiente, nota-se que a amostra vai alterando sua forma e passa a se comportar como um creme esbranquiçado. A viscosidade aumenta conforme se aumenta a concentração de n-hexadecanol e diminui-se a de C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>. Com o envelhecimento as amostras mantêm sua aparência cremosa.

Tabela 5: Composição do sistema composto por n-hexadecanol, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e água concentração mássica e dados de ajuste.

Amostra	Água (%)	C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> (%)	C <sub>16</sub> OH (%)	q (nm <sup>-1</sup> )	d (nm)
HE4	89,89	7,08	3,04	0,450	14,0
HE6	89,90	5,08	5,02	0,403	15,6
HE8	89,90	3,08	7,02	0,450	14,0

## SAXS

As amostras foram analisadas, em escala nanométrica, pela técnica de SAXS, a qual gerou uma curva analítica da intensidade de espalhamento versus o vetor de espalhamento, I(q) x q, como respostas apresentadas na Figura 32.

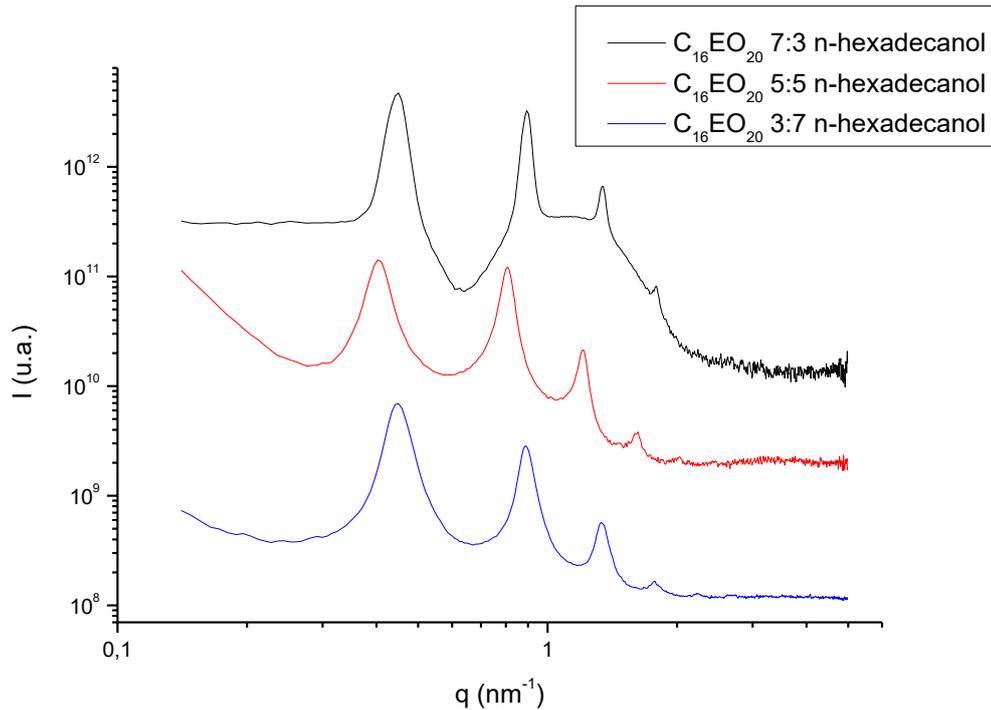


Figura 32 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

Através das curvas de SAXS, expressas na Figura 32, pode-se perceber claramente o comportamento típico de estruturas cristalinas. Assim, neste caso, evidencia-se a presença de cristais líquidos de fase lamelar, tornando-se possível a obtenção das distâncias interlamelares ( $d$ ). Tais distâncias podem ser calculadas a partir do vetor de espalhamento,  $q$ , e são expressas na Tabela 5.

Visando-se entender a tendência do comportamento deste sistema, contrapõe-se as curvas das amostras em um mesmo plot, observado na Figura 33.

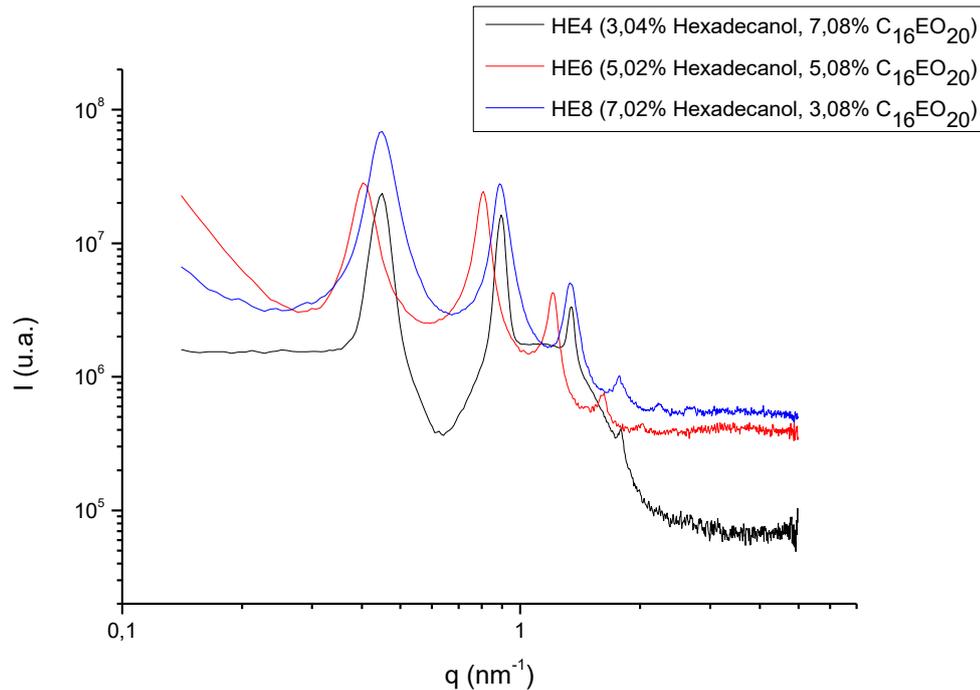


Figura 33 – Tendência do comportamento do sistema  $C_{16}EO_{20}$  + n-Hexadecanol + Água.

Portanto, a partir das análises da Figura 33 juntamente à Tabela 5, entende-se que não há como prever uma tendência para o comportamento quanto ao tamanho do cristal líquido, se este será maior ou menor dependendo da proporção relacionada entre os componentes. Entretanto, é possível de se observar que quando o n-hexadecanol e o  $C_{16}EO_{20}$  estão sob a mesma concentração, o tamanho da estrutura formada acaba por ser menor. Assim, seria necessário realizar mais pontos para avaliar se existe realmente uma tendência quanto ao tamanho em relação as proporções dos componentes combinados.

### Microscopia Óptica de Polarização

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia Óptica de Polarização estão apresentadas na Figura 34 (a-b) sob luz normal e polarizada, respectivamente, com uma magnificação de 10x.

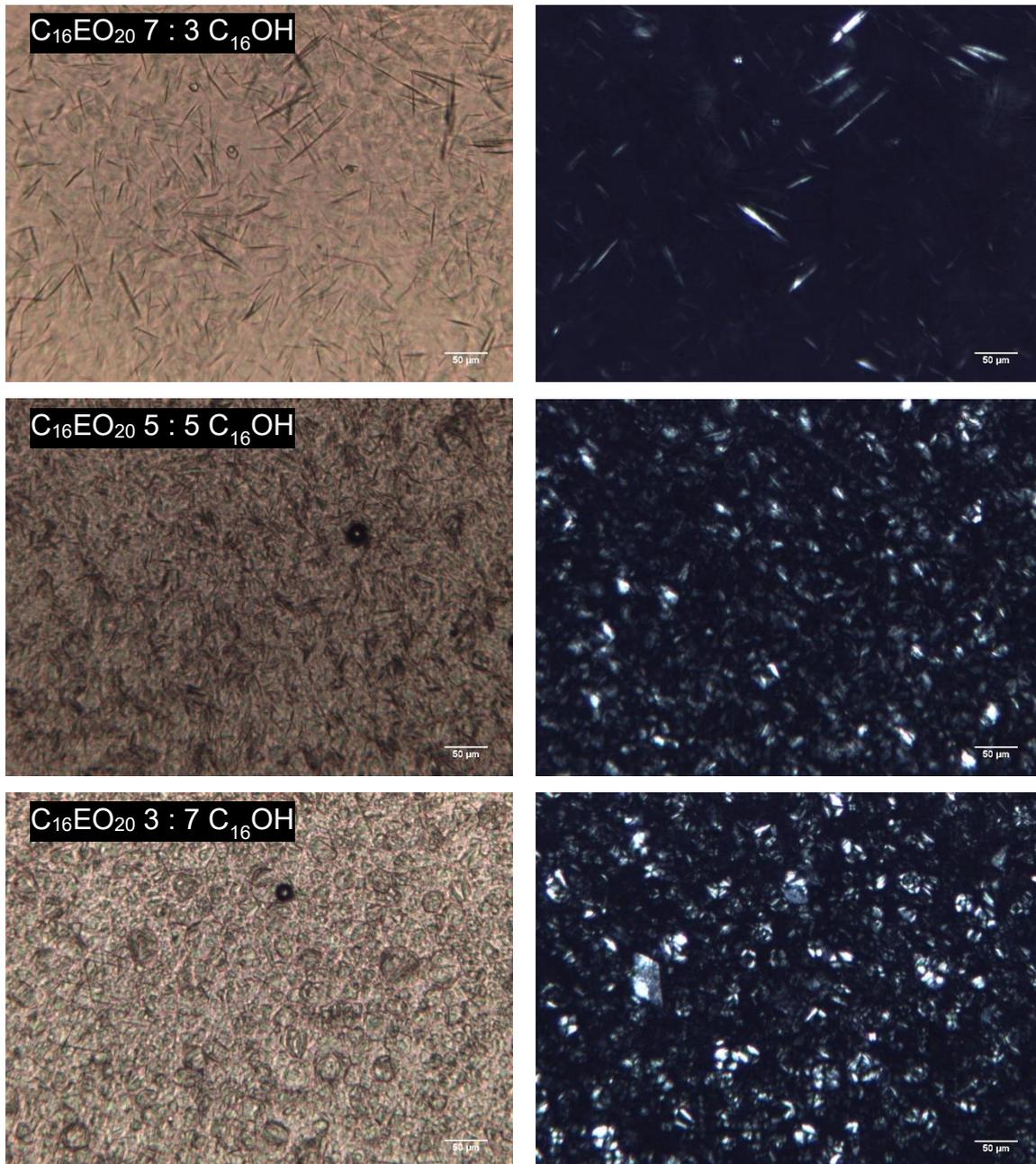


Figura 34: Imagens Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 10% mistura de  $C_{16}EO_{20}$  e n-hexadecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50  $\mu m$ .

É interessante ser notado que para a proporção ( $C_{12}EO_{10}$  7:3 n-hexadecanol) evidencia-se a presença de cristais líquidos de fase lamelar em formato de agulhas dispersas no meio. Ao se igualar as proporções entre os reagentes ( $C_{12}EO_{10}$  5:5 n-hexadecanol) nota-se que essas agulhas começam a se aglomerar, formando uma espécie de estrutura de redes de domínios lamelares. Ao mesmo tempo, é possível observar levemente que há o início de um fenômeno de aumento da curvatura de determinadas agulhas, tornando-se estruturas redondas fechadas. Já para a proporção ( $C_{12}EO_{10}$  3:7 n-hexadecanol), percebe-

se que as lamelas se encontram praticamente “fechadas”, o que pode ser um indicativo de formação de vesículas multilamelares.

### 5.1.6 Sistema: n-dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água

O sistema ternário é composto em água por surfactante etoxilado, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>, e álcool graxo, n-dodecanol. Foram preparadas 3 amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 6. Em relação ao aspecto visual, as amostras são macroscopicamente homogêneas, com viscosidade semelhante a um creme e esbranquiçadas. A viscosidade aumenta conforme se aumenta a concentração de n-dodecanol e diminui-se a de C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>.

Tabela 6: Composição do sistema composto por n-dodecanol, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e água concentração mássica e dados de ajuste.

Amostra	C <sub>12</sub> O H (%)	C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> (%)	Espessura a cauda (nm)	Espessura a cabeça (nm)	SLD cabeça	Espaçamento entre as bicamadas (nm)
DE4	3,12	7,21	0,64	2,74	0,343	-
DE6	5,05	5,06	0,41	3,02	0,338	-
DE8	7,11	3,18	-	-	-	10,1

### SAXS

Como mencionado no sistema anterior, as amostras foram analisadas, em escala nanométrica, pela técnica de SAXS, a qual gerou uma curva analítica da intensidade de espalhamento *versus* o vetor de espalhamento,  $I(q) \times q$ , como resposta apresentadas nas Figuras 35 a 37.

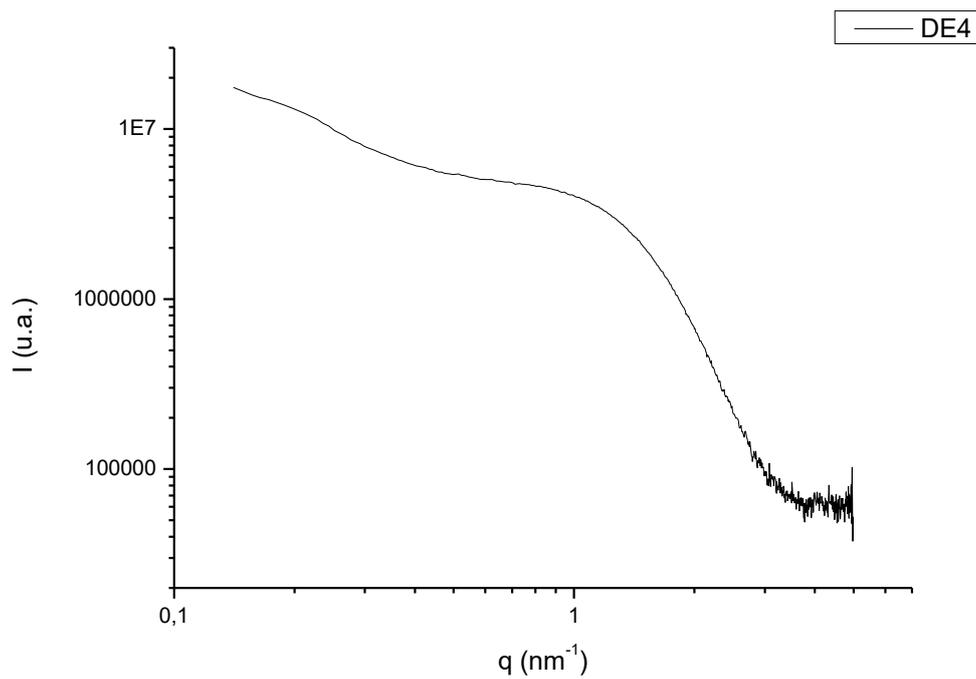


Figura 35 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  e n-dodecanol, em água a  $25,0$  °C, na proporção  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  7 : 3 n-dodecanol.

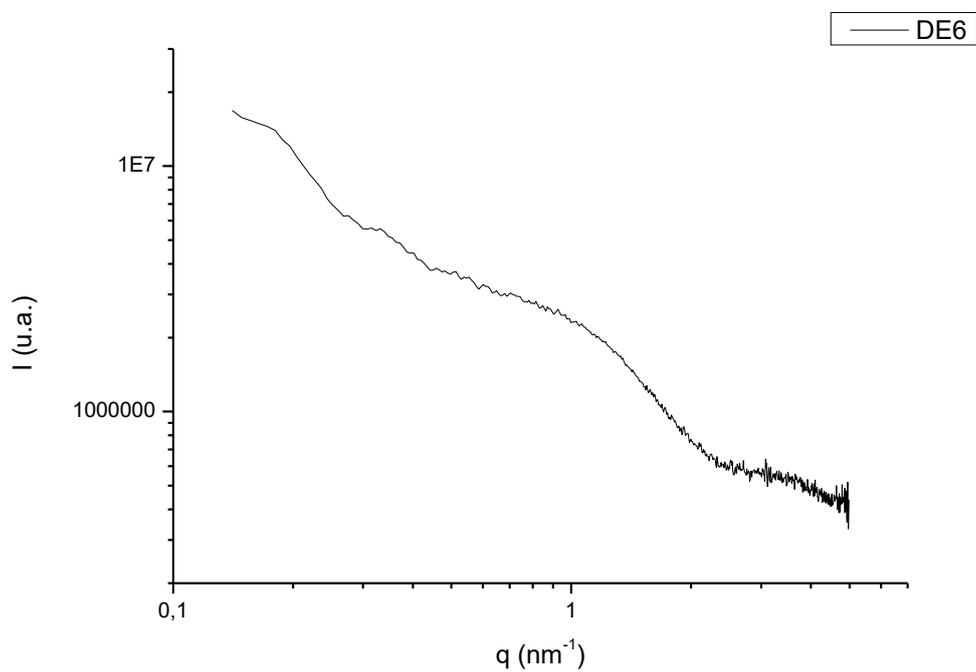


Figura 36 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  e n-dodecanol, em água a  $25,0$  °C, na proporção  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  5 : 5 n-dodecanol.

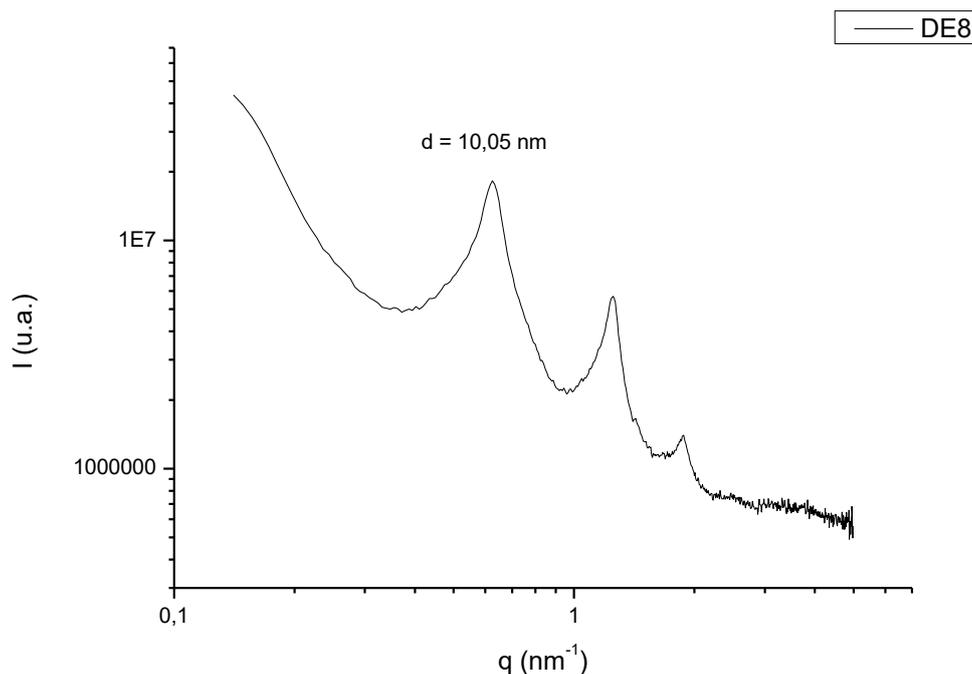


Figura 37 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de  $C_{12}EO_{10}$  e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção  $C_{12}EO_{10}$  3 : 7 n-dodecanol.

Através das curvas de SAXS, expressas nas Figuras 35 a 37, pode-se perceber claramente a presença de cristal líquido de fase lamelar apenas para a amostra de maior concentração de n-dodecanol ( $C_{12}EO_{10}$  3:7 n-dodecanol em água). Assim, neste caso, é possível obter o valor da distância interlamelar ( $d$ ), a qual é expressa na Tabela 6.

Neste sistema, apenas a amostra DE8 ( $C_{12}EO_{10}$  3:7 n-dodecanol) apresentou cristais líquidos do tipo lamelar. Sabe-se que a fase lamelar é constituída pela presença de bicamadas empilhadas que estão organizadas, portanto, esperava-se através dos resultados das Figuras 35 e 36 que as amostras DE4 ( $C_{12}EO_{10}$  7:3 n-dodecanol) e DE6 ( $C_{12}EO_{10}$  5:5 n-dodecanol), por não apresentarem picos em sua curva experimental, possuíssem apenas bicamadas aleatórias e desorganizadas dispersas no meio. Portanto, para verificar essa hipótese, as curvas analíticas das amostras DE4 e DE6 foram tratadas pelo software SasView onde usou-se o modelo de bicamadas dispersas (*lamellar\_hg*) para realizar os ajustes das curvas, conforme apresentadas nas Figuras 38 e 39.

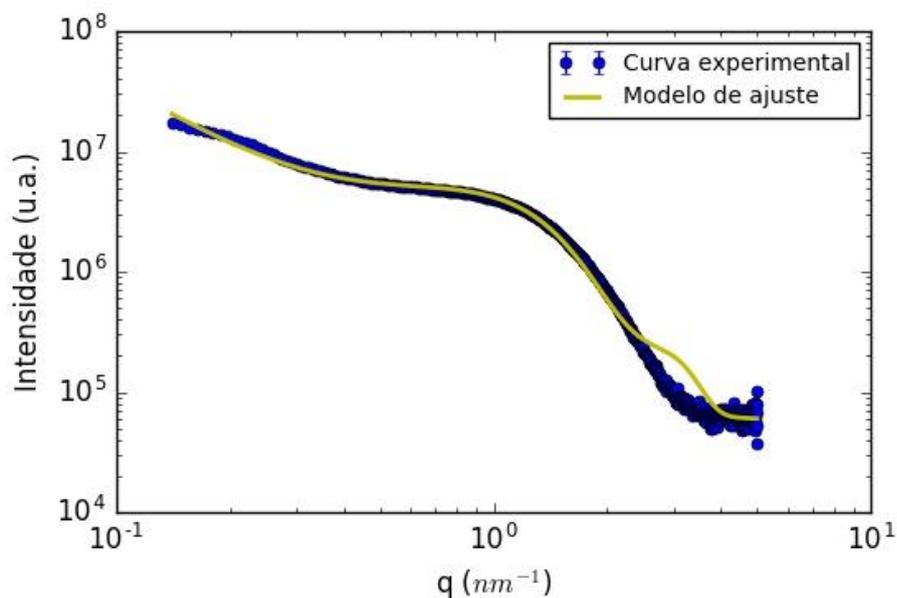


Figura 38 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de  $C_{12}EO_{10}$  e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção  $C_{12}EO_{10}$  7 : 3 n-dodecanol. Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

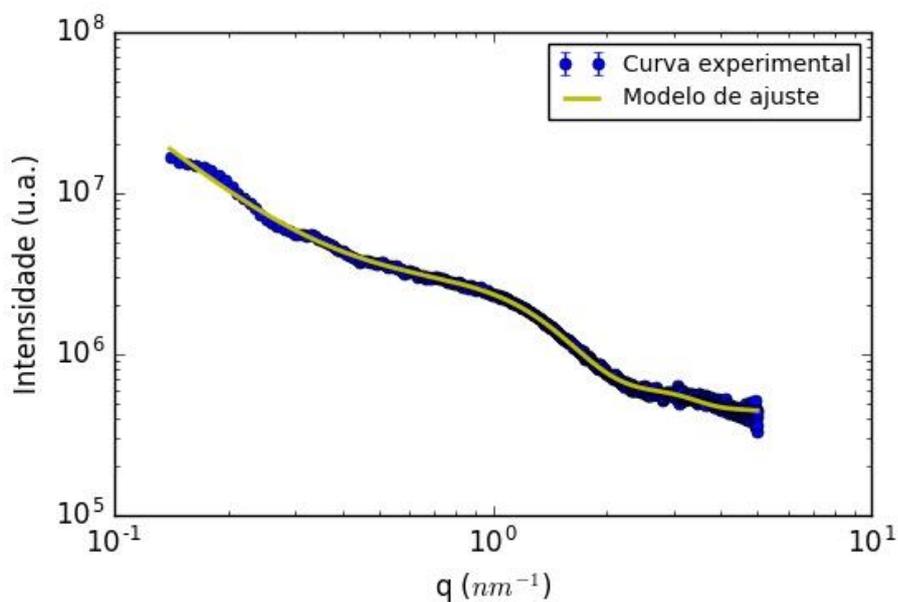


Figura 39 – Curva de SAXS de amostra contendo um total de 10% de mistura de  $C_{12}EO_{10}$  e n-dodecanol, em água a 25,0 °C, na proporção  $C_{12}EO_{10}$  5 : 5 n-dodecanol. Sendo a curva experimental pontilhada azul e o modelo de ajuste representado pela linha contínua amarela.

A partir do ajuste realizado pode-se obter informações a respeito do tamanho das bicamadas, em que o núcleo representa as caudas de hidrocarbonetos e a casca representa a cadeia de grupos de oxietileno oriundos do surfactante etoxilado C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e a “cabeça” do n-dodecanol (grupo hidroxila). Dessa forma, obtêm-se os dados como: espessura da cauda (*lenght\_tail*), espessura da cabeça (*lenght\_head*) e SLD da cabeça (*slid\_head*) que são expressos na Tabela 6. Os valores de SLD do núcleo e do solvente (água utilizada como meio dispersante) foram fixados, respectivamente, em 0,275 e 0,334.<sup>22-24</sup>

O tamanho do comprimento da cauda para as amostras DE4 e DE6 apresentados na Tabela 6 são relativamente pequenos quando comparados ao valor teórico do comprimento máximo da cadeia de hidrocarbonetos esticada obtido pela fórmula de Tanford<sup>25</sup>. E esta diminuição do tamanho pode ser explicada pelas cadeias estarem mais flexíveis e até mesmo uma possível interdigitação entre as cadeias hidrofóbicas. Pela fórmula de Tanford<sup>25</sup> o comprimento máximo para a cadeia esticada contendo 12C é estimado em 1,67 nm. Através dos ajustes, temos que as cadeias para as amostras DE4 e DE6 apresentam comprimento, respectivamente, de 0,64 nm e 0,41 nm.

$$l_m = 0,15 + 0,1265 * n_c$$

Equação 13 – Fórmula de Tanford

sendo  $n_c$  o número de carbonos.

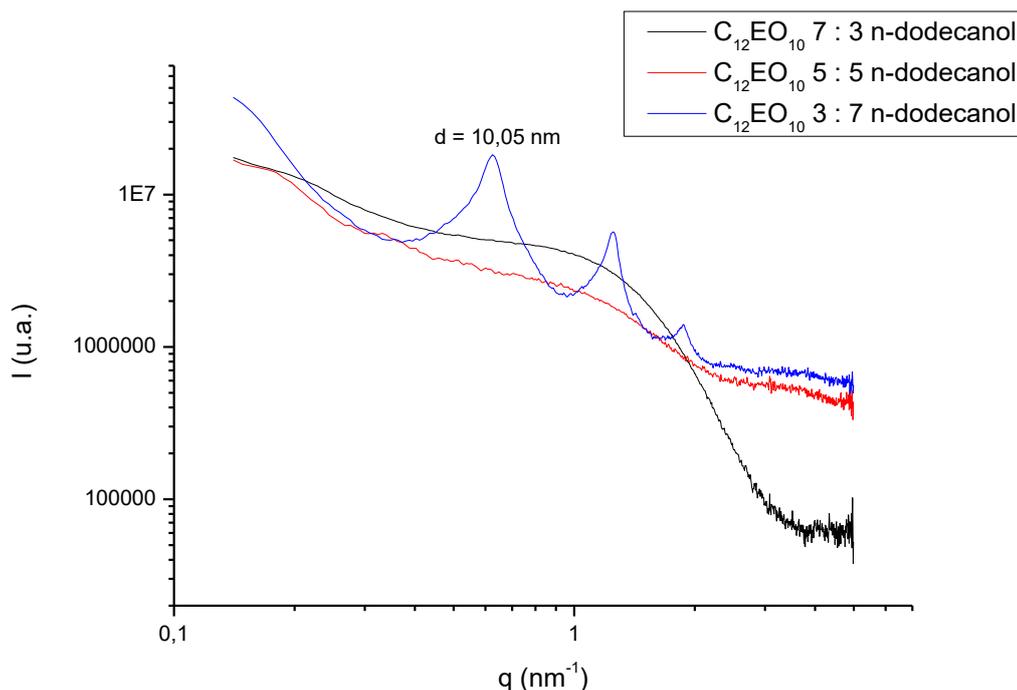


Figura 40 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de  $C_{12}EO_{10}$  e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

A partir das análises da Figura 40 juntamente à Tabela 6, pode-se dizer que conforme se diminui o teor de surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{10}$  e aumenta-se o de n-dodecanol, aumenta-se a organização do sistema. Comparando este sistema n-dodecanol +  $C_{12}EO_{10}$  + água com o sistema anterior, n-hexadecanol +  $C_{16}EO_{20}$  + água, pode-se perceber a maior tendência da organização das bicamadas e formação dos cristais líquidos para o sistema catiônico, o que provavelmente se deve ao maior comprimento das cadeias de hidrocarbonetos.

### Microscopia Óptica de Polarização

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia Óptica de Polarização estão apresentadas na Figura 41 (a-b) sob luz normal e polarizada, respectivamente, com uma magnificação de 10x.

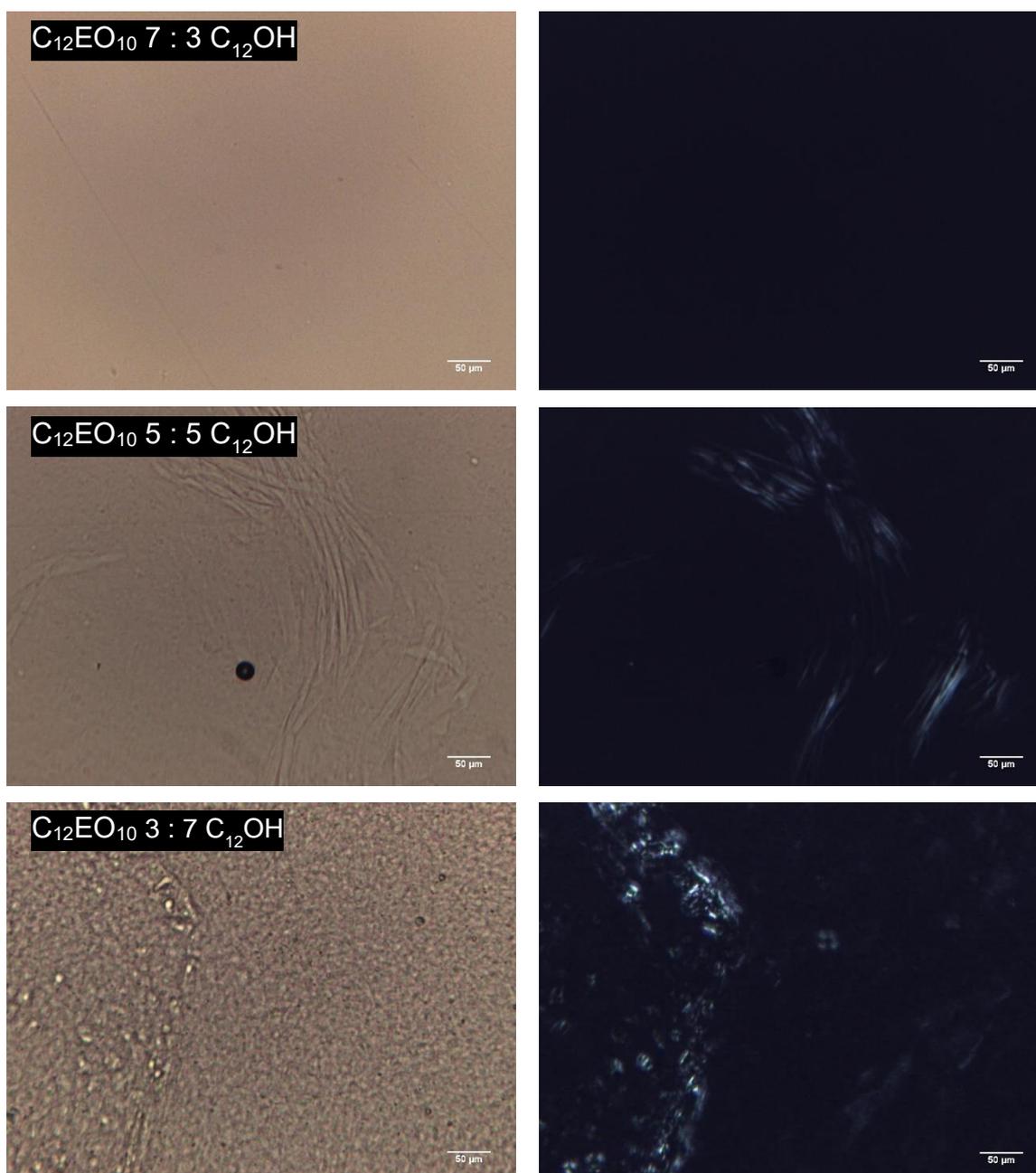


Figura 41: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 10% mistura de  $C_{12}EO_{10}$  e n-dodecanol em diferentes proporções, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Barra de escala: 50  $\mu m$ .

A técnica de Microscopia Óptica de Polarização permitiu confirmar os resultados de SAXS, pois para a proporção ( $C_{12}EO_{10}$  7:3 n-dodecanol), não foi possível detectar a presença de objetos em escala micrométrica nem sob incidência de luz normal e nem de luz polarizada. Este comportamento está de acordo com o esperado para bicamadas aleatórias e desorganizadas dispersas no meio. Já para a proporção ( $C_{12}EO_{10}$  5:5 n-dodecanol), como há o princípio da organização das bicamadas para a formação dos cristais líquidos, torna-se possível visualizar a presença de algumas poucas estruturas. Por fim, para a proporção ( $C_{12}EO_{10}$  3:7

n-dodecanol) evidenciam-se com clareza os cristais líquidos de fase lamelar que são formados através das bicamadas empilhadas entre si.

### 5.1.7 Conclusões parciais – Sistemas Ternários

Nesta seção, foram discutidos os resultados referentes aos diferentes sistemas ternários. A partir dessas análises, além de confirmar-se a necessidade do uso de álcoois graxos para levar à formação de cristais líquidos, observou-se que conforme se aumenta a concentração de álcool graxo e diminui-se a de surfactante iônico, a estrutura lamelar torna-se mais inchada, ou seja, com um maior teor de água interlamelar. Para sistemas de cadeias mais curtas, 12C, foi possível observar a transição entre duas fases lamelares diferentes. Conforme se aumenta a concentração de álcool graxo e diminui-se a de surfactante iônico, a transição da fase lamelar  $L\beta$  para  $L\alpha$  é favorecida, aumentando a flexibilidade das bicamadas. Já para sistemas de cadeias mais longas, 16C, observou-se apenas a presença de uma fase lamelar, que sugere-se que seja a  $L\alpha$ . Além disso, através das análises de Microscopia, foi constatado que para as proporções (surfactante iônico 5:5 álcool graxo) e (surfactante iônico 4:6 álcool graxo), a formação de vesículas é induzida devido a uma maior flexibilidade da fase lamelar sob estas proporções. Vale ser ressaltado que os comportamentos são semelhantes independentemente de serem sistemas aniônicos ou catiônicos, porém o comprimento das cadeias tem papel importante em determinadas tendências. Por exemplo, em um sistema envolvendo apenas surfactante não-iônico e álcool graxo em água, com cadeias de 12C, é necessária uma proporção maior de álcool graxo do que de surfactante não-iônico para alcançar a formação da fase lamelar. Entretanto, para sistemas de cadeias mais longas, 16C, observou-se a fase lamelar em todas as proporções analisadas de surfactante não-iônico e álcool graxo. Para dois sistemas diferentes envolvendo o mesmo álcool graxo, no caso o n-dodecanol como co-surfactante, pode-se avaliar uma diferença caso se combine um surfactante iônico ou um surfactante etoxilado de mesmo comprimento de cadeia. Percebe-se uma maior organização e favorecimento da fase lamelar quando se utiliza um surfactante aniônico (SDS), ou seja, há um efeito de cargas. Por fim, para sistemas envolvendo misturas de surfactantes iônicos e surfactantes não-iônicos em água, não é possível observar a formação de cristais líquidos em qualquer proporção, observando-se apenas soluções micelares.

## 5.2 Sistemas Quaternários

Nesta seção, são apresentados os resultados referentes a sistemas quaternários, nos quais combinou-se surfactante iônico, álcool graxo e surfactante não-iônico (etoxilado) em água para o preparo das dispersões líquido-cristalinas de baixa viscosidade, sendo próxima à da água.

Pelos estudos do sistema CTAC + n-hexadecanol + água ou SDS + n-dodecanol + água, foi constatado claramente a presença de cristais líquidos. Entretanto, as amostras são muito viscosas. Visando-se dispersar partículas de cristais líquidos em um meio aquoso, com viscosidade próxima à da água, foi realizada a estratégia de se adicionar surfactante etoxilado ( $C_{12}EO_{10}$ ,  $C_{12}EO_{23}$  ou  $C_{16}EO_{20}$ ). Assim, os próximos resultados apresentados devem indicar se esta hipótese é verdadeira.

### 5.2.1 Sistema: CTAC + n-hexadecanol + $C_{16}EO_{20}$ + água

Este sistema quaternário é composto em água por surfactante catiônico, CTAC, surfactante etoxilado,  $C_{16}EO_{20}$ , e álcool graxo, n-hexadecanol. Foram preparadas diversas amostras em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 7. Em relação ao aspecto visual, todas as amostras são líquidas, com viscosidades semelhantes à da água e turvas (aspecto de névoa). Ao ficarem em repouso por alguns dias nota-se uma separação de fases, em que a turbidez fica mais evidente em cima, porém ao mexer no recipiente ou agitar se homogeneiza rapidamente.

Tabela 7: Composição do sistema composto por CTAC, n-hexadecanol,  $C_{16}EO_{20}$  e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS.

Amostra	Água (%)	CTAC (%)	$C_{16}OH$ (%)	$C_{16}EO_{20}$ (%)	q ( $nm^{-1}$ )	d (nm)
CHE1	89,87	3,54	1,56	5,03	0,466	13,5
CHE4r	89,91	4,01	2,00	4,07	0,434	14,5
CHE5	90,51	3,78	1,90	3,81	0,450	14,0
CHE7	89,92	3,36	3,35	3,37	0,355	17,7
CHE11	98,86	0,40	0,19	0,55	0,196	32,1
CHE12	98,88	0,44	0,25	0,42	0,176	35,6

<b>CHE13</b>	98,92	0,30	0,16	0,62	0,172	36,4
<b>CHE14r</b>	98,62	0,40	0,25	0,73	0,184	34,1
<b>CHE15</b>	98,90	0,22	0,17	0,71	0,160	39,2

## SAXS

As amostras foram analisadas em escala nanométrica pela técnica de SAXS, a qual gerou uma curva da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento,  $I(q) \times q$ , como respostas apresentadas nas Figuras 42 e 43.

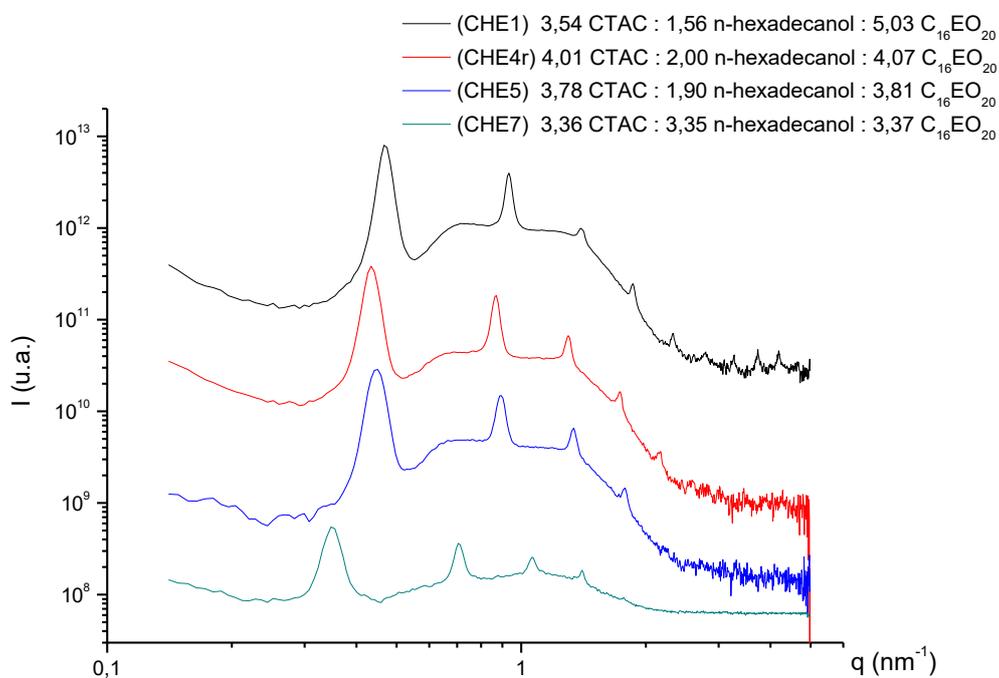


Figura 42 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC, n-hexadecanol e C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

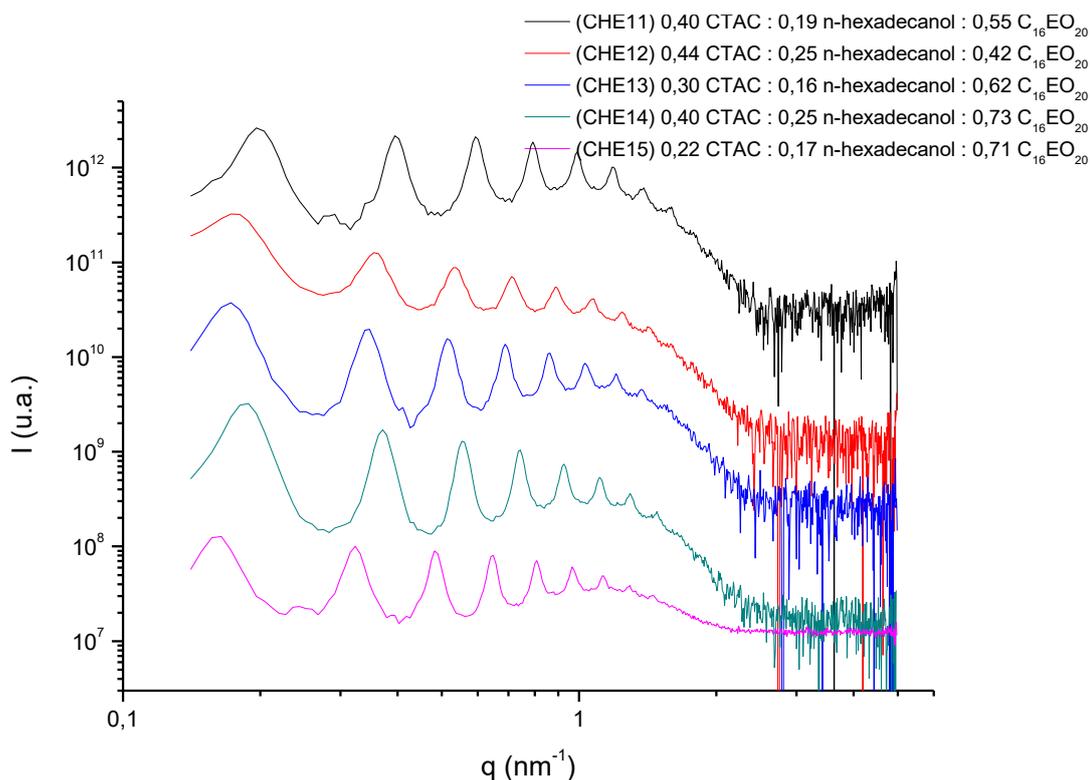


Figura 43 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 1% de mistura de CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

As amostras CHE1 a CHE7 são constituídas aproximadamente por 90% de água, enquanto as amostras CHE11 a CHE15 por 99%. Nas curvas de SAXS das Figuras 42 e 43, é possível observar que os picos apresentados pelas amostras mais diluídas (1% de mistura entre CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$ ) se encontram em regiões de mais baixo  $q$  quando comparadas às amostras mais concentradas (10% de mistura entre CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$ ). Portanto, elas também apresentam maiores valores de  $d$ , o que indica uma maior incorporação de água entre as bicamadas das amostras diluídas.

Os valores de  $d$  indicados na Tabela 7, indicam que não há uma tendência de variação deste parâmetro com o aumento da concentração de surfactante etoxilado. Mas para as amostras concentradas (10% de mistura entre CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$ ), observa-se que conforme se aumenta a concentração de n-hexadecanol, as curvas se deslocam no sentido de menor  $q$ . Para o sistema quaternário, confirma-se a tendência observada no sistema ternário de que se aumentar o teor de álcool graxo favorece maior incorporação de água entre as bicamadas e por isso desloca-se a curva para a esquerda, ou seja, na direção de menor  $q$ . Entretanto, nas amostras diluídas essa tendência não fica clara diretamente, o que é normal quando se trata de um sistema quaternário, no qual

a variação na concentração de um componente resulta em vários parâmetros sendo alterados simultaneamente, e portanto, as análises são mais complexas e não tão óbvias. Mas é possível fazer uma análise comparativa entre algumas amostras.

Por exemplo, analisando a Figura 43, a amostra CHE11 (curva preta) possui concentração de CTAC praticamente igual à CHE14r (curva verde), porém menor concentração de n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$  e por isso a curva é deslocada para a direita. Já comparando a amostra CHE13 (curva azul) com a amostra CHE15 (curva rosa), nota-se que a curva rosa possui menor teor de CTAC e maior teor de n-hexadecanol, fazendo com que a curva seja deslocada para a esquerda.

### Microscopia Óptica de Polarização

Assim como nos sistemas anteriores, a técnica de Microscopia Óptica de Polarização foi realizada tanto sob luz normal expressa pelas Figuras 44(a) a 46(a) quanto sob luz polarizada expressa pelas Figuras 44(b) a 46(b), através das magnificações de 10x, 40x e 80x.

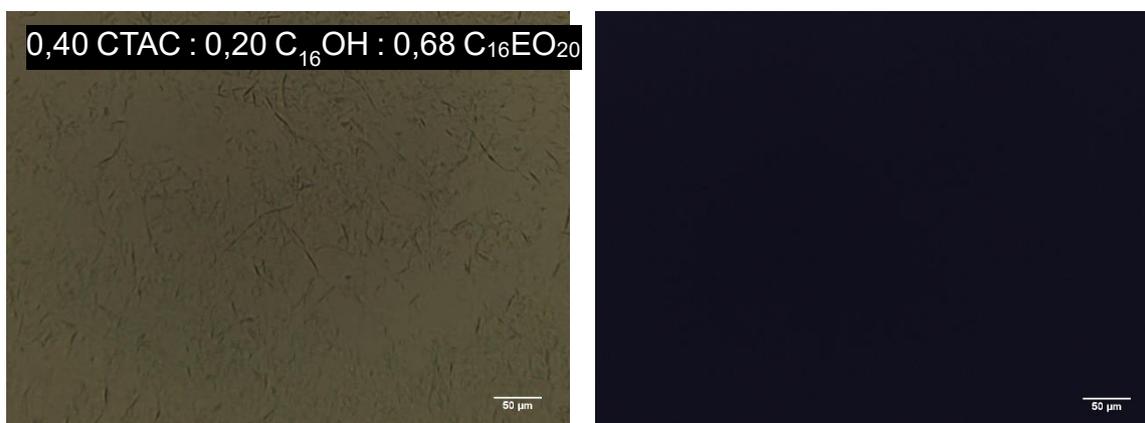


Figura 44: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

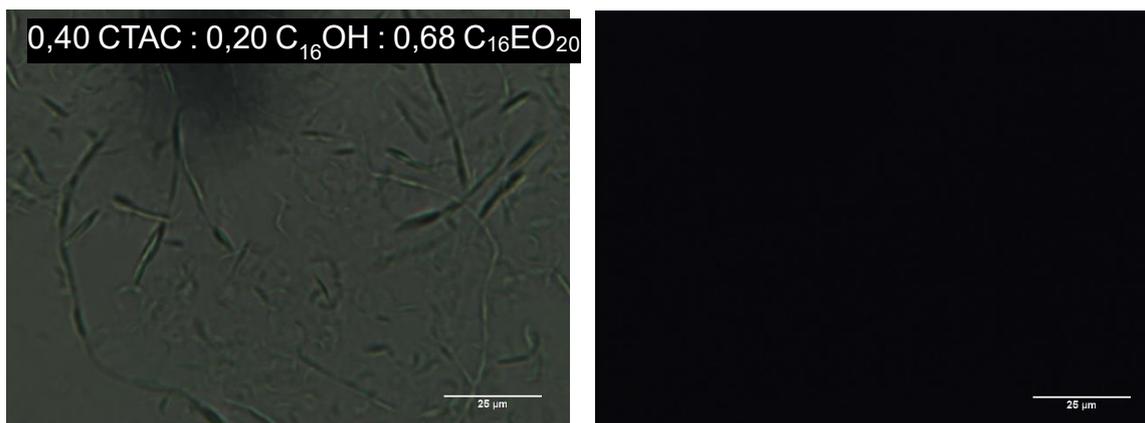


Figura 45: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 40x. Barra de escala: 50  $\mu m$ .

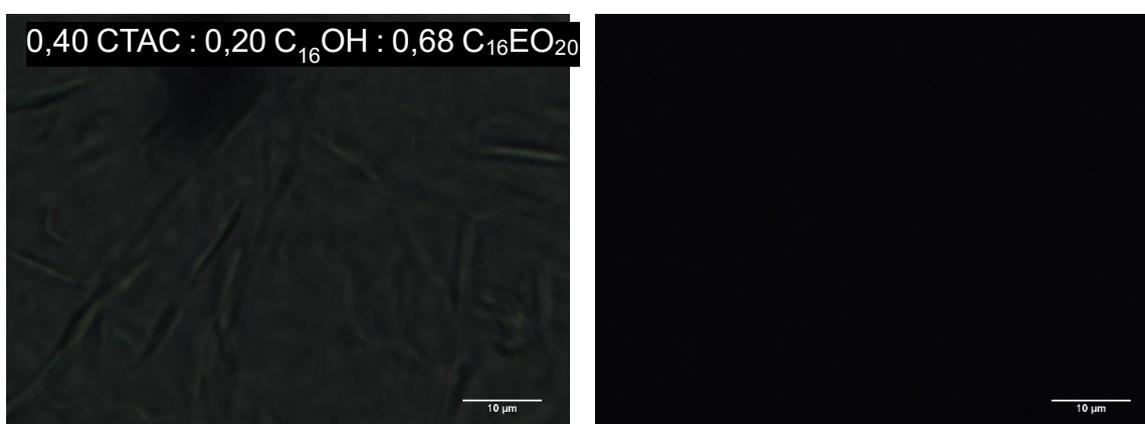


Figura 46: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de CTAC, n-hexadecanol e  $C_{16}EO_{20}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 80x. Barra de escala: 50  $\mu m$ .

É interessante ressaltar que observadas partículas com formato de fitas longas, indicando um crescimento longitudinal das partículas lamelares. Para a amostra CHE14r3, não foi possível obter imagens das amostras sob incidência de luz polarizada e isto pode ser explicado devido à concentração ser muito baixa dos componentes combinados entre si. As amostras são diluídas sendo compostas aproximadamente por 99% de água e os cristais líquidos presentes na amostra estão dispersos em meio aquoso o que também pode dificultar essa visualização.

Com o software ImageJ, foi possível obter a distribuição de tamanhos das partículas observadas pelas imagens de microscopia. Assim, através de diversas imagens sob luz normal e magnificação de 10x, 40x e 80x para a amostra CHE14r3 (0,40 CTAC : 0,20 n-hexadecanol : 0,68  $C_{16}EO_{20}$ ), o tamanho obtido para

as partículas foi de  $13 \pm 5 \mu\text{m}$ . O tamanho foi obtido medindo-se a maior distância diagonal entre as extremidades das partículas.

### 5.2.2 Sistema: SDS + n-dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água

Esse sistema quaternário é composto em água por surfactante aniônico, SDS, surfactante etoxilado, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>, e álcool graxo, n-dodecanol, em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 8. As amostras apresentaram o mesmo aspecto visual das amostras preparadas com surfactantes catiônicos, ou seja, líquidas, turvas e com viscosidade próxima à da água. Com o passar do tempo, observa-se uma separação de fases reversível.

Tabela 8: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS.

Amostra	Água (%)	SDS (%)	C <sub>12</sub> OH (%)	C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> (%)	q (nm <sup>-1</sup> )	d (nm)
DSE1	89,64	3,51	1,63	5,22	0,569	11,0
DSE2	89,79	2,51	2,61	5,10	0,482	13,0
DSE3	89,74	1,58	3,56	5,13	0,418	15,0
DSE4r	89,83	4,11	2,01	4,05	0,546	11,5
DSE5	89,71	2,05	4,21	4,04	0,403	15,6
DSE6	89,70	4,04	4,12	2,14	0,466	13,5
DSE7	89,78	3,43	3,36	3,43	0,482	13,0
DSE11	98,75	0,37	0,21	0,67	-	-
DSE12	98,83	0,43	0,25	0,48	0,228	27,6
DSE20	98,89	0,42	0,27	0,42	0,228	27,6
C12SD	86,89	4,84	3,31	4,96	0,517	12,2

### SAXS

Os resultados de SAXS deste sistema estão apresentados nas Figuras 47 e 48. Todas as amostras apresentaram picos referentes a estruturas lamelares, exceto pela amostra DSE11 onde o fator de forma é predominante. Também observa-se que o conjunto de amostras mais diluídas (Figura 48) apresenta picos

mais deslocados para a esquerda e, conseqüentemente, os valores de distância interlamelar ( $d$ ) são maiores do que para o sistema mais concentrado, conforme expresso na Tabela 8. Isso confirma a maior incorporação de água entre as bicamadas nestes sistemas. Já para as amostras concentradas, confirma-se que o valor da distância interlamelar é predominantemente afetado pela concentração de álcool graxo, que cresce com o seu aumento. E a organização do sistema também aumenta com a concentração de álcoois graxos, o que se observa pelos picos mais intensos e finos nas curvas de SAXS.

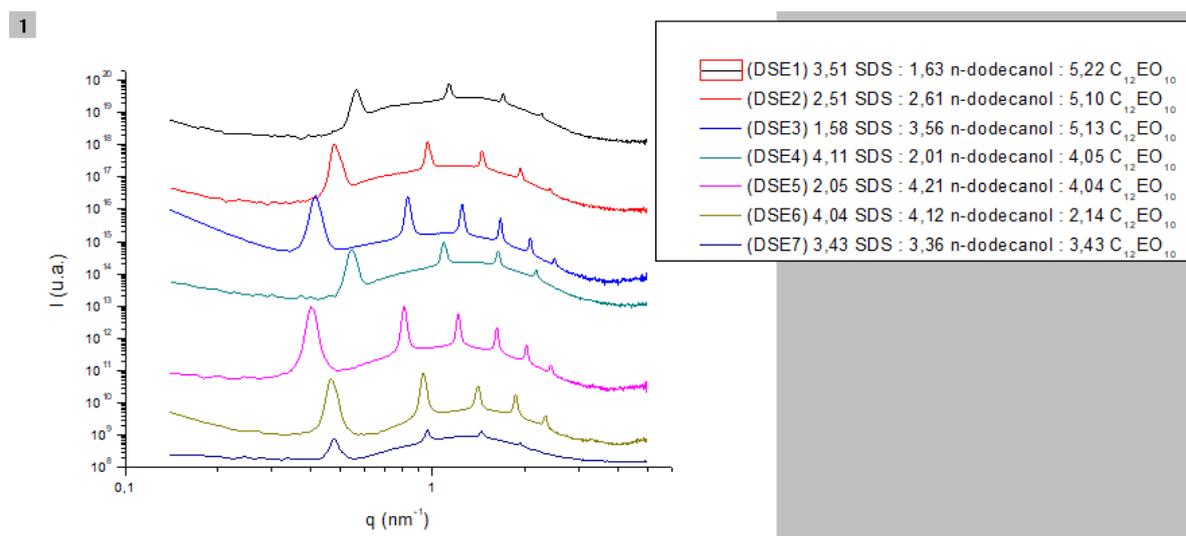


Figura 47 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS, n-dodecanol e C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

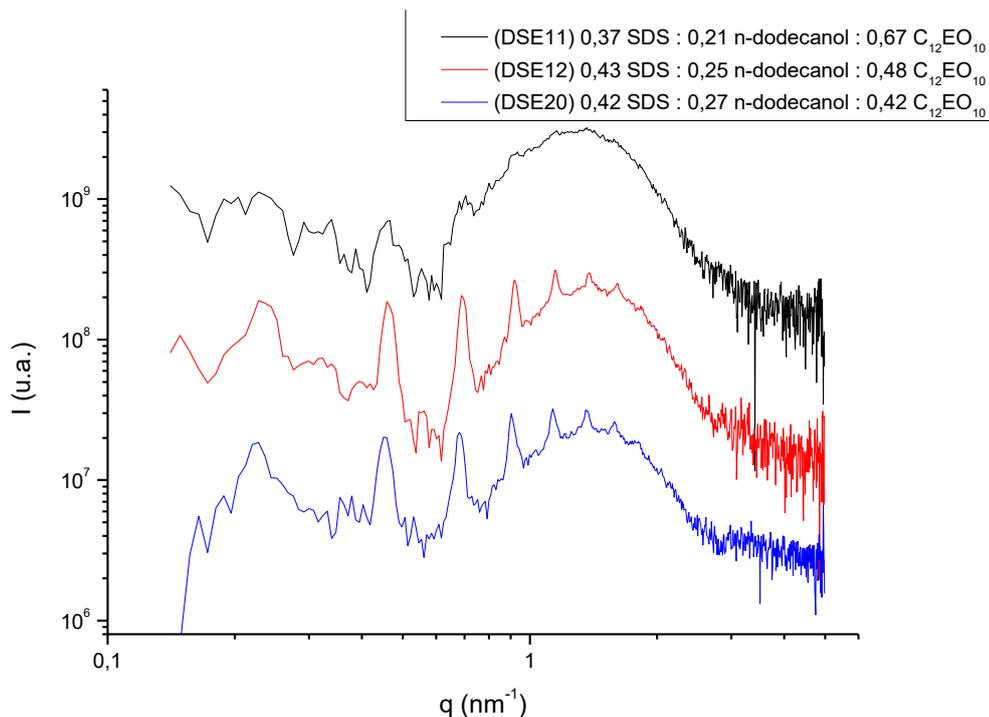


Figura 48 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 1% de mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

Seguindo a mesma lógica do sistema ternário, comparando este sistema quaternário SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{10}$  + água com o sistema anterior, CTAC + n-hexadecanol +  $C_{16}EO_{20}$  + água, pode-se perceber que o valor do espaçamento entre as bicamadas é menor para o sistema com surfactante aniônico, ou seja, menos água é incorporada entre as bicamadas.

### Microscopia Óptica de Polarização

Assim como nos sistemas anteriores, a técnica de Microscopia Óptica de Polarização foi realizada tanto sob luz normal expressa pelas Figuras 49(a) a 51(a) quanto sob luz polarizada expressa pelas Figuras 49(b) a 51(b), através das magnificações de 10x, 40x e 80x.

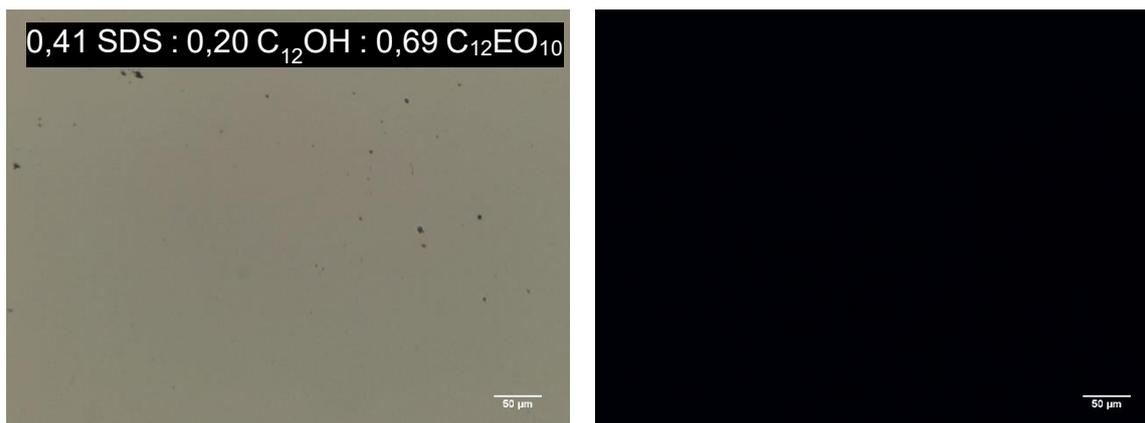


Figura 49: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

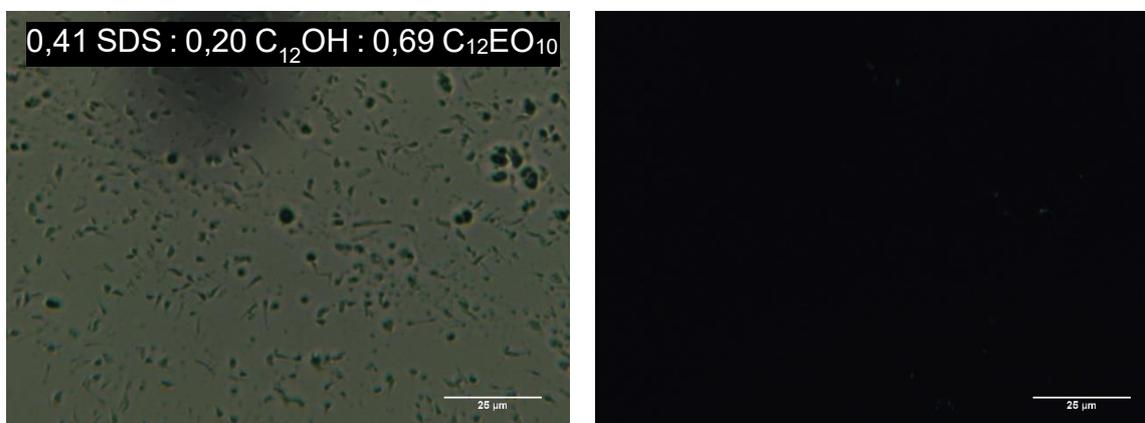


Figura 50: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 40x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

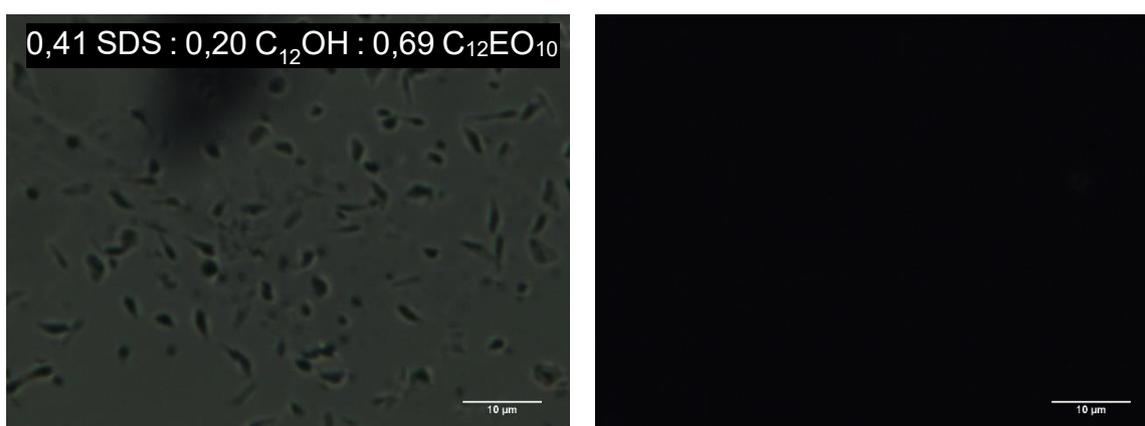


Figura 51: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 80x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

As imagens mostram a presença de algumas partículas sob luz normal que possuem uma razão de aspecto muito menor do que as do sistema catiônico, embora ainda sejam ligeiramente alongadas. Novamente, para a amostra DSE11r3, não foi possível obter imagens das amostras sob incidência de luz polarizada devido à concentração ser muito baixa. Apesar disto, sabe-se que se trata de cristais líquidos devido aos resultados das análises de SAXS.

Com o software ImageJ, foi obtida a distribuição de tamanhos das partículas analisadas. Assim, através de diversas imagens sob luz normal e magnificação de 40x e 80x para a amostra DSE11r3 (0,41 SDS : 0,20 n-dodecanol : 0,69 C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>), o tamanho médio obtido para as partículas foi de  $2,5 \pm 1,0 \mu\text{m}$ .

Comparando este sistema quaternário SDS + n-dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água com o sistema anterior, CTAC + n-hexadecanol + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> + água, pode-se perceber que o valor do tamanho das partículas é bem menor para o sistema com surfactante aniônico, cujas partículas não apresentam grande crescimento longitudinal.

### 5.2.3 Sistema: SDS + n-Dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub> + Água

Partindo do sistema anterior, um sistema muito similar foi estudado, apenas trocando-se o surfactante etoxilado C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> pelo C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub>. Isto para avaliar se o comprimento da cadeia de EO influenciaria na estrutura formada e no sistema como um todo.

Assim, o sistema quaternário é composto em água por surfactante aniônico, SDS, surfactante etoxilado, C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub>, e álcool graxo, n-dodecanol, em diferentes proporções, cujas composições estão expressas na Tabela 9. As amostras apresentaram o mesmo aspecto visual das amostras dos outros sistemas quaternários, ou seja, líquidas, turvas e com viscosidade próxima à da água. Com o passar do tempo, observa-se uma separação de fases reversível. Isso indica que este é um comportamento comum para essa combinação de componentes, independentemente do comprimento da cadeia de EO, do comprimento da cadeia hidrofóbica e da carga do surfactante iônico.

Tabela 9: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol,  $C_{12}EO_{23}$  e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS.

Amostra	Água (%)	SDS (%)	$C_{12}OH$ (%)	$C_{12}EO_{23}$ (%)	$q$ ( $nm^{-1}$ )	$d$ (nm)
DSEV1	89,81	3,50	1,62	5,06	0,546	11,5
DSEV4r	89,63	4,05	2,20	4,12	0,538	11,7
DSEV7	89,68	3,48	3,46	3,38	0,482	13,0
DSEV10	89,78	2,54	5,19	2,50	0,339	18,5
DSEV11	98,89	0,36	0,24	0,52	0,220	28,6
DSEV12	98,97	0,42	0,21	0,40	0,244	25,8
DSEV13	98,95	0,25	0,17	0,63	0,214	29,4
DSEV14	98,72	0,40	0,21	0,67	0,237	26,5
DSEV15	98,90	0,22	0,21	0,67	0,196	32,1

## SAXS

As curvas de SAXS das amostras deste sistema estão apresentadas nas Figuras 52 e 53 e novamente indicam a formação de fases lamelares, cujos valores de distâncias interlamelar ( $d$ ) expressos na Tabela 9.

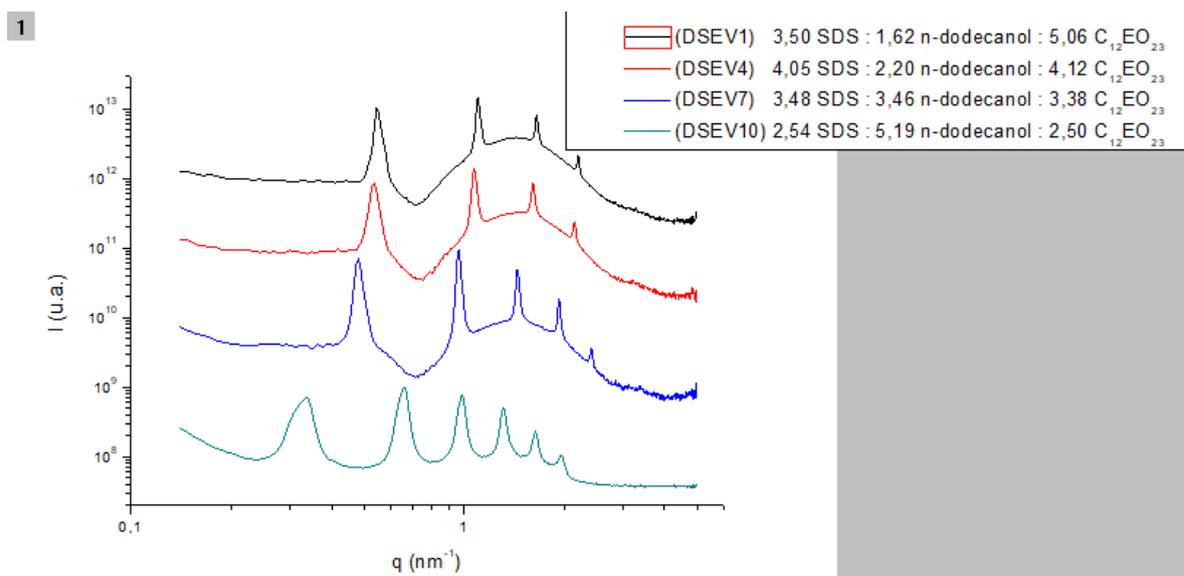


Figura 52 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{23}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

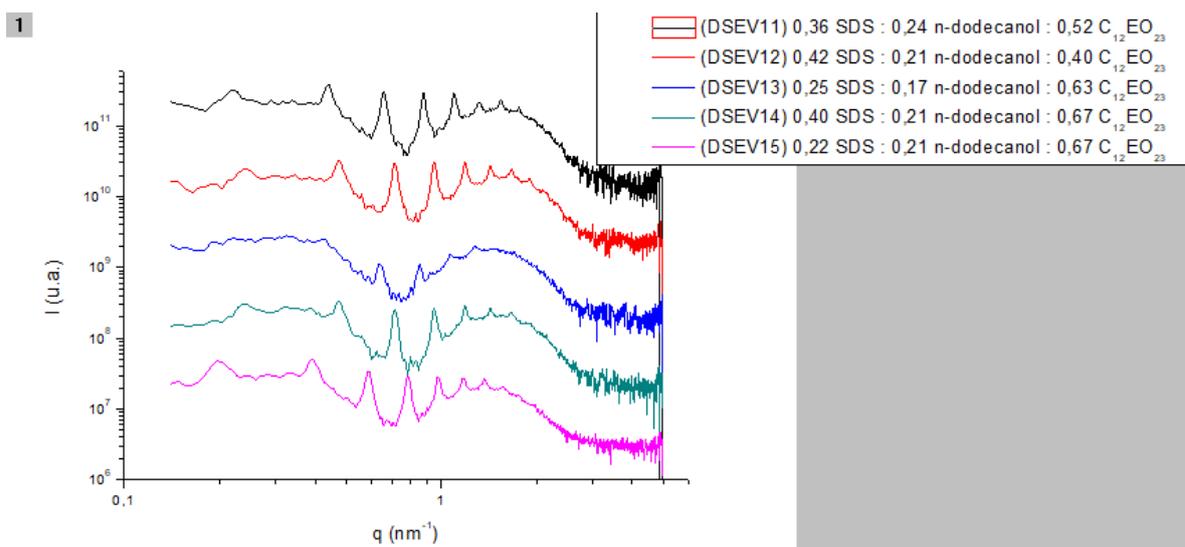


Figura 53 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 1% de mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{23}$  em diferentes proporções, em água a  $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As tendências de aumento dos valores de  $d$  ao preparar amostras mais diluídas ou ao aumentar o teor de álcool graxo nas amostras concentradas foram confirmadas também neste sistema.

Por exemplo, analisando a Figura 53, a amostra DSEV14 (curva verde) possui concentração de n-dodecanol e  $C_{12}EO_{23}$  praticamente iguais à amostra DSEV15 (curva rosa), porém maior concentração de SDS. Isto faz com que a curva verde seja mais deslocada para a direita. Comparando a amostra DSEV14 (curva verde) com a amostra DSEV12 (curva vermelha) percebe-se que ambas possuem concentração de SDS e n-dodecanol praticamente iguais, porém a curva vermelha possui menor teor de  $C_{12}EO_{23}$  e um teor levemente maior de SDS e isto faz com que a amostra DSEV12 seja deslocada para a direita, no sentido de maior  $q$ . Já comparando a amostra DSEV11 (curva preta) com a amostra DSEV14 (curva verde), nota-se que a curva preta possui menor teor de SDS e maior teor de n-dodecanol, fazendo com que a curva seja deslocada para a esquerda, no sentido de menor  $q$ .

Por fim, para comparar este sistema quaternário SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{23}$  + água com o sistema anterior, SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{10}$  + água, a Figura 54 exhibe as curvas de 2 amostras de composição similar.

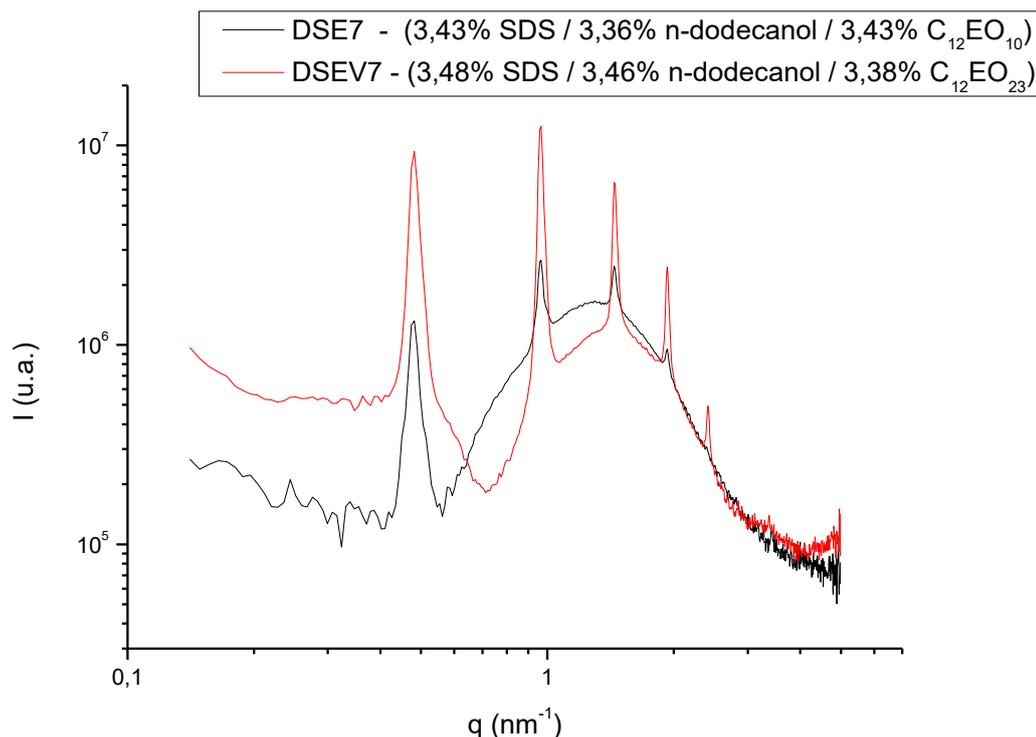


Figura 54 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_x$  em proporções iguais, em água a 25,0 °C.

Assim, nota-se que a amostra DSEV7 se encontra mais organizada, apresentando picos mais intensos e em maior número na curva de SAXS (Figura 54). No entanto, a posição dos picos não varia, indicando o mesmo valor de distância interlamelar apesar da diferença no comprimento da cadeia etoxilada. Portanto, entende-se que o surfactante etoxilado neste tipo de sistema quaternário, não possui influência considerável no valor de  $q$ , atuando apenas para melhorar a estabilidade e a dispersão de partículas de cristais líquidos em meio aquoso de baixa viscosidade.

### Microscopia Óptica de Polarização

Assim como nos sistemas anteriores, a técnica de Microscopia Óptica de Polarização foi realizada tanto sob luz normal expressa pelas Figuras 55(a) a 57(a) quanto sob luz polarizada expressa pelas Figuras 55(b) a 57(b), através das ampliações de 10x, 40x e 80x.

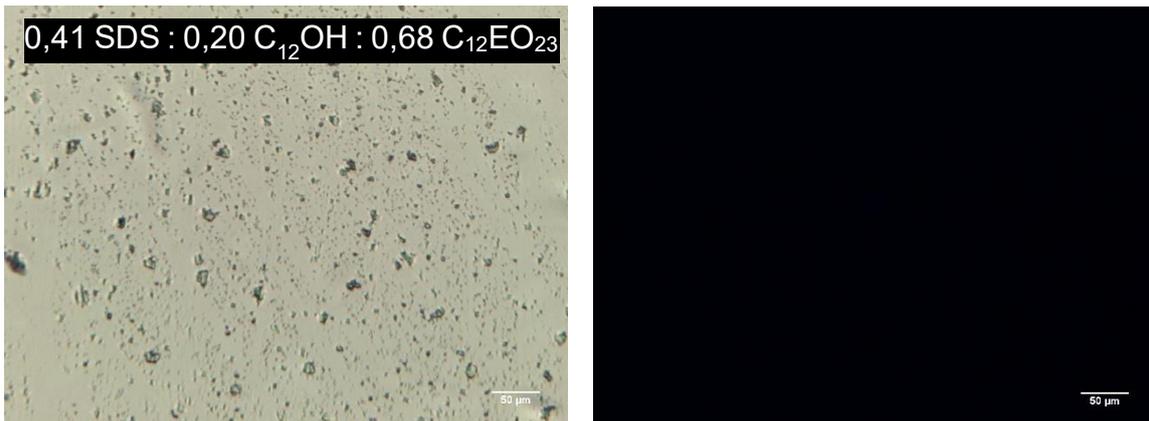


Figura 55: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{23}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

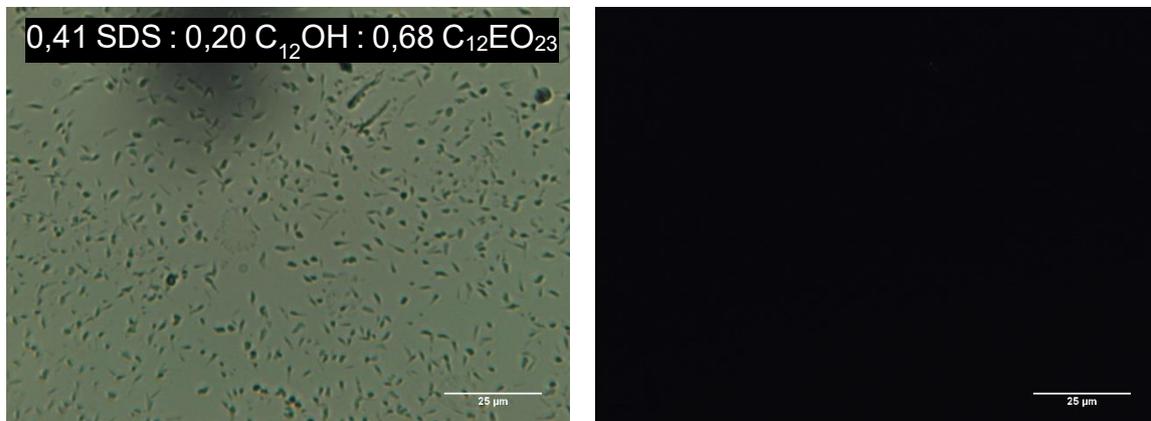


Figura 56: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{23}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 40x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

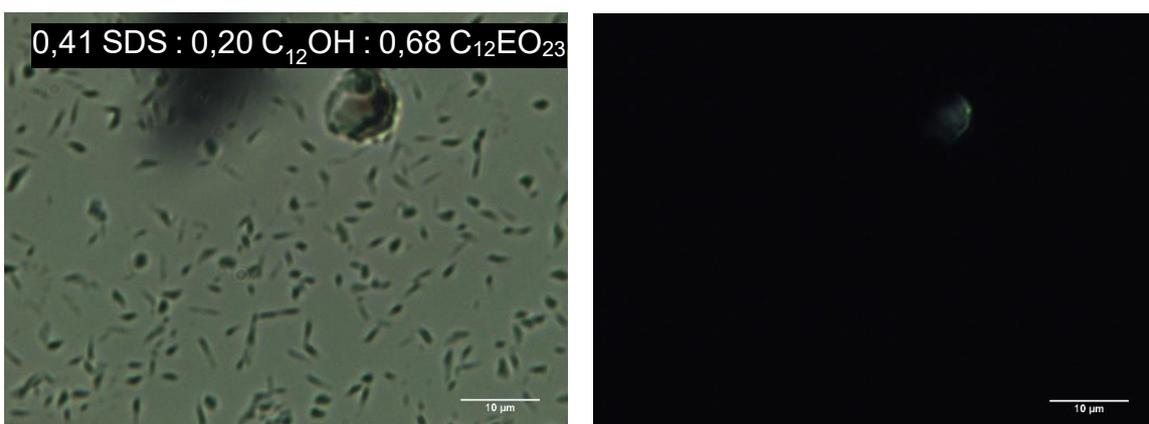


Figura 57: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo total 1% mistura de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{23}$ , em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 80x. Barra de escala: 50  $\mu\text{m}$ .

As partículas observadas para este sistema apresentam formato semelhante ao observado para o outro sistema aniônico. Isso indica que o crescimento longitudinal observado para o sistema catiônico pode estar relacionado às cargas positivas, ou ainda mais provavelmente, ao maior comprimento da cadeia hidrofóbica, que aumentaria o CPP.

Com o software ImageJ, foi possível obter a distribuição de tamanhos das partículas analisadas. Assim, através de diversas imagens sob luz normal e magnificação de 40x e 80x para a amostra DSEV14r3 (0,41 SDS : 0,20 n-dodecanol : 0,68 C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub>), o tamanho médio obtido para as partículas foi de 2,3 ± 0,9 μm, o que também é muito semelhante ao outro sistema aniônico.

### 5.3 Considerações

Nos próximos tópicos serão abordadas algumas considerações sobre certos sistemas e informações adicionais.

### 5.4 Sistema CCH: CTAC + n-hexadecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água

Anteriormente havia sido estudado o sistema CHE (CTAC + n-hexadecanol + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> + água) onde foi constatado claramente a presença de cristais líquidos de fase lamelar dispersos na forma de partículas em meio aquoso com viscosidade próxima à da água. Uma característica desse tipo de sistema é que tanto o CTAC, o n-hexadecanol e o C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> possuem a mesma cadeia carbônica contendo 16 carbonos. Entretanto, neste novo sistema, CCH, visou-se compreender se seria possível atingir o mesmo objetivo ao ser colocado um surfactante etoxilado com menor cauda de hidrocarbonetos e, portanto, trocou-se o C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> pelo C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> que apresenta apenas 12 carbonos. Assim, um novo sistema foi formado e estudado para se entender se a hipótese se tornaria verdadeira.

Para isso, duas novas amostras foram criadas a partir de amostras que já se encontravam preparadas. A partir das amostras de cristais líquidos CH3 e CH5, adicionou-se o surfactante etoxilado C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> à mistura visando a dispersão dessas amostras em meio aquoso.

Como informações das amostras temos que:

CH3 é composta por 2,01% CTAC; 8,00% n-hexadecanol; 89,98% água.

CH5 é composta por 5,99% CTAC; 4,09% n-hexadecanol; 89,92% água.

Adicionou-se 1 mL de solução de  $\text{CH}_n$  ( $n = 3, 5$ ) + 1 mL de solução de 10,25% m/m de  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ . Tais composições são expressas na Tabela 10.

Tabela 10: Composição do sistema composto por CTAC, n-hexadecanol,  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  e água em concentração mássica e dados de ajuste de SAXS.

Amostra	Água (%)	CTAC (%)	$\text{C}_{16}\text{OH}$ (%)	$\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$ (%)	$q$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$d$ (nm)
CCH3	89,87	4,00	1,01	5,13	0,485	13,0
CCH5	89,84	3,00	2,05	5,13	0,428	14,7

Portanto, as amostras foram analisadas em escala nanométrica pela técnica de SAXS, a qual gerou uma curva da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento,  $I(q)$  x  $q$ , como resposta apresentada na Figura 58.

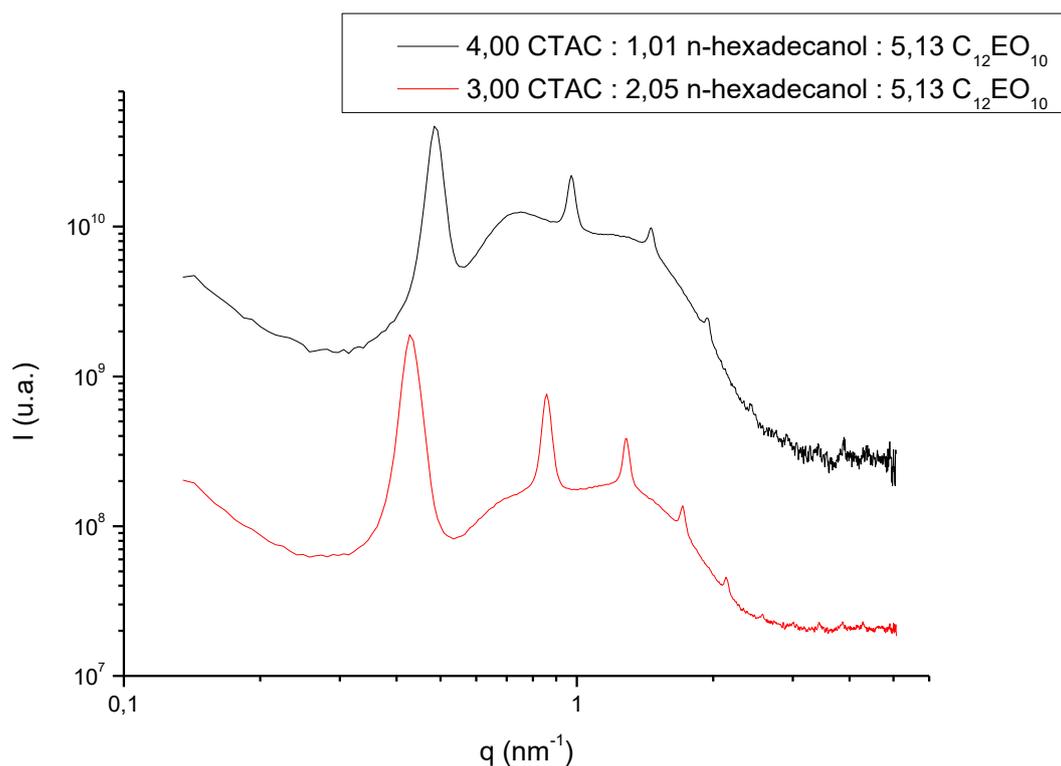


Figura 58 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de mistura de CTAC, n-hexadecanol e  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  em diferentes proporções, em água a 25,0 °C.

A Figura 58 evidencia que este sistema, apesar de se utilizar de um surfactante etoxilado com uma menor cauda de cadeia de hidrocarbonetos, mostra-se eficiente para a obtenção de cristais líquidos de fase lamelar. Além disso, assim

como os outros sistemas ternários e quaternários anteriormente discutidos, a tendência de se aumentar o teor de álcool graxo (n-hexadecanol) e diminuir-se o teor de surfactante iônico (CTAC) favorece uma maior incorporação de água entre as bicamadas e por isso desloca-se a curva para a esquerda, ou seja, no sentido de menor  $q$ .

## 5.5 Componentes

Os reagentes de cada sistema foram analisados em meio aquoso sob a proporção de 10% m/m pela técnica de SAXS. Assim, em escala nanométrica, a técnica permitiu a geração de uma curva da intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento,  $I(q) \times q$ , como resposta. As análises para os surfactantes iônicos CTAC e SDS são expressas na Figura 59, para os surfactantes etoxilados  $C_{12}EO_{10}$ ,  $C_{12}EO_{23}$  e  $C_{16}EO_{20}$  são expressas na Figura 60 e para os álcoois graxos n-dodecanol e n-hexadecanol são expressas nas Figura 61 e Figura 62.

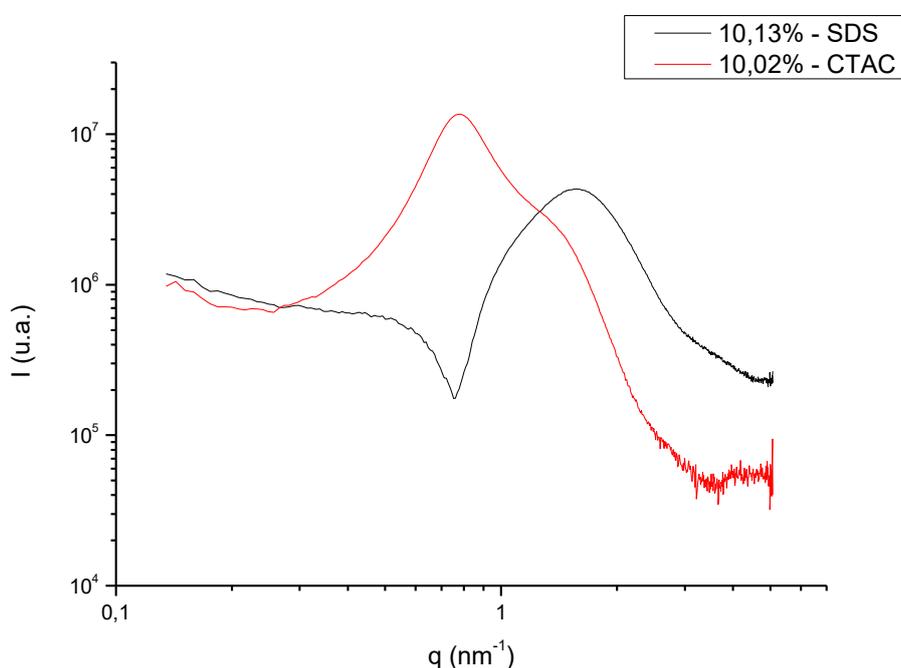


Figura 59 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de surfactante iônico em água a 25,0 °C.

A partir da Figura 59 pode-se observar que ambas as curvas apresentam um fator de forma com perfil de micelas com a presença de fator de estrutura sendo

mais evidente para o CTAC. Assim, através da resposta gerada é possível observar que o comportamento dos surfactantes é diferente. Entretanto, assim como esperado, nota-se que a curva vermelha (CTAC) possui a posição do pico em um valor mais baixo de  $q$ , ou seja, apresentando uma estrutura micelar maior do que a estrutura formada pelo surfactante SDS. Isto porque o CTAC apresenta uma maior cadeia de hidrocarbonetos do que o SDS.

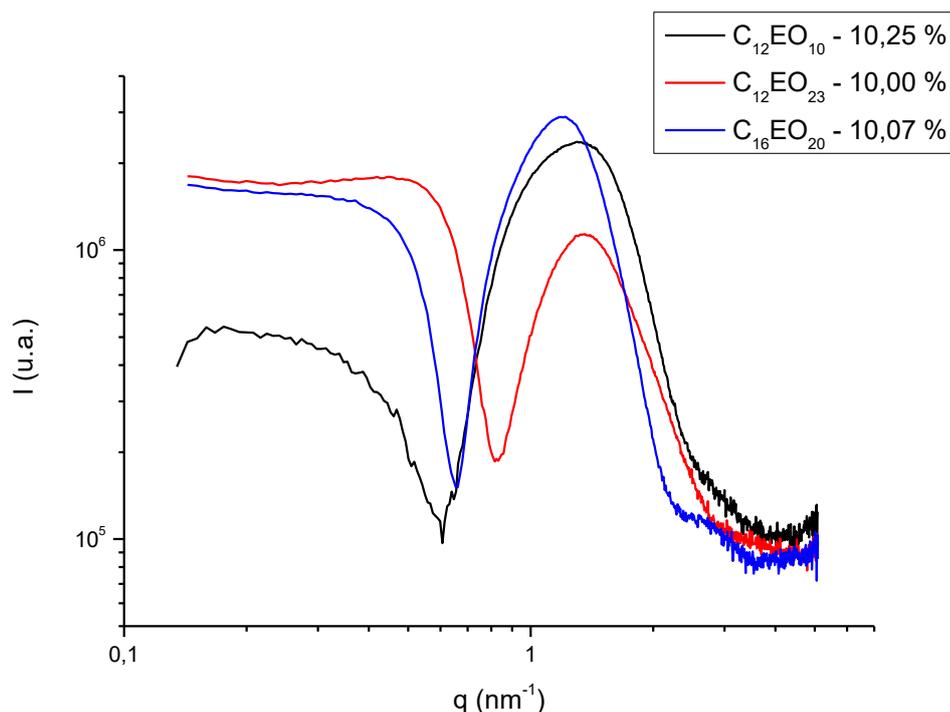


Figura 60 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de surfactante etoxilado em água a 25,0 °C.

A partir da Figura 60 é possível observar que o comportamento dos surfactantes é parecido, e percebe-se que as amostras se trata de sistemas micelares. Pode-se notar que quanto maior for o teor de etoxilação, então mais intenso é o espalhamento a baixos valores de  $q$ . Além disso, o máximo da curva do surfactante  $C_{16}EO_{20}$  está mais deslocado para a esquerda do que os outros que possuem cadeia alquílica mais curta, o que indica que ele apresenta um núcleo hidrofóbico maior, como esperado.

Após análises dos diferentes surfactantes, são apresentados os resultados referentes às análises dos álcoois graxos. Os álcoois graxos analisados neste trabalho foram o n-dodecanol e o n-hexadecanol e ambos se encontravam puros sob formas diferentes à temperatura ambiente. Enquanto o n-dodecanol puro estava sob forma líquida, o n-hexadecanol se encontrava na forma sólida, como

um cristal. Isto, pois o n-hexadecanol possui uma maior cadeia carbônica e, conseqüentemente, um maior ponto de fusão e por isso estará sob a forma líquida apenas sob temperaturas mais altas. Portanto, o n-hexadecanol foi aquecido e misturado com água sob a proporção de 10%. A solução apresentou uma parte líquida embaixo, sendo praticamente água pura, com uma camada sólida superior. Essa camada foi analisada por SAXS, e o resultado está representado pela Figura 61.

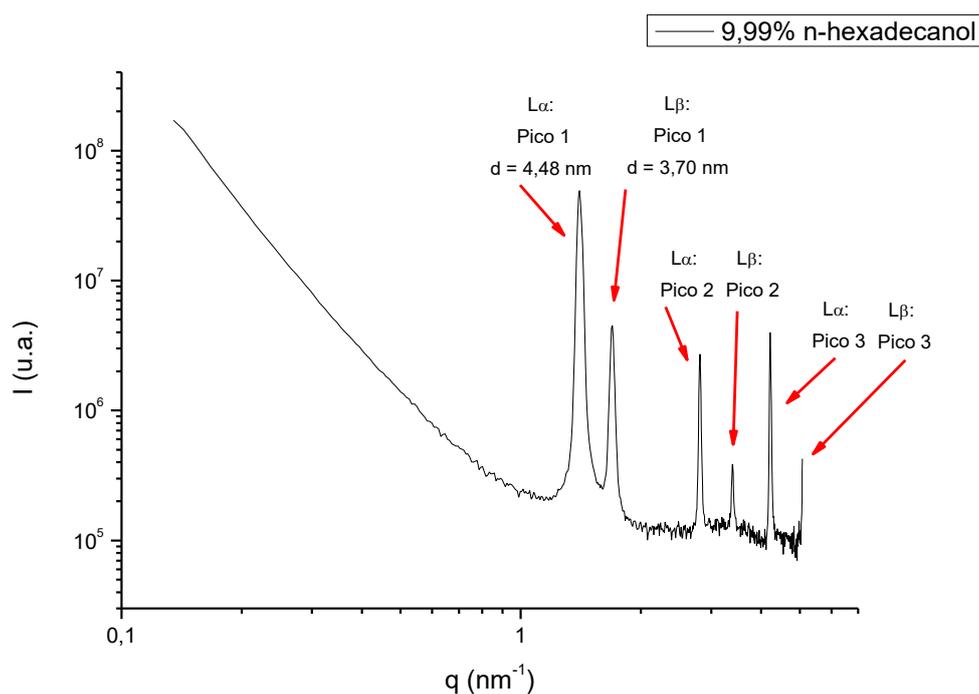


Figura 61 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de n-hexadecanol em água a 25,0°C.

A partir da Figura 61 pode-se identificar a presença de duas fases lamelares diferentes que estão sob a forma de cristal hidratado. Embora não seja possível provar qual tipo de lamela corresponde a cada uma, a Figura 61 apresenta uma proposta baseada na distância interlamelar esperada devido à maior capacidade de incorporação da lamelar alfa em geral.

A fase superior da amostra de n-dodecanol (10,01% m/m) também foi analisada por SAXS, e a curva está representada na Figura 62. Por ser um líquido, não apresenta picos de Bragg que indiquem a organização lamelar, mas apenas um pico largo referente ao contraste de densidade eletrônica das hidroxilas em relação às cadeias hidrofóbicas.

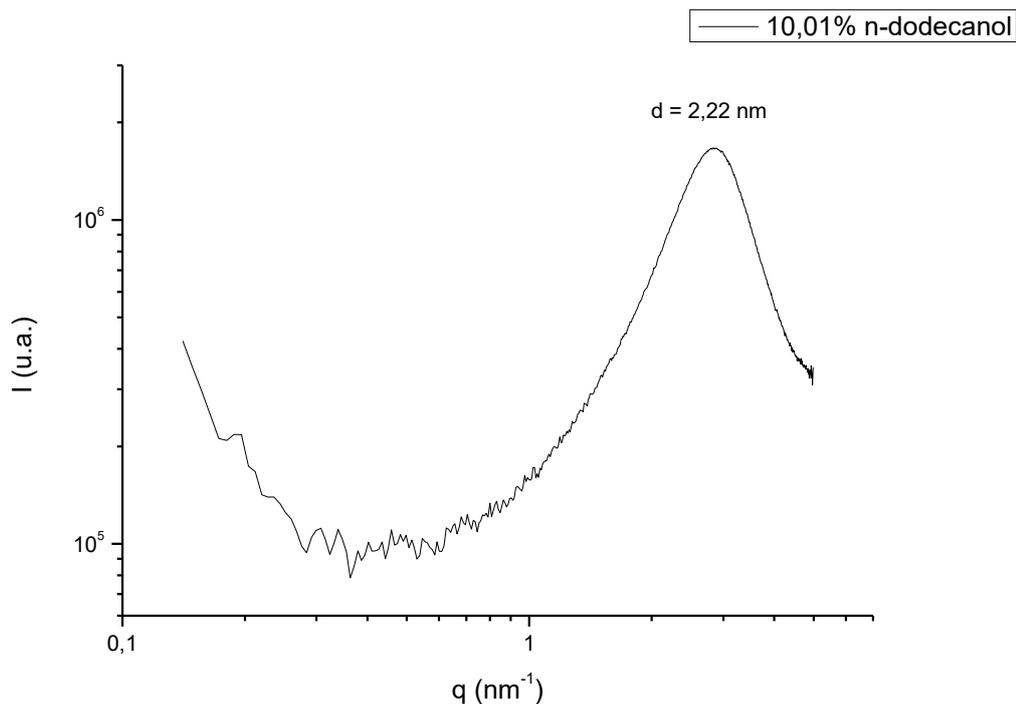


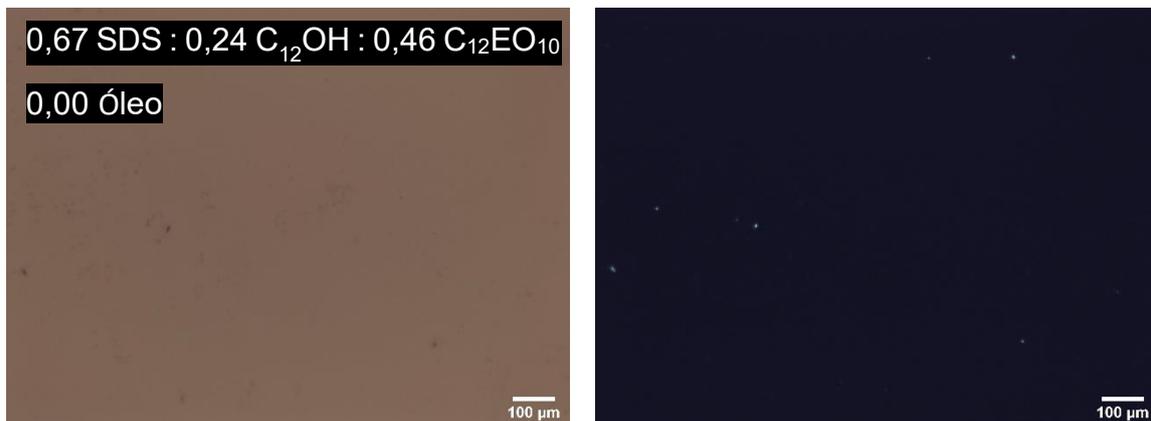
Figura 62 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de n-dodecanol em água a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os álcoois graxos quando adicionados a soluções de surfactantes tendem a aumentar o valor do CPP e a diminuir a curvatura da micela, favorecendo a formação dos cristais líquidos do tipo lamelar. Como o n-hexadecanol apresenta maior cadeia carbônica e conseqüentemente um maior ponto de fusão então, sob temperatura ambiente, encontra-se na forma sólida, ou seja, de cristal. Já o n-dodecanol, sob temperatura ambiente, se encontra na forma líquida. Por conta disso, em soluções com surfactante, o n-hexadecanol possui uma maior tendência a contribuir na formação dos cristais líquidos. Entretanto, apesar do n-dodecanol ser líquido sob temperatura ambiente e sozinho não ser cristalino, ao ser combinado à soluções de surfactantes, também pode atuar como um co-surfactante, mudando o valor do CPP, e, portanto, existe sim uma faixa de concentração em que auxilia na formação dos cristais líquidos de fase lamelar. Assim, percebe-se que o tamanho da cauda de hidrocarbonetos possui influência na estrutura final formada.

## 5.6 Testes de incorporação de óleo

Para verificar a possibilidade de empregar as partículas obtidas para encapsulamento de substâncias hidrofóbicas, foram realizados testes preliminares de incorporação de óleo mineral. Primeiramente, foram realizados testes para incorporar o óleo nas partículas líquido-cristalinas compostas pelos três diferentes sistemas quaternários: água / SDS / n-dodecanol /  $C_{12}EO_{10}$ , água / SDS / n-dodecanol /  $C_{12}EO_{23}$  e água / CTAC / n-hexadecanol /  $C_{16}EO_{20}$  e para o sistema ternário composto por água / n-hexadecanol /  $C_{16}EO_{20}$ . A escolha deste sistema ternário foi porque para a amostra com proporção n-hexadecanol 7:3  $C_{16}EO_{20}$  apresentou partículas com aspecto semelhante a de vesículas, que talvez também poderiam contribuir para a incorporação do óleo.

Portanto, criou-se o procedimento de se acompanhar como se dava a incorporação de óleo mineral nas dispersões líquido-cristalinas através da visualização das imagens obtidas pela técnica de Microscopia Óptica de Polarização. Assim, o óleo mineral era adicionado gota a gota à dispersão líquido-cristalina e, então, homogeneizava-se. A cada gota adicionada à dispersão, analisou-se, após agitação magnética constante, a estrutura micrométrica da amostra sob luz normal e polarizada pela técnica de Microscopia sob magnificação de 10x. Tais resultados são expressos pelas Figuras 63 a 68.



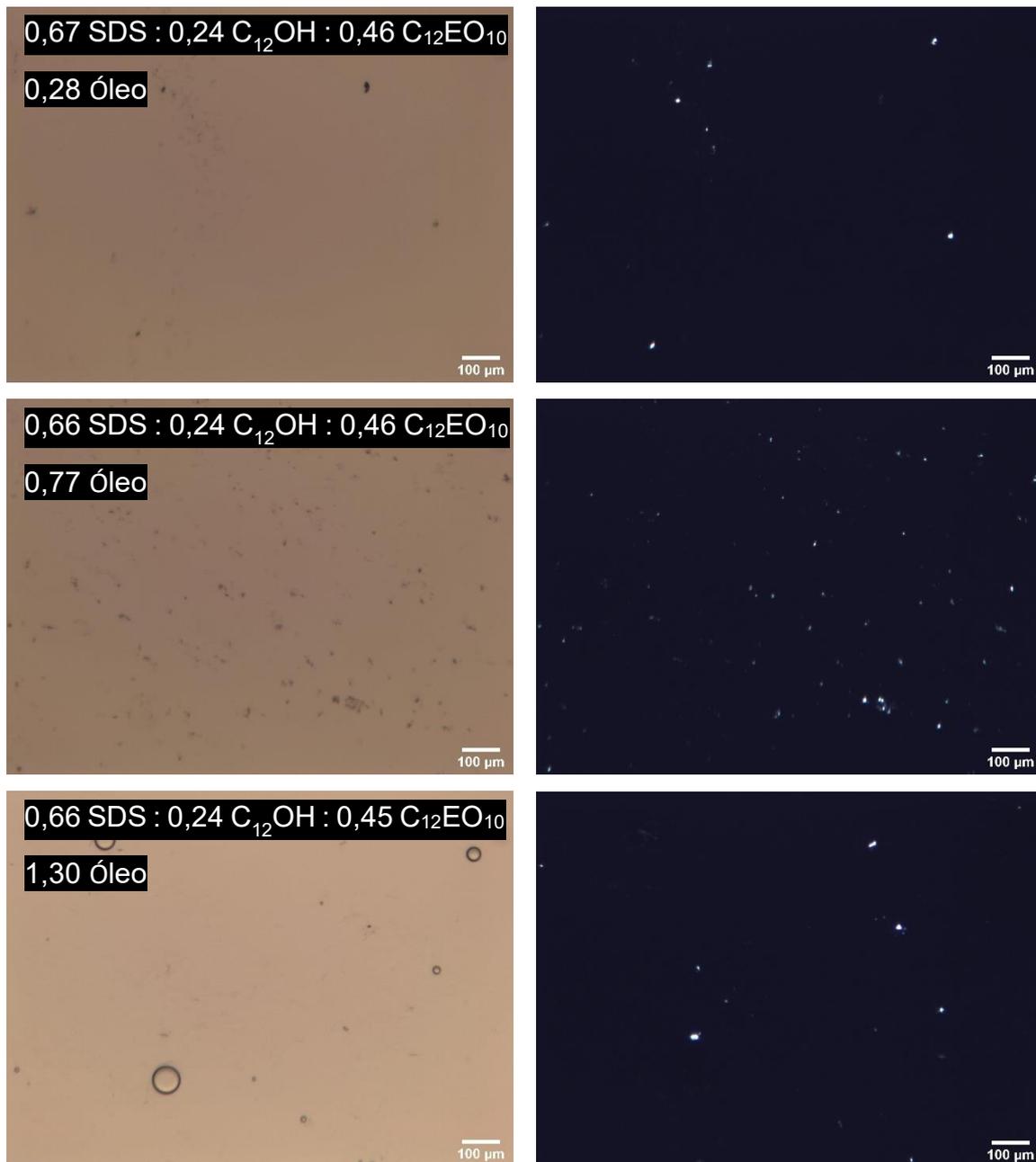


Figura 63: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de SDS, n-dodecanol, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 µm.

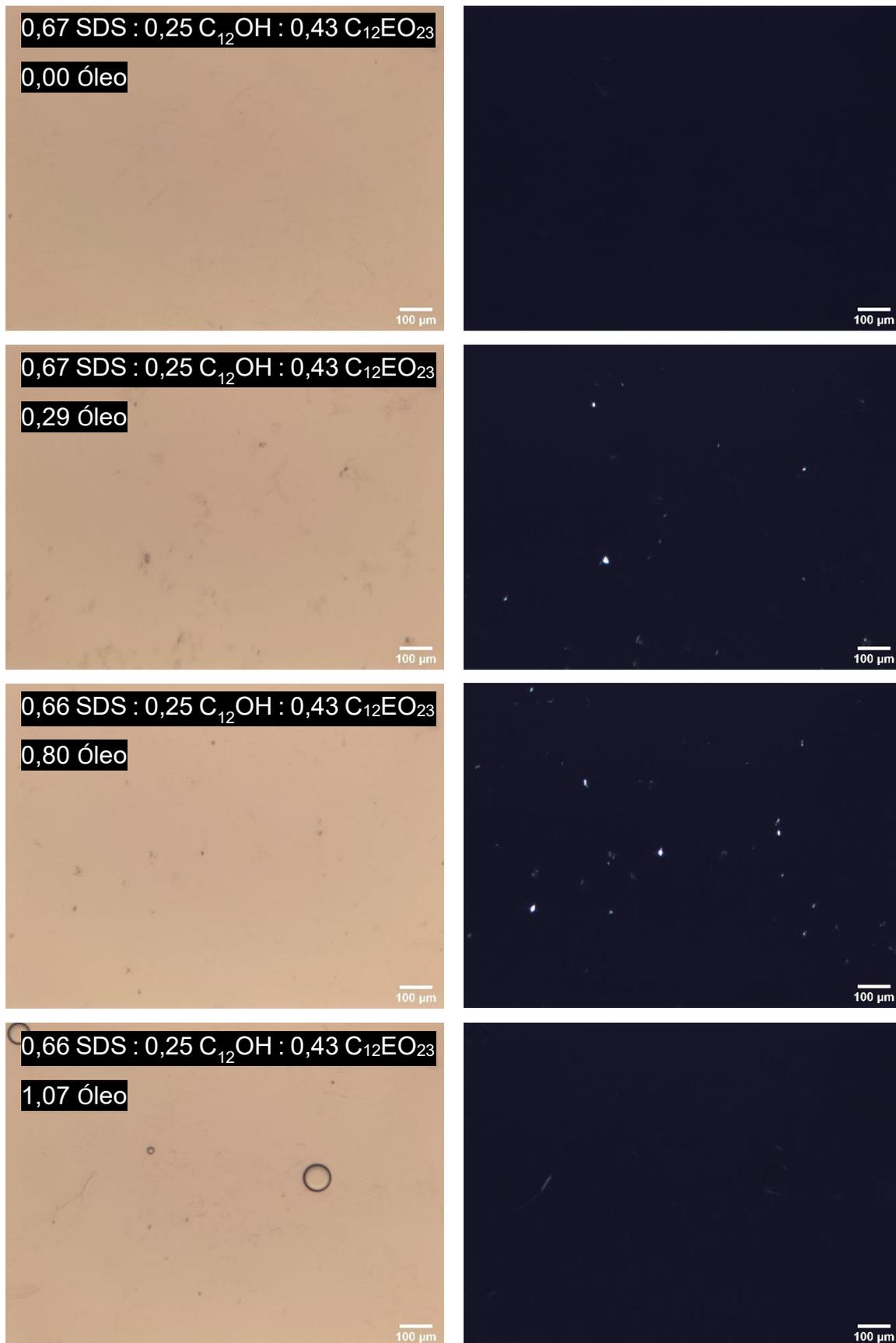


Figura 64: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de SDS, n-dodecanol, C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub> e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 µm.

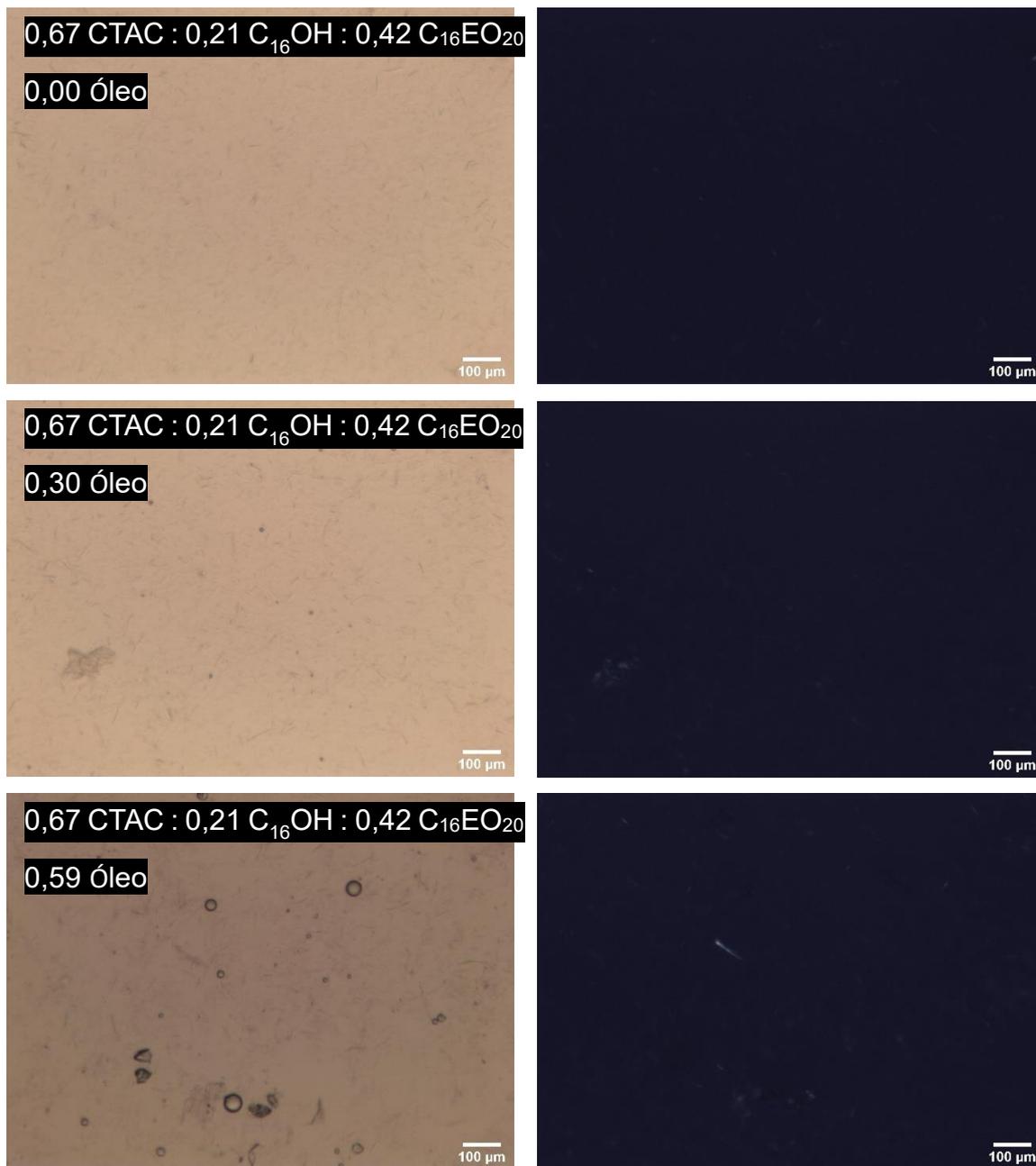


Figura 65: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de CTAC, n-hexadecanol, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 µm.

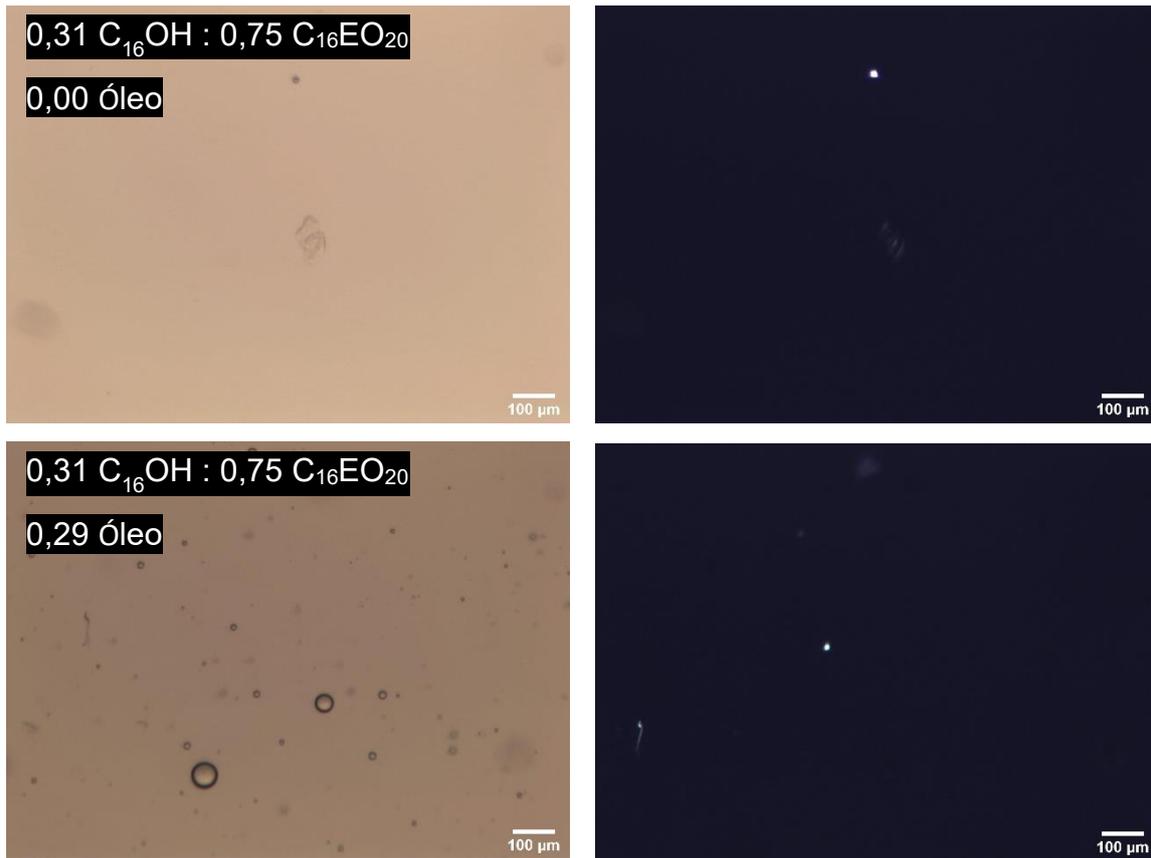


Figura 66: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de n-hexadecanol, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 μm.

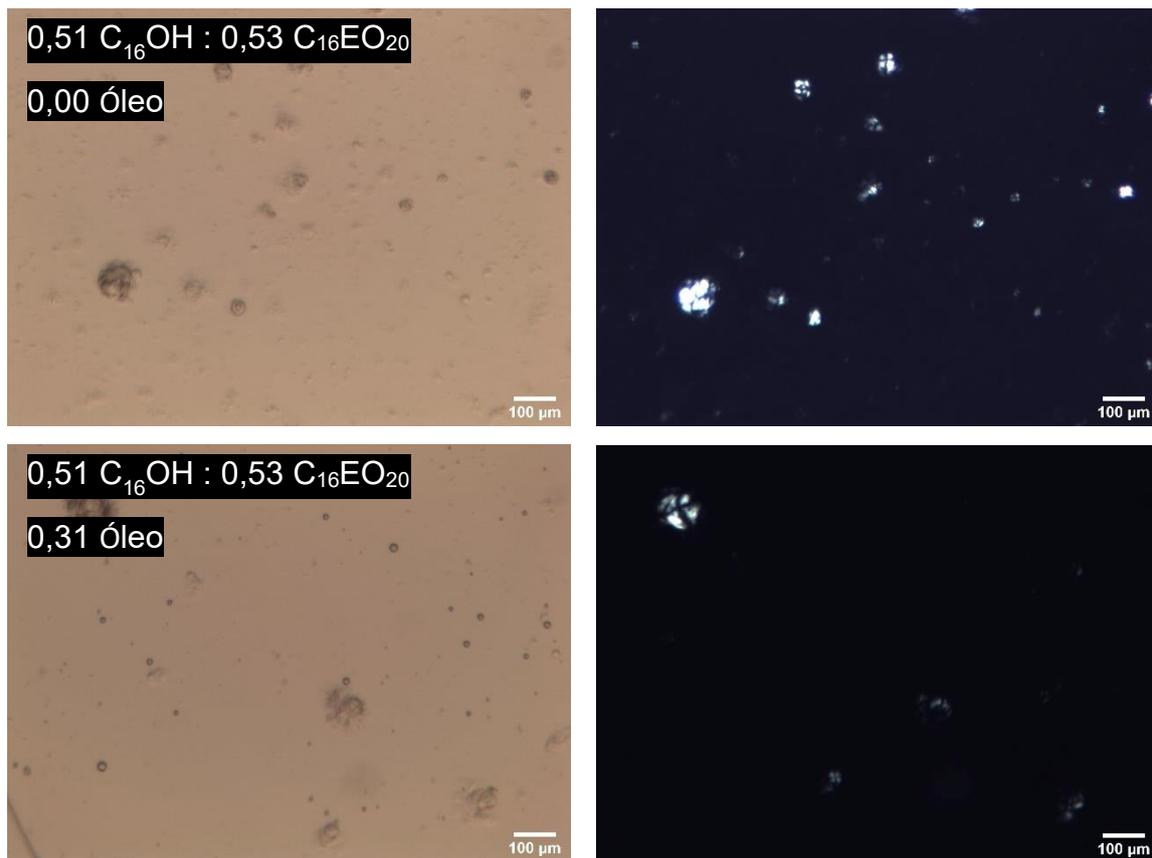
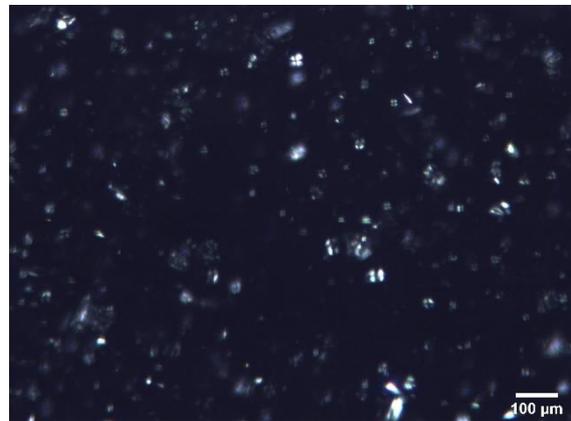
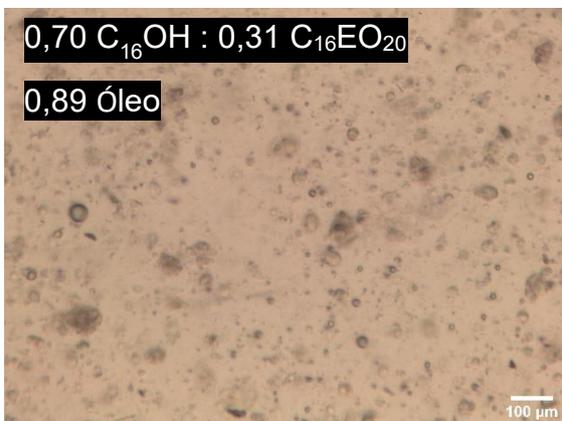
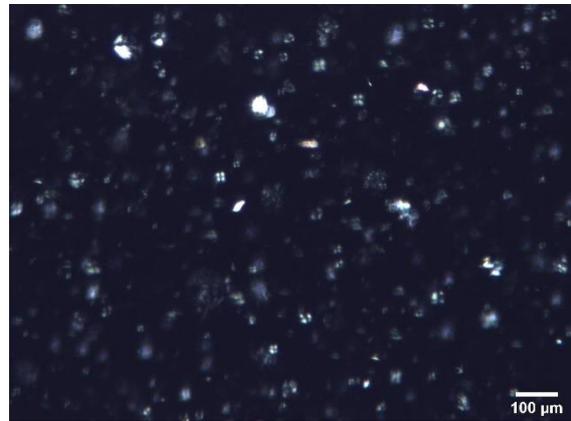
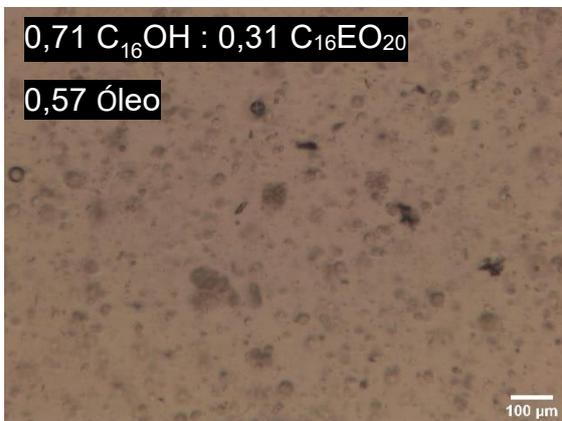
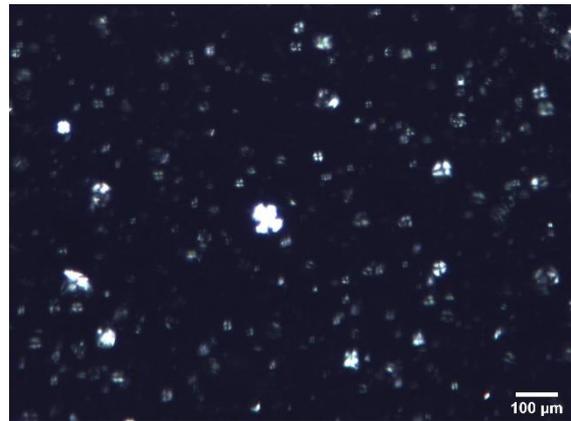
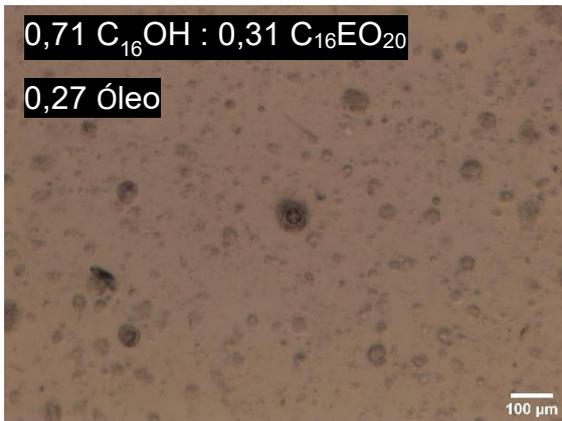
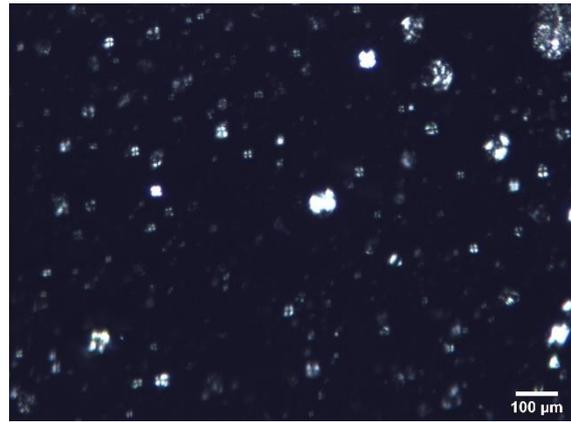
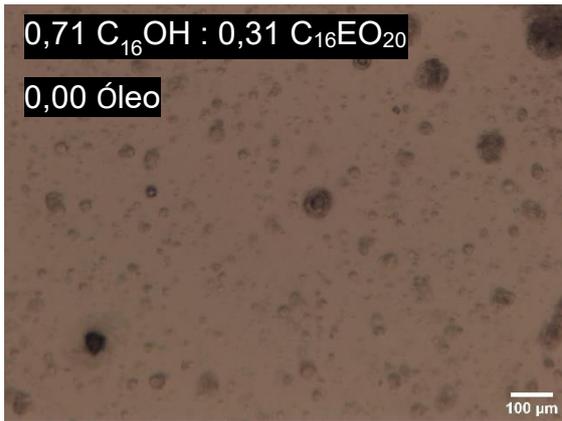


Figura 67: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de n-hexadecanol, C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100 μm.



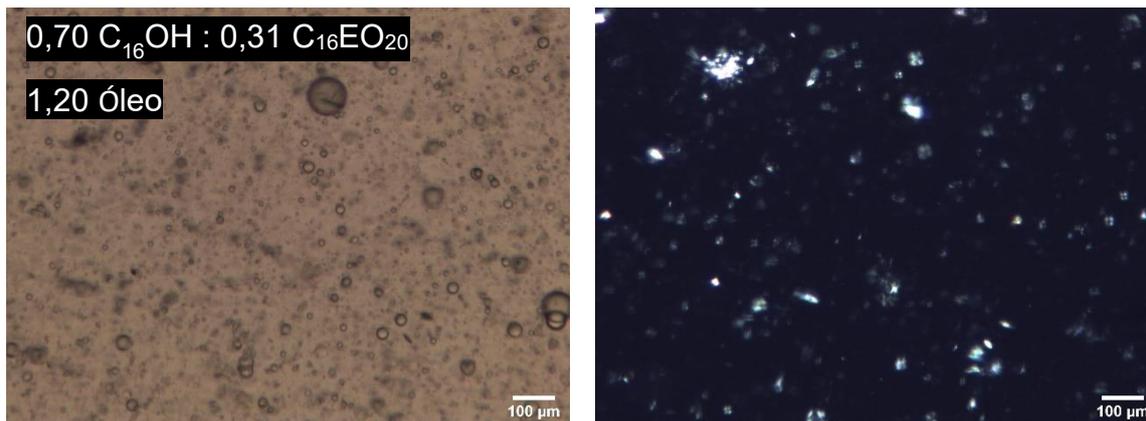


Figura 68: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de n-hexadecanol,  $C_{16}EO_{20}$  e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala: 100  $\mu\text{m}$ .

A partir das Figuras 63 a 68, nota-se que é possível realizar uma incorporação de óleo mineral nas dispersões de cristais líquidos, porém existem sistemas que permitem uma maior incorporação do que outros.

Uma observação interessante que pode ser feita a partir das análises das Figuras 63 a 65 é que quando a amostra está sem óleo, nota-se pouco material birrefringente sob luz polarizada, assim como sob luz normal as partículas são pouco visíveis. Entretanto, ao se adicionar um pouco de óleo, é possível perceber uma quantidade significativa de birrefringência (brilho) na amostra, sem observar a formação de gotas. Como o óleo puro não é um material anisotrópico, esta observação é um indicativo de que o óleo realmente está sendo incorporado às partículas, tornando-as mais visíveis, podendo ser explicado por um possível inchamento, aumento na organização ou até mesmo aumento da quantidade de partículas por ter mais óleo. Ademais, comparando-se o teor de óleo com a quantidade de componentes que compõem a dispersão, percebe-se uma alta proporção de óleo incorporado. Entretanto, apenas com esses resultados, não há como saber como o óleo se posiciona dentro das partículas lamelares. É bem provável que ele esteja sendo incorporado no interior hidrofóbico das bicamadas que formam a fase lamelar. Porém, seria necessário realizar uma caracterização por SAXS destas amostras para confirmação.

Com o aumento contínuo do teor de óleo nas dispersões, nota-se que a incorporação ainda é possível, porém a partir de uma certa quantidade limite esse óleo passa a ser incorporado sob a forma de emulsão.

Dessa forma, a partir dessas análises nota-se que para os sistemas de cadeia contendo 12 carbonos, a incorporação de óleo ocorre de forma mais eficiente do

que para sistemas de 16 carbonos, sendo de aproximadamente 1% de óleo antes de iniciar o processo de emulsificação.

Ainda, a partir das análises das Figuras 66 a 68 pode-se avaliar a incorporação de óleo mineral em relação ao sistema ternário n-hexadecanol + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> em água. Para as proporções (n-hexadecanol 3:7 C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>) e (n-hexadecanol 5:5 C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>), nota-se que o sistema não se mostrou um bom meio para tal incorporação. Entretanto, assim como era esperado, para a proporção (n-hexadecanol 7:3 C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>) foi possível incorporar uma grande quantidade de óleo antes que a mesma começasse a se emulsionar, mostrando-se ser uma boa dispersão líquido-cristalina para tal função, sendo a incorporação máxima aproximadamente em 1% de óleo. Sendo assim, essa proporção foi a que obteve melhor proporção de óleo incorporado na ausência de surfactante etoxilado quando comparados ao teor de partículas dispersas. Na Tabela 11 são expressas essas proporções.

Tabela 11: Proporção entre óleo mineral e partículas líquido cristalinas dispersas de diferentes sistemas.

<b>Sistema</b>	<b>Proporção normalizada de partículas líquido-cristalinas dispersas (%)</b>	<b>Proporção normalizada de Óleo máxima antes de emulsionar (%)</b>
SDS + n-dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> em água	1	0,57 – 0,96
SDS + n-dodecanol + C <sub>12</sub> EO <sub>23</sub> em água	1	0,60 – 0,80
CTAC + n-hexadecanol + C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em água	1	0,23 – 0,45
n-hexadecanol 3:7 C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em água	1	< 0,27
n-hexadecanol 5:5 C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em água	1	< 0,30
n-hexadecanol 7:3 C <sub>16</sub> EO <sub>20</sub> em água	1	0,88 – 1,19

Além disso, foi preparada uma amostra do zero, ou seja, adicionando-se o óleo junto aos outros componentes desde o início e sua análise microscópica é expressa pela Figura 69. O aspecto visual dessa amostra foi semelhante ao aspecto visual das amostras anteriormente citadas, sendo um líquido turvo de baixa viscosidade, próxima à da água. Assim, pesou-se todos os componentes (água, CTAC, n-hexadecanol,  $C_{16}EO_{20}$  e óleo) e homogeneizou-se sob agitação magnética constante e aquecimento em torno de  $65^{\circ}C$ . Notou-se que óleo também foi incorporado de forma eficaz, porém não há como saber se o óleo realmente está sendo incorporado nas bicamadas ou de outra forma. Seria necessário avaliar com outras técnicas como o SAXS, por exemplo, para se ter mais certeza das estruturas e do que está acontecendo.

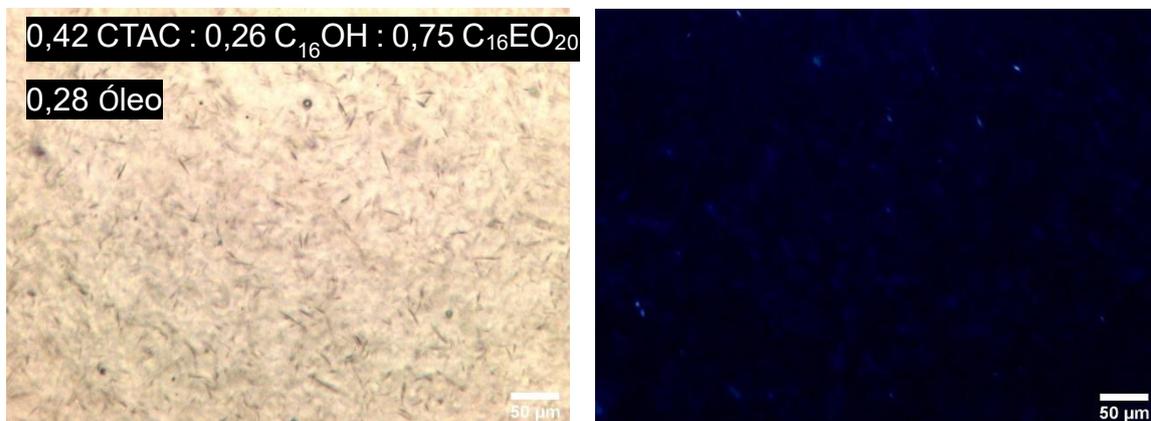


Figura 69: Imagens de Microscopia Óptica de Polarização de amostras contendo mistura de CTAC, n-hexadecanol,  $C_{16}EO_{20}$  e óleo mineral, em água a temperatura ambiente. (a) sob luz normal. (b) sob luz polarizada. Magnificação: 10x. Barra de escala:  $100 \mu m$ .

## 6 Conclusões

Este estudo permitiu compreender melhor o comportamento de fases de diferentes combinações de misturas de surfactantes que são muito utilizados em várias aplicações. Assim, este estudo pode servir como guia das tendências de determinados sistemas para trabalhos futuros, sobretudo em aplicações em que se busca a utilização de fases líquido-cristalinas lamelares. Dessa forma, foi confirmada a necessidade do uso de álcoois graxos para induzir a formação de cristais líquidos, além de se observar que aumentar o teor de álcoois graxos favorece uma maior incorporação de água interlamelar, ou seja, maior quantidade de água entre as bicamadas. Ademais, foi constatado que para as proporções (surfactante iônico 5:5 álcool graxo) e (surfactante iônico 4:6 álcool graxo) induzia-se a formação de vesículas devido a uma maior flexibilidade da fase lamelar sob estas proporções. Apesar dos comportamentos serem semelhantes para os sistemas catiônicos e aniônicos, a diferença no comprimento das cadeias influencia em determinadas tendências. Além disso, percebeu-se que para os sistemas quaternários, a adição de surfactante etoxilado não tem influência significativa no inchamento da distância interlamelar. Assim, sua adição auxilia numa maior estabilidade do sistema, concedendo uma maior organização.

Com base neste estudo, foram preparadas partículas de cristais líquidos lamelares dispersas em meio aquoso, a partir da mistura de surfactantes iônicos, não-iônicos e álcoois graxos. Tal sistema pode ser usado para o encapsulamento de substâncias hidrofóbicas, conforme foi demonstrada pela incorporação de óleo mineral. Desta forma, este sistema tem potencial de ser usado também para liberação controlada de óleo e/ou ativos hidrofóbicos, seja para carreamento de fármacos, agroquímicos ou ingredientes cosméticos, por exemplo. Como vantagens, utilizou-se apenas substâncias que já são aprovadas e amplamente usadas em produtos cosméticos e de limpeza, sendo matérias primas de fácil acesso, com bastante disponibilidade comercialmente e com custos relativamente baixos. Este sistema também é muito versátil e pode ser preparado com: surfactantes com diferentes comprimentos de cadeia hidrofóbica, surfactantes iônicos de cargas positivas ou negativas, e surfactantes não-iônicos com diferentes graus de etoxilação. Mas também foi possível observar que os sistemas de cadeias hidrofóbicas mais curtas (12 C) formaram partículas menos alongadas e foram mais eficientes para a incorporação do óleo mineral do que os sistemas formados por cadeias com 16 C.

Portanto, realizou-se o desenvolvimento de um novo método de dispersão de cristais líquidos em meio aquoso sem utilização de polímeros com auxílio do uso de surfactantes etoxilados.

## **6.1 Propostas para trabalhos futuros**

Novos testes poderão ser realizados para verificar a utilização desse sistema de partículas líquido-cristalinas para a incorporação de diferentes óleos e a confirmação da possibilidade de utilizá-los para o encapsulamento e liberação controlada de ativos hidrofóbicos. Para isso, também será importante a caracterização estrutural destas partículas por técnicas como SAXS, após a incorporação. Além disso, pode-se avaliar o comportamento dos sistemas na presença de sal, assim como investigar se o uso de componentes com diferentes tamanhos de caudas de hidrocarbonetos teria mesmo comportamento ou se haveriam mudanças significativas.

## 7 Referências bibliográficas

- (1) ABBOTT, Steven John. **Surfactant Science: Principles & Practice**. DEStech Publications, Incorporated, 2017.
- (2) KRONBERG, Bengt; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- (3) KARL, Wunsch et al. Effect of surfactant on structure thermal behavior of cetyl stearyl alcohols. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 123, n. 2, p. 1411-1417, 2016.
- (4) NITSCHKE, Marcia et al. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. *Química nova*, 2002.
- (5) ABBOTT, Steven. Surfactant science: principles and practice. **Update**, v. 1, p. 2-26, 2016.
- (6) SILVA, A. M. (2012). 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>
- (7) PERCEBOM, Ana M. et al. Phase behavior controlled by the addition of long-chain n-alcohols in systems of cationic surfactant/anionic polyion complex salts and water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 18, p. 4861-4869, 2018.
- (8) RUIZ, Carmen Sílvia Bentivoglio. Produção e propriedades de álcoois graxos etoxilados com distribuição estreita de oligômeros. 1997. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. doi:10.11606/D.46.1997.tde-19062009-095123. Acesso em: 2019-04-07.
- (9) TADROS, Tharwat F. **Applied surfactants: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2006.
- (10) CHOU, Y. J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethylammonium bromide-cetyl alcohol mixtures. In: *Polymer colloids II*. Springer, Boston, MA, p. 599-618, 1980.
- (11) ECCLESTON, Gillian M. et al. Multiple-phase oil-in-water emulsions. In: *J. Soc. Cosmet. Chem*, v. 41, p. 1-22, 1990.

- (12) COLAFEMMINA, Giuseppe et al. The cooling process effect on the bilayer phase state of the CTAC/cetearyl alcohol/water surfactant gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, p. 124821, 2020.
- (13) YAMAGATA, Yoshifumi; SENNA, Mamoru. Effects of temperature on the development of the internal structure of the cetyltrimethylammonium chloride/cetyl alcohol/water system. *Langmuir*, v. 15, n. 22, p. 7461-7463, 1999.
- (14) YAMAGATA, Yoshifumi; SENNA, Mamoru. Change in viscoelastic behaviors due to phase transition of the assembly comprising cetyltrimethylammonium chloride/cetyl alcohol/water. *Langmuir*, v. 15, n. 13, p. 4388-4391, 1999.
- (15) ECCLESTON, G. M. et al. 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.
- (16) MARSH, J. M. et al. Gel network shampoo formulation and hair health benefits. *International journal of cosmetic science*, v. 39, n. 5, p. 543-549, 2017.
- (17) CALVO, David; RUIZ, Jose Luis; VALIENTE, Mercedes. Phase equilibria of mixtures of surfactants and viscoelastic properties of the liquid crystal phases. *Fluid Phase Equilibria*, v. 425, p. 358-364, 2016.
- (18) NAGAI, Yuko; KAWABATA, Youhei; KATO, Tadashi. Microscopic investigation on morphologies of bilayer gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 41, p. 12558-12566, 2012.
- (19) DE AZEVEDO STAVALE, Amanda et al. Nanoparticles of surfactant and block copolymers with high uptake of oily ingredients for cosmetic formulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 581, p. 123779, 2019.
- (20) CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review. *Materials Research*, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2002.
- (21) SCHNABLEGGER, Heimo; SINGH, Yashveer. *The SAXS guide: getting acquainted with the principles*. Austria: Anton Paar GmbH, 2011.

- (22) PERCEBOM, Ana Maria et al. How does the ethoxylated grafting of polyelectrolytes affect the self-assembly of polyanion–cationic surfactant complex salts?. *Langmuir*, v. 30, n. 39, p. 11493-11503, 2014.
- (23) Barbosa, L. R. S.; Caetano, W.; Itri, R.; Homem-de-Mello, P.; Santiago, P. S.; Tabak, M. Interaction of Phenothiazine Compounds with Zwitterionic Lysophosphatidylcholine Micelles: Small Angle XRay Scattering, Electronic Absorption Spectroscopy, and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13086–13093.
- (24) Santiago, P. S.; Neto, D.; de, S.; Barbosa, L. R. S.; Itri, R.; Tabak, M. Interaction of Meso-Tetrakis (4-Sulfonatophenyl) Porphyrin with Cationic CTAC Micelles Investigated by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR). *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 316, 730–740.
- (25) C. Tanford, *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes* 2d Ed, J. Wiley, 1980.

## Apêndice I: Cálculos referentes à Fórmula de Tanford e à espessura da camada de água interlamelar.

Proporção surfactante iônico : álcool graxo	Sistema CH - d (nm)	Tamanho da bicamada CH (nm)	Espessura da camada de água interlamelar (nm)	Sistema DS - d (nm)	Tamanho da bicamada DS (nm)	Espessura da camada de água interlamelar (nm)				Fórmula de Tanford:
9:1	11,8	4,34	7,5	3,6	3,34	0,3				$l_m = 0,15 + 0,1265 n_c$
8:2	12,7		8,4	12,8		9,5	Sistema aniônico incorpora levemente mais água.			
7:3	14,4		10,1	13,7		10,4				Tamanho da bicamada:
6:4	16,9		12,6	16,2		12,9				$l_m * 2$
5:5	23,7		19,4	-		-				
4:6	32,7		28,4	17,3		14,0	Sistema catiônico incorpora mais água.			
3:7	32,1		27,8	15,6		12,3				
2:8	34,1		29,8	20,5		17,2				
1:9	34,1		29,8	21,6		18,3				

A partir da fórmula de Tanford<sup>25</sup> foi possível obter uma estimativa do comprimento máximo das cadeias de hidrocarbonetos esticadas tanto para o sistema contendo 12C quanto para o de 16C. E a partir deste valor, estimou-se o tamanho das espessuras das bicamadas como o dobro do valor anteriormente calculado. Por fim, subtraiu-se essa estimativa da espessura do tamanho das bicamadas do parâmetro d (distância interlamelar) obtido pela técnica de SAXS para se obter uma estimativa da espessura da camada de água interlamelar. Com esses resultados, observou-se que, para as proporções de surfactante iônico : álcool graxo de 8:2 a 6:4, o sistema aniônico incorporou levemente um maior teor de água interlamelar. Entretanto, para as proporções de surfactante iônico : álcool graxo de 4:6 a 1:9, o sistema catiônico obteve uma maior incorporação de água interlamelar.

Fórmula de Tanford:  $l_m = 0,15 + 0,1265 * n_c$ , sendo  $n_c$  o número de carbonos.

Tamanho das bicamadas = bic =  $l_m * 2$ .

Espessura de água interlamelar = d – bic, sendo d a distância interlamelar, parâmetro obtido por SAXS.

## Apêndice II: Aquecimento dos sistemas SDS + n-dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> ou C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub> para melhorar a estabilidade.

Para os sistemas SDS + n-dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água e SDS + n-dodecanol + C<sub>12</sub>EO<sub>23</sub> + água foi possível perceber que algumas amostras apresentavam, em sua fase líquida turva, certos pedacinhos sobrenadantes que ainda não estavam totalmente dispersos. Assim, foi realizado um procedimento que visava melhorar a estabilidade e a dispersão dessas amostras. Portanto, como forma de unificar o padrão das amostras, todas as amostras desses dois sistemas foram submetidas a aquecimento por 3 a 6 min sob agitação e na faixa de temperatura entre 60 a 70 °C. Este procedimento tinha por objetivo garantir uma melhoria na estabilidade do sistema, visando amostras realmente homogêneas. Sendo assim, constatou-se que após aquecimento, a estabilidade e a dispersão das amostras melhoraram, tornando-se amostras com aparência líquida turva e com fenômeno de “nuvem”, ou seja, como se tivessem uma névoa interna. Na Tabela 12 encontra-se o tempo de duração de aquecimento e a temperatura máxima atingida para cada amostra. Além disso, as novas amostras desses sistemas ou as que foram refeitas após este procedimento já foram preparadas sob aquecimento desde o início para otimização do processo.

Tabela 12: Tempo de aquecimento sob agitação e temperatura máxima atingida.

Amostra	Tempo (min)	Temperatura atingida (°C)
DSEV1	4	65
DSEV4	5	57
DSEV7	4	72
DSEV10	5	61
DSEV11	3	72
DSEV12	6	70
DSEV13	12	68
DSEV14	3	67
DSEV15	6	65
DSE1	7	65
DSE2	4	73

DSE3	4	68
DSE4	6	88
DSE5	5	67
DSE6	5	67
DSE7	4	65
DSE11	3	65
DSE12	3	72

Como observação, o tempo de agitação da amostra DSEV13 e a temperatura máxima atingida por DE4 ocorreu devido à distração e não porque de fato precisou.

Portanto, novas amostras desses dois sistemas ao serem preparadas já englobavam o processo de aquecimento desde o início da agitação, visando otimização do preparo. Assim, o tempo necessário para homogeneização tornou-se mais curto.

### Apêndice III: Método de preparo alternativo para DSE20

A amostra DSE20 foi realizada a partir de um método de preparo diferente para se avaliar se haveria diferenças significativas na estrutura final formada. Assim, foi testado um outro método de preparo para analisar se resultaria em uma amostra final melhor ou pior no quesito da estabilidade e homogeneização.

Como procedimento, utilizou-se de uma solução já preparada, SE6, que continha 10% m/m mistura de SDS + surfactante etoxilado  $C_{12}EO_{10}$  e acrescentou-se n-dodecanol à solução. Então, deixou-se a amostra sob regime de agitação rigorosa constante. Observou-se que o tempo necessário para a homogeneização da mistura foi de 25 minutos, visando garantir a eficiência dessa etapa.

A dispersão obteve aparência líquida turva, com viscosidade próxima à da água. Vale ressaltar que este resultado foi observado após o processo de aquecimento que foi explicado no tópico anterior. Antes do aquecimento, percebeu-se visualmente que este método de preparo era inferior ao que já era feito, pois havia mais pedacinhos em solução do que pelo método original.

Como informações da amostra temos que:

SE6 é composta por 5,24% SDS; 5,27%  $C_{12}EO_{10}$ ; 89,49% água.

Pesou-se 0,8007 g de SE6 (0,7165 g de água + 0,0420 g de SDS + 0,0422 g de  $C_{12}EO_{10}$ ); 9,1898 g de água e 0,0268 g de n-dodecanol.

Ao final, a amostra DSE20 foi comparada à amostra DSE12, que possui as mesmas concentrações dos componentes entre si. A fim de se verificar o comportamento da curva analítica experimental pela técnica de SAXS, ambas as amostras foram plotadas juntas na Figura 70.

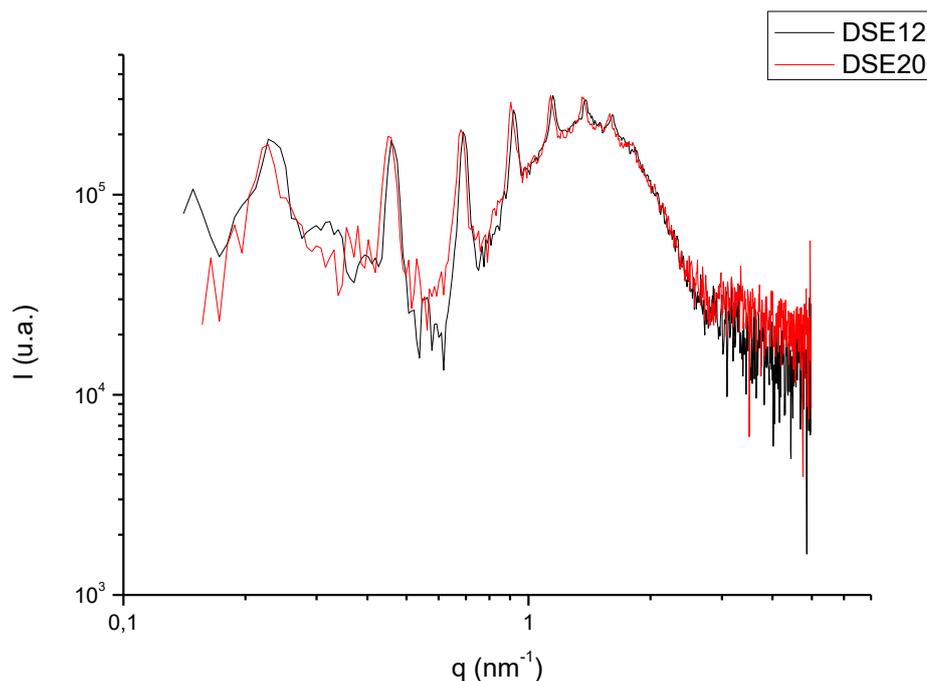


Figura 70 – Curvas de SAXS de amostras contendo um total de 10% de SDS, n-dodecanol e  $C_{12}EO_{10}$  em água a 25,0 °C.

A partir da Figura 70 pode-se perceber que as amostras possuem praticamente o mesmo comportamento possuindo seus picos sob as mesmas posições. Dessa forma, entende-se que os dois diferentes modos de preparo são eficientes e possibilitam a mesma estrutura final formada. Portanto, o modo de preparo da amostra DSE12 pode ser considerado o melhor, visto que é mais simples e mais rápido, possuindo menos etapas.

Informações referentes às amostras DSE12 e DSE20 encontradas na Tabela 13.

Tabela 13: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol,  $C_{12}EO_{10}$  e água em fração mássica, vetor de espalhamento ( $q$ ) e distância interlamelar ( $d$ ).

Amostra	Água (%)	SDS (%)	$C_{12}OH$ (%)	$C_{12}EO_{10}$ (%)	$q$ ( $nm^{-1}$ )	$d$ (nm)
DSE12	98,83	0,43	0,25	0,48	0,228	27,6
DSE20	98,89	0,42	0,27	0,42	0,228	27,6

## Apêndice IV: Método de preparo alternativo para C12SD

A amostra C12SD foi realizada a partir de um método de preparo um pouco diferente para se avaliar se haveria diferenças significativas na estrutura final formada. Assim, foi testado um outro método de preparo para analisar se resultaria em uma amostra final melhor ou pior no quesito da estabilidade e homogeneização.

Como procedimento, utilizou-se de duas soluções previamente preparadas, a primeira contendo 10,02% m/m de SDS e a segunda 10,25% m/m de surfactante etoxilado C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e n-dodecanol puro. Então, misturou-se as três soluções em determinadas quantidades e deixou-se a amostra sob regime de agitação rigorosa constante. A dispersão obteve aparência de espuma homogênea com alta viscosidade.

Como informações da amostra temos que:

Adicionou-se 1 mL da solução de 10,02% m/m de SDS + 1 mL da solução de 10,25% m/m de C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + 0,0685 g de n-dodecanol. Tal composição é expressa na Tabela 14.

Tabela 14: Composição do sistema composto por SDS, n-dodecanol, C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> e água em fração mássica, vetor de espalhamento (q) e distância interlamelar (d).

Amostra	Água (%)	SDS (%)	C <sub>12</sub> OH (%)	C <sub>12</sub> EO <sub>10</sub> (%)	q (nm <sup>-1</sup> )	d (nm)
<b>C12SD</b>	86,91	4,95	3,31	4,84	0,517	12,2

A fim de se verificar o comportamento da curva analítica experimental pela técnica de SAXS, a amostra foi plotada na Figura 71.

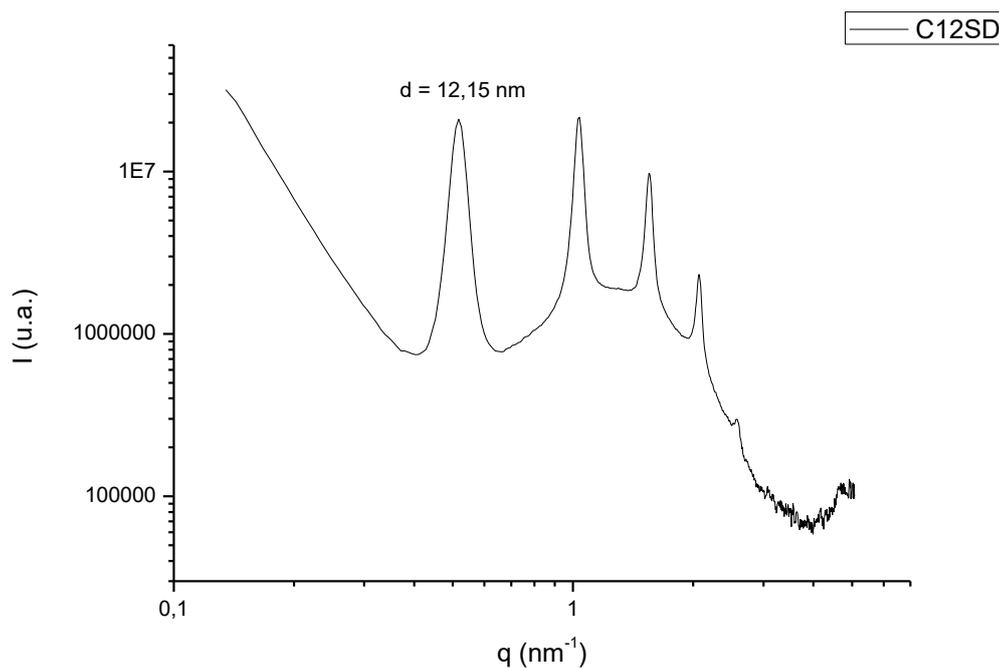


Figura 71 – Curvas de SAXS de amostra contendo um total de 10% de SDS, n-dodecanol e  $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$  em água a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A partir da Figura 71 pode-se perceber que este método de preparo também resultou na presença de cristal líquido de fase lamelar. Dessa forma, entende-se que os dois diferentes modos de preparo são eficientes e possibilitam a mesma estrutura final formada. Portanto, o modo de preparo das amostras  $\text{DSE}_n$  pode ser considerado o melhor, visto que é mais simples e mais rápido, possuindo menos etapas. Entretanto, apesar deste método possuir mais etapas, tem como vantagem o fato de não precisar da etapa de aquecimento para garantir boas estabilidade e homogeneidade, utilizando-se de menor energia.

## Apêndice V: Fotos das aparências das amostras

As amostras dos sistemas CTAC + n-hexadecanol + água e SDS + n-dodecanol + água possuem a mesma aparência, portanto será colocado apenas uma foto (Figura 72) de uma amostra que represente os sistemas para observação.

- DS5 (n-dodecanol 4 : 6 SDS)

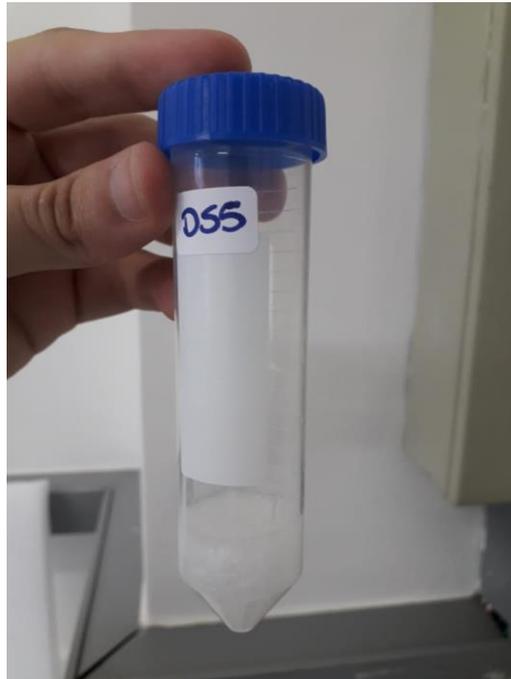


Figura 72 - Aparência da amostra DS5 do sistema SDS + n-dodecanol + água.

As amostras dos sistemas  $C_{16}EO_{20}$  + n-hexadecanol + água e  $C_{12}EO_{10}$  + n-dodecanol + água possuem a mesma aparência, portanto será colocado apenas fotos (Figura 73 a 75) de três amostras que representem os sistemas para observação.

- DE4 (n-dodecanol 3 : 7 C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>)



Figura 73 - Aparência da amostra DE4 do sistema C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + n-dodecanol + água.

Observações: solução líquida turva, homogênea. Viscosidade próxima à da água.

- DE6 (n-dodecanol 5 : 5 C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>)



Figura 74 - Aparência da amostra DE6 do sistema C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + n-dodecanol + água.

Observações: solução em forma de gel, homogênea. Viscosidade média.

- DE8 (n-dodecanol 7 : 3 C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub>)



Figura 75 - Aparência da amostra DE8 do sistema C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + n-dodecanol + água.

Observações: solução em forma de creme denso, homogênea. Viscosidade alta.

As amostras dos sistemas CTAC + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> + água e SDS + C<sub>12</sub>EO<sub>10</sub> + água possuem a mesma aparência, portanto será colocado apenas uma foto (Figura 76) de uma amostra que represente os sistemas para observação.

- CE6 (CTAC 5 : 5 C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub>)



Figura 76 - Aparência da amostra CE6 do sistema CTAC + C<sub>16</sub>EO<sub>20</sub> + água.

Observações: solução líquida transparente, homogênea. Viscosidade próxima à da água.

As amostras dos sistemas CTAC + n-hexadecanol +  $C_{16}EO_{20}$  + água e SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{10}$  + água e SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{23}$  possuem a mesma aparência, portanto será colocado apenas uma foto (Figura 77) de uma amostra que represente os sistemas para observação.

- DSEV12 (SDS : n-dodecanol :  $C_{12}EO_{23}$ )

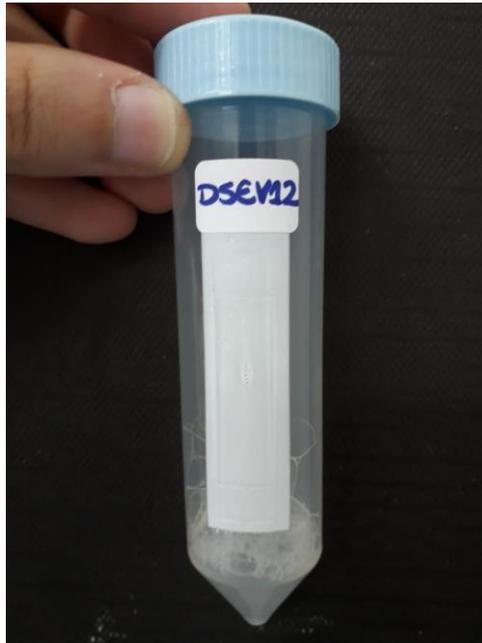


Figura 77 - Aparência da amostra DSEV12 do sistema SDS + n-dodecanol +  $C_{12}EO_{23}$  + água.

Observações: solução líquida turva, homogênea, apresentando um efeito de “nuvem”. Viscosidade próxima à da água.