



Gabriela Oliva Fonseca

**EFEITOS DE DIFERENTES ÁCIDOS SOBRE
AS ESTRUTURAS COLOIDAIAS FORMADAS
PELO SURFACTANTE PSEUDO-CATIÔNICO
ESTEARAMIDOPROPIL DIMETILAMINA**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Profa. Ana Maria Percebom

Co-orientador: Dr. Heitor de Oliveira

Rio de Janeiro

Dezembro de 2020



Gabriela Oliva Fonseca

**EFEITOS DE DIFERENTES ÁCIDOS SOBRE
AS ESTRUTURAS COLOIDAIS FORMADAS
PELO SURFACTANTE PSEUDO-CATIÔNICO
ESTEARAMIDOPROPIL DIMETILAMINA**

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

Prof.^a Ana Maria Percebom

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Heitor Fernando Nunes de Oliveira

Co-orientador

UNICAMP

Prof. Edvaldo Sabadini

Instituto de Química – UNICAMP

Prof. Leandro Ramos Souza Barbosa

Instituto de Física - USP

Dr. Eduardo Creatto

PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 3 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.

Gabriela Oliva Fonseca

Graduou-se em Engenharia Química na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2018. Atuou em pesquisa na área da Físico-Química durante a graduação. É pesquisadora no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&NLab) da PUC-Rio. Atua principalmente na área de formulação com surfactante e possui vasto conhecimento em Físico-Química de Coloides.

Ficha Catalográfica

Fonseca, Gabriela Oliva

Efeitos de diferentes ácidos sobre as estruturas coloidais formadas pelo surfactante pseudo-catiônico estearamidopropil dimetilamina / Gabriela Oliva Fonseca; orientadora: Ana Maria Percebom. – 2020.

161 f. : il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. SAPDMA. 3. Cristal-Líquido Lamelar. 4. SAXS. 5. Cosméticos. I. Percebom, Ana Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química.

CDD: 540

Agradecimentos

Gostaria de iniciar meus agradecimentos àqueles que são a minha base. Que, por me conhecerem tão bem, souberam exatamente os momentos em que precisei de uma comida gostosa, um abraço apertado, ou um aperto de orelha. É difícil imaginar como teria sido essa caminhada sem o auxílio de vocês, meus pais. Por isso, dedico este trabalho às almas mais lindas que já conheci, à minha mãe Carla Oliva, e ao meu pai Eudemir Fonseca. Agradeço por acreditarem no meu potencial, e por me ajudarem na minha evolução pessoal e profissional.

Agradeço também à minha tia Patrícia Oliva, ao meu primo Pedro Henrique Navarro, ao meu avô Carlos Oliva e à minha avó Edméa Santos, por tornarem a minha vida mais leve e colorida. Passei por momentos difíceis durante essa jornada, e se não fosse pelo amor e carinho de vocês, pelos Natais felizes, pelos almoços juntos e por saber que se tudo desse errado, eu ainda tinha vocês comigo, talvez essa jornada tivesse sido inúmeras vezes mais difícil.

Aos meus avós Eunira Fonseca da Silva e Ehremberg Pereira da Silva, por serem as estrelas mais brilhantes do céu, e por me auxiliarem, mesmo que de longe, a percorrer esse labirinto pelo melhor caminho.

À minha pet Mel, por sempre trazer alegria e muito amor para a minha vida, independentemente da hora, do dia, do mês ou do ano. Por ser luz na minha trajetória.

Ao meu companheiro, Nicolas Azambuja, por transformar os momentos de tristeza e nervosismo, em momentos de alegria e gargalhadas. Obrigada pelo suporte durante esses anos de mestrado, e por entender todos os meus sinais quando ninguém mais conseguia. Obrigada por acreditar em mim, por me fazer sorrir com um simples entrelaçar de dedos, e por ser meu colo sempre que precisei.

Obrigada à toda família Azambuja, que me acolheu de uma forma tão linda durante todos esses anos. Agradeço, principalmente, à Ludmila Azambuja e ao Nilo

Azambuja, por todo o apoio, dicas e conversas, e por terem contribuído para tornar essa caminhada mais leve e agradável.

Às minhas irmãs de vida, Andressa Mendes, Camila Pismel, Caroline Goulart, Cristhal Araújo, Daniella Pismel, Rayanne Araújo e Rayssa Ranauro, pelos muitos anos de amizade. Fico extremamente feliz por compartilharmos tantas realizações juntas, por nos apoiarmos em todas as situações da vida e por sempre nos fazermos presentes nos momentos mais importantes. Obrigada por serem a minha energia e por me proporcionarem os momentos mais alegres da minha vida.

Aos meus colegas do Laboratório M&NLab, que fizeram parte da minha rotina de pesquisa: Francческа Fornasier, Lais Helena, Lina Morantes, Matheus Ouverney, Oscar Martinez, Tamyrez Bernardo, Thamiris Vilar, Victória Régia. Um agradecimento especial ao Lukas Macedo e à Paola Duarte, por estarem presentes na minha vida muito antes dessa jornada se iniciar, me acompanhando em muitas outras etapas da vida, e que foram essenciais para o meu equilíbrio diário.

Ao professor Watson Loh, Vinicius Queirós, Júlia Sabadini, e todos os outros alunos do grupo, pela hospitalidade e dedicação durante as duas semanas em que frequentei seu laboratório na UNICAMP, em Campinas. Foi um período curto, mas que me trouxe muito aprendizado. Além das análises de DLS, essa experiência me fez conhecer pessoas e profissionais excelentes, que me auxiliaram nessa jornada. Foi um enorme prazer tê-los conhecido.

Ao Grupo de Reologia (GReo) da PUC-Rio, coordenado pelo professor Paulo Roberto de Souza Mendes, do Departamento de Engenharia Mecânica, meu especial agradecimento pela colaboração para com as análises de reologia. Em especial, agradeço à Roberta Kamei, que pôde realizar os experimentos em meu lugar, devido ao conturbado retorno às atividades dos laboratórios durante o período de pandemia. Se não fosse pela sua enorme generosidade, esses resultados, que foram extremamente importantes para este projeto, não teriam sido possíveis.

Ao meu co-orientador, Dr. Heitor de Oliveira, que foi o elo entre este projeto e a multinacional Coty Inc. Agradeço pela enorme contribuição, não somente no projeto, mas também no meu desenvolvimento como profissional. Com certeza, levarei suas dicas e feedbacks para o resto da vida. Obrigada por sempre

demonstrar o quanto confia no meu potencial, é um enorme incentivo ouvir isso de um profissional que me inspira tanto como você.

Um agradecimento muito especial à minha querida orientadora, professora Ana Percebom, por ser quem mais acrescentou para o meu desenvolvimento profissional até hoje. É uma enorme inspiração conviver com você, seja pela pessoa cativante, alegre e bondosa que você é, ou pela excelente profissional que você nos mostra ser diariamente. Obrigada pela paixão em ensinar e por contribuir tão fortemente na minha trajetória, rumo à profissional que pretendo ser no futuro.

Por fim, agradeço ao CNPq, à FAPERJ, à PUC-Rio e ao Departamento de Química da PUC-Rio, que forneceram todo o investimento e a infraestrutura necessários para a realização dessa pesquisa.

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

Resumo

Fonseca, Gabriela; Percebom, Ana. **Efeitos de diferentes ácidos sobre as estruturas coloidais formadas pelo surfactante pseudo-catiônico estearamidopropil dimetilamina**. Rio de Janeiro, 2020. 161p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA) é um surfactante presente em diversos cosméticos do mercado, principalmente em condicionadores e máscaras capilares. Devido ao seu caráter pseudo-catiônico, essa amidoamina alquílica neutraliza as cargas negativas presentes no cabelo, diminuindo o *frizz* e deixando-os macios e fáceis de pentear. Além disso, essa molécula é uma ótima substituta aos catiônicos tradicionais, por apresentar menor toxicidade aquática e maior biodegradabilidade. Porém, a SAPDMA é uma molécula não-iônica e insolúvel em água pura, tornando-se positivamente carregada apenas quando em menores valores de pH. Atualmente, sabe-se que diferentes ácidos podem originar formulações com diferentes propriedades físico-químicas, porém este fenômeno ainda não é totalmente compreendido. Este trabalho visa avaliar sistemas com 8 ácidos diferentes, e compreender como essa escolha tem impacto nas estruturas coloidais formadas pelo surfactante. Além disso, também tem como objetivo entender como a presença de álcool graxo influencia na formação da fase líquido-cristalina lamelar, alterando as propriedades finais desses diferentes sistemas. As técnicas de caracterização adotadas neste estudo foram a microscopia óptica convencional e de polarização, o espalhamento de luz dinâmico (DLS), o espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e a reologia. Os resultados mostram o impacto da escolha dos ácidos nas estruturas coloidais, implicando diferenças que não dependem exclusivamente da variação de pH, mas também das diferentes interações entre a SAPDMA e os ânions envolvidos. A tendência do sistema é formar a fase líquido-cristalina lamelar, mas dependendo do ácido utilizado, as lamelas podem apresentar diferentes morfologias, com alterações em

sua curvatura. Dessa forma, a escolha do ácido pode impactar na formação, ou não, de vesículas, além de ter enorme papel na estabilidade dos sistemas e nas propriedades sensoriais dos produtos, as quais são fundamentais para atender as necessidades dos consumidores. Sabe-se que, por um lado, as bicamadas fornecem maior viscosidade para o sistema do que as vesículas, sendo essa uma propriedade de enorme importância para aplicação em cosméticos. Porém, por outro lado, as bicamadas mais maleáveis, as quais podem se fechar mais facilmente formando as vesículas, são uma melhor opção em sistemas de emulsões, já que conseguem estabilizar melhor as gotas de óleo dispersas. Este estudo mostra a importância de se compreender melhor esses sistemas e o impacto do ácido utilizado, para que melhores formulações possam ser elaboradas pelas indústrias de cosméticos, que já fazem uso desse surfactante em diversos produtos consumidos pela sociedade. Segundo o nosso colaborador direto, Dr. Heitor de Oliveira (Coty Inc., Darmstadt/Alemanha), este estudo foi fundamental para que o grupo de P&D o qual ele gerencia pudesse otimizar e gerar redução de custos em um grupo de fórmulas de condicionadores capilares, considerados como *best seller* entre as marcas Clairol NNE e Wella Koleston, ambas pertencentes ao grupo Coty Inc.. As respectivas fórmulas já se encontram em fase de teste final para produção.

Palavras-Chave:

SAPDMA; Cristal-Líquido Lamelar; SAXS; Cosméticos.

Abstract

Fonseca, Gabriela; Percebom, Ana. **Effects of different acids on colloidal structures formed by the pseudo-cationic surfactant stearamidopropyl dimethylamine.** Rio de Janeiro, 2020. 161p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Stearamidopropyl dimethylamine (SAPDMA) is a surfactant and it has been widely used in the cosmetics industries, particularly in hair conditioners and masks. Because of its pseudo-cationic nature, this alkyl amidoamine neutralizes the negative charges of hair strands, decreasing frizz, providing greater softness and combing force reduction. Besides that, alkyl amidoamines are excellent substitutes for traditional cationic surfactants, because they present less toxicity and improved biodegradability. However, SAPDMA is insoluble in water, as it behaves as a non-ionic molecule. At low pH values, SAPDMA becomes positively charged and, consequently, soluble in water. Currently, it is known that different acids can induce different colloid structures in formulations containing SAPDMA, which have particular physico-chemical properties. From the best of our knowledge, this phenomenon is not completely understood yet. This study intends to understand how 8 different acids can impact on colloidal structures formed by SAPDMA. In addition, we also aim to understand how fatty alcohols change the final properties of these different systems. The techniques employed to characterize all systems were conventional and polarized optical microscopy, dynamic light scattering (DLS), small angle X ray scattering (SAXS) and rheology. The results revealed that the chosen acids impact differently on the colloidal structures and that the observed differences are not limited only to pH variations, but also to different interactions between SAPDMA and the anions involved, the respective conjugated bases. The systems tendency is to form lamellar liquid-crystalline phase, but depending on the chosen acid, bilayers may have different morphologies, with changes in its curvature. So, the acid choice can impact on the formation, or not, of vesicles,

besides it has a huge role in systems stability as well as the sensorial properties of the products, which are key to address the consumer needs that we aim to comply with. On one hand, bilayers can provide increased viscosity that is a property of enormous importance for application in cosmetics. On the other hand, malleable bilayers can easily close and form vesicles, which are better choice for emulsion systems, since they can easier stabilize dispersed oil droplets. This study shows the importance of better understanding systems containing SAPDMA and the impact that different acids have on them. Hence, better formulations could be developed by cosmetic industries, which already use this pseudo-cationic surfactant in several products consumed by society. Accordingly to our direct collaborator Dr. Heitor de Oliveira (Coty Inc., Darmstadt/Germany), this study was essential for the R&D group which he manages in order to optimize and generate cost reduction in a group of conditioner formulas considered as best seller within the brands Clairol NNE as well as Wella Koleston, both from Coty Inc.. The respective formulas are already in the final teste phase for production.

Keywords:

SAPDMA; Lamellar Liquid Crystals; SAXS; Cosmetics.

Sumário

1.Introdução	
1.1.Os cosméticos na sociedade	1
1.2.Surfactantes	2
1.3.Autoassociação	5
1.3.1.Parâmetro de empacotamento crítico	7
1.3.2.Cristais líquidos	9
1.3.3.A fase líquido-cristalina lamelar	11
1.3.4.Álcoois graxos	19
1.4.A busca por surfactantes alternativos na atual era do consumo consciente e sustentável	22
1.5.Revisão bibliográfica: Estudos envolvendo a SAPDMA e outras amidoaminas alquílicas	26
1.6.Técnicas de caracterização	35
1.6.1. Microscopia óptica	35
1.6.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	36
1.6.3. Potencial zeta	38
1.6.4. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)	41
1.6.5. Reologia	43
1.6.6. Viscosimetria	46
1.7. Colaboração com a multinacional Coty Inc.	47
1.8. Justificativa do projeto	48
2.Objetivos	49
3.Experimental	50
3.1.Reagentes	50
3.2.Preparo das amostras	52
3.3.Técnicas de caracterização	55
3.3.1.Microscopia óptica	55
3.3.2.Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	55
3.3.3.Potencial zeta	56
3.3.4.Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)	57

3.3.5.Reologia	60
3.3.6.Viscosimetria	61
4.Resultados e discussão	61
4.1.HCl como ácido de referência nas misturas com a SAPDMA	61
4.2.Comparação entre ácidos orgânicos em sistemas diluídos de SAPDMA	65
4.2.1.Avaliação do efeito de pH em sistemas de SAPDMA na presença de diferentes ácidos	69
4.2.2.Avaliação do potencial zeta em sistemas de SAPDMA na presença de diferentes ácidos	75
4.3.Análises das estruturas formadas via técnica de SAXS, para amostras diluídas de SAPDMA	77
4.3.1.Ajustes de SAXS (SASView)	86
4.4.Avaliação das estruturas via técnica de DLS, para amostras diluídas de SAPDMA	92
4.5.Estudo do aumento da concentração dos componentes presentes nos sistemas de SAPDMA	96
4.6.Estudo da adição de AG em amostras diluídas e concentradas na presença de SAPDMA	100
4.7.Estudo do aumento da concentração de AG nas amostras concentradas de SAPDMA	115
5.Conclusões	121
6.Referências Bibliográficas	123
7.Apêndice	131
7.1.Apêndice A – Informações complementares	131

Lista de figuras

- Figura 1 – Estrutura molecular da Estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA) em água pura, sem a presença de cargas, sendo portanto uma molécula insolúvel. 3
- Figura 2 – Representação esquemática do efeito lubrificante do surfactante pseudo-catiônico SAPDMA. (a) Superfície do cabelo carregada negativamente; (b) Surfactante SAPDMA adsorvido na superfície do cabelo, realizando o recobrimento hidrofóbico do fio, e neutralizando as cargas negativas (2). 4
- Figura 3 – Reação para o preparo da SAPDMA, partindo do ácido esteárico e da DMAPA. Adaptado da referência (3). 5
- Figura 4 – Formação do agregado micelar: (a) Molécula de surfactante livre, contendo cabeça polar (parte vermelha) e cauda apolar (parte azul); (b) Formação da monocamada de Gibbs, com a saturação da interface água-ar; (c) Formação do agregado micelar após a concentração de surfactantes atingir o valor da CMC (14). 6
- Figura 5 – Forma dos agregados, geometrias das moléculas de surfactante e seus respectivos valores de CPP (14). 7
- Figura 6 – Representação das fases líquido-cristalinas (a) cúbica $Pm3n$, (b) hexagonal $P6mm$ e (c) lamelar (14). 10
- Figura 7 – Fenômeno da birrefringência. É possível comparar imagens pretas, referentes à presença de fases isotrópicas, com imagens brilhantes, as quais indicam a presença de fases anisotrópicas (birrefringentes). Esquerda: Imagem sob a luz normal. Direita: Imagem sob a luz polarizada. As imagens foram obtidas no próprio estudo em questão. 10
- Figura 8 – Ilustração do fenômeno de interdigitação, ocasionado pela presença de moléculas pequenas anfifílicas, como álcoois pequenos (metanol até heptanol). Adaptado da referência (26). 13
- Figura 9 – Ilustração de um agregado vesicular, formado a partir do fechamento de uma bicamada. 15
- Figura 10 – Imagens de microscopia óptica mostrando transições de morfologias da fase lamelar presente, em sistemas constituídos de $C_{16}E_6/C_{16}E_7$ /água. A barra de escala nas imagens é de 20 μm . Reproduzida com permissão de

Nagai Y., Kawabata Y., Kato T. Microscopic investigation on morphologies of bilayers gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems. J Phys Chem B 2012;116:12558-66. Copyright (2012) American Chemical Society (35).

17

Figura 11 – Modelo esquemático de formação das diferentes morfologias de fase lamelar, onde os aspectos cinéticos são levados em consideração. Ao longo do tempo as bicamadas tendem a (a) se fundir levando ao seu crescimento e formação de redes, ou (b) se curvar e formar por fim as vesículas, ambos os casos buscando a menor energia nas extremidades das bicamadas. Reproduzida com permissão de Nagai Y., Kawabata Y., Kato T. Microscopic investigation on morphologies of bilayers gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems. J Phys Chem B 2012;116:12558-66. Copyright (2012) American Chemical Society (35).

17

Figura 12 – Ilustração da rede de gel lamelar, do inglês "Lamellar gel Network". (a) Fase α -gel formada por surfactante e álcool graxo, (b) camada interlamelar de água, (a+b) fase gel lamelar L_{β} , (c) fase de cristais hidratados de álcool graxo, (d) fase aquosa, (e) fase oleosa emulsificada (23). Stabilization of Emulsion by α -Gel - Scientific Figure on ResearchGate. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-lamellar-gel-network-a-agel-composed-of-cetearyl-alcohol-and_fig1_312471830 [accessed 17 Nov, 2020]

19

Figura 13 – Estrutura molecular do álcool cetílico (1-hexadecanol), álcool graxo escolhido no estudo em questão, para indução da fase líquido-cristalina lamelar.

20

Figura 14 – Influência da mistura de álcoois graxos nas temperaturas de transição da fase lamelar, em comparação com os sistemas na presença dos álcoois sozinhos. Nesse caso, são considerados os sistemas na presença do álcool cetílico (C16OH), álcool estearílico (C18OH) e da mistura dos dois na proporção molar de 3:2. Adaptado da referência (44).

21

Figura 15 – Equilíbrio entre a SAPDMA e a SAPDMAH⁺ na presença de ácido, liberando também o ânion relativo ao ácido utilizado.

26

Figura 16 – Representação das interações não covalentes que podem ocorrer entre uma amidoamina e um ácido dicarboxílico, proposta no estudo de Kang W. et al., levando a formação de micelas gigantes com características diferentes (53). Imagem reproduzida com permissão do autor.

28

Figura 17 – Diagrama de fases da mistura de água, 1-hexadecanol, 1-octadecanol e SAPDMA. A concentração de álcoois graxos e surfactante varia especificamente entre 0% e 9,5% em uma quantidade total de 9,5%. A quantidade de água se mantém constante, $x_{\text{[surfactante]}}$ se refere à razão molar entre surfactante e álcool graxo. I: Fase isotrópica (considerada como uma fase micelar), L_{α} : Fase lamelar (pode englobar as fases L_{α} e L_{β}), SA: cristais de álcool graxo, SS: cristais de surfactante (4). Imagem reproduzida com autorização do autor.

31

Figura 18 – Representação da dupla camada elétrica, na superfície de uma bicamada, formada por surfactantes catiônicos. A dupla camada elétrica é formada pela primeira camada de íons de carga contrária à da partícula, com menor mobilidade, e da camada de Stern.

39

Figura 19 – Ilustração de uma curva de nível, semelhante ao que se registra no detector de um equipamento de SAXS. A partir da integração azimutal dessa imagem, é possível obter o gráfico de $I(q)$ em função de q .

42

Figura 20 – Exemplo de uma curva de fluxo, em dois sistema de coordenadas diferentes ($\tau - \gamma$ e $\eta - \gamma$), mostrando os diferentes tipos de fluidos que podemos classificar, de acordo com o seu comportamento.

44

Figura 21 – Ilustração de materiais compridos e circulares sob aplicação de determinada taxa de cisalhamento. Materiais alongados, como as bicamadas, tendem a se alinhar com o fluxo, e já os materiais esféricos como as vesículas tendem a se deformar, ambos obtendo menor resistência ao fluxo nesses casos.

45

Figura 22 – Viscosímetro de Ostwald utilizado no atual estudo, de capilar relativamente mais grosso para melhor avaliação das amostras. Os pontos A, B e C mostram os meniscos, que são utilizados para medição do tempo de escoamento do líquido, mediante ação da gravidade.

46

Figura 23 – Estruturas moleculares dos diferentes ácidos testados nesse estudo, em presença do surfactante pseudo-catiônico SAPDMA.

51

Figura 24 – Fluxograma mostrando os diferentes sistemas trabalhados no presente estudo. As amostras diluídas apresentam concentração de SAPDMA igual a 17,6 mM, enquanto as concentradas são de 54,25 mM. A proporção sinalizada é molar (mol/mol), e por AG entende-se álcool graxo, mais especificamente álcool cetílico.

53

Figura 25 – Fluxograma demonstrando o procedimento de preparo das amostras estudadas no projeto em questão. 54

Figura 26 – Modelo geométrico aplicado pelos para realização dos ajustes das curvas de SAXS do estudo em questão. Os parâmetros sinalizados são aqueles obtidos pelos ajustes, incluindo a distância interplanar (d), a espessura da porção hidrofóbica da bicamada e a espessura da porção hidrofílica da bicamada. 60

Figura 27 – Comparação de sistemas na ausência de ácido (SAPDMA + água) e na presença de HCl (SAPDMA + água + ácido). É possível observar que, em água pura, a amostra apresenta partículas brancas visíveis, relacionadas à não solubilização desse surfactante. Já na presença de HCl a amostra é transparente e se mostra homogênea, o que mostra a solubilização da SAPDMA em água. Imagens obtidas no mesmo dia de preparo das amostras. 63

Figura 28 – Primeiras amostras obtidas, na presença do ácido clorídrico, para sistemas diluídos. Após algumas horas a amostra, antes transparente e homogênea (a), passa por uma transição, tornando-se turva e atingindo o aspecto de nuvem (b). 64

Figura 29 – Microscopia óptica do precipitado formado em sistemas diluídos, na presença de ácido clorídrico, 5 meses após o preparo. Esquerda: Imagem obtida sob luz normal, onde são observados objetos que remetem à presença de estruturas alongadas. Direita: Imagem obtida sob a luz polarizada, onde nota-se o fenômeno da birrefringência, relacionado à presença de cristais líquidos anisotrópicos, como por exemplo, os cristais líquidos de fase lamelar. 65

Figura 30 – Observações visuais de todos os sistemas avaliados no estudo em questão, 1 semana após o preparo. É possível comparar as diferenças de turbidez entre os sistemas, que contêm SAPDMA ($MSAPDMA = 17,6$ mM), água e ácido (proporção molar 1:1 com o surfactante). A ordem dos ácidos na imagem é: (a) Clorídrico; (b) Glutâmico; (c) Acético; (d) Ascórbico; (e) Glutárico; (f) Maléico; (g) Cítrico e (h) Oxálico. 66

Figura 31 – Diferenças na separação de fases dos sistemas diluídos, 1 mês após o preparo, contendo (a) ácido clorídrico e (b) ácido acético. No sistema contendo o HCl, é possível observar uma fase menos densa formada majoritariamente pelo excesso de água, e outra mais densa, constituída pelo precipitado. 67

Figura 32 – Amostra contendo ácido ascórbico, 3 meses após o preparo, mostrando a coloração alaranjada, devido à oxidação. A microscopia óptica do precipitado também foi realizada, onde foi possível observar a presença de objetos alongados, que remetem à presença da fase líquido-cristalina lamelar.

68

Figura 33 – Microscopia óptica do sistema diluído contendo ácido oxálico. Na imagem da esquerda tem-se a microscopia sob a luz normal, onde é possível observar pedaços de lamelas menores do que aqueles observados nos demais sistemas. Na imagem da direita, tem-se a microscopia sob a luz polarizada, onde confirma-se a presença de cristais líquidos anisotrópicos. Imagens obtidas 3 meses após o preparo.

69

Figura 34 – Comparações dos valores de pKa e pH de amostras na presença de SAPDMA, para cada ácido estudado. A proporção molar entre ácido e SAPDMA é (1:1) e a concentração de ácido é de 17,6 mM. As medidas foram realizadas no dia do preparo das amostras.

71

Figura 35 – Amostras contendo SAPDMA (17,6 mM) e ácido oxálico. Esquerda: Amostra na proporção molar de 1:1 (SAPDMA:ácido). Direita: Amostra na proporção molar de 2:1 (SAPDMA:ácido). Ao lado, microscopia óptica dos precipitados formados após algumas semanas na amostra de proporção 2:1, sob a luz normal e também sob a luz polarizada.

74

Figura 36 – Análises do potencial zeta. (a) Mudanças no potencial zeta alterando a escolha do ácido utilizado para protonação da SAPDMA. A tendência observada acompanha também os valores de pH das amostras. Amostras diluídas, na proporção molar 1:1 (SAPDMA:ácido). Análises de potencial zeta feitas 2 dias após o preparo. (b) Inconsistência na tendência observada de aumento do potencial zeta quanto maior o pH da amostra, para o sistema na presença do ácido ascórbico.

76

Figura 37 – Curva de SAXS para o grupo 1, englobando os ácidos clorídrico e acético, na proporção (1:1) (mol/mol) com o surfactante. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

79

Figura 38 – Curva de SAXS para o grupo 2, formado pelos sistemas contendo os ácidos cítrico, ascórbico e glutâmico, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

80

Figura 39 – Curva de SAXS para o grupo 3, contendo os ácidos glutárico e maléico, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

82

Figura 40 – Curva de SAXS para o grupo 4, contendo apenas o ácido oxálico, na proporção de (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM). Integração azimutal da curva de espalhamento bidimensional.

83

Figura 41 – Imagens de espalhamento bidimensionais obtidas pelas análises de SAXS, de amostras diluídas. É possível observar a anisotropia do espalhamento da amostra de ácido oxálico. Esquerda: Sistema contendo ácido cítrico. Direita: Sistema contendo ácido oxálico.

84

Figura 42 – Comparação das curvas de SAXS contendo maior ou menor concentração de ácido oxálico, comprovando que o sistema não é apenas dependente do pH, mas sim da forma como os ácidos interagem com a SAPDMA, originando diferentes estruturas. Nesse caso, a variação de pH não alterou as estruturas formadas. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM). Medição de pH realizada pelas fitas de papel.

86

Figura 43 – Ilustração do modelo geométrico aplicado pelos para realização dos ajustes das curvas de SAXS do estudo em questão. Os parâmetros sinalizados são a espessura da porção hidrofóbica da bicamada ($2\delta T$) e a espessura da porção hidrofílica da bicamada (δH).

87

Figura 44 – Curvas de ajustes para os gráficos de SAXS, para os 4 grupos divididos anteriormente, por similaridade das curvas.

88

Figura 45 – Ilustrações das diferenças de interdigitação nos sistemas analisados. A hipótese, neste caso, é que a menor interdigitação ocorre nos sistemas de ácidos clorídrico e acético, visto que os ânions presentes não proporcionam condições para uma grande interdigitação. Já o sistema de ácido oxálico, apresenta a maior interdigitação, possivelmente porque para compensar o espaço formado entre as caudas de dois surfactantes vizinhos em uma monocamada, a molécula de surfactante da monocamada oposta deve penetrar um espaço maior devido ao tamanho do ácido. Por fim, os demais sistemas apresentam interdigitação intermediária, variando com o tamanho do ácido em questão, onde quanto maior esse tamanho, menor a interdigitação.

90

Figura 46 – Gráfico representando os ajustes por grupo. É possível notar as diferenças e a divisão dos grupos realizada anteriormente pelas similaridades de curvas de SAXS fica evidente.

91

Figura 47 – Distribuição de raio hidrodinâmico obtida por DLS para todos os sistemas diluídos e ultrassonicados, incluindo a dispersão do surfactante SAPDMA puro em água. Análises realizadas no mesmo dia da ultrassonicação das amostras, a temperatura de 25°C e ângulo de 90°.

93

Figura 48 – Avaliação da estabilidade dos sistemas contendo o surfactante puro e daqueles contendo ácido glutâmico e ácido oxálico. Amostras sonicadas e diluídas (SAPDMA 17,6 mM). Naquelas contendo os ácidos, a proporção molar é 1:1 (SAPDMA:Ácido).

95

Figura 49 – Diferenças das amostras sonicadas após 3 semanas do preparo. As amostras contêm uma concentração de SAPDMA de 17,6 mM, e são constituídas de: (a) SAPDMA puro; (b) SAPDMA + ácido oxálico; (c) SAPDMA + ácido glutâmico; (d) SAPDMA + ácido glutárico; (e) SAPDMA + ácido maléico; (f) SAPDMA + ácido clorídrico; (g) SAPDMA + ácido cítrico; (h) SAPDMA + ácido ascórbico e (i) SAPDMA + ácido acético.

96

Figura 50 – Comparação macroscópica dos sistemas concentrados (54,25mM), na proporção molar de 1:1 (SAPDMA:ácido). Observação dos sistemas contendo os ácidos (a) acético, (b) oxálico, (c) maléico e (d) glutâmico. Imagens obtidas aproximadamente 2 semanas após o preparo.

97

Figura 51 – Imagens de microscopia óptica, obtidas após 17 semanas do preparo, de amostras concentradas (54,25 mM; SAPDMA). Lente de 10x, no modo de transmissão.

97

Figura 52 – Resultados de SAXS comparando as amostras diluídas e concentradas, sem a presença de AG, na proporção de 1:1 (mol/mol) entre SAPDMA e ácido. Esquerda: Sistemas diluído e concentrado para o ácido acético. Direita: Sistemas diluído e concentrado para o ácido maléico.

100

Figura 53 – Observação visual da separação de fases que ocorre em sistema na presença de ácido glutâmico, em sistemas concentrados (SAPDMA 54,25 mM). Imagem tirada 3 semanas após o preparo da amostra, a qual contém álcool cetílico, em proporção molar 1:1 (SAPDMA:AG).

101

Figura 54 – Resultados de SAXS obtidos para amostras diluídas na presença do 1-hexadecanol. É possível notar que existe uma tendência em (a) redução de intensidade em menores valores de q , para (b) um aumento de intensidade em maiores valores de q , com a mudança dos grupos (1 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 2 e 4). Análises feitas aproximadamente 2 semanas após o preparo.

102

Figura 55 – Imagens de espalhamento bidimensional geradas a partir das análises de SAXS para as amostras diluídas, na presença do 1-hexadecanol. É possível observar que os sistemas contendo os ácidos ascórbico e glutâmico não apresentam achatamento da curva, enquanto os demais sistemas, formados na presença dos ácidos maléico e acético mostram a tendência de alinhamento das estruturas presentes.

103

Figura 56 – Gráfico da viscosidade para sistemas contendo diferentes ácidos, usando o viscosímetro de Ostwald.

104

Figura 57 – Imagens de microscopia óptica obtidas para o sistema diluído (17,6 mM), na presença de AG (1:1), contendo o ácido cítrico. É possível observar a formação de partículas lamelares grandes que provavelmente auxiliam na maior viscosidade do sistema. Imagem obtida 4 meses após o preparo.

105

Figura 58 – Imagens de microscopia óptica de amostras diluídas (17,6 mM), na presença de AG (1:1), na presença do ácido: (a) maléico, onde é possível observar objetos grandes sinalizados; e (b) glutárico. Imagens obtidas 5 meses após o preparo.

106

Figura 59 – Imagens de microscopia óptica obtidas para o sistema concentrado (54,25 mM), na presença de AG (1:1), contendo o ácido glutâmico. É possível observar a formação de vesículas na imagem da esquerda, e também o fenômeno da birrefringência na imagem da direita, relativo à presença de cristais líquidos anisotrópicos (MLVs). Imagens obtidas 10 dias após o preparo.

108

Figura 60 – Curva de fluxo para avaliação da viscosidade das amostras concentradas (SAPDMA 54,25 mM), na presença do 1-hexadecanol. Os sistemas avaliados foram aqueles na presença dos ácidos (1) maléico, (2) acético, (3) oxálico e (4) glutâmico. Análises realizadas na semana do preparo.

108

Figura 61 – Imagens de espalhamento bidimensional geradas pelo equipamento de SAXS, mostrando a tendência de alinhamento ou não dos sistemas analisados. Atribui-se a esse alinhamento a presença de estruturas alongadas no sistema. Análises realizadas para as amostras concentradas (54,25 mM), na presença do álcool graxo, para os seguintes ácidos: (a) Oxálico; (b) Maléico; (c) Glutâmico; e (d) Acético.

109

Figura 62 – Imagens de microscopia óptica para amostras concentradas, na presença do 1-hexadecanol (1:1). É possível dividir os sistemas de acordo com a sua tendência em formar

agregados e maior curvatura ou não, os quais inclusive se fecham formando estruturas circulares. Os sistemas avaliados foram aqueles contendo os ácidos acético, glutâmico, maléico e oxálico, e a proporção molar deles com a SAPDMA é de 1:1. Imagens obtidas 10 dias após o preparo.

110

Figura 63 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação medidos a 25 °C, para as amostras concentradas (54,25 mM) na presença do álcool graxo (1:1), para os diferentes ácidos: (a) ácido acético; (b) ácido oxálico; (c) ácido maléico; e (d) ácido glutâmico. Análises realizadas na semana do preparo.

113

Figura 64 – Comparação dos pontos de inversão entre os módulos elástico (G') e viscoso (G''), com base nos testes de varredura de frequência. É possível comparar os sistemas em função de sua maior rigidez/maleabilidade e robustez/fragilidade.

114

Figura 65 – Resultados de SAXS para amostras concentradas (54,25 mM), variando-se a concentração de álcool graxo adicionado. Os sistemas analisados envolvem os ácidos (1) acético, (2) oxálico, (3) maléico e (4) glutâmico, e as proporções molares de AG variam de 1:1, 1:2 e 1:3. Análises realizadas após 7, 5 e 4 dias, respectivamente, do preparo.

116

Figura 66 – Ilustração esquemática do empacotamento de surfactante (preto) e álcool graxo (branco e cinza), nas razões molares 1:2 a 1:6. Na razão molar 1:2, cada e toda molécula de álcool graxo é rodeada por três moléculas de surfactante. Na proporção 1:3, cada e toda molécula de álcool graxo é rodeada por 2 moléculas de surfactante e 4 moléculas de álcool graxo. Na proporção 1:4 e 1:5, os álcoois graxos são rodeados por uma molécula de surfactante e 5 moléculas de álcool graxo (branco) ou 2 de surfactante e 4 de álcool graxo cinza). Na proporção 1:6, cada e toda molécula de álcool graxo é rodeada por 1 molécula de surfactante e 5 moléculas de álcool graxo. Obtido da referência (21).

117

Figura 67 – Imagens de microscopia óptica para amostras concentradas, na presença de AG (1:3). É possível observar a presença de objetos grandes presentes em todos os sistemas, com exceção do sistema na presença do ácido glutâmico.

118

Figura 68 – Imagens de microscopia óptica para amostras concentradas, na presença do ácido glutâmico. É possível comparar as imagens em diferentes proporções de AG (1:1, 1:2 e 1:3), e observar que a maior concentração de álcool graxo no sistema, leva à diminuição da concentração de vesículas multilamelares observadas.

119

Figura 69 – Imagens de microscopia óptica onde é possível observar a presença de duas fases coexistindo no sistema contendo ácido acético, na presença de AG (1:2). Esquerda: Imagem de microscopia sob luz normal. Direita: Imagem de microscopia sob a luz polarizada. Imagens obtidas 4 meses após o preparo.

120

Figura 70 – Resultados de SAXS obtidos para amostras diluídas na presença do ácido oxálico, considerando diferentes integrações: (a) gráfico gerado pela integração de uma região apenas no eixo vertical; (b) gráfico gerado pela integração de uma região apenas no eixo horizontal; e (c) gráfico gerado pela integração total.

131

Figura 71 – Amostras na presença de SAPDMA (40 mM) e ácido cítrico em diferentes proporções molares entre surfactante e ácido (SAPDMA:Ácido). É possível observar que a menor concentração de ácido (3:1) contribui para a formação de um precipitado mais fortemente compactado no fundo do frasco, e conforme essa concentração aumenta, é possível observar que a formação de precipitado diminui. Fotos obtidas 2 semanas após o preparo das amostras.

132

Figura 72 – Comparação das curvas de SAXS contendo diferentes proporções molares entre o surfactante e o ácido cítrico (SAPDMA: Ácido). É possível observar que para a amostra com menor concentração de ácido (2:1), os picos relativos à presença das bicamadas lamelares na região de menor valor de q desaparecem. Porém, surge um novo pico na região de mais alto q , que possivelmente está relacionado com a presença de cristais sólidos do próprio surfactante ($d = 4,77$ nm). Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

132

Figura 73 – Curvas de SAXS em escala linear, considerando o grupo 1 formado pelos ácidos clorídrico e acético, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

133

Figura 74 – Curvas de SAXS em escala linear, considerando o grupo 3 formado pelos ácidos glutárico e maléico, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

133

Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição do ácido esteárico (expresso em porcentagem de ácidos graxos totais) de alguns óleos e gorduras de origem vegetal/animal (50).	25
Tabela 2 – Posição relativa de 3 das fases líquido-cristalinas mais comuns em sistemas contendo surfactantes.	43
Tabela 3 – Valores de pKa dos ácidos avaliados no presente estudo (69; 70; 71).	51
Tabela 4 – Comparações dos valores de pH obtidos pelo pHmetro. Amostras contendo SAPDMA (17,6 mM), ácido e água, sendo a proporção SAPDMA:ácido de 1:1 (mol/mol).	70
Tabela 5 – Ajustes obtidos, através do programa SASView-4.0, para os sistemas diluídos.	87

Lista de equações

Equação 1 – Cálculo do Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP), pela relação da estrutura molecular do surfactante.	7
Equação 2 – Fórmula de Tanford para o cálculo do comprimento máximo da cauda de hidrocarbonetos em um surfactante.	8
Equação 3 – Relação de Stokes-Einstein, a qual estima o valor de raio hidrodinâmico (RH) a partir do coeficiente de difusão (D).	37
Equação 4 – Função normalizada de autocorrelação da intensidade, $g_2(q, \tau)$.	37
Equação 5 – Relação entre a função de autocorrelação de intensidade detectada e a função de autocorrelação do campo elétrico.	37
Equação 6 – Definição da mobilidade eletroforética μE , que é a razão entre a velocidade de deslocamento e o campo elétrico aplicado e relação com a equação de Smoluchowski.	40
Equação 7 – Equação eletroforética de caráter geral, desenvolvida por Henry, para partículas não-condutoras.	40
Equação 8 – Cálculo da mobilidade eletroforética μE , considerando a equação de Smoluchowski.	40
Equação 9 – Cálculo do vetor de espalhamento (q), inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação incidida (λ).	41
Equação 10 – Perfil de espalhamento da amostra analisada, o qual será representado no gráfico de $I(q)$ vs q .	42
Equação 11 – Distância média entre os centros espalhadores vizinhos, calculada a partir do vetor de espalhamento (q) do primeiro pico presente no gráfico $I(q)$ vs q .	42

Equação 12 – Definição da viscosidade, que é a razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).	44
Equação 13 – Relação entre a viscosidade e o tempo de escoamento, utilizada para as medições no viscosímetro de Ostwald.	47
Equação 14 – Cálculo da viscosidade da amostra de interesse, através da viscosidade conhecida de um padrão, utilizado como referência.	47
Equação 15 – Cálculo da constante dielétrica utilizada pelo software HORIBA – SZ-100, para realização das análises de potencial zeta.	57
Equação 16 – Cálculo da intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q), de acordo com o modelo lamellar_hg.	58
Equação 17 – Cálculo do fator de forma, $P(q)$, utilizados nos modelos lamellar_hg e lamellar_hg_stack_caille.	58
Equação 18 – Cálculo da intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q), de acordo com o modelo lamellar_hg_stack_caille.	59
Equação 19 – Cálculo do fator estrutura, $S(q)$, com base no modelo lamellar_hg_stack_caille.	59
Equação 20 – Cálculo de αn , que será substituído na Equação 16 do fator estrutura $S(q)$.	59
Equação 21 – Cálculo da constante de Caille, a qual será utilizada para o cálculo de αn .	59
Equação 22 – Equilíbrios considerados para os sistemas analisados. O equilíbrio (1) mostra a dissociação do ácido em água e o equilíbrio (2) mostra a protonação da SAPDMA na presença de ácido.	72

Lista de abreviaturas

<i>AG</i>	Álcool Graxo
<i>BAPDMA</i>	Behenamidopropil Dimetilamina
<i>BTAC</i>	Cloreto de Behentrimetil Amônio
<i>CMC</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>CPP</i>	Parâmetro Crítico de Empacotamento
<i>CO₂</i>	Dióxido de Carbono
<i>Cryo-TEM</i>	Microscopia de Transmissão Eletrônica Criogênica
<i>CTAB</i>	Brometo de Cetiltrimetil Amônio
<i>CTAC</i>	Cloreto de Cetiltrimetil Amônio
<i>DDAB</i>	Brometo de Didodecildimetil Amônio
<i>DLS</i>	Espalhamento de Luz Dinâmico
<i>DMA</i>	Alquil Dimetilamina
<i>DMAPA</i>	Dimetilaminopropilamina
<i>DOAPA</i>	Oleamidopropil Dimetilamina
<i>DODAB</i>	Brometo de Dimetil Dioctadecil Amônio
<i>DOPE</i>	Dioleoil Fosfatidil Etanolamina
<i>DRX</i>	Difração de Raios X
<i>DSC</i>	Calorimetria Diferencial de Varredura
<i>G'</i>	Módulo Elástico ou de Armazenamento

G''	Módulo Viscoso ou de Perda
GUV	Vesículas Unilamelares Gigantes
$HOCA$	Ácido Cinâmico 2-Hexadeciloxi
$HPLC$	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IUV	Vesículas Unilamelares Intermediárias
L_{α}	Fase Líquido Cristalina Lamelar Fluida
L_{β}	Fase Líquido Cristalina Lamelar Gel
$LNLS$	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
LUV	Vesículas Unilamelares Grandes
MLV	Vesículas Multilamelares
$NaOH$	Hidróxido de Sódio
$P\&D$	Pesquisa e Desenvolvimento
R_H	Raio Hidrodinâmico
$SAPDMA$	Estearamidopropil Dimetilamina
$SAPDMAH^+$	Estearamidopropil Dimetilamina Protonada
$SAXS$	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
SLD	Comprimento de Densidade de Espalhamento
SUV	Vesículas Unilamelares Pequenas
TAC	Alquil Trimetilamônio
$UC_{22}AMPM$	Erucamidopropil Dimetilamina
$WAXS$	Espalhamento de Raios X a Ângulo Amplo

Todos os aspectos do mundo de hoje, incluindo política e relações internacionais, são afetados pela química. – Linus Pauling

1. Introdução

1.1. Os cosméticos na sociedade

Os cosméticos, que até pouco tempo muitos acreditavam estar apenas relacionados à beleza feminina, vêm se tornando cada vez mais presentes em nossas vidas, fazendo parte da rotina de homens e mulheres, idosos e crianças, e abraçando também diferentes raças e classes sociais. Uma verdadeira transformação marcada pela busca da sociedade em obter maior conforto e bem-estar e, principalmente, pela necessidade de higienização da pele, do cabelo, e do corpo como um todo. Mas essas mudanças no mundo dos cosméticos têm relação com muitos outros aspectos, e ocorrem desde os primeiros humanos. Se antes nossos ancestrais desfrutavam das flores, árvores, água e solo da Mãe Natureza, hoje em dia, enormes indústrias fabricam os mais diversos produtos cosméticos consumidos pela população. A ciência por trás destes produtos, que antes era uma ciência natural, hoje em dia é uma ciência ampla, extensa e de profundo interesse para o desenvolvimento de novos produtos, passando não apenas pela química dos componentes envolvidos, como também pelo campo da ética social e da estética cultural, pelos aspectos psicológicos da mente e das emoções de cada indivíduo, e pelo cuidado com o meio ambiente (1).

Dentre os diversos cosméticos utilizados pela maioria da população em seu dia a dia, aqueles voltados para os cuidados capilares são de grande destaque. Não apenas por desempenharem funções importantes de proteção e de melhor percepção sensorial para o cabelo, mas também por contribuírem para uma grande parte das pesquisas voltadas aos cosméticos na atualidade. Na busca por um cabelo mais bonito, limpo e saudável por grande parte da sociedade, inúmeros pesquisadores e enormes empresas trabalham arduamente para melhor compreender a química, a física e a biologia por trás de cada produto capilar, e desenvolver fórmulas únicas e inovadoras. Estes produtos podem ser divididos em diferentes categorias, de acordo com as suas funções, englobando shampoos, condicionadores, máscaras capilares, protetores solares, óleos, fixadores, moduladores, etc.

No caso de condicionadores capilares, por exemplo, eles são elaborados para proporcionar um cabelo mais macio, fácil de pentear, e brilhoso. Na

formulação deste tipo específico de cosmético, existem três classes de ingredientes principais presentes. São elas: os surfactantes catiônicos, os álcoois graxos, e os silicones (ou outros óleos condicionantes) (2; 3). Neste estudo, o foco será voltado para os dois primeiros ingredientes, que, quando misturados em água, podem originar os chamados cristais líquidos lamelares (4), uma mesofase bastante requisitada em condicionadores e outros produtos para o cuidado capilar.

1.2. Surfactantes

A palavra surfactante tem origem no fato de que esta substância é ativa em superfícies (do inglês, *surface* = superfície; e *active* = ativo). Em outras palavras, um surfactante é caracterizado pela sua capacidade de adsorção em superfícies e interfaces, e a força motriz para que isso ocorra é o aumento de entropia do sistema, o qual contribui para a diminuição da energia livre contida no limite entre duas fases imiscíveis. Este aumento de entropia pode ser compreendido levando em consideração, por exemplo, a adição de surfactante em meio aquoso. Nesse caso, ao se posicionar na superfície, os surfactantes permitem que as moléculas de água, antes ali arranjadas em contato com o ar, sejam liberadas e, conseqüentemente, adquiram maior grau de liberdade (5). A ação em superfícies permite que os surfactantes sejam utilizados para diferentes aplicações dentro da indústria química, como em detergentes, tintas, cosméticos, alimentos, fármacos, agroquímicos, fibras, além de ter enorme funcionalidade para a indústria de petróleo (6). A causa de sua ação em superfícies e/ou interfaces está relacionada com o fato de que os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem em sua estrutura uma porção hidrofílica, com forte afinidade pela água, e outra hidrofóbica, que interage melhor com solventes apolares (7). Esta última é, na maioria dos casos, um hidrocarboneto, também podendo ser um silicone ou um fluorocarbono.

De forma geral, esse é o principal motivo pelo qual grande parte das aplicações dos surfactantes está relacionada à limpeza de objetos e superfícies, onde podemos incluir também nossos corpos e cabelos. Por ser anfifílica, a molécula de surfactante consegue interagir muito bem com a água, que é, geralmente, o solvente utilizado no processo de limpeza, e também consegue ter grande afinidade com os

óleos, gorduras e outras substâncias de caráter mais lipofílico. Ou seja, interagem também com substâncias apolares que proporcionam o aspecto “sujo” em nosso corpo, as quais queremos remover. A essa característica dos surfactantes de proporcionar a limpeza de superfícies, chamamos de propriedade detergente. Quanto maior a limpeza que a molécula de surfactante consegue proporcionar, maior o seu caráter detergente. Este, por sua vez, depende do tipo de molécula à qual estamos nos referindo, pois nem todo surfactante é um bom detergente.

Quanto à classificação, os surfactantes podem ser divididos de acordo com a natureza da porção hidrofílica (cabeça polar), sendo os principais: (1) catiônicos, quando a cabeça polar apresenta uma carga positiva; (2) aniônicos, quando ela apresenta uma carga negativa; (3) não-iônicos, quando a porção hidrofílica da molécula é neutra e (4) zwitteriônicos, quando a cabeça polar apresenta cargas positiva e negativa simultaneamente. Dentre eles, os que apresentam melhor ação detergente são os surfactantes aniônicos, enquanto que os catiônicos apresentam excelentes propriedades condicionantes para o cabelo. Além destes tipos citados, existe também uma classe menos abordada que é a dos surfactantes pseudo-catiônicos. Eles são bastante interessantes, pois a cabeça polar não apresenta cargas, porém, em menores valores de pH, a molécula pode receber um H^+ , tornando-se positivamente carregada e atuando como um surfactante catiônico. Esta característica acontece, por exemplo, com a Estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA), uma amidoamina alquílica C18 (**Figura 1**) que, em água pura, atua como uma molécula não-iônica e insolúvel, mas em meio ácido passa a agir como um surfactante catiônico devido à protonação da amina terciária presente em sua estrutura ($pK_{aSAPDMA} = 9,40$ (8)).

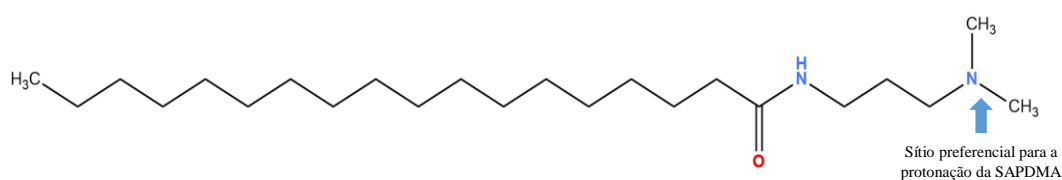


Figura 1 – Estrutura molecular da Estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA) em água pura, sem a presença de cargas, sendo portanto uma molécula insolúvel.

Na indústria de cosméticos, uma grande aplicação dos surfactantes catiônicos é o seu uso em condicionadores, com o objetivo de modificar as propriedades superficiais do cabelo, o qual apresenta, em sua maioria, cargas negativas. Essas cargas são intensificadas por diversas razões, sendo a mais comum

o uso de shampoos, os quais apresentam em sua formulação os surfactantes aniônicos. Mas essa intensificação também pode ocorrer devido aos processos de coloração e descoloração do cabelo, exposição à radiação solar, ou ação de outros agentes externos que causam danos às fibras capilares. Devido às suas cabeças polares positivas, os surfactantes catiônicos se ligam eletrostaticamente aos fios, neutralizando as cargas negativas, e permitindo a formação de uma camada hidrofóbica devido à exposição das caudas. Graças a isso, ocorre a redução do chamado *frizz*, proporcionando sensação de maciez aos fios e maior facilidade para pentear (**Figura 2**) (3; 9). Além disso, eles também podem ser usados para solubilizar outros ingredientes hidrofóbicos da formulação, inclusive álcoois graxos (3).

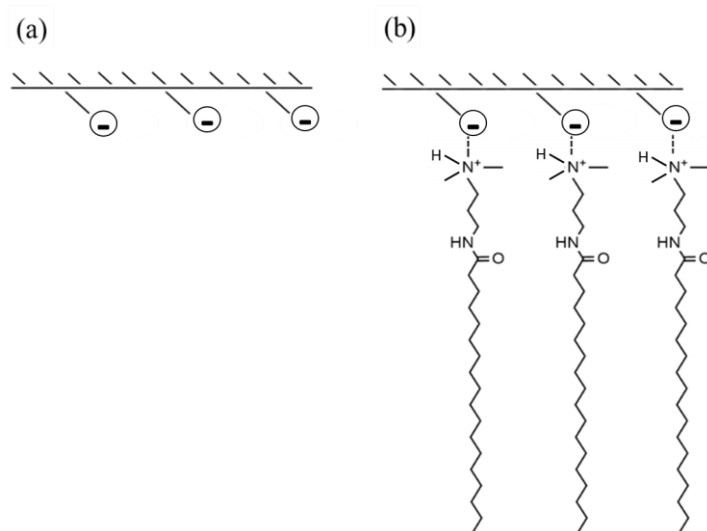


Figura 2 – Representação esquemática do efeito lubrificante do surfactante pseudo-catiônico SAPDMA. (a) Superfície do cabelo carregada negativamente; (b) Surfactante SAPDMA adsorvido na superfície do cabelo, realizando o recobrimento hidrofóbico do fio, e neutralizando as cargas negativas (2).

Em especial, a SAPDMA é um surfactante que vem sendo bastante utilizado pelas indústrias de cosméticos em diversos produtos presentes no mercado, principalmente em condicionadores (incluindo os de pós-tintura) e máscaras capilares (3; 10), devido ao fato de possuir a carga positiva quando em menores valores de pH. Além disso, a presença do grupo funcional amidoamina em um surfactante auxilia na maior biodegradabilidade e menor toxicidade aquática dessa molécula (10), tornando-a ainda mais interessante para aplicações cosméticas.

Outra vantagem das amidoaminas é que, em geral, comparadas aos monoalquílicos quaternários de amônio, elas costumam apresentar maior

compatibilidade com surfactantes aniônicos. Isso se deve ao fato dos surfactantes catiônicos, quando misturados aos aniônicos, levarem a uma complexação eletrostática, sendo essa uma mistura incompatível para aplicações industriais. No caso das amidoaminas alquílicas isso não acontece, garantindo formulações mais adequadas e fáceis de trabalhar. Além disso, existem estudos voltados para a aplicação de amidoaminas alquílicas em sua forma não-iônica (meio neutro/básico), como por exemplo, para uso como agente condicionante em produtos do tipo shampoo 2 em 1. Elas podem ser formadas sinteticamente, por meio da reação de amidação entre a dimetilaminopropilamina (DMAPA) e um ácido graxo (**Figura 3**) (3; 11; 8).

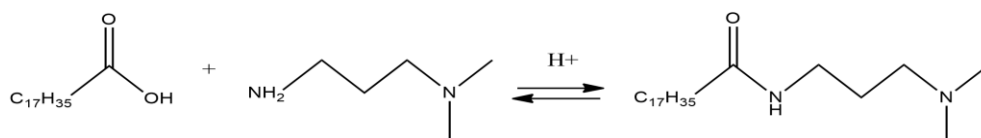


Figura 3 – Reação para o preparo da SAPDMA, partindo do ácido esteárico e da DMAPA. Adaptado da referência (3).

De maneira geral, os surfactantes são moléculas muito interessantes, não apenas pelas propriedades citadas acima, mas principalmente por 2 fenômenos que os caracterizam: a adsorção, já comentada anteriormente, e a autoassociação, que será discutida na próxima seção (1.3). O comportamento dessas moléculas em meio aquoso é base para diversas pesquisas na área da físico-química de coloides, e compreendê-lo é de extrema importância para o aperfeiçoamento de formulações cosméticas presentes no mercado, e também para gerar inovações nesse campo.

1.3. Autoassociação

Em meio aquoso, considerando uma baixa concentração de surfactantes, parte das moléculas tende a se adsorver na superfície, e outra parte pode ser dissolvida. Em concentrações relativamente maiores, ocorre uma saturação da superfície e do meio. Enquanto na superfície tem-se a formação de uma monocamada, conhecida como monocamada de Gibbs, onde a interface água-ar encontra-se tomada por moléculas de surfactantes orientadas com os grupos hidrofóbicos para fora do líquido, no meio, essa saturação leva à formação de

agregados conhecidos como micelas. Nesse caso, as moléculas de surfactante passam a se autoassociar, em um processo governado por interações intermoleculares específicas, onde a cauda hidrofóbica localiza-se no interior do agregado micelar, reduzindo seu contato com as moléculas de água, enquanto as cabeças polares se orientam para fora do agregado. Quando essa autoassociação acontece, chega-se a CMC, ou seja, ao valor da concentração micelar crítica, que é específica para cada molécula de surfactante, à determinada temperatura e concentração de eletrólitos (5; 6; 12; 13). A formação da monocamada de Gibbs e do agregado micelar podem ser observadas na **Figura 4**.

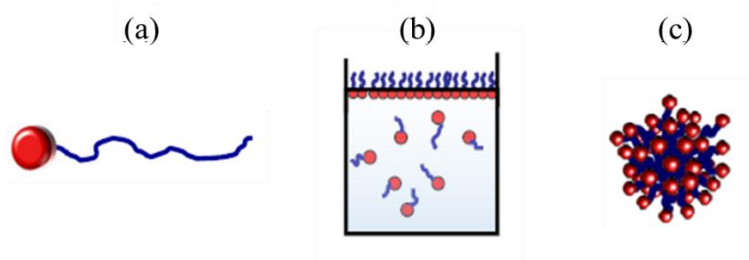


Figura 4 – Formação do agregado micelar: (a) Molécula de surfactante livre, contendo cabeça polar (parte vermelha) e cauda apolar (parte azul); (b) Formação da monocamada de Gibbs, com a saturação da interface água-ar; (c) Formação do agregado micelar após a concentração de surfactantes atingir o valor da CMC (14).

Conhecer a CMC de um sistema específico é importante, uma vez que a solubilização de óleos e gorduras somente ocorrerão em concentrações acima dela, e muitas propriedades físico-químicas da mistura surfactante-água alteram bruscamente ao atingir a CMC. A identificação desse valor pode ser realizada de diferentes formas, tais como pelo monitoramento da tensão superficial do sistema em função da variação da concentração de surfactante adicionado, pela técnica de condutivimetria para o caso de surfactantes iônicos, pela alteração de turbidez com a variação da concentração de surfactante, ou também através dos métodos de titulação calorimétrica, espectroscopia de fluorescência, entre outros (15).

Apesar de a **Figura 4c** estar ilustrando um agregado micelar, com formato aproximadamente esférico, as estruturas micelares formadas pela autoassociação de moléculas de surfactante podem apresentar diferentes formas. Entender e prever esses formatos é muito importante para a melhor aplicação dos surfactantes em formulações, visto que cada formato, bem como suas dimensões, contribui para diferentes características e propriedades da solução final.

1.3.1. Parâmetro de empacotamento crítico

Agregados formados por surfactantes podem exibir diferentes formas dependendo da estrutura molecular do surfactante, e também das condições do meio em que ele se encontra. A relação da estrutura molecular com a estrutura da micela pode ser analisada por meio de um parâmetro chamado de parâmetro de empacotamento crítico (CPP), calculado através da **Equação 1**.

$$CPP = \frac{v}{l \cdot a_0}$$

Equação 1 – Cálculo do Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP), pela relação da estrutura molecular do surfactante.

onde v é o volume da cadeia hidrofóbica, l é o comprimento da mesma e a_0 é a área efetiva ocupada pela cabeça polar (16). Desta forma, quanto maior o valor do CPP, mais significativa é a parte apolar do surfactante e maior a sua tendência de formar agregados de baixa curvatura, podendo até favorecer a formação de micelas reversas ($CPP > 1$). Essas últimas podem ser bem aplicadas para sistemas de solventes apolares por exemplo, onde as caudas hidrofóbicas ficam para fora do agregado, e a cabeça polar se posiciona para dentro em contato com o meio hidrofílico, podendo ser a água (15). Além disso, surfactantes com altos valores de CPP podem ser boas escolhas para o preparo de emulsões de água em óleo, por exemplo, por apresentarem moléculas de maior caráter hidrofóbico (17). Uma correlação entre a forma dos agregados formados, as geometrias das moléculas de surfactante e os valores de CPP podem ser observados na **Figura 5** (14).

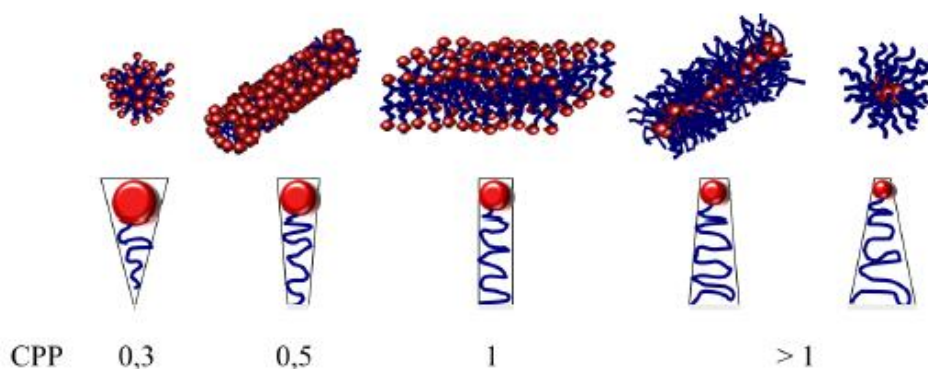


Figura 5 – Forma dos agregados, geometrias das moléculas de surfactante e seus respectivos valores de CPP (14).

O comprimento máximo de uma cadeia de hidrocarbonetos pode ser calculado por meio da fórmula de Tanford (18), descrita na **Equação 2**, onde n_c é o número de átomos de carbono presentes nesta cadeia alquílica. No caso da SAPDMA, por exemplo, o n_c seria igual a 18 átomos de carbono e, conseqüentemente, o comprimento máximo de sua cauda hidrofóbica, ou seja, considerando a cauda esticada, seria de 2,4 nm.

$$l = (0,15 + 0,1265 n_c) [nm]$$

Equação 2 – Fórmula de Tanford para o cálculo do comprimento máximo da cauda de hidrocarbonetos em um surfactante.

Para sistemas contendo surfactantes iônicos, as cabeças polares das moléculas que formam a micela podem se repelir, ocupando uma área efetiva (a_0) maior. Normalmente, quanto maior a força iônica da parte hidrofílica da molécula, maior a repulsão entre as cabeças do surfactante, e maior a_0 . Conseqüentemente, o valor de CPP tende a diminuir, alterando o formato das micelas, as quais podem passar de cilíndricas para esféricas, por exemplo (19). Fatores como temperatura, presença de outros solutos e concentração de surfactante também podem alterar o formato desses agregados. Por exemplo, o aumento da concentração geralmente leva à redução da curvatura da micela, o que pode fazer com que uma micela esférica cresça unidimensionalmente formando micelas cilíndricas alongadas ou gigantes e até mesmo cresça bidimensionalmente formando bicamadas (14).

Outro fator importante que pode alterar o valor do CPP está relacionado com a presença de contra-íons na solução. A repulsão eletrostática que ocorre entre duas cabeças polares iônicas nas micelas pode ser praticamente blindada com a presença de contra-íons, os quais interagem com as cabeças polares (19). Dessa forma, a presença e quantidade de contra-íons na solução pode acarretar mudanças na estrutura e na estabilidade dos agregados de surfactantes formados, assim como nas propriedades reológicas finais do produto.

Independentemente do formato destas micelas, podendo este ser esférico, cilíndrico, elipsoidal, em bicamada, entre outros, a solução micelar se apresenta como uma única fase. Porém, em maiores concentrações de surfactante, pode ocorrer uma transição de fases, em que os agregados se ordenam em uma fase

líquido-cristalina coexistindo com uma solução aquosa diluída. A estrutura formada depende da natureza e da concentração do surfactante (6).

1.3.2. Cristais líquidos

As estruturas líquido-cristalinas são termodinamicamente estáveis e são consideradas mesofases, pois podem fluir como os líquidos e apresentar, ao mesmo tempo, elevada ordenação, remetendo aos cristais sólidos. Os cristais líquidos liotrópicos são aqueles que se formam pela adição de surfactantes a um dado solvente, em uma faixa de concentração e temperatura adequadas (14; 20). Fases líquido cristalinis liotrópicas, apesar de muitas vezes passarem despercebidas, podem ser encontradas em diversos produtos do nosso dia-a-dia, como em diferentes cosméticos, que incluem hidratantes corporais, condicionadores, máscaras capilares, entre muitos outros. Existem diversos tipos de fases líquido-cristalinas liotrópicas, dentre as quais podemos destacar as fases: cúbica (C), Hexagonal (H) e Lamelar (L).

As micelas da fase cúbica $Pm3n$ são quase esféricas, enquanto as da fase hexagonal $P6mm$ apresentam formatos cilíndricos. Já a fase lamelar é formada por bicamadas de surfactantes, alternadas com camadas de água, onde a curvatura do agregado é nula. Na **Figura 6** é possível observar uma ilustração dessas estruturas. Além dessas estruturas principais, ainda existem as fases intermediárias, assim chamadas por possuírem curvaturas intermediárias às da fase hexagonal e lamelar. Os diferentes tipos de fase cúbica, a fase hexagonal e a fase lamelar são bem descritas na literatura de comportamento de fases de surfactante. Portanto, podem ser facilmente identificadas pelos seus padrões de picos de Bragg em curvas obtidas por difração ou espalhamento de raios X (14).

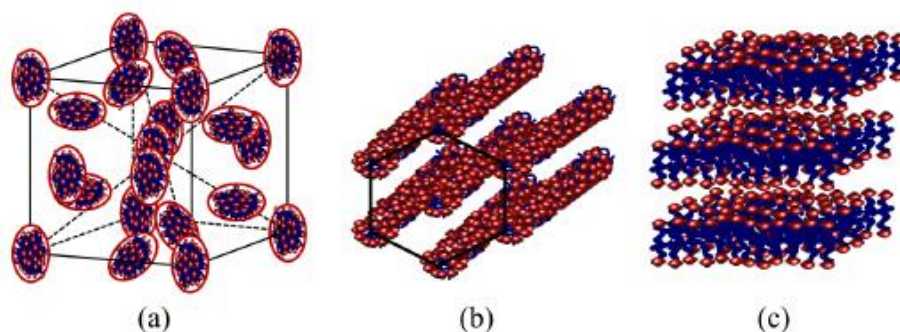


Figura 6 – Representação das fases líquido-cristalinas (a) cúbica $Pm3n$, (b) hexagonal $P6mm$ e (c) lamelar (14).

Uma interessante propriedade da maioria dos cristais líquidos é a sua anisotropia. Com exceção da fase cúbica, a qual se caracteriza por ser uma fase isotrópica, os demais cristais-líquidos mencionados podem ser facilmente detectados por microscopia de luz polarizada. Isso porque, analisando amostras contidas entre dois polarizadores cruzados, uma imagem preta aparecerá para fases isotrópicas, enquanto, para as fases anisotrópicas, observa-se o fenômeno da birrefringência (**Figura 7**) de forma que imagens brilhantes são visualizadas (6).

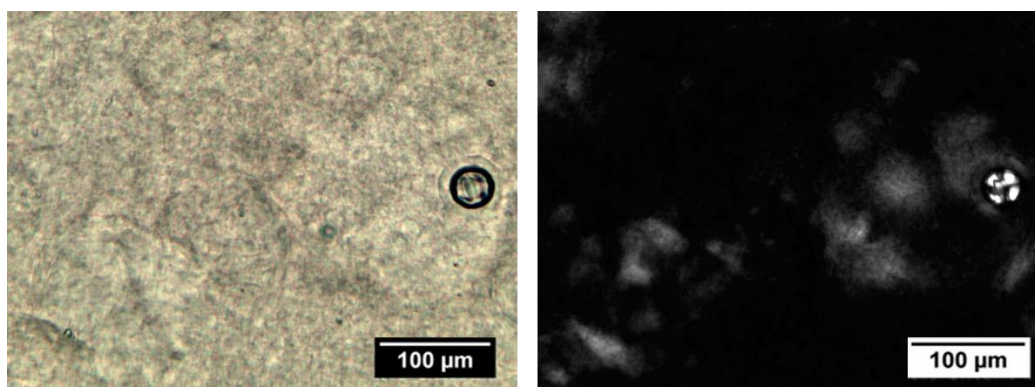


Figura 7 – Fenômeno da birrefringência. É possível comparar imagens pretas, referentes à presença de fases isotrópicas, com imagens brilhantes, as quais indicam a presença de fases anisotrópicas (birrefringentes). Esquerda: Imagem sob a luz normal. Direita: Imagem sob a luz polarizada. As imagens foram obtidas no próprio estudo em questão.

Os cristais líquidos são bastante utilizados e requisitados em diversos cosméticos de uso cotidiano. A presença da fase líquido-cristalina lamelar no condicionador, por exemplo, viabiliza a sensação escorregadia e suave do cabelo quando molhado. Essa sensação se dá devido à presença de água entre as bicamadas lamelares, as quais deslizam umas sobre as outras (21).

1.3.3. A fase líquido-cristalina lamelar

Estruturas em bicamadas são muito comuns na natureza e estão presentes em diversas aplicações do nosso cotidiano. Por apresentarem valor de CPP igual a 1, elas representam o limite entre estruturas normais e reversas, o que as deixam em posição central de estudos de autoassociação. Em maiores concentrações, essas bicamadas de surfactantes formam as fases lamelares, que são cristais líquidos liotrópicos formados a partir do empilhamento unidimensional dessas estruturas, separadas por um solvente (4). Geralmente, a espessura da bicamada é um pouco menor do que o dobro do comprimento da molécula de surfactante, e a espessura da camada de água pode variar dependendo da natureza do surfactante (6), da concentração e natureza de íons na camada aquosa, do pH do meio, e da presença de outros ingredientes dissolvidos na fase aquosa.

Podemos encontrar fases líquido-cristalina lamelar em diferentes cosméticos, tais como condicionadores e hidratantes, onde a presença desta fase auxilia na espalhabilidade, e é um dos fatores determinantes da viscosidade e estabilidade da formulação, e até mesmo nas estruturas mais fundamentais, como nossas células, onde as bicamadas são as unidades básicas de formação das membranas biológicas, auxiliando no controle da entrada e saída de substâncias. Por esses motivos, os estudos voltados para o comportamento das fases lamelares são muitos, e buscam entender como as diferentes interações e condições podem alterar na sua formação e estabilidade (4; 15; 22; 23; 24).

Diferentes tipos de surfactantes podem originar as bicamadas, assim como inúmeras combinações químicas podem ser feitas para obtenção dessas estruturas. De forma geral, é importante que a porção hidrofóbica seja consideravelmente volumosa, e que a região ocupada pela porção hidrofílica seja relativamente pequena, para atingir o valor de CPP igual a 1. Costuma-se utilizar, por exemplo, surfactantes dupla-cauda, ou adicionar ingredientes que possam induzir a autoassociação em bicamadas, como co-surfactantes. Neste último caso, destacam-se os álcoois graxos, os quais apresentam a cabeça polar reduzida e na presença de surfactantes catiônicos, ainda contribuem para uma menor região total ocupada pela porção hidrofílica do agregado. Isso porque, por forças atrativas de van der Waals que ocorrem entre as cadeias de hidrocarbonetos, os álcoois graxos tendem a se

posicionar entre as moléculas de surfactantes, auxiliando na menor repulsão entre as cabeças polares e, conseqüentemente, levando a menor área ocupada por elas (4; 15).

Dependendo do sistema, diferentes fases lamelares podem ser formadas. A fase lamelar mais comum formada por surfactantes em água é a fase líquido-cristalina lamelar fluida, conhecida como L_α . A fase L_α pode ser formada em baixas concentrações de surfactante, com uma grande distância interplanar (d), ou seja, a camada de água entre as bicamadas é grande, e ainda pode existir um excesso de água formando uma segunda fase (20; 22). Na fase L_α , as cadeias alquílicas das bicamadas estão no estado fluido, o que significa que elas possuem rotação livre. Quando essa fase L_α é resfriada até uma determinada temperatura limite de transição (T_m), ocorre a cristalização das cadeias alquílicas em um estado ordenado, formando a chamada fase gel (L_β). Esta se caracteriza pela sua alta ordenação, de modo que as cadeias alquílicas estão regularmente espaçadas a uma distância média definida, conseqüentemente apresentando, de forma geral, uma maior viscosidade (5; 22; 24).

A presença da fase L_β implica em condições mais restritas de empacotamento para o sistema. Por isso, incompatibilidades podem facilmente surgir, acarretando em fenômenos como a inclinação das caudas hidrofóbicas, ondulações da bicamada, ou até mesmo a interdigitação das cadeias alquílicas (invaginações e evaginações das bicamadas), dependendo do grau de incompatibilidade existente. Esta última pode ser tão intensa, que a espessura da porção hidrofóbica da bicamada se iguala ao comprimento de uma única cadeia de hidrocarbonetos do surfactante (15). A interdigitação é muito comum em membranas celulares, formadas por fosfolipídios, e vários fatores já foram identificados por induzirem a formação da membrana interdigitada, como (1) sistemas com excesso de água, (2) a adição de outras moléculas como álcoois e ânions, (3) a própria natureza das moléculas anfifílicas e (4) alterações no meio, como mudanças de pressão hidrostática ou pH (25; 26). No caso da adição de moléculas pequenas de álcool (metanol até heptanol) por exemplo, ao invés da espessura hidrofóbica da bicamada ser aproximadamente duas vezes o comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante, a fase interdigitada apresenta

uma espessura hidrofóbica reduzida, correspondendo apenas à soma do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante e do álcool presente (21; 25; 26).

Estudos comprovam ainda que a quantidade de álcool adicionada pode afetar a temperatura de transição entre as fases L_β e L_α , onde em baixas concentrações de álcool, essa transição ocorre em temperaturas menores do que aquela para as bicamadas puras, enquanto para altas concentrações essa temperatura fica maior. Isso pode ser explicado pelo fato de que, com menores concentrações de álcool, há maior desordem das caudas hidrofóbicas presentes, enquanto que para maiores concentrações, a fase interdigitada mais compacta é formada, fornecendo maior organização e aumentando a temperatura de transição das fases (25).

A razão para a ocorrência da interdigitação está totalmente relacionada com o aumento da entropia do sistema. Se voltarmos ao exemplo dos álcoois, é possível entender facilmente porque a interdigitação acontece. Ao adicionar os álcoois, essas moléculas vão substituir as de água presentes na interface da bicamada e, dessa forma, os grupos OH passam a interagir com a cabeça polar catiônica do surfactante, enquanto sua cauda hidrofóbica se mantém no núcleo das bicamadas (**Figura 8**). Assim, espaços são criados entre as cabeças polares, levando ao surgimento de buracos no núcleo hidrofóbico, os quais são desfavoráveis energeticamente. A interdigitação ocorre, então, como forma de minimizar essa energia, pois leva a um aumento da entropia do sistema, relacionado com a substituição das moléculas de água pelas de álcool (21; 25; 26).

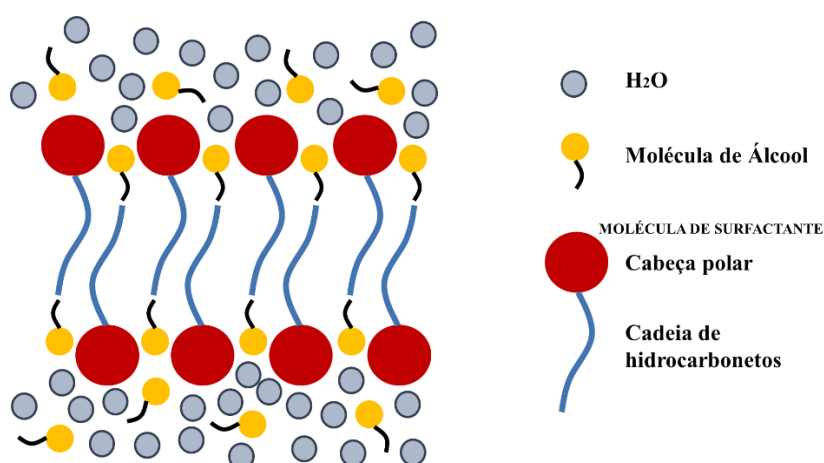


Figura 8 – Ilustração do fenômeno de interdigitação, ocasionado pela presença de moléculas pequenas anfifílicas, como álcoois pequenos (metanol até heptanol). Adaptado da referência (26).

Em determinadas situações, é possível que essas bicamadas se fechem em um formato esférico, formando as chamadas vesículas (ou lipossomas, quando as moléculas de surfactante são fosfolipídeos), as quais apresentam valor de CPP ligeiramente menor que 1, possuindo curvatura bem próxima (ou igual) das chamadas bicamadas flexíveis (15; 27). As vesículas possuem em seu interior um compartimento aquoso separado do compartimento aquoso externo (**Figura 9**), o que as tornam estruturas de grande interesse e aplicabilidade. O potencial de encapsulamento das vesículas foi reconhecido durante os anos de 1970, e contribuiu até hoje para a liberação controlada de fármacos. Além disso, os lipossomas são usados atualmente como reagente, ferramenta, ou inclusive como modelo em diferentes campos da ciência. Dentre eles, é possível destacar o da biologia, onde os lipossomas podem ser usados para o estudo da biomembrana das células e das funções celulares, o da bioquímica, onde podem ser usados para estudo das funções de membranas proteicas, o da química, onde podem ser utilizados para estudo de catálise e energia de conversão, assim como de estabilidade e termodinâmica de sistemas coloidais, entre outros campos (28).

Apesar de não possuírem estabilidade termodinâmica, as vesículas podem se apresentar cineticamente estáveis por bastante tempo por evitarem a exposição das caudas hidrofóbicas ao meio aquoso (5; 29). Mas, por não serem termodinamicamente estáveis, suas propriedades em solução dependem fortemente do método de preparo (15). Embora o preparo de vesículas a partir de fosfolipídios dialquílicos seja frequentemente discutido, sabe-se que elas também podem ser obtidas por meio da utilização de qualquer sistema de surfactante que, a uma dada composição, seja formado pela coexistência de uma fase lamelar e uma fase aquosa (15; 20; 28). A quantidade de energia necessária para dispersar a fase lamelar na forma de vesículas no meio aquoso depende de características específicas de cada sistema, já que há bicamadas que podem apresentar maior ou menor tendência a se curvarem formando vesículas. Geralmente, elas podem ser preparadas por diferentes métodos de aplicação de energia, sendo um dos mais comuns, a ultrassonicação de amostras contendo fase lamelar e excesso de água (19; 20; 29; 30).

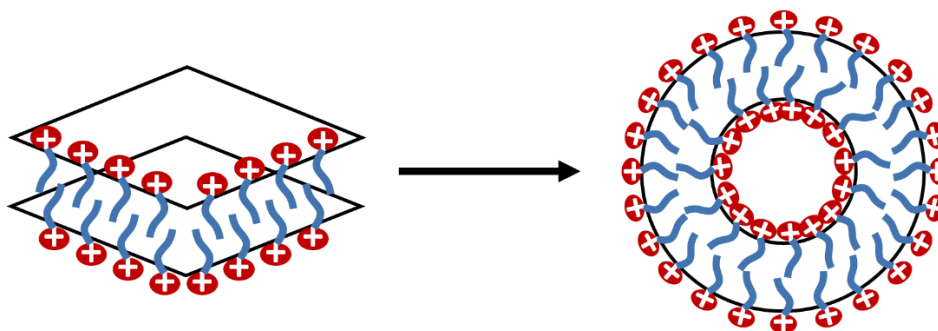


Figura 9 – Ilustração de um agregado vesicular, formado a partir do fechamento de uma bicamada.

Além da ultrassonicação, outros procedimentos também podem produzir vesículas de diferentes tamanhos e formatos, as quais são classificadas em: Vesículas Unilamelares Pequenas (SUV, diâmetro ≤ 100 nm); Vesículas Unilamelares Intermediárias (IUV); Vesículas Unilamelares Grandes (LUV); Vesículas Unilamelares Gigantes (GUV, diâmetro entre 1 – 100 μm); e Vesículas Multilamelares (MLV) (31). Em especial, o número de estudos publicados que fazem referência às GUVs aumentou bastante recentemente, provavelmente devido à facilidade de observá-las por meio da microscopia óptica (32). É importante frisar que, diferentemente do que acontece com a fase líquido-cristalina lamelar, cada vesícula é formada por uma casca esférica composta por uma ou mais bicamadas e, conseqüentemente, pode ou não apresentar o fenômeno de birrefringência quando analisada sob a luz polarizada. Se estiverem presentes vesículas multilamelares, é possível observar brilho sob polarização, mas se elas forem muito pequenas ou estiverem em pouca quantidade, pode ser mais difícil de se enxergar o fenômeno. Além disso, sendo unilamelar, ela pode não apresentar birrefringência alguma (28). Em adição à observação direta no microscópio óptico, as vesículas também podem ser caracterizadas por diferentes técnicas, incluindo as de espalhamento de luz e de raios X (33), que fornecem uma melhor caracterização de seus formatos, tamanhos e da presença ou não de múltiplas bicamadas empilhadas.

Diversos fatores podem alterar os formatos e tamanhos dessas vesículas, como a adição de nanopartículas, a presença de polímeros, os efeitos de eletrólitos em se tratando de membranas carregadas, as variações de pH, entre outros (33). Além disso, sabe-se que certos componentes podem ser adicionados ao sistema de fase lamelar para auxiliar na formação das vesículas, como por exemplo

polieletrólitos. Nesse caso, eles podem contribuir para um aumento da curvatura dos agregados, auxiliando na transição de bicamadas planares para bicamadas mais flexíveis ou vesículas (34). Outros fatores, como a hidrofilicidade dos agregados, também podem contribuir para a formação de vesículas. Nagai Y. *et al.* observaram a transição de lamelas arranjadas aleatoriamente, formando redes, para vesículas multilamelares com tamanho de $2 - 4 \mu\text{m}$, relacionada com o aumento da hidrofilicidade do sistema. Com diferentes proporções dos surfactantes não-iônicos $\text{C}_{16}\text{E}_7/\text{C}_{16}\text{E}_6$ (C_{16}E_m sendo $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}$; $m = 6$ ou 7), eles chegam à conclusão de que quanto maior a concentração de C_{16}E_7 , maior a tendência para a formação de vesículas, as quais são facilmente propensas a aumentar de tamanho pela fusão de uma vesícula em outra (35).

A **Figura 10** mostra essa transição, onde em maiores concentrações de C_{16}E_6 , a fase lamelar está presente, arranjada aleatoriamente. Conforme aumenta-se a concentração de C_{16}E_7 , a transição passa primeiro pelo engrossamento dos domínios lamelares observados nas imagens, depois elas começam a se emaranhar umas nas outras apresentando certa curvatura, em seguida elas começam a obter formatos esféricos compactos, e por fim, é possível observar claramente as vesículas multilamelares sendo formadas. Inclusive, eles notam que, em determinadas proporções intermediárias durante a transição, é possível observar uma coexistência de vesículas e bicamadas arranjadas aleatoriamente. Eles também avaliam a variação da distância interplanar (d) com o aumento da concentração de C_{16}E_7 , onde eles observam que até a fração de $\text{C}_{16}\text{E}_7 = 0,8$ essa distância aumenta, e que a partir desse ponto, ela volta a decair, até uma fração de $\text{C}_{16}\text{E}_7 = 1,0$ (35).

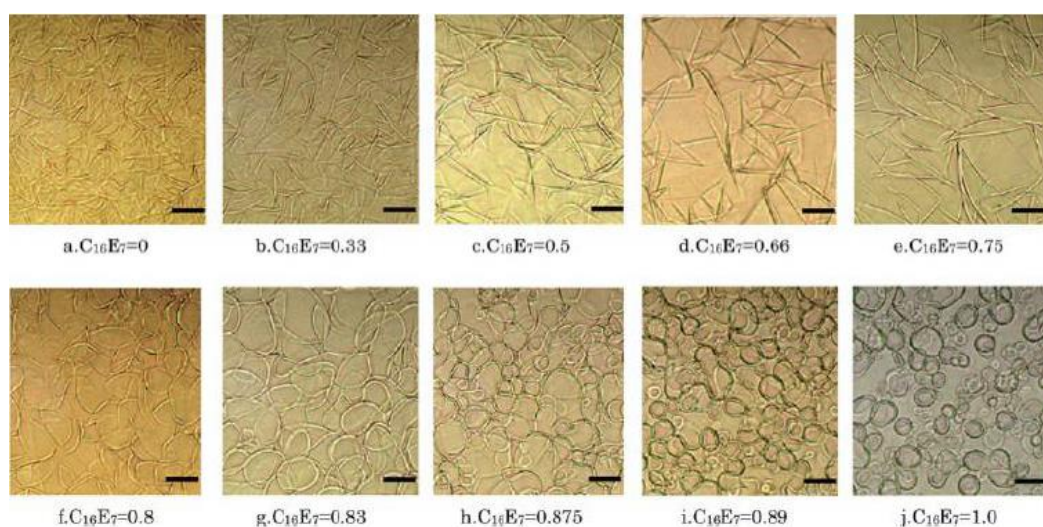


Figura 10 – Imagens de microscopia óptica mostrando transições de morfologias da fase lamelar presente, em sistemas constituídos de $C_{16}E_6/C_{16}E_7$ /água. A barra de escala nas imagens é de 20 μm . Reproduzida com permissão de Nagai Y., Kawabata Y., Kato T. *Microscopic investigation on morphologies of bilayers gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems*. *J Phys Chem B* 2012;116:12558-66. Copyright (2012) American Chemical Society (35).

Apesar da tendência observada, eles concluem ao final que as diferentes morfologias da fase lamelar não podem ser consideradas apenas em termos de maior ou menor hidrofilicidade dos surfactantes. Como as bicamadas não estão em equilíbrio termodinâmico nesses sistemas, onde eles observam que elas aumentam de tamanho ao longo do tempo, ou inclusive se fecham, os aspectos cinéticos também devem ser levados em consideração. Sabe-se que a taxa de crescimento das bicamadas depende da instabilidade de suas extremidades, onde as caudas hidrofóbicas ficam mais expostas. Sendo assim, eles comentam que, para este caso específico observado, a maior hidrofobicidade do agregado o torna menos flexível, reduzindo as chances de curvatura. Assim, para compensar a alta energia da extremidade das bicamadas, elas crescem rapidamente, fundindo-se umas nas outras, sem se fecharem. Já em sistemas de maior hidrofilicidade, os agregados apresentam maior flexibilidade, o que os permitem maior curvatura. Nesses casos, para reduzir a energia da extremidade da bicamada, essas lamelas se fecham formando as vesículas, as quais também podem se fundir formando vesículas maiores (**Figura 11**). É importante mencionar que existe uma competição nesses sistemas entre a energia da extremidade da bicamada e a energia de elasticidade da bicamada, ou seja, de curvatura, que também deve ser levada em consideração (35).

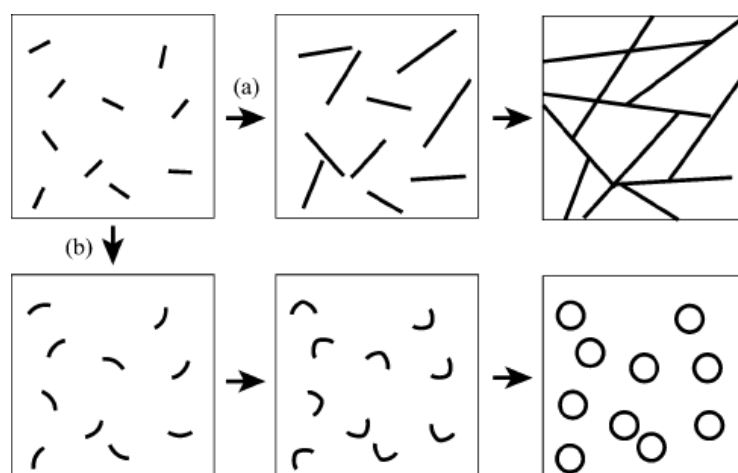


Figura 11 – Modelo esquemático de formação das diferentes morfologias de fase lamelar, onde os aspectos cinéticos são levados em consideração. Ao longo do tempo as bicamadas tendem a (a) se fundir levando ao seu crescimento e formação de redes, ou (b) se curvar e formar por fim as vesículas, ambos os casos buscando a menor energia nas extremidades

das bicamadas. Reproduzida com permissão de Nagai Y., Kawabata Y., Kato T. *Microscopic investigation on morphologies of bilayers gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems*. *J Phys Chem B* 2012;116:12558-66. Copyright (2012) American Chemical Society (35).

Comparando-se os sistemas de lamelas planares e vesículas, a partir de uma observação geral, é possível concluir que as vesículas são menores e menos polidispersas do que partículas de lamelas em dispersão, mas isso não é uma regra. Além disso, outros aspectos também podem diferenciar as lamelas das vesículas, como por exemplo, a viscosidade. Na maioria dos casos, as vesículas, por serem esféricas e geralmente menores que as partículas lamelares, apresentam menor resistência ao fluxo, formando sistemas de menor viscosidade. Mas isso pode variar dependendo do sistema analisado, como no caso das GUVs que são grandes e deformáveis. Porém, de forma geral, a reologia pode fornecer informações bastante interessantes sobre os sistemas de fase lamelar, incluindo aqueles onde há a formação de vesículas. Em geral, os sistemas contendo a fase líquido-cristalina lamelar podem ser classificados como fluidos não-newtonianos, já que sua viscosidade depende da taxa de cisalhamento. Assim, podem ser classificados como materiais pseudo-plásticos, pois a viscosidade apresenta redução com o aumento da taxa de cisalhamento (36), e também podem ser chamados de materiais viscoelásticos, por apresentarem características de líquidos e sólidos.

Em termos práticos da aplicação de fases lamelares em produtos comerciais, observa-se a formação de um sistema comumente chamado de rede de gel lamelar, do inglês “*lamellar gel network*”. Em formulações cosméticas, para a formação deste sistema, normalmente são usados também álcoois graxos e óleos, o que acarreta na formação de um sistema de estruturas coloidais multifásico. A rede (*network*) formada pode incluir a fase L_{β} , a fase oleosa, dispersa em gotas estabilizadas por uma monocamada de surfactante e álcool graxo, uma fase de cristais hidratados de álcool graxo em excesso e uma fase aquosa. Na **Figura 12** é possível observar a representação dessa rede, ilustrada por Iwata T. em seu trabalho (23).

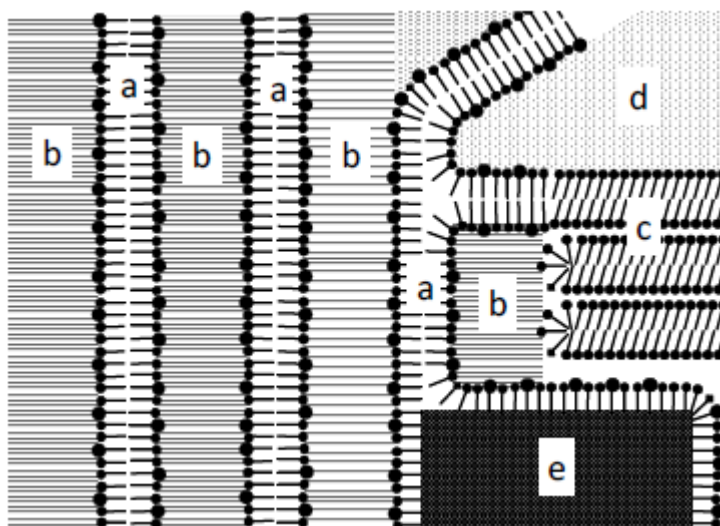


Figura 12 – Ilustração da rede de gel lamelar, do inglês "Lamellar gel Network". (a) Fase α -gel formada por surfactante e álcool graxo, (b) camada interlamelar de água, (a+b) fase gel lamelar L_{β} , (c) fase de cristais hidratados de álcool graxo, (d) fase aquosa, (e) fase oleosa emulsificada (23). *Stabilization of Emulsion by α -Gel - Scientific Figure on ResearchGate.* Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-lamellar-gel-network-a-gel-composed-of-cetearyl-alcohol-and_fig1_312471830 [accessed 17 Nov, 2020]

A alta viscosidade da rede formada, permite que este sistema seja cineticamente estável, de forma que ele possa ser utilizado na elaboração de formulações cosméticas, mesmo não se apresentando em equilíbrio termodinâmico (21). Além disso, no caso de condicionadores de cabelos, observa-se que a rede é responsável pela sensação escorregadia e macia fornecida aos cabelos molhados após o uso, além de auxiliar na dispersão dos ingredientes hidrofóbicos e na sua posterior deposição nos fios (2).

1.3.4. Álcoois graxos

Em formulações cosméticas, os surfactantes são, normalmente, misturados com outros ingredientes para obtenção das propriedades e composição finais desejadas. Esses ingredientes podem ser álcoois de cadeias longas, polímeros, ácidos graxos, sais, óleos, entre outros (22; 37). Dessa forma, um cosmético não é caracterizado apenas pela presença de um único ingrediente, mas pelo conjunto de ingredientes adicionados, que podem interagir entre si gerando características totalmente diferentes daquelas desempenhadas pelas moléculas sozinhas.

Os álcoois de cadeias longas e saturadas, comumente chamados de álcoois graxos, por exemplo, podem se comportar como co-surfactantes, diminuindo a CMC de surfactantes, e alterando o CPP e a solubilidade das estruturas de autoassociação. Por isso, eles são capazes de induzir a formação de diferentes fases líquido-cristalinas e têm sido bastante estudados para o melhor entendimento dos sistemas formados (4; 15; 22; 23; 38; 39). Sabe-se que os álcoois graxos têm forte tendência de induzir a formação de fases lamelares ao serem adicionados em soluções aquosas de surfactantes (15; 24), por aumentarem o CPP ao contribuírem para uma razão v/a maior, ou seja, levam ao aumento do volume ocupado pela porção hidrofóbica (cadeia longa de hidrocarbonetos), e não contribuem significativamente para a área ocupada pela porção hidrofílica (grupo $-OH$ é muito pequeno). Além disso, a concentração e o tipo do álcool graxo podem alterar a fase lamelar formada (L_α , L_β), modificando importantes propriedades das formulações (22).

Por fim, além de induzir a formação da fase lamelar, os álcoois de cadeias longas também conseguem modificar as propriedades superficiais do cabelo, deixando-os com caráter mais hidrofóbico (2). Por conta disso, suas principais aplicações cosméticas são em condicionadores para o cabelo, cremes, lubrificantes e loções, ajudando, principalmente, na viscosidade do produto final, e promovendo também maciez aos fios e facilidade ao pentear (22; 37). O 1-hexadecanol, também chamado de álcool cetílico, é um exemplo de aditivo utilizado em diversos produtos presentes no mercado, e também de diferentes estudos que avaliam a influência do álcool graxo em formulações cosméticas (40; 41; 42). Sua estrutura molecular pode ser observada na **Figura 13**.

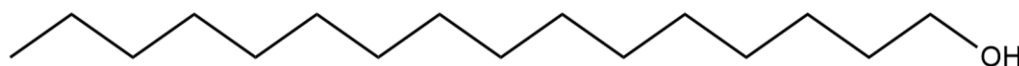


Figura 13 – Estrutura molecular do álcool cetílico (1-hexadecanol), álcool graxo escolhido no estudo em questão, para indução da fase líquido-cristalina lamelar.

Outra curiosidade sobre os álcoois graxos é que sua presença em misturas de fase líquido-cristalina lamelar impacta as propriedades físico-químicas dos sistemas. Fukushima *et al.* observaram que misturas do álcool cetílico e estearílico ($C_{18}OH$) resultam em sistemas de maior viscosidade do que aquelas na presença

dos álcoois graxos sozinhos, ocasionando melhor estabilização das emulsões. No caso de os álcoois graxos estarem sozinhos na presença do surfactante, ou seja, não existir uma mistura dos dois co-surfactantes, cristais hidratados são formados. Já, quando os dois atuam juntos, a fase líquido-cristalina é formada, levando à maior estabilidade do sistema. O motivo que leva a isso é exatamente a diferença de tamanho entre as caudas dos álcoois graxos. Considera-se que essa diferença dificulta o empacotamento dos álcoois graxos para a formação dos cristais hidratados, fazendo com que não seja observada a separação de fases. Porém, se essa diferença das caudas hidrofóbicas for de 6 carbonos ou mais, tende a ocorrer a separação de fases, originando cristais hidratados relativos a ambos os álcoois graxos presentes (43). Além disso, a mistura de álcoois graxos também leva a variações na temperatura de transição lamelar (T_m) pelo mesmo motivo. Nesse caso, na presença de dois co-surfactantes de diferentes tamanhos de cadeia graxa, o empacotamento mais rígido L_β é dificultado e a temperatura de transição lamelar é reduzida, em comparação com os sistemas contendo as moléculas de álcool graxo sozinhas, tal como representado na **Figura 14**.

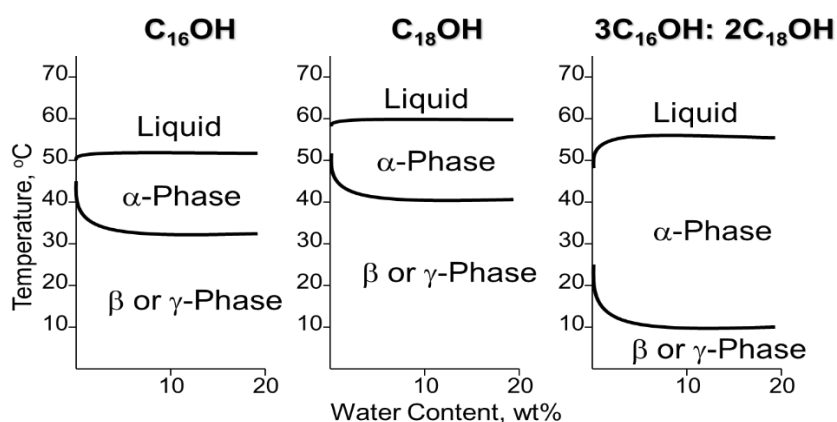


Figura 14 – Influência da mistura de álcoois graxos nas temperaturas de transição da fase lamelar, em comparação com os sistemas na presença dos álcoois sozinhos. Nesse caso, são considerados os sistemas na presença do álcool cetílico (C₁₆OH), álcool estearílico (C₁₈OH) e da mistura dos dois na proporção molar de 3:2. Adaptado da referência (44).

Essa diferença na temperatura de transição se dá pela maior/menor organização do sistema, comparativamente. Por exemplo, os sistemas contendo os álcoois graxos sozinhos tendem a apresentar maior organização, e quanto maior o tamanho da cauda hidrofóbica, mais facilmente esse sistema tende para a transição da fase mais fluida L_α para a fase mais rígida L_β (ou L_γ). Porém, ao juntar os álcoois cetílico e estearílico, aumenta-se a desordem do sistema, devido à diferença do

tamanho das caudas hidrofóbicas, o que leva a temperaturas mais baixas de transição, pois o sistema necessita de uma temperatura inferior para conseguir se organizar o suficiente e formar as fases L_β ou L_γ (43; 44). A diferença entre as fases L_β e L_γ está relacionada com o sistema cristalino formado em cada caso, onde na L_β ele é ortorrômbico, e na L_γ ele é monoclinico.

1.4. A busca por surfactantes alternativos na atual era do consumo consciente e sustentável

“As pessoas não comprem o que você faz, elas comprem o porquê você faz”, garante o autor britânico Simon Sinek. Se antes a população mundial não demonstrava forte preocupação com a preservação ambiental e a qualidade de vida, atualmente, as maiores empresas mundiais sabem a importância do pensamento sustentável e usam desse conhecimento para aumentar suas vendas. Nesse contexto, a formulação de produtos menos agressivos, tanto para os seres humanos, quanto para o meio ambiente, ganhou força, e a tendência é que essa busca pelo consumo mais consciente e sustentável continue crescendo ainda mais nos próximos anos, acompanhado de um aumento significativo no desenvolvimento e na utilização de substâncias químicas ambientalmente compatíveis (3; 45).

E essa necessidade de encontrar alternativas sustentáveis cresce ainda mais se levarmos em consideração que o consumo mundial, seja de cosméticos, embalagens, eletrônicos, alimentos, etc., está cada vez maior, gerando, conseqüentemente, grande quantidade de lixo. O uso de surfactantes em todo o mundo, por exemplo, está aumentando em uma taxa superior à do crescimento populacional, devido às melhorias nas condições de vida e à maior disponibilidade de produtos cosméticos nos países de terceiro mundo. Em paralelo a esse aumento, surgem os problemas relacionados ao seu descarte. Os efeitos destas moléculas nas águas subterrâneas e nas operações de tratamento de resíduos são de particular importância atualmente, onde o caminho mais seguido pela maioria dos países é esperar que a natureza siga seu curso e resolva o problema através dos mecanismos de biodegradação (27).

Sabe-se que o impacto ambiental gerado por moléculas de surfactantes é, de forma geral, determinado pela taxa de biodegradação e pelo comportamento dos derivados gerados nesse processo, em combinação com a toxicidade aquática e a bioacumulação (13). M. Minguet *et al.* comentam sobre a enorme presença dos surfactantes catiônicos monoalquílicos cloreto de cetiltrimetilamônio (C18, CTAC) e cloreto de behentrimônio (C22, BTAC), em condicionadores capilares comercializados. Isso se deve, principalmente, à ótima razão custo/eficácia destes produtos, mas espera-se que em um futuro próximo, o uso de ambos seja bastante restrito. Isso porque existem preocupações com relação à segurança de seres humanos e do meio ambiente, visto que, durante a biodegradação de tensoativos catiônicos quaternizados, há a formação de traços de nitrosaminas (3; 13).

Estudos apontam que moléculas de cloreto de alquil trimetilamônio (TACs) e de sais de alquil dimetilamina (DMAs) não são facilmente biodegradadas, além de apresentarem alta toxicidade aquática. No caso de TACs e DMAs, foi confirmado que quanto maior o tamanho da cadeia alquílica do surfactante, menor a biodegradabilidade da molécula (10). O aumento da consciência ecológica dos consumidores tem afetado bastante o mercado de surfactantes catiônicos. Inúmeras pesquisas são realizadas com a finalidade de encontrar surfactantes que possam servir como alternativas para aqueles ambientalmente incompatíveis (TACs, DMAs). Assim, novas moléculas estão sendo estudadas e desenvolvidas, buscando-se baixa toxicidade ecológica e alta biodegradabilidade, sem perder a performance condicionante (3).

Uma classe de surfactantes que, atualmente, vem sendo bastante pesquisada para suprir essas necessidades são as amidoaminas alquílicas. Estudos relacionados à biodegradação da SAPDMA e da Behenamidopropil dimetilamina (C22, BAPDMA) mostraram que essas moléculas apresentam biodegradabilidade ainda maior do que TACs e DMAs de cadeias curtas, mesmo contendo 18/22 carbonos. Foi comprovado que a presença do grupo funcional amidopropil consegue facilitar o processo de degradação da molécula (10; 46). Assim, as amidoaminas podem ser vistas como uma alternativa interessante aos monoalquílicos quaternários, já que possuem ligações químicas mais susceptíveis a ataque enzimático (peptidases e acilases), o que torna a biodegradabilidade da molécula mais fácil e rápida (13).

A amidoamina alquílica SAPDMA já é encontrada em diversos produtos presentes no mercado atualmente (3; 46). Os resultados de biodegradabilidade para esta molécula são maiores que 90 %, mostrando que ela é, praticamente, toda degradada por microrganismos, mesmo contendo cadeia alquílica grande (10). Além disso, a presença do grupo funcional amidoamina em um surfactante também reduz sua toxicidade aquática em comparação aos sais quaternários de amônio comumente utilizados, sendo este mais um motivo pelo qual as amidoaminas alquílicas podem ser ótimas alternativas ambientalmente amigáveis para o uso em produtos capilares (46).

Atualmente, também existe um grande apelo por parte da sociedade para o uso de matérias-primas de origem natural. Apesar desse ser um tema bastante complexo, é notável a maior procura por ingredientes que atendam à essa demanda, incluindo o uso de surfactantes naturais como uma alternativa aos surfactantes de origem petroquímica, na expectativa de que eles sejam mais sustentáveis para o uso em formulações (47; 48; 49). Sabe-se, porém, que um produto contendo ingredientes de origem natural, não necessariamente tem relação com o fato desse produto ser mais sustentável. Um exemplo disso são os ingredientes de origem vegetal, cujas árvores que os originam precisam ser plantadas, e para isso, áreas vegetais nativas podem ser devastadas na procura pela ampliação desse cultivo, podendo levar, inclusive, à extinção de espécies animais que antes habitavam nesse ambiente, entre outros vários prejuízos. Assim, é possível notar que este é um tema bastante complexo e que vai além da escolha entre produtos naturais ou sintéticos, sendo necessária uma visão mais ampla a respeito do ciclo de vida desses ingredientes e seus impactos no meio ambiente.

Na atualidade, cerca de 50% dos surfactantes usados industrialmente são derivados de matérias-primas petroquímicas, e uma significativa fração ainda vem de origem animal. Os demais são de origem natural ou renovável, podendo ser obtidos por meio de oleaginosas, ou matéria-prima lignocelulósica (27). Por exemplo, para o preparo da SAPDMA, já discutido anteriormente (**Figura 3**), é necessária uma reação entre o ácido esteárico e a DMAPA. Sabe-se que ácidos graxos podem ser facilmente encontrados em óleos vegetais e/ou gorduras animais e, no caso do ácido esteárico, suas principais fontes naturais estão representadas na **Tabela 1**. Os ácidos graxos são, portanto, intermediários químicos bastante

atraentes, devido à sua alta biodegradabilidade, baixo custo e alta biocompatibilidade (8).

Tabela 1 – Composição do ácido esteárico (expresso em porcentagem de ácidos graxos totais) de alguns óleos e gorduras de origem vegetal/animal (50).

ÁLCOOL GRAXO	ORIGEM OLEOSA							
	Vegetal						Animal	
	Semente de Algodão	Coco	Canola	Palma	Soja	Girassol	Banha de Porco	Sebo de Carne
Teor de Oleaginosas (%)	18-20	65-68	40-45	45-50	18-20	35-45	-	-
Ácido Esteárico C18:0	3,0-6,5	2,0-4,0	0,8-3,0	3,5-6,0	2,0-5,4	2,7-6,5	8-22	15-30

A DMAPA é normalmente sintetizada pela reação de Michael entre a dimetilamina e a acrilonitrila, passando por uma etapa subsequente de hidrogenação. Ela é uma diamina, usada na síntese de diferentes tipos de surfactante, como por exemplo, da cocamidopropil betaína, que está presente em diversos produtos cosméticos do mercado, como sabonetes, shampoos, condicionadores capilares, etc. A dimetilamina pode ser abundantemente encontrada em animais e plantas, sendo viável, portanto, obtê-la de forma não sintética (51) e, preferencialmente, de origem vegetal. Já a acrilonitrila não é formada naturalmente, ou seja, apenas pode ser obtida de forma sintética (52). Dessa forma, a SAPDMA pode ser considerada um ingrediente derivado natural, já que pode ser obtida (caso o fabricante tenha interesse) através de processos químicos definidos, e com pelo menos 50 % do seu peso molecular proveniente de origens naturais (com base no padrão ISO 16128-1:2016 – *International Organization for Standardization* – para ingredientes derivados naturais). Essa característica também a torna mais visada para uso por empresas de cosméticos, a quais têm buscado a maior utilização de ingredientes naturais, para atender às exigências dos consumidores.

1.5. Revisão bibliográfica: Estudos envolvendo a SAPDMA e outras amidoaminas alquílicas

Além da maior compatibilidade ambiental, as amidoaminas alquílicas também apresentam outras propriedades e características que as tornam bastante interessantes para aplicações e estudos. A boa ação condicionante e a formação da fase líquido cristalina lamelar, as tornam ótimas escolhas para aplicações em condicionadores e máscaras capilares, onde elas podem servir como substitutas aos catiônicos tradicionais (4; 3). Se antes surfactantes como CTAC e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), eram mais utilizados e estudados para entendimento de sistemas contendo cristais líquidos liotrópicos, atualmente, sabe-se que esses sistemas também podem ser obtidos utilizando surfactantes a base de amidas, como a SAPDMA (4). Além disso, elas também podem ser usadas na elaboração de sistemas sensíveis a determinados estímulos internos/externos, como variação de temperatura, pH, CO₂, eletrólitos, etc. (8; 53; 54; 7; 55; 56). A SAPDMA, por exemplo, é uma amidoamina alquílica sensível à variação de pH, já que adquire sua carga positiva apenas em meio ácido através do equilíbrio representado na **Figura 15** (8).

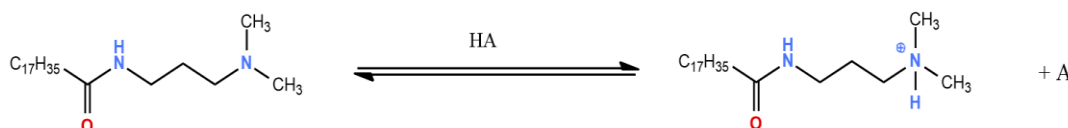


Figura 15 – Equilíbrio entre a SAPDMA e a SAPDMAH⁺ na presença de ácido, liberando também o ânion relativo ao ácido utilizado.

Hao L. *et al.* (8) estudaram o comportamento de reversibilidade controlada da SAPDMA, a partir de ajustes de pH, em presença do ácido cítrico. O estudo tem foco na formação de emulsões, onde eles associam sua estabilidade à formação ou não de interações entre o surfactante e o ácido cítrico presentes. Apesar de avaliarem também o sistema contendo apenas SAPDMA e ácido cítrico, não fica claro como é feito o preparo dessas amostras e as proporções SAPDMA:Ácido utilizadas, já que o único preparo citado no texto conta com adição de óleos desde o início para obtenção das emulsões. Ao que parece, eles se baseiam no mesmo preparo, porém adicionando apenas água ao invés da mistura água + óleo, mas isso não é mencionado. Além disso, eles adicionam HCl ao preparo, mas não fica claro

se nas amostras onde eles avaliam as interações entre SAPDMA e ácido há a presença ou não do ácido clorídrico e em que ponto especificamente esse ácido é adicionado ao sistema. Porém, é possível concluir algumas observações interessantes.

Através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, os autores confirmam a desprotonação do ácido cítrico, ou seja, a formação do carboxilato COO^- , e também concluem que há a formação de um complexo entre a SAPDMA e o ácido cítrico. Segundo o artigo, a complexação ocorre por interação eletrostática, onde uma molécula de ácido cítrico, contendo todos os seus grupos carboxílicos desprotonados, conseguiria interagir com até 3 moléculas de SAPDMA, as quais estariam carregadas positivamente. Também é feita uma avaliação do pH, variando-se esse valor com a adição de HCl ou NaOH. Tendo em vista os valores de pKa do ácido cítrico ($\text{pKa}_1 = 3,13$, $\text{pKa}_2 = 4,76$ e $\text{pKa}_3 = 6,39$), eles chegam a conclusão de que em sistemas de pH 5,5, dois dos grupos carboxílicos do ácido estão desprotonados, e que no pH 7 tem-se a dissociação completa do ácido. As associações intermoleculares entre SAPDMA e ácido cítrico são observadas apenas para valores de pH inferiores a 6, onde quanto menor o valor de pH maior a interação entre ânions e SAPDMA. Em pH = 2,2, eles observam a maior estabilidade das emulsões obtidas, devido à maior interação existente.

Além disso, também é realizada uma avaliação sobre o comportamento da SAPDMA através de medidas de potencial zeta, concluindo que em pH abaixo de 7, a amidoamina já se mostra positiva, o que tem relação com o seu valor de pKa de 9,40. O ponto isoelétrico é em torno de 5,5, e eles comentam sobre o fato da complexação entre SAPDMA e ácido cítrico em valores de pH próximos a 5,5 ser menos favorável, devido à baixa contribuição eletrostática das interações intermoleculares presentes. Já em valores mais baixos de pH, essas interações se intensificam, contribuindo para a complexação. Porém, como eles não comentam em que ponto eles adicionam HCl/NaOH, é difícil usar esses resultados como base para o atual projeto. Além disso, eles não avaliam as estruturas coloidais que podem ser formadas e também não comparam com outros ácidos que poderiam ser usados ao invés do ácido cítrico. Finalmente, não consideram como a presença dos eletrólitos fortes Na^+ e Cl^- podem influenciar na formação das estruturas coloidais,

bem como nas interações entre a SAPDMAH⁺ e os íons formados a partir da desprotonação do ácido cítrico.

Outros trabalhos também fazem o estudo da variação de pH, entre outros estímulos, em sistemas de amidoaminas, porém com estruturas moleculares diferentes da SAPDMA. W. Kang *et al.* (53), estudam a interação da Erucamidopropil dimetilamina (UC₂₂AMPM) – uma amidoamina C22, contendo uma dupla ligação em sua cadeia carbônica – com isômeros do ácido ftálico, afirmando que, em condições ácidas, a UC₂₂AMPM pode ser protonada e agir como um quaternário de amônio. Eles também propõem interações eletrostáticas entre os dois componentes, e comentam sobre a presença de ligações de hidrogênio que auxiliam na atração entre o surfactante e o ácido. O resultado dessa interação é a formação de uma estrutura específica, que pode atuar como um surfactante dupla cauda, o qual possui grande tendência de se agregar formando micelas gigantes (Figura 16).

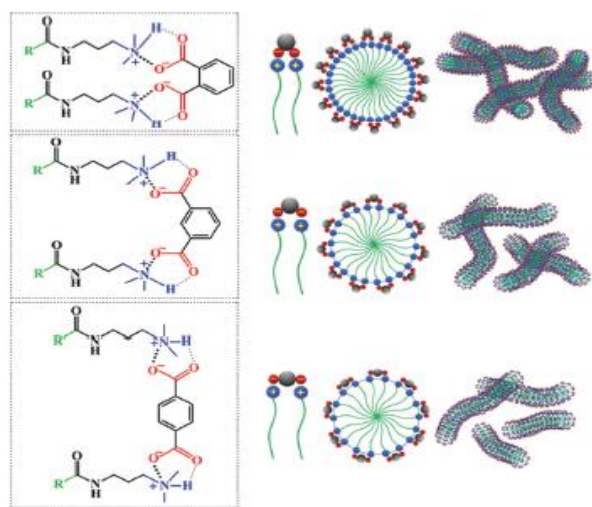


Figura 16 – Representação das interações não covalentes que podem ocorrer entre uma amidoamina e um ácido dicarboxílico, proposta no estudo de Kang W. *et al.*, levando a formação de micelas gigantes com características diferentes (53). Imagem reproduzida com permissão do autor.

Para propor essa interação específica ilustrada na **Figura 16**, eles também se baseiam em outros artigos que estudam sistemas parecidos, como o trabalho de Chu *et al.* (7), que utiliza o mesmo surfactante, e o de Lu *et al.* (56), que utiliza outra amidoamina C18, a Oleoamidopropil dimetilamina (DOAPA), também contendo uma ligação dupla na cadeia carbônica. A presença de micelas gigantes é detectada em todos os sistemas obtidos por W. Kang *et al.*, através de imagens de Cryo-TEM,

os quais foram preparados na proporção molar 2:1 (UC₂₂AMPM:Ácido). Porém, eles observam que os comportamentos reológicos são distintos, devido às mudanças nas posições dos grupos carboxílicos do ácido ftálico, mostrando que a estrutura molecular do ácido interfere nas estruturas coloidais e a viscosidade do produto final.

Em seus resultados, eles comentam que a menor distância entre os grupos carboxílicos do ácido ftálico (posição orto, *o*-EAPA), levam à formação de estruturas com maior valor de CPP e, consequentemente, de micelas gigantes mais densas e compridas. Assim, o sistema *o*-EAPA possui maior habilidade espessante quando comparado aos demais (posições –meta e –para). Esses resultados são interessantes para o atual projeto, pois mostram que a estrutura molecular do ácido, utilizado na protonação da amidoamina alquílica, pode interferir nas estruturas coloidais formadas. Além disso, também se observa o forte impacto que isso gera nas propriedades viscoelásticas da solução final, afetando as aplicações práticas deste sistema. Por fim, eles avaliam os sistemas em diferentes valores de pH, confirmando o comportamento viscoelástico responsivo do *o*-EAPA, *m*-EAPA e *p*-EAPA, que apenas ocorre em uma faixa de pH de 6,17 – 7,33, 6,17 – 7,48 e 6,17 – 7,43, respectivamente. Nesse caso os maiores valores de pH levam à menor viscosidade dos sistemas, devido à mudança dos agregados formados. Como conclusão, eles comentam sobre o fato de os três sistemas serem responsivos com a variação de pH, porém o *o*-EAPA apresenta uma maior queda na viscosidade, relacionada ao maior valor de viscosidade máxima que esse sistema atinge.

Chu *et al.* (7) avaliaram um sistema bastante parecido, porém utilizando o ácido maléico ao invés do ftálico. A concentração de UC₂₂AMPM usada nas amostras foi de 50mM, e eles também observam micelas gigantes sensíveis à variação de pH, as quais alteram a viscosidade da solução de maneira fácil, rápida, e de ótimo custo benefício. Utilizando o ácido clorídrico e o hidróxido de sódio, eles prepararam amostras com diferentes valores de pH, para uma avaliação da sensibilidade dessas estruturas. Em seus resultados, eles explicam que as amostras com pH abaixo de 6,51 são sistemas de micelas gigantes altamente viscosos e transparentes, e aquelas de valores entre 7,29 e 9,45 se apresentam esbranquiçadas e pouco viscosas. As micelas gigantes são completamente destruídas e ocorre separação de fases para as amostras com pH acima de 9,80. Eles também afirmam

que a natureza química da reversibilidade estudada está relacionada com a quaternização da amina terciária do surfactante. Assim como no estudo mencionado anteriormente, os autores não consideraram o efeito da força iônica na formação e estabilidade das micelas.

Lu *et al.* (56) estudaram a DOAPA, uma amidoamina sensível à adição de CO_2 , podendo ter suas propriedades reguladas. Na presença do CO_2 em meio aquoso, ocorre a formação do bicarbonato (H_2CO_3), e a molécula torna-se positivamente carregada atuando como um surfactante catiônico. Com a mudança do pH do meio pelo borbulhamento de N_2 , é possível passar de um fluido viscoelástico, quando a DOAPA se autoassocia formando vesículas, para um fluido com viscosidade próxima à da água, onde haveriam apenas micelas esféricas. O estudo tem maior foco na compreensão da adição de polímeros ao sistema, já que, segundo eles, esse sistema da DOAPA em presença de CO_2 já é bastante estudado e compreendido. Outros estudos também envolvem a mudança de propriedades do sistema a partir da adição de CO_2 , como no caso Wang J. *et al.* (55), que avaliam a UC₂₂AMPM em sua forma de bicarbonato, e observam a formação de micelas gigantes com a adição de CO_2 , e mas com a adição de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ esses agregados micelares não são formados, onde a formação do $\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$ leva a desprotonação do surfactante, existindo também uma reversibilidade no sistema com a troca de pH.

A tendência de formação da fase líquido-cristalina lamelar em sistemas de SAPDMA, na presença de álcoois graxos, foi confirmada no trabalho de P. Kudla *et al.* (4). Eles utilizam a amidoamina, em presença do ácido láctico, e uma mistura de dois álcoois graxos (1-hexadecanol e 1-octadecanol) para obtenção dos sistemas de fases lamelares. As amostras estudadas contêm 90% (m/m) de água, e 9,5% (m/m) da mistura surfactante + álcoois graxos, variando-se a proporção entre estes dois ingredientes em intervalos de 0,5%, na faixa de 0 – 9,5%. Além disso, a porcentagem de 0,5% faltante era completada com reguladores de força iônica e pH (cloreto de sódio e ácido láctico) e agentes conservantes (parabenos). Dessa forma, eles montaram um diagrama de fases avaliando diferentes razões surfactante/álcool graxo, para diferentes temperaturas (0 – 80°C). A caracterização dos cristais líquidos liotrópicos formados foi realizada por diferentes técnicas, sendo elas: a calorimetria diferencial de varredura (DSC), para observação das transições de fases; a microscopia de luz polarizada em temperatura controlada, para observação

da birrefringência dos cristais-líquidos; e SAXS/WAXS para comprovação da presença de fases lamelares, através dos picos de Bragg observados nos gráficos.

Apesar do estudo ser voltado para o preparo de emulsões segundo o título do artigo, o diagrama de fases montado (**Figura 17**), assim como todas as amostras analisadas no trabalho, não levam a adição de óleo. Além disso, não fica claro, mais uma vez, a proporção molar SAPDMA:Ácido utilizada no preparo das amostras, já que o foco não era uma avaliação da influência do ácido e sim da proporção entre surfactante e álcoois graxos. Porém, sabe-se que o ácido utilizado pode alterar as estruturas formadas, o que torna esse diagrama de fases uma possível base apenas para sistemas contendo SAPDMA e ácido láctico, e não para sistemas contendo essa amidoamina de forma geral.

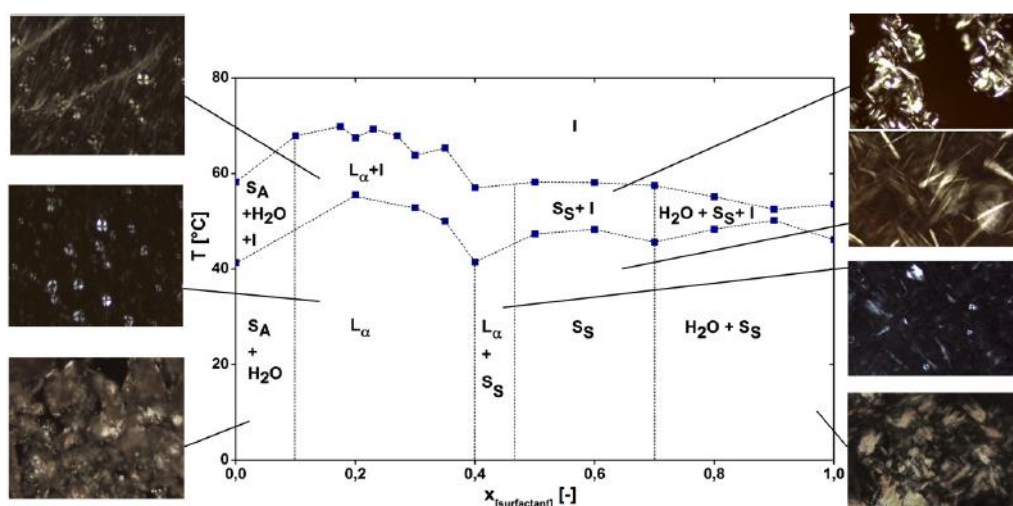


Figura 17 – Diagrama de fases da mistura de água, 1-hexadecanol, 1-octadecanol e SAPDMA. A concentração de álcoois graxos e surfactante varia especificamente entre 0% e 9,5% em uma quantidade total de 9,5%. A quantidade de água se mantém constante, $x_{[surfactant]}$ se refere à razão molar entre surfactante e álcool graxo. I: Fase isotrópica (considerada como uma fase micelar), L_α : Fase lamelar (pode englobar as fases L_α e L_β), SA: cristais de álcool graxo, S_S : cristais de surfactante (4). Imagem reproduzida com autorização do autor.

Para a formação do diagrama de fases eles usufruem bastante dos resultados de microscopia de luz polarizada em temperatura controlada, o que pode ser uma ótima técnica de auxílio na caracterização de cristais líquidos, mas não uma técnica inequívoca para ser usada como base na elaboração de um digrama de fases, principalmente em um sistema onde tem-se mais de 3 ingredientes presentes. Além da microscopia, outras técnicas também auxiliaram na elaboração do diagrama de fases, para maior estudo da fase-líquido cristalina formada, quando a mesma era confirmada pela microscopia de luz polarizada, por meio do aparecimento de cruzes

de malta. Assim, as técnicas de SAXS e DSC, levaram à maior compreensão da fase líquido-cristalina formada e da transição de fases das bicamadas, respectivamente. Vale frisar que as cruzeiras de malta podem estar associadas à presença dessa fase líquido-cristalina, mas birrefringências de forma geral também podem fazer esse papel. Além disso, cristais de álcool graxo hidratados também podem gerar as cruzeiras de malta quando analisados por microscopia de luz polarizada. Para uma fração de $x_{\text{SAPDMA}} = 0,175$ eles observaram que a fase L_β seria formada em menores temperaturas e a fase L_α em maiores temperaturas, de acordo com o diagrama mostrado, tal como era de se esperar.

Uma publicação que apresenta algumas poucas informações a respeito do uso de diferentes ácidos em um sistema de amidoamina alquílica, é o trabalho de Minguet M. *et al.* (3), onde ao invés de utilizar a SAPDMA, eles estudam a BAPDMA em sua forma de sal cloreto (BAPDMA-HCl). No texto, além dos resultados obtidos, eles também compartilham uma análise de mercado, visto que os autores são corporativos e fazem parte da indústria Kao Chemicals Europe. Eles comentam sobre a importância da escolha do ácido e a influência do contra-íon na ação condicionante e na estabilidade das formulações. Segundo eles, isso vem sendo exaustivamente estudado, e vários ácidos já foram testados, incluindo inorgânicos, como o clorídrico e o fosfórico, e orgânicos, como os ácidos acético, málico, succínico, láctico, glutâmico, cítrico, etc. Porém, eles não mostram resultados ou referências a respeito destes testes, compartilhando apenas que os ácidos inorgânicos proporcionam viscosidades menores que os ácidos orgânicos, e que, em termos de performance condicionante, os melhores ácidos orgânicos foram o láctico, o succínico e o málico. Dentre estes, o ácido láctico é normalmente selecionado por razões econômicas.

Eles fizeram o estudo da solubilidade da BAPDMA-HCl utilizando a tensiometria, e concluem que ela é 10 vezes maior que a de outras amidoaminas na forma de sal cloreto, com cadeias alquílicas menores (SAPDMA ou amidoamina C20). Dessa forma podemos concluir que, segundo esse trabalho, a CMC da SAPDMA em presença de HCl é da ordem de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Nos resultados de tensiometria para a BAPDMA, são observadas duas quedas na curva obtida, associando a duas agregações distintas conforme aumenta-se a concentração de surfactante. A primeira concentração crítica observada é relacionada com a

formação de um agregado pré-micelar, e a segunda, com a formação de um agregado do tipo micela. Para maior compreensão dos agregados formados, eles utilizaram um corante solúvel em fase oleosa na intenção de entender se o agregado poderia solubilizar ou não esse corante. Como a solubilização ocorre próxima ao início da segunda agregação, esta seria a concentração de formação de um agregado do tipo micelar.

Porém, por fim, eles não concluem qual é a estrutura dos agregados formados, e comentam que seria interessante descobrir que tipo de agregados são realmente obtidos em cada concentração crítica. Eles apenas citam um outro trabalho (19), mas que avalia um surfactante bastante diferente – o brometo de didodecildimetilamônio (DDAB) – um surfactante dupla cauda, contendo uma amina quaternária. Neste trabalho, eles também observam duas quedas em medidas de tensiometria, e associam à formação de vesículas e posteriormente, de sistemas bifásicos, incluindo vesículas multilamelares e solução isotrópica. Porém, não se pode associar esses resultados àqueles relativos às amidoaminas alquílicas, visto que são sistemas diferentes, e que podem formar estruturas coloidais também diferentes.

Ainda é possível encontrar na literatura trabalhos que estudam a SAPDMA em presença de ácidos graxos, como nos estudos de Wang M. e Kim J.C., que avaliam o ácido cinâmico 2-hexadeciloxi (HOCA) (54) e de Yang X. e Kim J.C., a respeito do ácido esteárico (57), onde ambos observam formação de vesículas. No trabalho de Wang M. e Kim J. C. eles comentam sobre o fato da SAPDMA possuir dos grupos metilas volumosos na cabeça polar do surfactante, o que acarreta em um valor de CPP menor que 1. Dessa forma, bicamadas e vesículas seriam dificilmente formadas. Porém, com a adição de ácidos graxos, o equilíbrio químico entre o sítio básico do grupo amino da SAPDMA e o próton ácido do grupo carboxílico formam uma forte interação eletrostática entre ambas as moléculas com a consequente formação de um conjugado que se assemelha a um surfactante dupla-cauda, tal como ocorre em sistemas contendo a SAPDMA e o HOCA, por exemplo, onde a espécie conjugada SAPDMA–HOCA apresenta maior volume de cauda, contribuindo para maiores valores de CPP. Dessa forma, como o parâmetro de empacotamento se aproxima de 1, as vesículas podem ser formadas no meio aquoso. Novamente, nesse caso, o interesse é estudar a sensibilidade do sistema com a

variação de pH, onde eles concluem que em condições extremamente ácidas a espécie conjugada formada entre o surfactante e o ácido, através da forte interação eletrostática, é mais instável, como por exemplo em pH 3.

Já no trabalho de Yang X. e Kim J.C., eles avaliaram diferentes proporções molares de SAPDMA/ácido, concluindo que quanto maior o desvio com relação à proporção 1:1, menor é o grau de formação das vesículas e menor o tamanho das mesmas. Através da técnica de microscopia invertida, observam-se vesículas grandes multilamelares, de diâmetros entre 5 e 30 μm , para a proporção de 1:1. Eles concluem que a proporção molar ótima para a formação das vesículas, para esse sistema específico, é de 1:1. Isso porque nas demais proporções testadas, como 2:1, 3:2, 1:3, entre outras, um excesso de surfactante ou de ácido graxo pode ser incorporado à vesícula, desintegrando-as. Eles também avaliam o efeito da sonicação dessas amostras, concluindo que essas vesículas diminuem com a aplicação de alta energia, passando de alguns micrômetros para nanômetros. Eles também avaliaram os tamanhos dessas vesículas através de um analisador de tamanho de partícula, onde eles concluíram que antes de sonicar as curvas se apresentavam bimodais e mostravam tamanhos muito grandes. Depois da ultrassonicação, as curvas ainda se apresentavam bimodais, mas os tamanhos analisados eram menores, porém ainda mostravam vesículas grandes, variando entre 529 e 2318 nm, sendo a proporção de 1:1 com tamanhos de $2318,2 \pm 310,6$ nm.

De forma geral, é possível notar uma certa versatilidade nos sistemas contendo amidoaminas alquílicas, que apresentam forte influência dos ingredientes adicionados a esse sistema. Os pontos citados de formação de fase lamelar e de formação de sistemas responsivos, por exemplo, tornam a Estearamidopropil dimetilamina um surfactante bastante visado e utilizado atualmente, principalmente pelo mercado de cosméticos. Porém, poucos são os estudos presentes na literatura detalhando melhor o comportamento deste surfactante em meio aquoso, e como pôde ser visto, quando encontrados, estes estudos não se apresentam de forma clara e objetiva, gerando dúvidas e dificultando o maior entendimento dos sistemas. Soma-se a isso a enorme quantidade de patentes envolvida por trás de formulações e estudos contendo a SAPDMA, as quais acabam por restringir o maior acesso ao conhecimento destes sistemas, dificultando a compreensão das estruturas coloidais

formadas e das interações existentes. Sabe-se que inúmeros ácidos podem desempenhar essa função, como os ácidos láctico, cítrico, glutâmico e clorídrico, e que o CPP é alterado com a mudança dos contra-íons, mas os estudos voltados para essa área ainda não são apresentados de forma clara na literatura (21).

1.6. Técnicas de caracterização

Diferenças na faixa coloidal de um sistema podem gerar aparências, funcionalidades, estabilidade e impressões sensoriais variadas. Dessa forma, compreender o sistema em sua escala nano- e micrométrica, incluindo análises de tamanhos, formatos e morfologias das estruturas, são essenciais para elaborar formulações cosméticas macroscopicamente agradáveis, e que levem o sensorial desejado ao consumidor. Sendo assim, o atual estudo utiliza-se tanto da observação macroscópica das amostras preparadas, quanto de técnicas de espalhamento e microscopia óptica convencional para caracterização dos sistemas.

Por um lado, as técnicas de espalhamento oferecem resultados bastante precisos, realizando uma média por meio de avaliações em escala espacial durante determinado tempo de análise. Por outro, os microscópios ópticos podem fornecer imagens diretas, onde é possível analisar propriedades locais da amostra (58). Quanto às faixas de tamanho, a microscopia óptica analisa objetos de centenas até milhares de micrômetros. Já as técnicas de espalhamento analisam em faixas menores, de acordo com a técnica escolhida, podendo variar de 1 a 1000 nm, permitindo a avaliação dos sistemas a nível micelar, que incluem a associação e a organização desses agregados.

1.6.1. Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica que envolve o uso da luz visível e uma série de lentes capazes de ampliar objetos pequenos. Ela pode auxiliar na melhor compreensão de detalhes na maior extremidade da escala coloidal, e avaliar o comportamento local das estruturas de uma amostra, algo que não é possível de

averiguar usando as técnicas de espalhamento. Assim, os motivos de se utilizar a microscopia óptica neste estudo são dois: (1) comparar os diferentes sistemas por meio das imagens obtidas utilizando-se análises de microscopia óptica convencional e, (2) utilizar a microscopia de luz polarizada para detectar a presença, ou não, de fases líquido-cristalinas anisotrópicas.

Como citado anteriormente, cristais líquidos anisotrópicos, como a fase lamelar, podem apresentar o fenômeno da birrefringência quando analisados pela microscopia de luz polarizada. Isso ocorre porque a propagação da luz normal/polarizada será diferente para estruturas isotrópicas e anisotrópicas, onde estas últimas são consideradas materiais birrefringentes, capazes de rodar o plano da luz polarizada por não possuírem todas as suas direções iguais. Dessa forma, ao incidir um feixe de luz polarizada sobre a superfície de um material anisotrópico, ele se propaga com diferentes velocidades e direções, nos diferentes eixos. Já no caso de materiais isotrópicos, a luz vai se propagar com mesma velocidade e direção, nos diferentes eixos. Sendo a luz polarizada uma luz que se propaga em apenas um plano, se colocarmos em seu trajeto um segundo filtro (analisador), que permita a passagem neste mesmo plano, a luz polarizada passará sem dificuldades. Porém, se girarmos o analisador em 90° , a luz não conseguirá passar. Dessa forma, se tivermos entre um polarizador e um analisador perpendiculares, uma amostra anisotrópica, será possível observar a passagem de luz, ainda que com intensidade reduzida, devido à rotação do plano da luz polarizada (15).

1.6.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*) é uma técnica não-invasiva utilizada para determinar o tamanho de partículas que se encontram em suspensão, na faixa de dezenas a centenas de nanômetros. As medidas se baseiam no fenômeno de espalhamento de luz, com análises da intensidade de luz em função do tempo. Isso é possível graças ao movimento browniano das partículas espalhadoras, levando a flutuações da intensidade de luz espalhada, as quais podem fornecer o coeficiente de difusão e informações de dimensão através do uso de funções estatísticas e de correlação. Quanto menores as partículas, mais rapidamente elas se

movem, e maior será a frequência dessa oscilação. Em contrapartida, o oposto ocorre com as partículas maiores (59; 60). Valores de raio hidrodinâmico (R_H) podem ser estimados a partir do coeficiente de difusão, D , através da relação de Stokes-Einstein (**Equação 3**).

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D}$$

Equação 3 – Relação de Stokes-Einstein, a qual estima o valor de raio hidrodinâmico (R_H) a partir do coeficiente de difusão (D).

onde k_B é a constante de Boltzmann, η_0 é a viscosidade do solvente e T é a temperatura absoluta da amostra durante o experimento. Apesar de ser ideal para partículas esféricas, a técnica de DLS também pode ser utilizada para outras geometrias, onde o raio hidrodinâmico será aproximado para o de uma esfera que se difunde na mesma velocidade que a partícula medida.

As informações da dinâmica e do tamanho das partículas são obtidas pelo uso de uma função de autocorrelação $g_2(q, \tau)$, que descreve a intensidade detectada em função do tempo de experimento (**Equação 4**). Dessa forma, a intensidade de luz espalhada é medida em um dado tempo t , $I(t)$, e comparada com a intensidade após um intervalo de tempo muito curto $I(t + \tau)$. O equipamento possui um correlator que mede o grau de semelhança entre os dois sinais para todos os valores de t dentro de um intervalo T de observação.

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Equação 4 – Função normalizada de autocorrelação da intensidade, $g_2(q, \tau)$.

A função normalizada de autocorrelação do campo elétrico é, então, utilizada para correlacionar o movimento das partículas em relação umas às outras, visto que a partir da flutuação de intensidade, não é possível saber como cada partícula se move. A correspondência entre as funções $g_1(q, \tau)$ e $g_2(q, \tau)$ está representada na **Equação 5**, onde β é um fator relacionado ao desvio da correlação ideal e à geometria experimental.

$$g_2(q, \tau) = 1 + \beta |g_1(q, \tau)|^2$$

Equação 5 – Relação entre a função de autocorrelação de intensidade detectada e a função de autocorrelação do campo elétrico.

Para um sistema em que, além de monodisperso e diluído, as partículas não interagem entre si, é possível relacionar a função de autocorrelação com a capacidade da partícula de se difundir no meio durante τ , e ajustar o decaimento exponencial em função de τ para obtenção do valor de D , em determinado q . Porém, para sistemas polidispersos, os métodos mais adequados para realizar os ajustes são baseados na transformada de Laplace, que fornecem uma distribuição de todas as populações nos tempos de decaimento.

A partir de uma distribuição de τ , tem-se a distribuição das taxas de decaimento ($\Gamma = \tau^{-1}$), gerando, por fim, a distribuição de tamanhos. Essas considerações matemáticas e estatísticas só podem ser aceitas se estivermos falando de um regime difusivo. Essa condição é verificada através de análises em diferentes ângulos, obtendo-se a taxa de decaimento experimental para cada um deles. Assim, é possível construir um gráfico de Γ em função de q^2 onde, para um regime difusivo, espera-se obter um gráfico linear em que o coeficiente angular corresponderá ao coeficiente de difusão.

1.6.3. Potencial zeta

A medida de potencial zeta auxilia na maior compreensão sobre a estabilidade do sistema, e se baseia na diferença de potencial entre o plano de cisalhamento e a superfície da partícula (ou do agregado) presente. De forma geral, sabe-se que a maior parte das partículas e agregados adquire uma carga elétrica superficial quando em meio aquoso, e essa carga superficial influencia na distribuição dos íons próximos a ela. Os íons de carga oposta são atraídos pela superfície, enquanto que os íons de carga de mesmo sinal são repelidos para mais longe da superfície. A partir dessa distribuição de íons, tem-se então a teoria da dupla camada elétrica, que trata da intensidade de potenciais elétricos na superfície carregada (15; 17).

A dupla camada elétrica pode se originar da formação do próprio agregado micelar, o qual pode ser constituído por surfactantes que apresentam carga na porção hidrofílica, ou da adsorção de moléculas carregadas presentes na solução, como polieletrólitos. Ela consiste em uma primeira camada de menor mobilidade,

formada por íons fortemente ligados à superfície carregada (camada de Stern), e outra região adjacente com íons de maior mobilidade, que se situa entre o plano de Stern e o plano de cisalhamento. A partir deste último, é dito que os íons já não influenciam na carga elétrica da partícula, e tem-se, portanto, a camada difusa (15; 17). Na **Figura 18** é possível ver a ilustração da dupla camada elétrica.

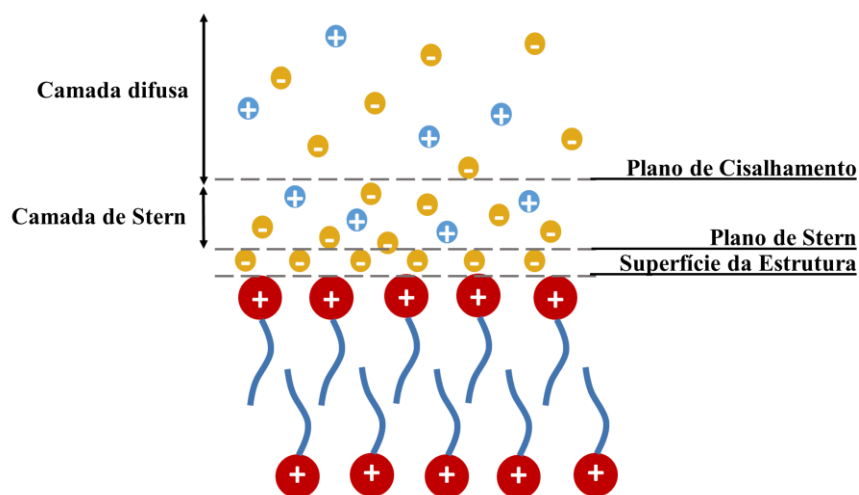


Figura 18 – Representação da dupla camada elétrica, na superfície de uma bicamada, formada por surfactantes catiônicos. A dupla camada elétrica é formada pela primeira camada de íons de carga contrária à da partícula, com menor mobilidade, e da camada de Stern.

O potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito é chamado de potencial zeta (ζ). Quanto maior o potencial zeta, mais provável que o sistema seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação. Ele não pode ser medido diretamente, e por isso usa-se uma medida indireta para o seu cálculo. A técnica mais utilizada é através da mobilidade eletroforética, que se baseia no movimento de partículas carregadas mais os materiais ligados a elas em relação a um líquido estacionário, por efeito de um campo elétrico aplicado. A amostra é colocada em uma célula com dois eletrodos, e aplica-se um potencial elétrico. Assim, as partículas de carga elétrica líquida se movem em direção ao eletrodo de carga contrária. Quanto maior a quantidade de carga e o campo elétrico aplicado, mais rápida é essa mobilidade (17).

A mobilidade eletroforética pode ser calculada pela razão entre a velocidade de deslocamento e o campo elétrico aplicado, expressa em ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). A velocidade eletroforética é determinada medindo o tempo necessário para uma partícula percorrer uma distância fixa numa escala calibrada. Essa mobilidade depende de

diversos fatores como pH, força iônica, adição de íons de carga contrária, adição de agente tensoativos, entre outros (17).

Para superfícies curvas, a forma da dupla camada é descrita em termos de “ κa ”, que é a relação entre o raio de curvatura e a espessura da dupla camada. Considerando o valor de “ κa ” grande, podemos usar a equação de Smoluchowski, chegando na **Equação 6**.

$$\mu_E = \frac{v_E}{E} = \frac{\zeta \varepsilon}{\eta}$$

Equação 6 – Definição da mobilidade eletroforética μ_E , que é a razão entre a velocidade de deslocamento e o campo elétrico aplicado e relação com a equação de Smoluchowski.

Onde μ_E é a mobilidade eletroforética, v_E é a velocidade eletroforética, E é a intensidade do campo elétrico, η é a viscosidade do meio e ε a permitividade do meio eletrolítico (17).

A partir da expressão de definição da mobilidade eletroforética, é possível deduzir a mobilidade eletroforética de uma partícula não-condutora em todos os pontos da superfície, a qual deve ser independente de seu tamanho e forma, desde que o potencial zeta permaneça constante. Henry desenvolveu uma equação eletroforética de caráter geral, onde para partículas não-condutoras, tem-se a **Equação 7**.

$$\mu_E = \frac{\zeta \varepsilon}{1,5\eta} f(\kappa a)$$

Equação 7 – Equação eletroforética de caráter geral, desenvolvida por Henry, para partículas não-condutoras.

Onde $f(\kappa a)$ é, então, considerado 1,5 (equação de Smoluchowski) (17). Dessa forma, chega-se a **Equação 8**, que é utilizada para o cálculo do potencial zeta.

$$\mu_E = \frac{\varepsilon_0 \zeta}{\eta}$$

Equação 8 – Cálculo da mobilidade eletroforética μ_E , considerando a equação de Smoluchowski.

Onde ε_0 é a constante dielétrica do líquido.

1.6.4. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

O SAXS é uma técnica não-invasiva que se baseia no espalhamento de raios X, os quais possuem comprimento de onda menor que o da luz, permitindo a análise de estruturas de tamanhos menores do que aquelas analisadas por DLS. Além disso, o objetivo de se analisar a baixos ângulos (baixos valores de q) é que, dessa forma, é possível investigar partículas maiores do que aquelas analisadas por DRX (Difração de Raios X), na faixa de 1 a 100 nm (61; 62). O vetor de espalhamento (q) pode ser obtido conforme mostrado na **Equação 9**.

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

Equação 9 – Cálculo do vetor de espalhamento (q), inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação incidida (λ).

Quando o raio X é incidido em uma amostra de partículas com tamanho similar ao seu, ocorre uma diferença de fases entre as ondas que atingem pontos diferentes dentro de uma mesma partícula. Devido à esta diferença de fases, é gerado um padrão de interferência, referente ao espalhamento resultante de uma única partícula analisada. Este padrão é denominado de fator de forma, $P(q)$, e será característico de acordo com o formato e o tamanho das partículas. Ao final de cada medição, é possível obter uma imagem que se assemelha a uma curva de nível, a qual expressa a intensidade espalhada em função do ângulo de espalhamento, $I(\theta)$, ilustrada na **Figura 19**. Nela, as regiões mais claras são as de maior intensidade de radiação, e as menos claras de menor intensidade. A partir da integração azimutal dessa imagem, é possível obter o gráfico de $I(q)$ em função de q , que é o perfil de espalhamento da amostra analisada, descrito na **Equação 10**, sendo n o número de partículas (61; 62).

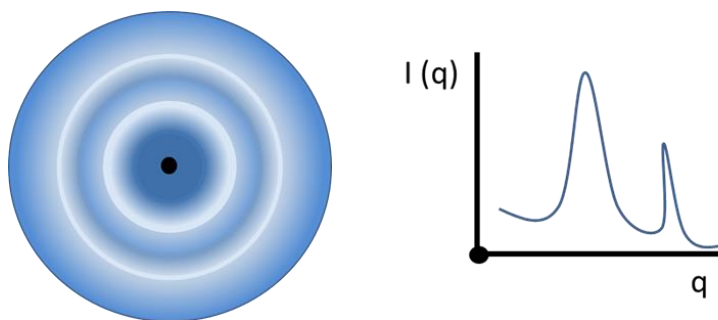


Figura 19 – Ilustração de uma curva de nível, semelhante ao que se registra no detector de um equipamento de SAXS. A partir da integração azimutal dessa imagem, é possível obter o gráfico de $I(q)$ em função de q .

Quando o padrão de interferência de uma partícula sofre interferência com o da partícula vizinha, normalmente ocorrendo para amostras em maiores concentrações, o padrão de espalhamento será proveniente do padrão de interferência entre as partículas, dando origem ao chamado fator estrutura, $S(q)$. Dessa forma, quanto mais concentrada for a amostra, mais significativa será a presença do fator estrutura na curva experimental (61; 62).

$$I(q) = n \cdot P(q) \cdot S(q)$$

Equação 10 – Perfil de espalhamento da amostra analisada, o qual será representado no gráfico de $I(q)$ vs q .

Essa presença pode ser observada pelo aparecimento de um ou mais picos de intensidade (picos de Bragg), que podem ser relacionados com a distância entre as partículas por meio da **Equação 11**, onde d é a distância de correlação, ou seja, a distância média entre os centros espalhadores vizinhos.

$$d = 2\pi/q$$

Equação 11 – Distância média entre os centros espalhadores vizinhos, calculada a partir do vetor de espalhamento (q) do primeiro pico presente no gráfico $I(q)$ vs q .

O fator estrutura pode oferecer informações sobre a organização das partículas, através da distância entre elas e do grau de empacotamento. Quanto mais fino for o pico formado, melhor definida será essa distância e maior a organização do sistema analisado. Além disso, também é possível averiguar a presença de cristais-líquidos, os quais, por se tratarem de uma amostra muito organizada, levarão a formação de picos estreitos que se repetirão de acordo com um padrão, que pode ser utilizado para identificação da estrutura líquido-cristalina presente. A **Tabela 2** mostra a posição relativa dos picos para 3 fases líquido-cristalinas bastante comuns em sistemas de surfactantes (61; 62).

Tabela 2 – Posição relativa de 3 das fases líquido-cristalinas mais comuns em sistemas contendo surfactantes.

Fase Líquido-Cristalina	Posição relativa dos picos
Lamelar	$\sqrt{1}; \sqrt{4}; \sqrt{9}; \sqrt{16} \dots$
Hexagonal	$\sqrt{1}; \sqrt{3}; \sqrt{4}; \sqrt{7}; \sqrt{9}$
Cúbica Pm3n	$\sqrt{2}; \sqrt{4}; \sqrt{5}; \sqrt{6}; \sqrt{8}; \sqrt{10}$

Sabe-se que na análise de fases lamelares por espalhamento de raios X, a região de alto q pode fornecer o fator de forma da bicamada (63). Além disso, no caso de existirem vesículas presentes, podem ser usados os mesmos modelos aplicados para ajuste dos gráficos de $I(q)$ em função de q de bicamadas, devido à faixa de q analisada via SAXS. Isso porque, neste caso, as vesículas são muito grandes em comparação com a espessura das bicamadas e, conseqüentemente, a curvatura de sua superfície é muito baixa. Além disso, para MLVs concentradas, muitos picos de Bragg podem ser observados também (29; 64).

1.6.5. Reologia

Compreender a reologia do sistema é de suma importância para o completo entendimento de seu comportamento. Dessa forma, essa é uma técnica importante, não apenas do ponto de vista fundamental, mas também essencial para processos e formulações de produtos comerciais. A reologia é uma ciência que se baseia na relação existente entre forças e deformações, onde podem ser realizados testes de curvas de fluxo e os ensaios dinâmicos. Os testes de curvas de fluxo ocasionam a deformação do material sob aplicação de uma rotação contínua, em uma única direção, onde a tensão de cisalhamento (τ) ou a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) podem ser constantes ou não. A partir de medições clássicas de varredura rotacional, é possível medir a viscosidade (η) do sistema, onde ela é monitorada em função do aumento linear da taxa de cisalhamento. A **Equação 12** define a viscosidade em termos matemáticos (65; 66).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Equação 12 – Definição da viscosidade, que é a razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

A dependência entre a viscosidade e a tensão de cisalhamento ou taxa de cisalhamento é a chamada de curva de fluxo, e pode ser representada por 3 diferentes sistemas de coordenadas: $\eta - \tau$, $\eta - \dot{\gamma}$, $\tau - \dot{\gamma}$. A viscosidade tem relação com a maior ou menor força necessária para promover o escoamento de um fluido (65; 66). Através das curvas de fluxo, é possível definir o tipo de material analisado, o qual pode ser classificado em (1) Newtoniano, (2) Pseudoplástico, (3) Dilatante, (4) Plástico de Bingham e (5) Plástico. A **Figura 20** representa todos esses tipos de fluido.

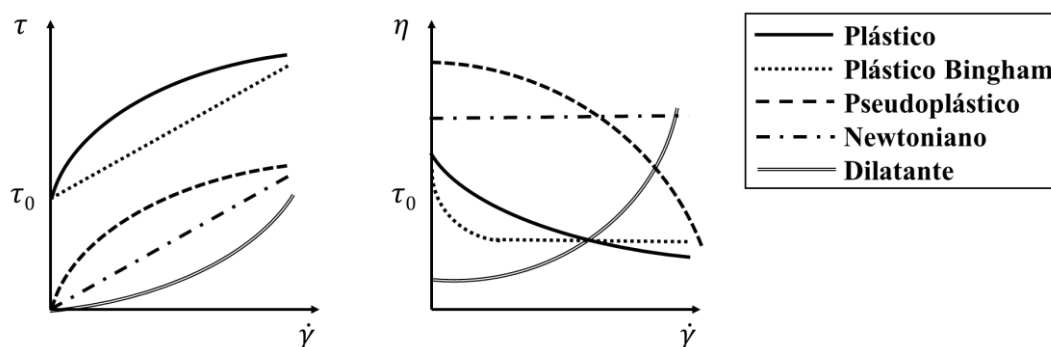


Figura 20 – Exemplo de uma curva de fluxo, em dois sistema de coordenadas diferentes ($\tau - \dot{\gamma}$ e $\eta - \dot{\gamma}$), mostrando os diferentes tipos de fluidos que podemos classificar, de acordo com o seu comportamento.

No caso de sistemas coloidais, o comportamento frente ao escoamento pode apresentar características não-newtonianas, ou seja, a relação entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento não é constante, e a viscosidade se altera com a variação desses dois parâmetros. Isso acontece porque os sistemas coloidais são capazes de sofrer modificações estruturais decorrentes da aplicação de tensão. Como mencionado anteriormente, isso ocorre em sistemas de fase lamelar, onde devido à orientação das estruturas com aplicação de força, a resistência ao fluxo reduz, levando à menor viscosidade quanto maior a taxa de cisalhamento (6; 67). Portanto, sistemas de fase lamelar podem se comportar como fluidos pseudoplásticos. Da mesma forma, sistemas contendo vesículas também podem ser apresentar como sistemas não-newtonianos, mostrando menor viscosidade quanto maior a tensão (comportamento de material pseudoplástico), porém nesse caso as

vesículas podem sofrer deformação sob o fluxo, ao invés de sofrerem um alinhamento (**Figura 21**) (36). Comparando-se os dois agregados, as bicamadas tendem a apresentar maior resistência ao fluxo do que as vesículas, devido ao formato alongado e ao tamanho dessas estruturas, levando a maior viscosidade em uma mesma taxa de cisalhamento, mas isso não é uma regra e dependerá da fração volumétrica desses sistemas.

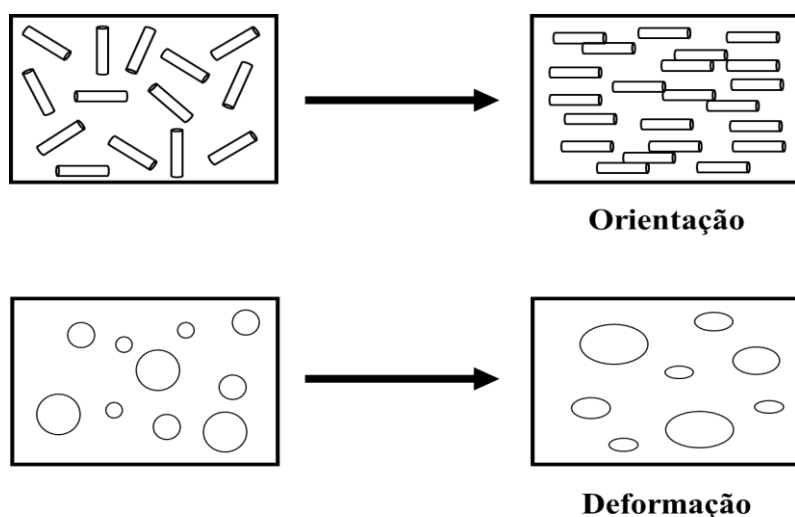


Figura 21 – Ilustração de materiais compridos e circulares sob aplicação de determinada taxa de cisalhamento. Materiais alongados, como as bicamadas, tendem a se alinhar com o fluxo, e já os materiais esféricos como as vesículas tendem a se deformar, ambos obtendo menor resistência ao fluxo nesses casos.

Além de informações de um fluido escoando, a reologia é capaz de fornecer características viscoelásticas de um material, onde são avaliados seus comportamentos elástico (*solid-like*) e viscoso (*liquid-like*). Nesse caso, o fluido é submetido à uma tensão ou taxa de cisalhamento oscilatória e não-contínua. As deformações, nesse caso, podem gerar informações a respeito das estruturas presentes. Um dos testes mais comuns são as varreduras de frequência, realizados sob amplitude constante e com aumento logarítmico da frequência. A partir deste teste, duas grandezas podem ser definidas: o módulo elástico ou de armazenamento (G'), e o módulo viscoso ou de perda (G''). O módulo elástico (ou de armazenamento) está relacionado com a energia armazenada do sistema durante um ciclo sob a força. O módulo viscoso (ou de perda) está relacionado a dissipação de energia durante o mesmo ciclo (65; 66). Esses valores estão ligados ao potencial de estabilidade de um coloide e suas propriedades estruturais. Quando G' se mostra maior do que G'' durante toda a faixa de frequência, o fluido pode ser classificado

como um do tipo sólido. Quando se observa o contrário, ele é classificado como um fluido do tipo líquido (36).

1.6.6. Viscosimetria

Além do uso de reômetros, a viscosidade de sistemas contendo estruturas coloidais também pode ser analisada pela técnica de viscosimetria, através de viscosímetros de vidro por exemplo. Este método envolve o uso da força a gravidade em capilares, e um grande exemplo de vidraria é o viscosímetro de Ostwald (**Figura 22**). Trata-se de um tubo em forma de “U”, com um capilar de tamanho variável contendo duas ou mais marcações (meniscos). Quanto mais viscosa a amostra, mais grosso deverá ser o capilar. O viscosímetro deve ser preenchido com a amostra pelo tubo mais largo, e por meio de sucção, ela passa para o capilar e fica situada entre o bulbo reservatório e o ponto B ou C (meniscos). Após retirar a sucção, é medido o tempo que o líquido demora para escoar entre os meniscos mais alto e mais baixo, mediante ação da gravidade. Posteriormente, é possível relacionar esse tempo de escoamento com a viscosidade do líquido (6; 67).

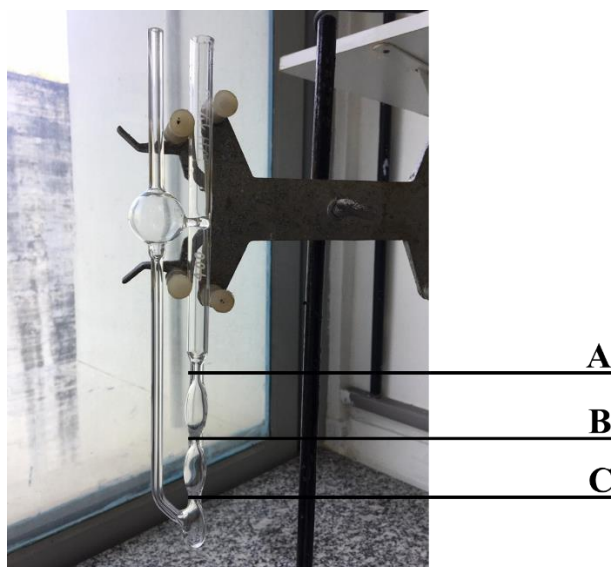


Figura 22 – Viscosímetro de Ostwald utilizado no atual estudo, de capilar relativamente mais grosso para melhor avaliação das amostras. Os pontos A, B e C mostram os meniscos, que são utilizados para medição do tempo de escoamento do líquido, mediante ação da gravidade.

A relação entre a viscosidade e o tempo de escoamento pode ser vista na **Equação 13**, onde ρ é a densidade do líquido.

$$\frac{t\rho}{\eta} = cte$$

Equação 13 – Relação entre a viscosidade e o tempo de escoamento, utilizada para as medições no viscosímetro de Ostwald.

A partir de um padrão de viscosidade conhecida, este pode ser utilizado como referência para se determinar a viscosidade da amostra de interesse (**Equação 14**).

$$\frac{\eta_{amostra}}{\eta_{ref}} = \frac{t_{amostra} \rho_{amostra}}{t_{ref} \rho_{ref}}$$

Equação 14 – Cálculo da viscosidade da amostra de interesse, através da viscosidade conhecida de um padrão, utilizado como referência.

Diferentemente da reologia, a técnica de viscosimetria com o uso de viscosímetros de vidro não permite variar a taxa de cisalhamento. No entanto, é possível comparar facilmente, e com boa precisão, a viscosidade de fluidos nas mesmas condições de escoamento.

1.7. Colaboração com a multinacional Coty Inc.

Por fim, este projeto foi realizado em colaboração com uma das maiores empresas multinacionais de cosméticos da atualidade: a Coty Incorporation. Fundada em 1904, na França, ela é hoje uma empresa de beleza, líder mundial em marcas de cosméticos, cuidados para a pele, fragrâncias, cor de cabelo e estilo, que defende a individualidade e a autenticidade das pessoas, buscando celebrar e libertar a diversidade da beleza de cada consumidor. Logo, essa colaboração foi de suma importância para o enriquecimento do projeto, que pôde se desenvolver com base em desafios enfrentados pela empresa.

A colaboração se deu através do Dr. Heitor de Oliveira, o qual atua como gestor de projetos no centro de pesquisa (P&D) da Coty Inc. em Darmstadt, na Alemanha. Podendo atuar na interface entre a formulação e o *up-scale*, ele viu a necessidade de se compreender melhor os sistemas coloidais envolvidos em alguns de seus produtos, visando a otimização de um grupo de produtos, o qual inclui um dos produtos mais vendidos entre as marcas Wella e Clairol. A química

fundamental e a química aplicada envolvidas nesse projeto foram peças fundamentais para a otimização da formulação destes produtos e, além disso, proporcionaram significativa redução de custos para a empresa.

Esse interesse em melhor compreender o sistema contendo a SAPDMA, teve origem quando surgiu na empresa, a necessidade de se adicionar um novo ácido à formulação já existente no mercado, porém isso levava a uma separação de fases, cuja causa ainda não era conhecida. Buscando entender o motivo para tal acontecimento, partiu do Heitor uma ideia de colaboração para que um estudo pudesse ser realizado, a fim de gerar maior conhecimento a respeito desse sistema específico. As tendências observadas no atual projeto foram essenciais para a melhor compreensão de fenômenos, que até então não tinham causas conhecidas pela empresa, em formulações contendo a SAPDMA. A avaliação de diferentes concentrações, proporções, ácidos, e inclusive, da adição ou não de álcoois graxos foi esclarecedora e auxiliou para que alterações positivas pudessem ser realizadas pela Coty, em produtos contendo esse surfactante. Além do maior entendimento do sistema, também foi possível realizar a retirada de ingredientes não essenciais presentes na formulação, assim como reduzir concentrações de outros que permaneceram na fórmula.

Sendo assim, este projeto é um exemplo de colaboração entre indústria e academia que gerou resultados positivos para os dois lados. Apesar de parcerias desse tipo ainda serem poucas no Brasil, sabe-se que a tendência é que elas se tornem cada vez mais comuns, visto que o governo brasileiro tem incentivado essas colaborações. Muito ainda precisa ser conversado, pensado e melhor compreendido para que essa relação gere frutos positivos para ambos os lados, mas é interessante ver esse progresso entre esses dois mundos, que até pouco tempo poderiam ser vistos como mundos paralelos.

1.8. Justificativa do projeto

Condicionadores capilares exigem bastante do sensorial do produto final, de sua estabilidade, dentre outras características que são fortemente influenciadas pelas propriedades coloidais da formulação. É importante entender a base do

sistema, para então aplicar esse conhecimento na melhoria de formulações já existentes, ou na elaboração de outras novas. A físico-química envolvida nos produtos se faz muito importante nesse quesito, e compreendê-la por diferentes técnicas de caracterização se faz necessário para o maior entendimento sobre comportamento desses sistemas. A estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA), é um surfactante bastante utilizado em diversos produtos cosméticos presentes no mercado, porém seu comportamento ainda não é totalmente compreendido quando se trata da escolha do ácido a ser utilizado no sistema, visando a sua protonação e consequente obtenção da carga positiva. Apenas dessa forma essa molécula pode ser utilizada como um surfactante catiônico em condicionadores e máscaras capilares. Dessa forma, é importante compreender a química básica destes sistemas, para então levar a sua melhor aplicação pelas indústrias de cosméticos.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é estudar o comportamento físico-químico de sistemas contendo o surfactante pseudo-catiônico estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA) na presença de diferentes ácidos. Dessa forma, pretende-se avaliar como as diferentes estruturas moleculares dos ânions liberados, assim como as variadas forças ácidas, podem influenciar na atividade do surfactante em meio aquoso.

O trabalho envolverá os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização dos sistemas em diferentes escalas (nano-, micro-, e macrométrica);
- Comparação dos sistemas mais simples (diluídos) com os mais complexos (concentrados, presença de álcoois graxos);
- Averiguação da influência dos álcoois graxos na formação da fase líquido-cristalina lamelar;
- Avaliação da estabilidade das diferentes amostras;

- Contribuir, de forma direta, na resolução de desafios industriais relacionados às formulações cosméticas contendo a estearamidopropil dimetilamina presentes no mercado.

3. Experimental

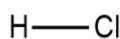
3.1. Reagentes

Surfactante pseudo-catiônico

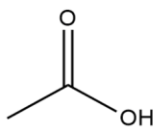
O surfactante utilizado foi a Estearamidopropil dimetilamina (SAPDMA), de nome IUPAC N-[3-(dimetilamina)propil]estearamida, cedido pela Clariant (Genamin® SPA, $\geq 90\%$). Ele se apresenta na forma sólida em lascas, possuindo coloração amarelada e odor característico. De acordo com a ficha de informação de segurança do produto químico, seu ponto de ebulição é $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sua densidade é de $0,54 - 0,55\text{ g/cm}^3$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (68). Sua estrutura molecular pode ser observada na **Figura 1**.

Ácidos utilizados

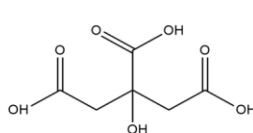
A escolha dos ácidos foi realizada com o intuito de utilizar moléculas com diferentes estruturas, as quais pudessem ser comparadas, a fim de se obter resultados esclarecedores. Além disso, o estudo tentou priorizar ácidos que já fossem utilizados pelas indústrias de cosméticos em formulações de produtos comercializados. Dessa forma, foram escolhidos 8 ácidos para este estudo, sendo eles os ácidos: clorídrico (HCl, Sigma-Aldrich), acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, Isofar), cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $99,6\%$, Acros Organics), L-ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), glutárico ($\text{C}_3\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2$, 99% , Sigma-Aldrich), maléico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\geq 99\%$ HPLC, Sigma-Aldrich), oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, $\geq 99\%$ GC, dihidratado, Sigma-Aldrich) e L-glutâmico ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, $\geq 99\%$ HPLC, Sigma-Aldrich). As estruturas moleculares de cada ácido encontram-se representadas na **Figura 23**.



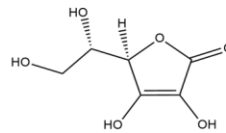
Ác. Clorídrico



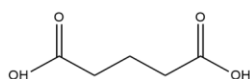
Ác. Acético



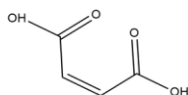
Ác. Cítrico



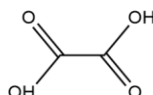
Ác. Ascórbico



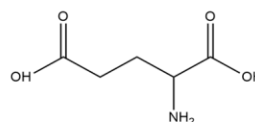
Ác. Glutárico



Ác. Maléico



Ác. Oxálico



Ác. Glutâmico

Figura 23 – Estruturas moleculares dos diferentes ácidos testados nesse estudo, em presença do surfactante pseudo-catiônico SAPDMA.

É interessante notar que, além de apresentarem diferentes estruturas moleculares, esses ácidos também possuem suas forças ácidas específicas. Enquanto o ácido clorídrico é um ácido inorgânico extremamente forte, com $pK_a = -7,00$ (69), o ácido acético, por exemplo, possui valor de pK_a consideravelmente alto igual a 4,76 (69), mostrando ser um ácido fraco. Na **Tabela 3** é possível observar os valores de pK_a de todos os ácidos utilizados neste estudo, incluindo os segundo e terceiro valores para os ácidos dicarboxílicos e tricarboxílico.

Tabela 3 – Valores de pKa dos ácidos avaliados no presente estudo (69; 70; 71).

ÁCIDOS	pKa 1	pKa 2	pKa 3
Clorídrico	-7,00		
Oxálico	1,23	4,19	
Maléico	1,83	6,07	
Glutâmico	2,13	4,31	9,47
Cítrico	3,14	4,77	6,39
Ascórbico	4,10	11,79	
Glutárico	4,31	5,31	
Acético	4,76		

Álcool graxo

Para o preparo das amostras com adição de álcool graxo, foi utilizado o álcool cetílico (1-hexadecanol) de estrutura molecular condensada $C_{16}OH$, doado pela Oxiteno (ALKONAT 1698 P, 98,6 %). Sua estrutura molecular pode ser

observada na **Figura 13**. Segundo a ficha técnica do produto químico, sua densidade é de 0,82 g/cm³, e seu ponto de fusão é 47 – 50 °C.

3.2. Preparo das amostras

A concentração de SAPDMA foi definida com base em valores da literatura. Sabe-se que em formulações reais, a concentração de surfactante catiônico adotada é na faixa de 0,5 – 3,0 % (m/m) do produto final (2). Além disso, a melhor compreensão de sistemas contendo SAPDMA é, normalmente, avaliada em amostras diluídas, com aproximadamente 90 % (m/m) de água (4; 23). Dessa forma, foram adotadas duas concentrações de surfactante para o atual estudo: a primeira de 17,6 mM (~0,6 %), usada para o preparo de amostras diluídas, que seriam interessantes para avaliação do sistema em sua forma mais simples; e a segunda, de 54,25 mM (~1,8 %), utilizada no preparo de amostras mais concentradas, com o intuito de explorar sistemas de maior complexidade, que se aproximassem de formulações reais.

Por outro lado, a quantidade de ácido a ser adicionada foi estabelecida buscando-se uma otimização entre moléculas de surfactante e ácido, também com base em estudos já realizados (53; 7). Portanto, as amostras foram preparadas de forma que 1 mol de ácido interagisse com 1 mol de SAPDMA, de acordo com a estequiometria da reação. Além disso, para ácidos dicarboxílicos, também foram analisados sistemas onde 1 mol do ácido interagisse com 2 mols de SAPDMA, a partir das propostas de interações presentes no estudo de Kang W. *et al.* (**Figura 16**). No caso do ácido cítrico, tricarboxílico, a proporção de 1:3 (mol/mol) também foi adotada, porém a amostra não se mostrou homogênea, apresentando grande precipitação.

O efeito da adição de álcool graxo (AG) também foi avaliado, a fim de se compreender o impacto nas estruturas coloidais formadas. Sabe-se que, em formulações reais, a concentração de álcoois graxos varia em uma faixa de 0,5 – 10 % (m/m) (2; 4). No atual trabalho, foram analisadas amostras com proporções (1:1), (1:2) e (1:3) de SAPDMA:AG (mol/mol), sendo as duas últimas avaliadas, apenas, para amostras mais concentradas. As concentrações, em massa, das amostras são,

de aproximadamente: 0,4 % para as amostras diluídas (1:1); 1,0 % para as concentradas (1:1); 2,5 % na proporção (1:2); e 3,5 % na (1:3). Tendo em vista os diversos sistemas estudados, é possível encontrar, na **Figura 24**, um fluxograma englobando as amostras preparadas, para maior entendimento dos resultados futuros.

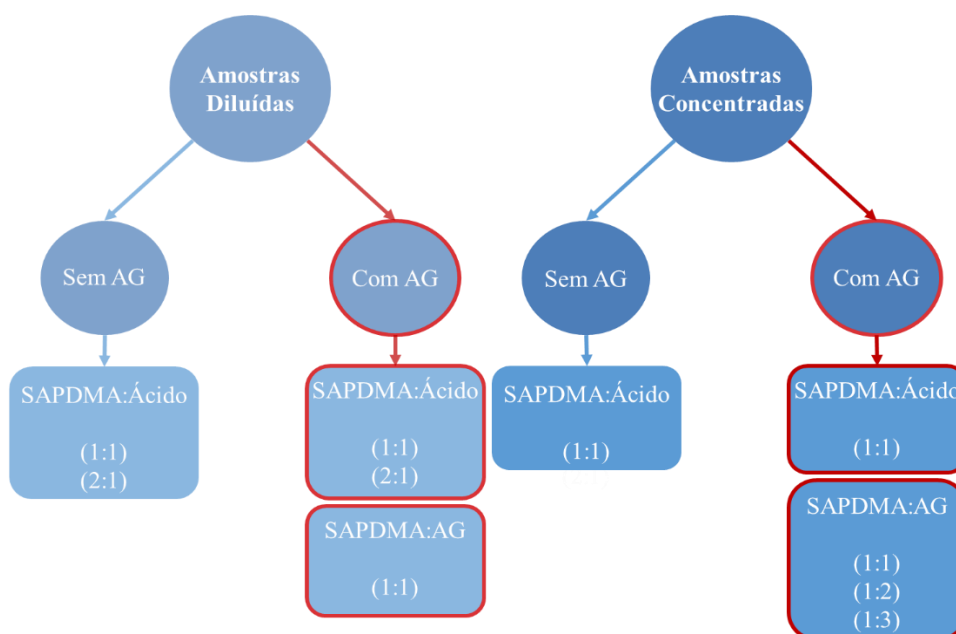


Figura 24 – Fluxograma mostrando os diferentes sistemas trabalhados no presente estudo. As amostras diluídas apresentam concentração de SAPDMA igual a 17,6 mM, enquanto as concentradas são de 54,25 mM. A proporção sinalizada é molar (mol/mol), e por AG entende-se álcool graxo, mais especificamente álcool cetílico.

O preparo das amostras iniciava-se com o aquecimento do surfactante, em água, sob agitação magnética. Nesta primeira etapa, com a ausência do ácido, o surfactante permanecia insolúvel em água. O aquecimento era realizado até atingir, aproximadamente, a temperatura de fusão da SAPDMA (67 °C (68)), sendo possível sua dispersão em água. Visualmente, a amostra se mostrava turva nesta etapa. Após o aquecimento, era feita a adição do ácido, tornando a solução imediatamente transparente. A amostra permanecia em agitação magnética por 5 minutos, para sua homogeneização. Não havendo a adição do 1-hexadecanol, a amostra passava, então, para a etapa de resfriamento, onde permanecia em agitação até atingir a temperatura ambiente.

No caso de haver a adição do álcool cetílico, ele era aquecido previamente, ultrapassando seu ponto de fusão (49,3 °C) e, conseqüentemente, atingindo o estado líquido. Enquanto isso, o procedimento anteriormente citado era realizado, e, após

os 5 minutos de homogeneização da mistura SAPDMA + ácido, o AG era então adicionado à amostra, a qual permanecia sob agitação magnética e aquecimento por mais 10 minutos. Após esse tempo, a amostra passava para a etapa de resfriamento, onde permanecia sob agitação até atingir a temperatura ambiente. A **Figura 25** apresenta um fluxograma mostrando as etapas de preparo.

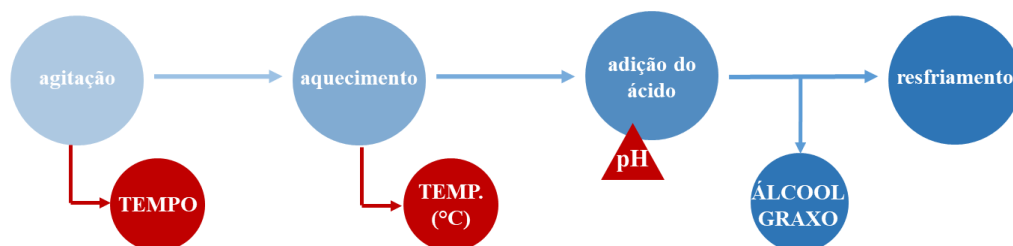


Figura 25 – Fluxograma demonstrando o procedimento de preparo das amostras estudadas no projeto em questão.

Antes de estabelecer este preparo, adotado para todas as amostras deste estudo, foram necessárias diversas tentativas. A partir delas, foi possível tirar conclusões essenciais para que este método fosse estabelecido. Primeiramente, notou-se a importância do controle do tempo de agitação e da temperatura máxima de aquecimento. Tempos de agitação diferentes, alteravam a amostra final obtida, principalmente com relação à homogeneidade da mesma. Já a variação de temperatura, assim como o aquecimento não controlado, alteravam a viscosidade final. Por conta disso, o tempo de agitação necessário em cada etapa, assim como a temperatura máxima de aquecimento, foram mantidos aproximadamente os mesmos para todas as amostras.

Além disso, nas primeiras amostras preparadas, foi possível perceber que havia grande variação de volume entre a amostra inicial e a final, mostrando que ocorria evaporação da água. Visto que era necessário atingir uma temperatura de, aproximadamente, 70 °C por conta do ponto de fusão da SAPDMA, sem o controle da temperatura, havia grande perda de água. Porém, mesmo após a adoção do controle de temperatura, preferiu-se cobrir as amostras, durante todo o preparo, com um papel laminado, a fim de evitar grandes perdas da água da amostra.

Outro ponto importante observado sempre após o preparo, era o valor de pH de cada amostra preparada. Media-se o valor por meio das fitas de pH, um método rápido e simples para se obter um valor aproximado do pH de uma solução. Porém, um método com grande erro de medida. Por conta disso, quando necessário, fez-se

uso de um pHmetro de bancada (ANALYSER Instrumentação Analítica) para averiguação destes resultados. Dessa forma, foi possível fazer comparações entre os valores obtidos para cada amostra, a fim de buscar um maior entendimento dos sistemas presentes. Além disso, notou-se que a avaliação de pH para amostras diluídas poderia ser interessante para maior compreensão das interações presentes nos sistemas, as quais poderiam auxiliar no entendimento das estruturas coloidais obtidas. Por fim, tratando-se de um surfactante utilizado para fins cosméticos, esse valor não poderia ser muito baixo, o que inviabilizaria seu uso em formulações comercializadas.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Microscopia óptica

As análises foram realizadas através do microscópio de polarização XPL-3230, e as imagens foram capturadas utilizando o software BEL® Capture. As lentes utilizadas foram de 5x, 10x e 40x, variando-se a magnificação conforme necessário. O modo de transmissão da luz foi o escolhido para análise das amostras, e foram obtidas imagens com, e sem o uso da luz polarizada. Os ajustes foram realizados através do software ImageJ, destinado ao processamento e à análise de imagens.

3.3.2. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

As amostras analisadas por DLS foram previamente preparadas, seguindo o procedimento já descrito, e evitando, ao máximo, a presença de contaminantes, visto que essa é uma técnica bastante sensível à presença de poeira. Dessa forma, as vidrarias, cubetas, entre outros materiais utilizados, eram cuidadosamente lavados e secados. As cubetas, em especial, ficavam em banho de Hellmanex, seguido de diversas lavagens com água purificada por um sistema Milli-Q®.

As análises foram realizadas em sistemas de goniômetros compactos da ALV-GmbH, modelo CGS-3, equipado com sistema de detecção de fibra óptica formado por dois fotodiodos avalanche combinados em geometria pseudo cruzada, e um laser de He-Ne de 22 mW como feixe incidente com comprimento de onda de 632,8 nm. O correlator utilizado foi um multi-tau ALV 7004 que cobre cerca de 12 décadas em intervalo de tempo (t). O tolueno foi o líquido utilizado para correlação de índice de refração e as medidas foram feitas com controle de temperatura, a $25,00 \pm 0,01$ °C, e os ajustes foram realizados pelo software do próprio equipamento. Os ângulos adotados para as análises foram os de 40°, 75°, 90°, 100° e 120°.

Além disso, algumas análises foram realizadas em amostras ultrassonicadas, para avaliar a possibilidade de formação de vesículas. O processador ultrassônico utilizado foi o SONICS Vibra-Cell™, modelo VCX500. Os parâmetros foram os mesmos para todos os sistemas, sendo amplitude 30 %, 15 segundos ON e 2 segundos OFF, por 15 minutos. No caso da amostra contendo apenas SAPDMA e água, o tempo foi de 30 minutos para melhor dispersão do surfactante insolúvel em água. As análises em DLS foram realizadas no mesmo dia da ultrassonicação, e o tempo entre o preparo e a ultrassonicação variou de 1 a 7 dias, dependendo da amostra.

3.3.3. Potencial zeta

As medidas foram realizadas pelo analisador de partículas SZ-100 Nanopartica (HORIBA Scientific), que possui funcionalidade tanto para analisar o tamanho das partículas presentes, com base no espalhamento de luz dinâmico (DLS), quanto para medição do potencial zeta, que caracteriza a superfície da partícula. A amostra foi injetada em uma célula de eletrodo contendo um tubo em U (Carbono, 6 mm), o meio de dispersão selecionado foi a água (índice de refração de 1,333), o tempo de medição foi de 120 segundos, e a temperatura de análise foi mantida constante, igual a 25°C. As medidas foram realizadas em triplicata, com espaçamento de 10 segundos entre cada medida. A equação para a constante dielétrica usada pelo software do próprio equipamento (HORIBA – SZ-100) está demonstrada na **Equação 15**.

$$\varepsilon_0 = (-1,410000 \times 10^{-6})T^3 + (2,095200 \times 10^{-3})T^2 - 1,229100 T \\ + (2,958800 \times 10^{-2})$$

Equação 15 – Cálculo da constante dielétrica utilizada pelo software HORIBA – SZ-100, para realização das análises de potencial zeta.

3.3.4. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas nas linhas SAXS1 e SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, LNLS. As análises foram realizadas com as amostras posicionadas em uma cela com janela de mica (amostras menos viscosas) ou cobertas com fita de kapton (amostras mais viscosas), controlando-se a temperatura. O comprimento de onda usado foi de 1,489 Å e a distância entre porta-amostras e detector foi de 1,0 m. O software Fit2D foi utilizado na integração das imagens obtidas, subtraindo-se a inhomogeneidade do sinal e o espalhamento do solvente quando necessário. Dessa forma, foi possível obter as curvas de intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q). Os ajustes dos gráficos obtidos foram feitos através do programa SASView-4.0. Diferentes modelos foram utilizados de acordo com cada sistema analisado, onde foi possível obter os parâmetros das estruturas formadas, permitindo, consequentemente, uma futura comparação das amostras.

Modelos de Ajustes (SASView)

Os modelos de ajustes utilizados no atual trabalho foram aqueles propostos para a presença de fases líquido-cristalinas lamelares liotrópicas. A intensidade de luz espalhada, $I(q)$, para uma fase lamelar pode ser descrita, de forma geral, como o produto do fator de forma $P(q)$, que carrega informações a respeito da forma e contraste do objeto, e do fator estrutura $S(q)$, que carrega informações sobre o ordenamento das partículas e possíveis interações entre elas (72).

No software SASView-4.0, dois modelos disponíveis para ajustes de bicamadas são o *lamellar_hg* e o *lamellar_hg_stack_caille* (73). Ambos fornecem a intensidade de espalhamento, $I(q)$, para uma fase lamelar liotrópica, onde uma

distribuição aleatória em solução é assumida, e diferentes valores de SLD para a região da cauda e para a da cabeça são requisitados. Porém, no caso do segundo modelo mencionado, o fator estrutura assumido é o de Caille, quem descreveu o primeiro modelo de espalhamento para bicamadas empilhadas (29). Nesse caso, o parâmetro de desordem das bicamadas não pode ultrapassar 0,8, pois acima desse valor não existe uma correlação entre as bicamadas, sendo então melhor considerá-las como bicamadas “soltas” em solução (*lamellar_hg*).

Para realização destes ajustes, foram feitas algumas considerações: (1) O valor de SLD da porção hidrofóbica da bicamada (núcleo) é $0,27 \text{ e}/\text{\AA}^3$, relacionado à densidade eletrônica de hidrocarbonetos (sendo $e = \text{elétrons}$); (2) O valor de SLD do solvente é $0,333 \text{ e}/\text{\AA}^3$, relacionado à densidade eletrônica da água; (3) O valor de SLD da porção hidrofílica foi determinado dentro de uma faixa de $0,38 - 0,46 \text{ e}/\text{\AA}^3$. No caso de existirem picos referentes à presença de cristal líquido, os valores de q eram coletados para cada pico, e tirava-se então informações a respeito do tipo de cristal líquido e do valor da distância interplanar (d), que seria posteriormente aplicada nos ajustes.

A intensidade para o modelo *lamellar_hg* é calculada de acordo com a **Equação 16**, onde a *escala* tem relação com a intensidade da fonte e é unidimensional,

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

Equação 16 – Cálculo da intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q), de acordo com o modelo *lamellar_hg*.

e o fator de forma $P(q)$ da seção transversal é calculado pela **Equação 17**.

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

Equação 17 – Cálculo do fator de forma, $P(q)$, utilizados nos modelos *lamellar_hg* e *lamellar_hg_stack_caille*.

onde δ_T é a metade da espessura da porção hidrofóbica da bicamada, δ_H é a espessura da porção hidrofílica, $\Delta\rho_H$ é o contraste gerado pela porção hidrofílica ($\text{SLD}_{\text{porção hidrofílica}} - \text{SLD}_{\text{solvente}}$), e $\Delta\rho_T$ é o contraste gerado pela porção hidrofóbica ($\text{SLD}_{\text{porção hidrofóbica}} - \text{SLD}_{\text{solvente}}$).

Para o modelo *lamellar_hg_stack_caille*, a intensidade é calculada a partir da **Equação 18**:

$$I(q) = 2\pi \frac{P(q)S(q)}{q^2\delta}$$

Equação 18 – Cálculo da intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q), de acordo com o modelo *lamellar_hg_stack_caille*.

onde o fator de forma $P(q)$ é calculado através da mesma equação do modelo anterior, o δ é a espessura da bicamada total ($2\delta_T + 2\delta_H$), e o fator estrutura $S(q)$ é calculado segundo a **Equação 19**:

$$S(q) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{N-1} \left(1 - \frac{n}{N}\right) \cos(qdn) \exp\left(-\frac{2q^2 d^2 \alpha(n)}{2}\right)$$

Equação 19 – Cálculo do fator estrutura, $S(q)$, com base no modelo *lamellar_hg_stack_caille*.

onde d é a distância interplanar, N é o número total de bicamadas presentes, n é a n -ésima bicamada em questão no somatório, e $\alpha(n)$ calculado segundo a **Equação 20**:

$$\alpha(n) = \frac{\eta_{cp}}{4\pi^2} (\ln(\pi n) + \gamma_E)$$

Equação 20 – Cálculo de $\alpha(n)$, que será substituído na **Equação 19** do fator estrutura $S(q)$.

onde γ_E é a constante de Euler, que apresenta um valor de 0,5772156649, e η_{cp} é a constante de Caille que pode ser calculada segundo a **Equação 21**, onde \bar{B} é o módulo de compressão e K é a elasticidade de flexão esmética.

$$\eta_{cp} = \frac{q_0^2 k_B T}{8\pi \sqrt{K \bar{B}}}$$

Equação 21 – Cálculo da constante de Caille, a qual será utilizada para o cálculo de $\alpha(n)$.

De forma geral, essas modelos fornecem parâmetros, como por exemplo: (1) a espessura da parte hidrofóbica ($2\delta_T$); (2) A espessura da porção hidrofílica da bicamada (δ_H); e (3) SLD da cabeça, que será a densidade eletrônica da parte hidrofílica da bicamada. É importante levar em consideração que, para esse estudo em específico, essa espessura da parte hidrofílica pode incluir ânions próximos à cabeça polar do surfactante, visto que o equipamento apenas avalia de acordo com as diferenças eletrônicas da água e das cadeias de hidrocarbonetos (porção

hidrofóbica). Além disso, caso exista interdigitação entre as cadeias de hidrocarbonetos, a espessura da parte hidrofóbica será menor, e o valor de δ_T não representará o comprimento da cauda do surfactante. Nesse caso, por representar a metade da espessura da porção hidrofóbica total, seu tamanho será menor do que aquele esperado para a cauda do surfactante. Na **Figura 26**, é possível ver a ilustração desses parâmetros obtidos pelos ajustes de bicamadas.

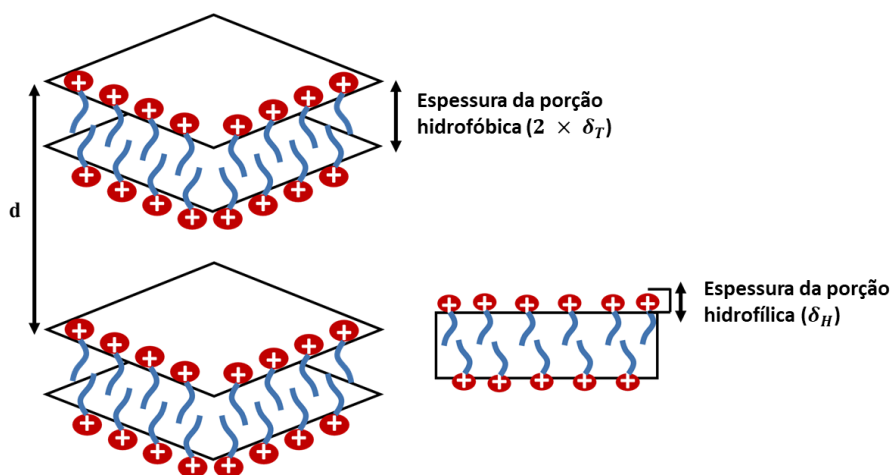


Figura 26 – Modelo geométrico aplicado pelos para realização dos ajustes das curvas de SAXS do estudo em questão. Os parâmetros sinalizados são aqueles obtidos pelos ajustes, incluindo a distância interplanar (d), a espessura da porção hidrofóbica da bicamada e a espessura da porção hidrofílica da bicamada.

3.3.5. Reologia

Os experimentos foram realizados no reômetro da Anton Paar Physica MCR301, programado para estabilizar a temperatura da amostra por 20 minutos antes de se iniciar o teste. O equipamento é conectado a um banho Thermo Haake DC 10, mas ele é usado apenas para resfriar a peltier, a qual foi usada para controlar a temperatura da amostra em 25 °C. A geometria utilizada nos testes foi a CC 27/P6 de cilindros concêntricos com superfície rugosa. Quanto às suas dimensões, o cilindro interno tem diâmetro de 26,6 mm e comprimento de 40,0 mm, e o cilindro externo apresenta diâmetro de 28,92 mm e comprimento de 65,0 mm. O tempo total de teste, desconsiderando o tempo de estabilização da temperatura, foi de 2 horas para os testes de curva de curva de fluxo, e de 3 horas para os testes de varredura de frequência. Além disso, foi realizada uma varredura de deformação, a fim de se

verificar a região de viscoelasticidade linear, para que os testes de varredura de frequência pudessem ser realizados dentro dessa faixa.

3.3.6. Viscosimetria

Neste estudo, o padrão de referência utilizado foi a glicerina (99,9 %, Neon), a qual apresenta, a 25°C (temperatura do experimento), uma viscosidade de 945 mPa·s (74). Considerando esse valor, a sua densidade ($1,26 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$), e a densidade da amostra, é possível utilizar a equação abaixo para chegar na viscosidade absoluta das amostras analisadas. Para o atual estudo, considerando que as amostras analisadas possuem proporção em massa de água > 98 %, a densidade da amostra foi aproximada para a densidade da água a 25°C, que é de $0,997 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (75).

4. Resultados e discussão

Com o objetivo de compreender o impacto da escolha do ácido nas estruturas coloidais formadas pela SAPDMA, os sistemas foram avaliados levando-se em conta as escalas macro-, micro- e nanométrica. As primeiras amostras analisadas, foram as diluídas ($M_{SAPDMA} = 17,6 \text{ mM}$), a fim de se entender os sistemas em sua forma mais simples, avaliando principalmente o impacto de cada ácido na presença do surfactante em meio aquoso. Posteriormente, as amostras mais concentradas ($M_{SAPDMA} = 54,25 \text{ mM}$) foram também analisadas, assim como aquelas na presença de álcool graxo.

4.1. HCl como ácido de referência nas misturas com a SAPDMA

Buscando-se identificar como os ânions interferem nas estruturas coloidais formadas, a partir da interação eletrostática com o surfactante carregado

positivamente, chegou-se à conclusão de que, primeiramente, seria necessário entender como o sistema funciona na presença do ácido clorídrico, o qual é forte o suficiente para protonar as moléculas de surfactante, mas libera como contra-íon apenas o ânion cloreto Cl^- . Sabe-se que, de forma geral, esses ânions encontram-se preferencialmente solvatados no meio aquoso, interferindo pouco (ou nada) no tipo agregado micelar formado. Inclusive, estudos publicados tratam de sistemas na presença de HCl como sistemas formados unicamente pela amidoamina alquílica (53), já que nesse caso, as estruturas formadas estariam diretamente relacionadas ao CPP da molécula de surfactante protonada, sem grande interferência de qualquer outra molécula. Possivelmente, os contra-íons gerados nesse sistema poderiam reduzir a repulsão entre as cabeças polares da SAPDMA, mas a maior tendência é que eles se localizem próximos aos agregados, porém sem interações intermoleculares fortes o suficiente para afetar significativamente na organização das moléculas de surfactante. Assim, será possível, ao longo desse estudo, realizar comparações desse sistema mais simples, na presença de ácido clorídrico, com os demais contendo ácidos orgânicos, os quais podem liberar ânions capazes de interferir mais significativamente nas estruturas formadas pelo surfactante.

Sabendo que o pKa do surfactante é 9,40 (8), espera-se que abaixo de um pH com esse valor, o surfactante já se encontre protonado. Porém, ao adicionar o surfactante em água Milli-Q ultrapura (pH levemente inferior a 7,0), é possível observar que a SAPDMA não é solubilizada, e que, conseqüentemente, essa molécula ainda não age como um surfactante catiônico solúvel em água. Isto está relacionado com o fato de que a quantidade de prótons liberada em água pura é pouca, e apesar de algumas moléculas de surfactante estarem protonadas, essa quantidade é ainda muito pequena. Por isso, é necessário que seja feita a adição dos ácidos, a fim de garantir uma ampla solubilização do surfactante em água, através da protonação de sua amina terciária. Na **Figura 27** é possível comparar as amostras na ausência e na presença de HCl, onde na presença do ácido a amostra é transparente e homogênea, mostrando uma ampla solubilização do surfactante. Já no caso da SAPDMA em água pura, é possível observar partículas brancas presentes, relacionadas à separação de fases e à baixa (ou praticamente inexistente) solubilização do surfactante. As imagens foram obtidas no dia do preparo, após a etapa de resfriamento, e ambas foram preparadas pelo mesmo procedimento

descrito na seção 3.2, com a diferença de que no caso da amostra contendo apenas surfactante, a etapa de adição de ácido não ocorreu, passando diretamente para a etapa de resfriamento.

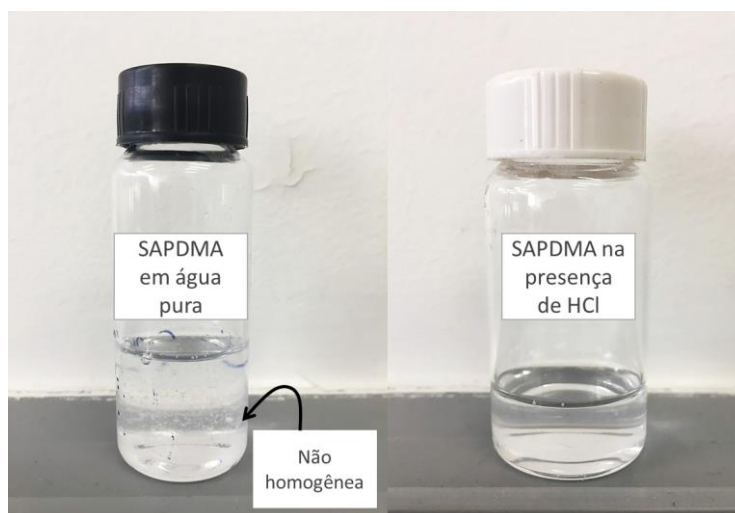


Figura 27 – Comparação de sistemas na ausência de ácido (SAPDMA + água) e na presença de HCl (SAPDMA + água + ácido). É possível observar que, em água pura, a amostra apresenta partículas brancas visíveis, relacionadas à não solubilização desse surfactante. Já na presença de HCl a amostra é transparente e se mostra homogênea, o que mostra a solubilização da SAPDMA em água. Imagens obtidas no mesmo dia de preparo das amostras.

Essa primeira observação é importante para que algumas conclusões possam ser tiradas neste momento: (1) a SAPDMA é amplamente solubilizada apenas em meios mais ácidos do que a água, mesmo apresentando um pK_a de 9,40 (8), o qual sugere protonação abaixo desse valor de pH; (2) na ausência de ácido, devido ao fato do surfactante praticamente não se solubilizar em água, não haverá redução da tensão superficial da água; (3) a SAPDMA é um surfactante de baixíssima solubilidade em água pura; (4) ao adicionar o ácido, dois equilíbrios são afetados, onde a presença de H^+ no sistema tende o equilíbrio do surfactante para a maior formação de $SAPDMAH^+$, e essa protonação tende o equilíbrio do ácido para a maior desprotonação. Maiores observações a respeito destes equilíbrios serão realizadas mais a frente, na seção 4.2.1. A medição da tensão superficial da amostra contendo apenas o surfactante em água pura, após a etapa de resfriamento, foi realizada utilizando-se o método do anel de Du Noüy, para confirmação de que esse valor não reduzia em comparação com o valor de tensão superficial da água pura ($\gamma = 72,8 \text{ mN.m}^{-1}$, 20°C (17)).

Após determinado tempo, nota-se que a amostra na presença HCl apresenta mudanças visuais, o que sugere que este sistema é uma dispersão que evolui ao

longo do tempo, como por exemplo, que possui agregação das estruturas presentes, as quais aumentam de tamanho. Na **Figura 28** é possível observar imagens das amostras na presença de HCl e surfactante, e comparar esse efeito cinético do sistema a partir das observações das amostras logo após o preparo, e também algumas horas depois do preparo.

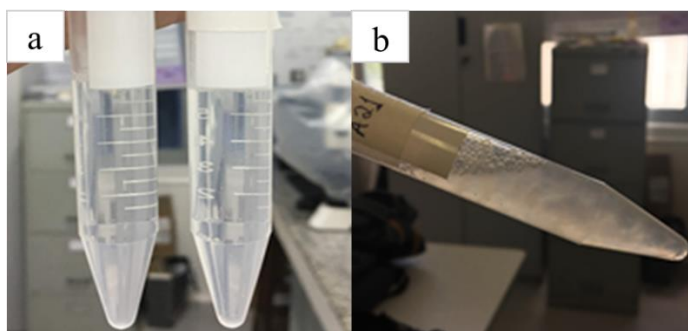


Figura 28 – Primeiras amostras obtidas, na presença do ácido clorídrico, para sistemas diluídos. Após algumas horas a amostra, antes transparente e homogênea (a), passa por uma transição, tornando-se turva e atingindo o aspecto de nuvem (b).

Logo após o preparo, as amostras diluídas na presença de HCl se mostram homogêneas, transparentes, com baixa viscosidade e com aspecto visual semelhante ao da água pura (**Figura 28a**). Porém, após algumas horas, essas amostras aparentavam-se turvas, possuindo um aspecto de nuvem, o que possivelmente está relacionado com a presença de objetos maiores, levando a existência de duas fases distintas, mas que ainda não ocasionavam precipitação (**Figura 28b**). Após alguns dias, observa-se uma separação de fases mais intensa, originando uma fase formada majoritariamente por água, e outra de sólidos precipitados. A partir da microscopia óptica, foi possível relacionar o precipitado com a formação de uma fase de cristais líquidos anisotrópicos, que não se mantém dispersa em meio aquoso, e por isso separa-se com o tempo (**Figura 29**).

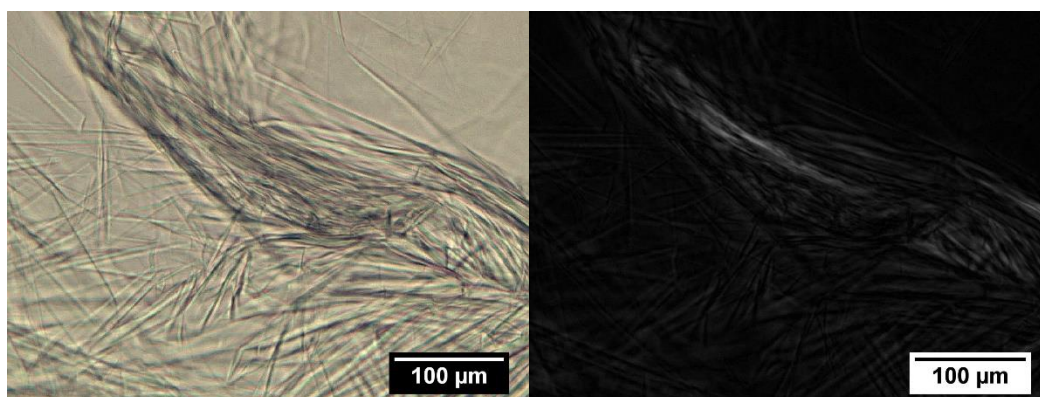


Figura 29 – Microscopia óptica do precipitado formado em sistemas diluídos, na presença de ácido clorídrico, 5 meses após o preparo. Esquerda: Imagem obtida sob luz normal, onde são observados objetos que remetem à presença de estruturas alongadas. Direita: Imagem obtida sob a luz polarizada, onde nota-se o fenômeno da birrefringência, relacionado à presença de cristais líquidos anisotrópicos, como por exemplo, os cristais líquidos de fase lamelar.

Com base na escala representada nas imagens de microscopia, nota-se que os objetos formados têm dimensões a partir de centenas de micrômetros, o que pode justificar a instabilidade observada no sistema. A birrefringência caracteriza a presença de um cristal líquido anisotrópico com aspecto plano, sendo um indicativo da presença de estrutura lamelar. Nesse caso, as lamelas se mostram rígidas e sem curvatura, o que está relacionado com a formação de agregados pouco flexíveis. Possivelmente, o caráter mais hidrofóbico das extremidades das bicamadas formadas pode contribuir para o grande crescimento dela, devido à sua instabilidade em meio aquoso (35). Se elas fossem mais flexíveis, talvez pudessem se curvar e se fechar formando vesículas, garantindo uma maior estabilidade cinética ao sistema.

4.2. Comparação entre ácidos orgânicos em sistemas diluídos de SAPDMA

Macroscopicamente, utilizando diferentes ácidos, é possível observar as diferenças entre as amostras preparadas. Logo após o resfriamento da amostra, com exceção do sistema na presença do ácido oxálico, todos se mostram transparentes, pouco viscosos e homogêneos. Porém, ao longo do tempo, os sistemas adquirem características específicas e diferenciadas, que mostram a necessidade em se compreender melhor como cada ácido altera as propriedades coloidais das estruturas formadas pela SAPDMA em meio aquoso. Dentre os 8 sistemas avaliados, os ácidos clorídrico e oxálico são os que apresentam maior turbidez. Enquanto o primeiro levou à formação de uma amostra com aspecto de nuvem e viscosidade visualmente semelhante à da água (**Figura 30a**), o segundo originou uma amostra turva e mais viscosa que os demais sistemas (**Figura 30h**).

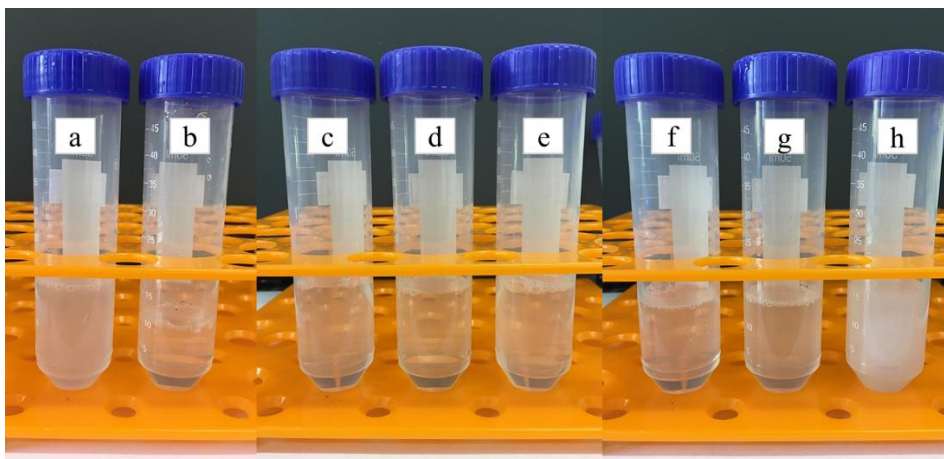


Figura 30 – Observações visuais de todos os sistemas avaliados no estudo em questão, 1 semana após o preparo. É possível comparar as diferenças de turbidez entre os sistemas, que contêm SAPDMA ($M_{SAPDMA} = 17,6 \text{ mM}$), água e ácido (proporção molar 1:1 com o surfactante). A ordem dos ácidos na imagem é: (a) Clorídrico; (b) Glutâmico; (c) Acético; (d) Ascórbico; (e) Glutárico; (f) Maléico; (g) Cítrico e (h) Oxálico.

Com exceção do ácido oxálico, todas as amostras separam de fase com o tempo. Dentre elas, as amostras contendo os ácidos clorídrico, cítrico e ascórbico, são as que formam maior quantidade de precipitado, enquanto que o sistema contendo ácido glutâmico forma a menor quantidade de precipitado. É interessante mencionar que o sistema contendo ácido acético é o único cujo material que separa de fases flutua ao invés de ir para o fundo do frasco.

Uma possível causa para essa observação pode ter relação com a densidade dos agregados formados, pois ao comparar este sistema com aquele na presença do ácido clorídrico, por exemplo, é possível notar que: (1) Inicialmente, os sistemas de ácido clorídrico e acético apresentam leve separação de fases, e já neste momento, com pequena quantidade de material formador de uma segunda fase, nota-se a presença de precipitado no fundo do frasco para a amostra contendo o ácido clorídrico, enquanto que aquela na presença de ácido acético apresenta formação de uma segunda fase que não precipita, se mantendo presente na amostra como um todo; (2) Após um tempo maior, é possível observar que, no caso do sistema contendo o ácido clorídrico, essa segunda fase formada fica mais intensa no fundo do frasco, e no caso do ácido acético, ela fica mais intensa na parte de cima do frasco, como mostrado na **Figura 31**. Essa observação mais uma vez confirma que os sistemas na presença da SAPDMA são sistemas cinéticos, os quais se alteram ao longo do tempo.

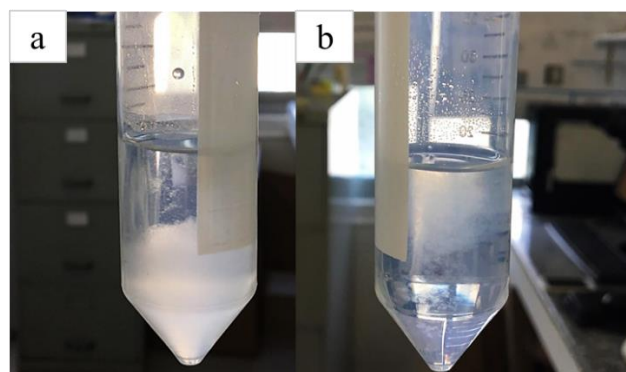


Figura 31 – Diferenças na separação de fases dos sistemas diluídos, 1 mês após o preparo, contendo (a) ácido clorídrico e (b) ácido acético. No sistema contendo o HCl, é possível observar uma fase menos densa formada majoritariamente pelo excesso de água, e outra mais densa, constituída pelo precipitado.

Assim, o fato de no sistema de ácido acético o material flutuar, pode ter relação com a menor densidade do agregado formado, visto que a SAPDMA apresenta densidade de $0,54 - 0,55 \text{ g/cm}^3$ (68), e ao se combinar com o ácido acético ($d = 1,05 \text{ g/cm}^3$), resultam em um sal que apresenta densidade intermediária a esses dois valores, a qual é, muito provavelmente, menor que a densidade da água. Em todos os demais sistemas avaliados, a separação de fases ocorre por meio da formação de precipitado no fundo do frasco, o que estaria relacionado à densidade consideravelmente maior dos demais ácidos estudados, em comparação com o ácido acético. Essa observação é interessante, pois mostra que apesar desses ânions mais simples, como o Cl^- e o acetato, não integrarem efetivamente na estrutura formada, possuindo maior tendência a se solvatarem no meio, eles se mantêm próximos às estruturas, o que resulta em diferentes agregados formados e também nessas diferenças observadas na **Figura 31**.

A amostra contendo ácido ascórbico apresentou coloração alaranjada com o tempo, relacionada à oxidação desse ácido (76; 77) (**Figura 32**). Embora essa característica do ácido o torne muito útil como agente oxidante em algumas formulações, essa instabilidade química também tem impacto nas estruturas coloidais formadas, e isso pode ser uma desvantagem, em termos de aplicação, para esse sistema específico. Isso porque, provavelmente, essas alterações no sistema podem diminuir o tempo de prateleira do produto. Mesmo que isso não ocorra, isto certamente irá impactar na aparência do cosmético, a qual poderá ser percebida pelo consumidor como um problema de qualidade. Neste estudo, a instabilidade química dificulta a comparação deste sistema com os outros ácidos, por não se ter garantia

de qual é a verdadeira estrutura molecular presente. Por isso, também foi observado que os resultados obtidos com a adição de ácido ascórbico geralmente não seguem as mesmas tendências que os demais. Ainda assim, os resultados relacionados ao ácido ascórbico serão apresentados, devido ao grande interesse atual dessa substância em produtos cosméticos, o que torna essa avaliação interessante para futuros estudos relacionados a esse ácido. A imagem de microscopia óptica do precipitado formado na presença do ácido ascórbico também mostra o aparecimento de objetos alongados relativos à formação da fase líquido-cristalina lamelar (conforme confirmado por SAXS na seção 4.3).

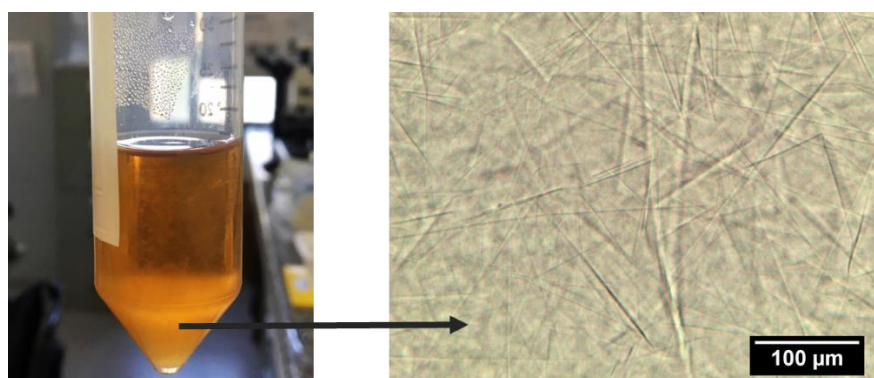


Figura 32 – Amostra contendo ácido ascórbico, 3 meses após o preparo, mostrando a coloração alaranjada, devido à oxidação. A microscopia óptica do precipitado também foi realizada, onde foi possível observar a presença de objetos alongados, que remetem à presença da fase líquido-cristalina lamelar.

O sistema contendo ácido oxálico se caracteriza pela presença de objetos menores, os quais também apresentam birrefringência sob a luz polarizada (**Figura 33**). Podemos chamar estes objetos de partículas lamelares. E observamos que, no caso do ácido oxálico, as partículas crescem menos, possivelmente por serem mais hidrofílicas que as partículas lamelares de ácido clorídrico ou ascórbico. Isto explicaria sua maior área interfacial e estabilidade em meio aquoso, já que neste sistema não foi observada a separação de fases macroscópica. O fato das partículas se manterem dispersas contribui para a maior viscosidade observada da amostra contendo o ácido oxálico em comparação com as amostras contendo outros ácidos.

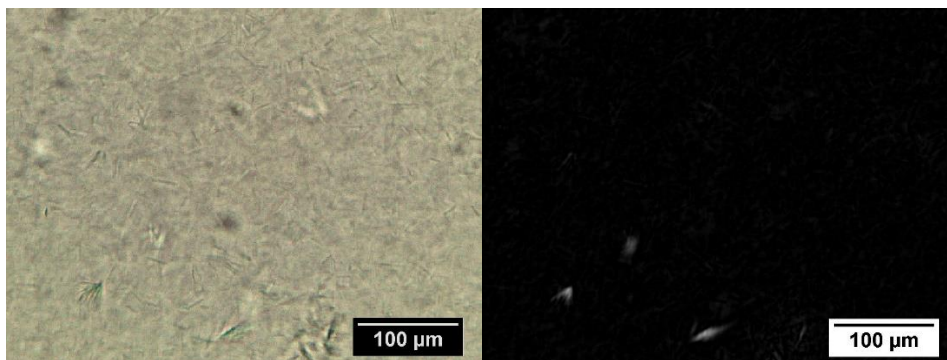


Figura 33 – Microscopia óptica do sistema diluído contendo ácido oxálico. Na imagem da esquerda tem-se a microscopia sob a luz normal, onde é possível observar pedaços de lamelas menores do que aqueles observados nos demais sistemas. Na imagem da direita, tem-se a microscopia sob a luz polarizada, onde confirma-se a presença de cristais líquidos anisotrópicos. Imagens obtidas 3 meses após o preparo.

4.2.1. Avaliação do efeito de pH em sistemas de SAPDMA na presença de diferentes ácidos

Existem surfactantes que podem se agregar em diferentes estruturas de acordo com o pH do meio. Dentre estes surfactantes, podemos citar as amidoaminas alquílicas (7). Como as moléculas de SAPDMA se tornam mais solúveis com a redução do pH, é esperado que elas formem agregados mais hidrofílicos em menores valores de pH e agregados mais hidrofóbicos em maiores valores de pH. Além disso, quanto maior a fração de moléculas na forma catiônica, maior a repulsão entre as cabeças hidrofílicas, levando a valores menores de CPP e aumentando a curvatura e flexibilidade do agregado. Por outro lado, em altos valores de pH deve haver uma maior fração de moléculas na forma neutra, aumentando o CPP e levando à formação de bicamadas mais rígidas e, consequentemente à formação de partículas lamelares mais alongadas.

Portanto, foi avaliada a contribuição dos diferentes ácidos na concentração de prótons liberados nos sistemas diluídos avaliados, o que poderia indicar uma maior ou menor protonação do surfactante. Dessa forma, o pH de cada sistema foi medido, no dia do preparo, com o uso do pHmetro. Os valores obtidos encontram-se na **Tabela 4**. Já na **Figura 34** é feita a comparação entre os valores de pH de cada sistema na presença da SAPDMA, e a força de cada ácido, ou seja, os valores de pKa deles. No gráfico estão representados apenas o primeiro valor de pKa dos

ácidos polipróticos, mas os demais valores podem ser encontrados na **Tabela 3**. Diferentes conclusões podem ser tiradas a partir destes resultados, principalmente com relação às diferenças na liberação dos prótons para os ácidos polipróticos, em comparação com os monopróticos.

Tabela 4 – Comparações dos valores de pH obtidos pelo pHmetro. Amostras contendo SAPDMA (17,6 mM), ácido e água, sendo a proporção SAPDMA:ácido de 1:1 (mol/mol).

ÁCIDOS	Valores de pH para amostras na presença de SAPDMA pHmetro ($\pm 0,5$)
HCl	3,0
Oxálico	2,4
Maléico	3,4
Glutâmico	4,8
Cítrico	3,1
Ascórbico	5,0
Glutárico	4,0
Acético	5,4

Uma primeira observação interessante a partir da **Tabela 4**, pode ser feita se levarmos em consideração, por exemplo, o sistema mais simples na presença de ácido clorídrico. Sabendo-se que, na ausência da SAPDMA, é esperado que uma solução de ácido clorídrico 17,6 mM (água + ácido), apresente um valor de pH de 1,75, é possível observar que o valor obtido pelo pHmetro é maior ($\text{pH}_{\text{HCl}} = 3,0$) do que este valor esperado. Isso provavelmente está ocorrendo devido à protonação do surfactante, onde uma parte dos prótons liberados pelo ácido no meio aquoso, é utilizado pelo surfactante para a protonação de sua amina terciária. É de se esperar, dessa forma, que o valor de pH da amostra contendo surfactante, ácido e água, seja maior do que o valor de pH esperado para a solução contendo apenas ácido e água na concentração de 17,6 mM.

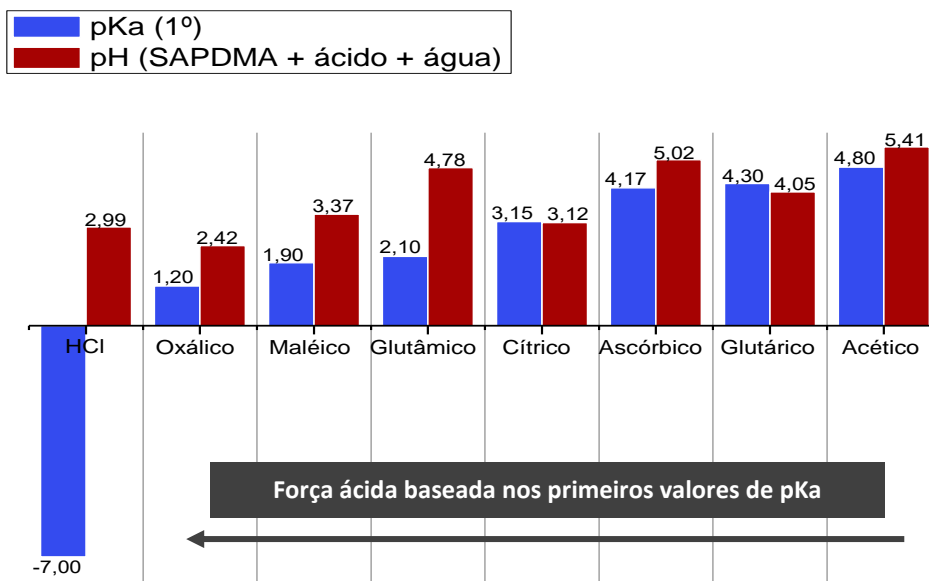
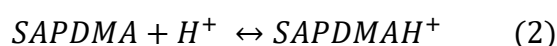


Figura 34 – Comparações dos valores de pKa e pH de amostras na presença de SAPDMA, para cada ácido estudado. A proporção molar entre ácido e SAPDMA é (1:1) e a concentração de ácido é de 17,6 mM. As medidas foram realizadas no dia do preparo das amostras.

Já na **Figura 34**, levando-se em consideração o sistema contendo HCl novamente, é esperado que devido à sua grande força ácida, ele desprotona completamente em meio aquoso na presença do surfactante ($pK_a = 9,40$ (8)). Assim, pode-se considerar que as moléculas de surfactante estão, majoritariamente, protonadas neste caso, mas que ainda há prótons que foram liberados e continuam livres em solução. Porém, ao observar o pH da amostra na presença do ácido oxálico ($pK_{a1} = 1,20$), o valor obtido é ainda menor que 2,99, o que pode ser um indicativo de que (1) o surfactante na presença de HCl consegue roubar maior quantidade de prótons, ou (2) o ácido oxálico consegue liberar maior quantidade de prótons, por ser um ácido dicarboxílico ($pK_2 = 4,19$), levando à presença de H^+ em excesso. Após muitos cálculos e inúmeras tentativas para compreender de que forma os diferentes ácidos poderiam ocasionar maior ou menor protonação do surfactante, onde na presença de um determinado ácido, o surfactante conseguiria roubar mais prótons em comparação com outro, chegou-se à conclusão de que em todos esses sistemas, o surfactante possui a tendência de estar praticamente todo protonado na presença dos ácidos.

Isso pode ser explicado pelos equilíbrios existentes nestes sistemas, como já mencionado anteriormente. Devido à maior quantidade de prótons com a adição do ácido, o equilíbrio que envolve a protonação do surfactante tende para a formação

das moléculas de SAPDMAH⁺. Consequentemente, a protonação da SAPDMA também altera o equilíbrio do ácido em água, o qual tende a desprotonar com a redução de prótons presentes no sistema. Os equilíbrios estão representados na **Equação 22**. Dessa forma, espera-se que as diferenças observadas na **Figura 34** estejam relacionadas com as diferentes contribuições de cada ácido, onde aqueles polipróticos poderiam liberar prótons extras provenientes de seu segundo (ou terceiro) grupo carboxílico. Além disso, os valores de pKa destes ácidos também possuem enorme papel na liberação desses prótons, onde quanto menor o pKa, maior a quantidade de H⁺ liberado. Conclui-se, assim, que a diferença observada entre os sistemas na presença de ácido clorídrico e de ácido oxálico seria devido à uma maior contribuição de prótons no sistema contendo ácido oxálico, por este ser dicarboxílico. Espera-se que, neste caso, esteja presente uma mistura de ânions com apenas 1 grupo desprotonado e ânions com os 2 grupos desprotonados.



Equação 22 – Equilíbrios considerados para os sistemas analisados. O equilíbrio (1) mostra a dissociação do ácido em água e o equilíbrio (2) mostra a protonação da SAPDMA na presença de ácido.

Comparando-se, agora, os sistemas de ácidos clorídrico e maléico, o pH na presença do surfactante para este último se mostra superior àquele de ácido clorídrico, mesmo sendo um ácido dicarboxílico, diferente do que se observou para o sistema de ácido oxálico. Nesse caso, é possível pensar em duas hipóteses: (1) o fato do ácido maléico possuir um segundo valor de pKa elevado (pKa₂ = 6,07), faz com que o segundo grupo carboxílico deste ácido não contribua significativamente para a maior liberação de prótons no sistema, diferentemente do que pode estar ocorrendo no sistema contendo o ácido oxálico; (2) apesar do ácido oxálico ser mais forte, é possível que interações específicas presentes neste sistema não auxiliem na protonação da SAPDMA, deixando uma maior quantidade de prótons livres e levando ao menor valor de pH dessa amostra.

Já o sistema de ácido glutâmico apresenta pH bem acima do esperado, considerando o baixo valor do seu primeiro pKa (pKa₁ = 2,10). Mas isso é devido, principalmente, ao fato desse ácido não se comportar como um dicarboxílico normal, visto que é na verdade um aminoácido. Em meio aquoso, grande parte dos

prótons liberados pelo ácido protonam a amina presente em sua própria estrutura química. Nesse caso, deve-se levar em conta então, que nem todos os prótons liberados estarão livres para protonar a SAPDMA. Pode ser mais confiável nesse caso, inclusive, considerar apenas o segundo valor de pKa do ácido ($pK_{a2} = 4,07$), já que o primeiro pKa praticamente se anula com o terceiro referente à amina. Por isso, o ácido glutâmico acaba se comportando como um ácido mais fraco do que outros de maiores valores de pK_{a1} , como o ácido cítrico.

O ácido cítrico é um ácido tricarboxílico, o qual poderia liberar ainda mais prótons do que os demais avaliados. Nesse caso, apesar de possuir um valor de pK_{a1} relativamente maior do que o ácido maléico por exemplo, esta amostra ainda apresenta um pH menor ($pH = 3,12$), o que pode estar relacionado com o fato de (1) haver uma liberação de prótons originados do terceiro grupo carboxílico ($pK_{a3} = 6,39$), ou (2) haver uma maior quantidade de prótons originados do segundo grupo carboxílico ($pK_{a2} = 4,77$), em comparação com o sistema contendo ácido maléico ($pK_{a2} = 6,07$). Considerando o pH final dessa amostra na presença do surfactante, é de se esperar que a segunda opção seja a mais realista. Mais uma vez, nota-se a importância de se levar em conta o ácido escolhido para a protonação da SAPDMA, visto que a liberação de prótons pode afetar consideravelmente o sistema final.

Por fim, ainda é possível observar o valor de pH da amostra na presença do ácido glutárico, igual a 4,05. Comparando com o sistema contendo o ácido ascórbico, observa-se que novamente a presença de um segundo grupo carboxílico afeta na concentração de prótons liberados no sistema, o que pode interferir nas estruturas formadas, visto que o pH da amostra com ácido ascórbico é maior ($pH = 5,02$) do que aquela na presença do glutárico, apesar do pK_{a1} ser maior, ou seja, do ácido ser mais fraco. Já por outro lado, comparando com o sistema contendo ácido maléico, nota-se que os valores de pH na presença da SAPDMA são bem próximos, apesar de o pK_{a1} deles não possuírem valores parecidos (ácido maléico é um ácido consideravelmente mais forte do que o glutárico). Isso, possivelmente, está relacionado com o fato do segundo valor de pKa do ácido glutárico ($pK_{a2} = 5,31$) ser menor do que o do ácido maléico ($pK_{a2} = 6,07$).

Pensando nisso, amostras contendo os ácidos polipróticos, foram preparadas em diferentes proporções molares com o surfactante, a fim de se verificar as

principais alterações desses sistemas. Por apresentar um pH ainda menor do que o sistema de HCl, o sistema contendo ácido oxálico foi o primeiro a ser investigado. Preparou-se, então, uma amostra na proporção molar 2:1 (SAPDMA:Ácido), visando uma comparação. Por um lado, o valor de pH final foi 4 (medido através da fita de papel), mas a aparência visual da amostra permaneceu a mesma (**Figura 35**), com a única diferença sendo a separação de fases após algumas semanas, ou seja, presença de duas fases distintas (uma fase turva e pouco viscosa, e outra formada pelos sólidos hidratados). Várias conclusões podem ser tiradas apenas com essa observação visual. Primeiramente, nota-se que a aparência se manteve a mesma para ambas as amostras de diferentes valores de pH. Mais adiante, na seção 4.3, os resultados de SAXS para esses dois sistemas serão mostrados, onde também será possível observar similaridades nas estruturas coloidais formadas. Por outro lado, a menor presença de ácido, leva à maior instabilidade do sistema, levando à precipitação, o que mostra que a concentração de ácido tem enorme papel na estabilidade destas estruturas coloidais em meio aquoso. A fim de avaliar a possível estabilização eletrostática dos sistemas na presença dos diferentes ácidos, ocasionada pela repulsão entre os agregados formados, análises de potencial zeta foram realizadas e os resultados estão apresentados na próxima seção (4.2.2).

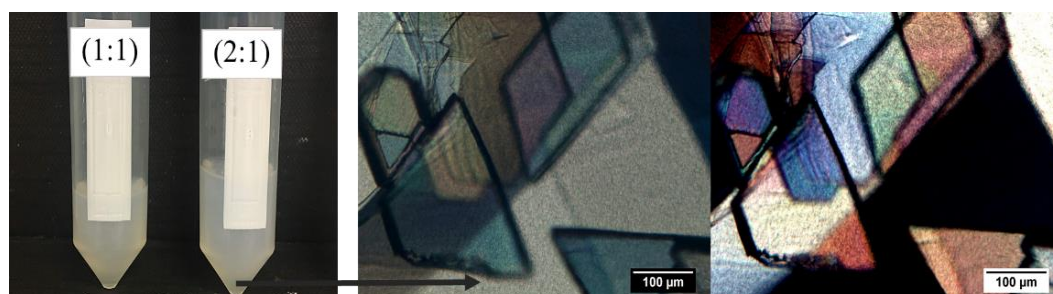


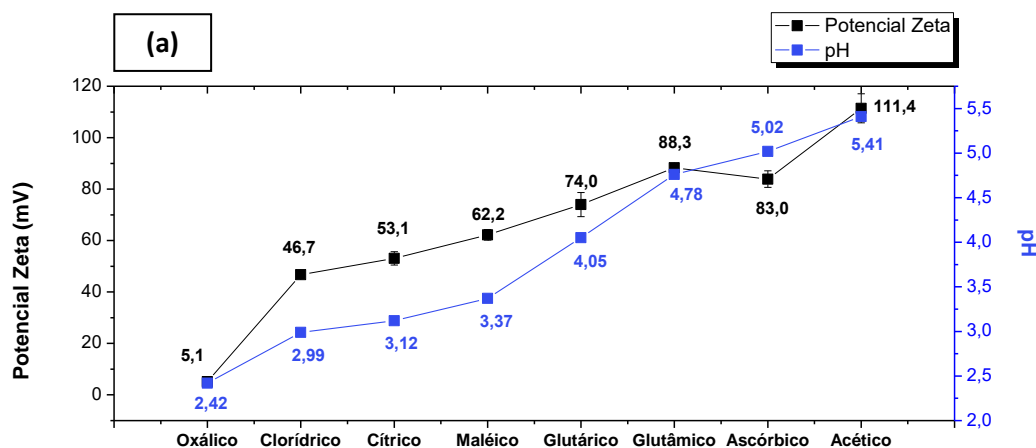
Figura 35 – Amostras contendo SAPDMA (17,6 mM) e ácido oxálico. Esquerda: Amostra na proporção molar de 1:1 (SAPDMA:ácido). Direita: Amostra na proporção molar de 2:1 (SAPDMA:ácido). Ao lado, microscopia óptica dos precipitados formados após algumas semanas na amostra de proporção 2:1, sob a luz normal e também sob a luz polarizada.

Além disso, é interessante observar que o fato do pH estar próximo de 4, não faz com que essa amostra apresente características mais similares aos demais sistemas próximos a esse valor (ácidos maléico e glutárico, por exemplo). Ou seja, de fato esses sistemas não dependem exclusivamente do pH, e sim das diferentes interações que podem ocorrer em cada caso, entre as moléculas de surfactante e os ânions liberados no meio. Essas diferentes interações, também podem influenciar nos valores de CPP, e consequentemente, nas estruturas coloidais formadas. Sendo

assim, as comparações feitas a partir da **Figura 34**, mostram a necessidade de se avaliar estes sistemas mais profundamente, buscando maior entendimento das estruturas. Assim, para melhor compreensão das diferenças macroscópicas observadas em cada sistema, fez-se uso de técnicas de espalhamento comumente utilizadas para caracterização de agregados micelares (DLS e SAXS) e da reologia.

4.2.2. Avaliação do potencial zeta em sistemas de SAPDMA na presença de diferentes ácidos

Para melhor compreender o impacto dos diferentes ácidos na estabilidade do sistema, foram realizadas análises de potencial zeta das amostras diluídas na proporção molar 1:1 (SAPDMA:Ácido), dois dias após o preparo. Foi importante realizar estes testes com certa proximidade do dia de preparo para evitar que nesse caso a separação de fases influenciasse nos resultados. Dessa forma, é importante destacar que todas as amostras se mostravam como uma única fase no dia de medição, e espera-se que os valores de potencial zeta obtidos estejam relacionados com a mobilidade de partículas discretizadas, que ainda não se agregaram, ou pelo menos ainda não o suficiente, para separar de fases visualmente. Os resultados obtidos encontram-se na **Figura 36**, onde os valores representados de potencial zeta são calculados a partir da média dos valores obtidos em cada triplicata. A primeira conclusão que se pode tirar a partir desses resultados é que, de fato, todos os sistemas apresentam potenciais positivos, o que confirma a presença de SAPDMA protonada atuando como um surfactante catiônico.



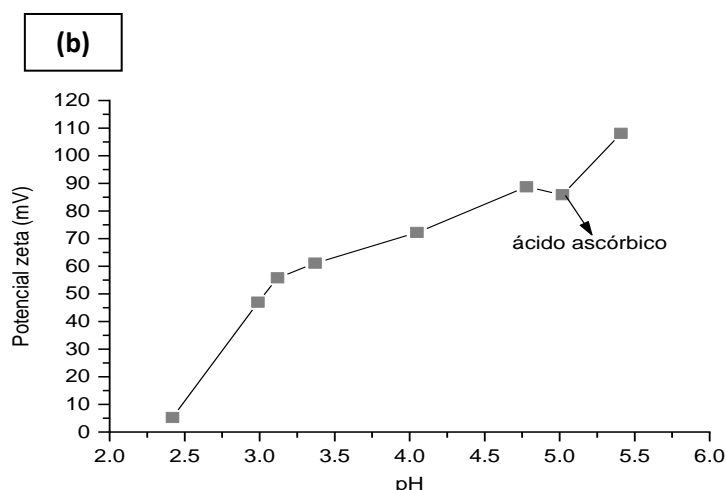


Figura 36 – Análises do potencial zeta. (a) Mudanças no potencial zeta alterando a escolha do ácido utilizado para protonação da SAPDMA. A tendência observada acompanha também os valores de pH das amostras. Amostras diluídas, na proporção molar 1:1 (SAPDMA:ácido). Análises de potencial zeta feitas 2 dias após o preparo. (b) Inconsistência na tendência observada de aumento do potencial zeta quanto maior o pH da amostra, para o sistema na presença do ácido ascórbico.

É possível observar que, apesar de todos os valores de potencial zeta serem positivos, existem diferenças entre eles e também uma tendência com a variação do pH, onde quanto maior o pH da amostra, maior o valor do potencial zeta obtido. Essa tendência nos valores de potencial zeta tem relação com a contribuição de cargas negativas no sistema. Quanto menor o valor de pH, significa que maior foi a liberação de prótons para o sistema, e que consequentemente, há uma maior concentração de ânions. Sabendo que esses ânions podem interagir com as moléculas de surfactante, fazendo parte das estruturas micelares formadas ou se posicionando ao redor delas, é de se esperar que, quanto maior a presença de cargas negativas neutralizando as moléculas de SAPDMA protonadas, menor é o valor positivo do potencial zeta. Ou seja, no caso ácido acético, elas são mais fracamente neutralizadas por ânions, enquanto no caso do ácido oxálico elas são praticamente neutralizadas pelas cargas negativas envolvidas. Além disso, nota-se que o ácido ascórbico foge à tendência observada, o que provavelmente tem relação com a instabilidade química desse sistema, relacionada à sua oxidação.

O menor valor (5,1 mV) foi observado para o sistema contendo ácido oxálico, o que por um lado poderia indicar uma forte instabilidade eletrostática do sistema. Mas, de todas as amostras preparadas, este sistema foi único que não

separou de fases, mesmo após 2 anos e meio do preparo. Isso mostra que a sua estabilidade não é proporcionada pelas forças de repulsão entre os agregados, mas provavelmente devido ao tipo de estrutura formada, consequência da interação entre ânion e SAPDMAH⁺. Considerando que esse ácido libera maior quantidade de prótons, sabe-se que também estão presentes ânions duplamente desprotonados, que podem interagir com a molécula catiônica de diferentes formas e originar estruturas mais estáveis em meio aquoso. Essas estruturas serão melhor investigadas através das técnicas de SAXS, DLS e reologia.

Considerando os demais sistemas, com exceção do ácido ascórbico, que pode apresentar maior instabilidade com o passar do tempo devido à sua oxidação, os demais se mostram coerentes com as separações de fase observadas. De fato, as amostras contendo os ácidos acético e glutâmico demoram mais para separar de fase, se mostrando mais estáveis. Já os ácidos clorídrico e cítrico são sistemas que mostram maior precipitação, sendo o primeiro o que separa de fases mais rapidamente. Ou seja, de fato, o maior valor de potencial zeta tem relação com a estabilidade desses sistemas avaliados. Mas, considerando a amostra de ácido oxálico, é possível concluir que outros pontos são importantes nesse caso, como por exemplo o tipo de agregado formado.

4.3. Análises das estruturas formadas via técnica de SAXS, para amostras diluídas de SAPDMA

Os sistemas mais simples (amostras diluídas, sem a presença de AG) foram então estudados pela técnica de SAXS. O objetivo foi observar a formação de diferentes estruturas coloidais, com a alteração do ácido utilizado na protonação da SAPDMA, além de caracterizá-las. Observando-se os resultados para as amostras na proporção molar 1:1 (SAPDMA:Ácido), foi possível dividir os sistemas em quatro grupos (**Figuras 37 a 40**), de acordo com as semelhanças observadas nos gráficos de intensidade de luz espalhada (I) em função do vetor de espalhamento (q). É importante frisar que as diferenças observadas nas curvas de SAXS, comprovam que os ácidos possuem forte influência sobre as estruturas formadas, o que sugere diferentes interações entre os ânions liberados no sistema e o surfactante

protonado. As análises foram realizadas aproximadamente 1 mês após o preparo. Nos casos de haver precipitado, era possível realizar a redispersão apenas com agitação manual, feita anteriormente à análise.

O grupo 1 é formado pelos ácidos clorídrico e acético. A partir dos gráficos obtidos, é possível supor que ambos os sistemas mostram estruturas de tamanhos e formatos bastante similares (**Figura 37**). Novamente, conclui-se que esses sistemas formados pela SAPDMA, não dependem unicamente do pH do meio, já que nesse caso, as curvas apresentam padrões semelhantes de espalhamento, indicando a presença de estruturas similares, apesar dos valores de pH desses sistemas serem bastante diferentes ($\text{pH}_{\text{HCl}} = 2,99$ e $\text{pH}_{\text{acético}} = 5,41$). No **Apêndice A (Figura 73)** é possível observar os gráficos em escala linear.

A maior diferença existente entre os dois, está relacionada com o fator estrutura, que nestes casos pode ser observado em baixos valores de q . Em ambos os casos, esse fator não se mostra muito aparente, e tem apenas picos largos e de baixa intensidade. Isso significa que as bicamadas não têm um alto grau de organização ao formar a estrutura lamelar, de forma que os valores médios de distância interplanar (d) sejam bastante polidispersos e/ou que não haja uma grande número de bicamadas em um mesmo empilhamento. Porém, no caso do ácido acético, as estruturas formadas com a SAPDMA apresentam-se ligeiramente mais organizadas, e a distância entre elas é menor do que aquela observada para o sistema de ácido clorídrico. Ou seja, a presença de um ácido orgânico pode auxiliar na melhor organização dessas bicamadas, apesar do acetato não interferir fortemente nas estruturas formadas. Pelos resultados de potencial zeta, a estabilidade eletrostática desses sistemas também é diferente, visto que no caso do sistema de ácido acético, há menor contribuição de ânions neutralizando as cargas positivas, do que no sistema de HCl.

Sabe-se que, de forma geral, íons simples como o Cl^- tendem a se encontrar solvatados, e nesse caso não participariam efetivamente da estrutura dos agregados micelares formados, embora em determinadas concentrações, sejam capazes de reduzir a repulsão entre as cabeças polares de surfactantes catiônicos, alterando o CPP. Ânions simples apresentam maior probabilidade de se encontrarem solvatados no meio do que de fixos na estrutura dos agregados formados. Pelas similaridades

nos resultados de SAXS, é provável que o acetato tenha comportamento semelhante ao Cl^- nas amostras com SAPDMA. Assim, espera-se que, em ambos os casos, as bicamadas sejam marcadas pela sua menor hidrofiliicidade e, conseqüentemente, pela formação de bicamadas mais alongadas, o que remete para bicamadas de menor maleabilidade e provavelmente com baixo potencial para formar vesículas.

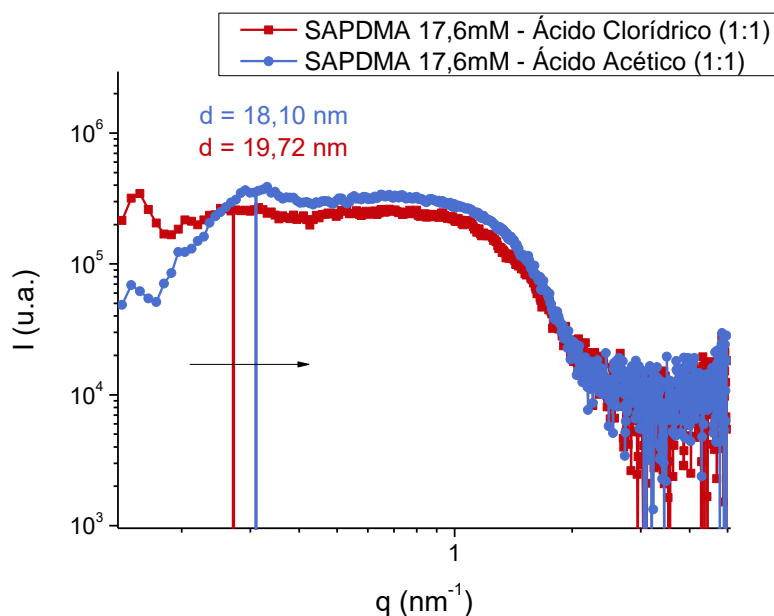


Figura 37 – Curva de SAXS para o grupo 1, englobando os ácidos clorídrico e acético, na proporção (1:1) (mol/mol) com o surfactante. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

O segundo grupo é formado pelos ácidos mais complexos estudados: o cítrico, o ascórbico e o glutâmico, e as curvas obtidas podem ser vistas na **Figura 38**. Os sistemas contendo os ácidos cítrico e ascórbico mostram curvas bastante semelhantes, sugerindo a formação de estruturas parecidas para os dois sistemas. Nos dois casos é possível observar o fator de forma do agregado (região de altos valores de q), e também a presença de dois picos bem definidos no início da curva, relacionados com a presença de cristais líquidos lamelares, segundo seus valores de q . Apesar de se tratarem de amostras diluídas, onde a presença do fator estrutura não se faz muito comum (78), as bicamadas se mostram presentes, deixando claro a forte tendência da SAPDMA, mesmo em baixas concentrações, em formar bicamadas em meio aquoso. Essa observação é importante, pois essa tendência pode estar relacionada com o processo de autoassociação desse sistema. Uma vez que a fase lamelar já se forma em amostras diluídas de 17,6 mM, é de se esperar que a CMC deste sistema seja extremamente baixa ou que não ocorra formação de

micelas, autoassociando-se diretamente em uma estrutura lamelar. Isso é interessante para aplicações em cosméticos, porque garante a baixa concentração de moléculas de surfactante livres em solução, que normalmente apresentam maior penetração na pele e estão mais relacionadas a alergias e irritações do que os agregados de autoassociação (79; 80).

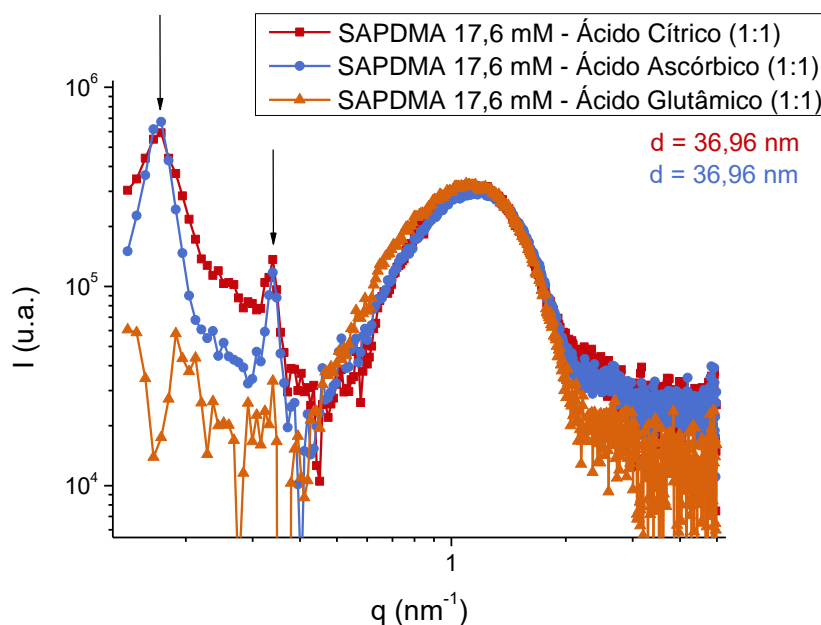


Figura 38 – Curva de SAXS para o grupo 2, formado pelos sistemas contendo os ácidos cítrico, ascórbico e glutâmico, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

A diferença, com relação ao grupo 1, é que essas bicamadas se mostram mais organizadas, formando picos de fator estrutura intensos e afinados, ou seja, a interação desses ânions com o surfactante catiônico ocorre diferentemente dos sistemas anteriores, auxiliando na maior organização do sistema. Novamente, é possível relacionar a fase líquido-cristalina formada com os sólidos precipitados que precipitam nas amostras após certo tempo, o que explicaria o fato dessas amostras, mesmo contendo a fase lamelar, se apresentarem pouco viscosas (viscosidade semelhante à da água). No sistema contendo o ácido glutâmico, os picos não se mostram tão bem definidos, sendo difícil confirmar a existência ou não dos cristais líquidos lamelares neste sistema diluído. Possivelmente, as estruturas formadas na presença deste ácido são bastante similares às aquelas formadas pelo cítrico e pelo ascórbico, mas a forma como as bicamadas se organizam é diferente. A similaridade com relação ao fator de forma das duas curvas representadas fez

com que este ácido fosse mantido dentro do grupo 2, mas esperam-se algumas diferenças para este sistema específico.

Com relação à oscilação muito parecida nas três curvas de SAXS, na faixa de $q = 0,5 - 2,0 \text{ nm}^{-1}$, seria possível estar relacionada ao próprio fator de forma das bicamadas, ou ao fator de forma de micelas possivelmente presentes na fase aquosa. Por isso, foram realizadas análises de DLS do sobrenadante desses sistemas, após completa separação do precipitado correspondente à estrutura lamelar, a fim de se constatar a presença ou não de micelas na fase aquosa. Os resultados mostraram que não havia presença de estruturas no sobrenadante, visto que a intensidade de luz espalhada se mostrava muito insignificante, semelhante ao resultado esperado para água pura. Sendo assim, conclui-se que o fator de forma observado é, de fato, relativo às bicamadas presentes.

Além disso, tendo em vista os valores de pH dos diferentes sistemas, é possível observar novamente que as diferenças entre os sistemas não são apenas efeitos de diferentes valores de pH. Isso porque os sistemas formados com os ácidos cítrico (pH = 3,12) e ascórbico (pH = 5,02) apresentam valores de pH distantes (forças ácidas distintas), e, independentemente disso, formam estruturas similares, se não iguais, de acordo com os resultados de SAXS. Comparando também os valores de pH dos sistemas contendo os ácidos acético (pH = 5,41) e ascórbico, é possível observar valores próximos, porém diferentes estruturas sendo formadas de acordo com as curvas de intensidade de luz espalhada (I) em função do vetor de espalhamento (q). É possível compreender, mais uma vez, que a escolha do ácido afeta as estruturas coloidais formadas, e que possivelmente, isto está relacionado com diferentes interações entre o surfactante e os diferentes ácidos estudados.

O grupo 3 é constituído pelos sistemas dos ácidos glutárico e maléico, ambos ácidos dicarboxílicos. Nota-se a presença do fator de forma e a ausência do fator estrutura em ambas as curvas, que podem ser observadas na **Figura 39**. Devido ao fato das curvas se mostrarem bastante similares, espera-se que as estruturas de autoassociação formadas nos dois sistemas em questão sejam parecidas, com dimensões e formatos bastante próximos. Além disso, ambas apresentam um ruído considerável em menores valores de q , o que pode estar relacionado com o fato de estarmos avaliando a região do mínimo do fator de forma. Essa observação é

importante, pois mostra que, em comparação com as curvas do grupo 2 (**Figura 38**), por exemplo, neste caso estão presentes estruturas maiores, as quais levam ao deslocamento do fator de forma para menores valores de q ($<0,14 - 2,14 \text{ nm}^{-1}$). Já comparando com as curvas do grupo 1, na **Figura 37**, é possível observar nestas curvas do grupo 1 um deslocamento ainda maior para a esquerda do gráfico, mostrando a presença de estruturas ainda maiores do que essas observadas nos sistemas contendo os ácidos glutárico e maléico.

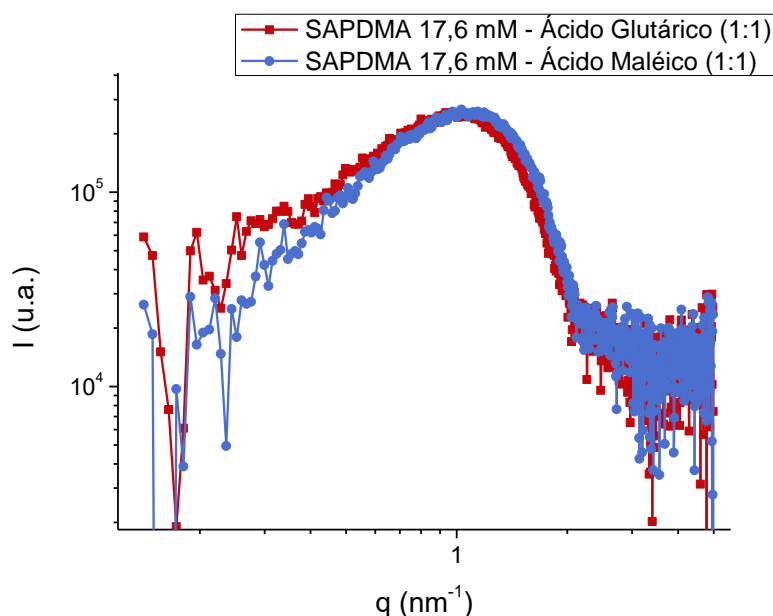


Figura 39 – Curva de SAXS para o grupo 3, contendo os ácidos glutárico e maléico, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

O deslocamento do fator de forma destes sistemas pode estar relacionado com o aumento de pelo menos uma destas dimensões das bicamadas: (1) a espessura da parte hidrofílica, ou (2) a espessura da parte hidrofóbica, formadas pelas cadeias de hidrocarbonetos. Apesar do comprimento das cadeias do surfactante (formada por 18 átomos de carbono) ser fixo, a espessura da parte hidrofóbica pode variar consideravelmente se existir uma maior ou menor interdigitação das cadeias. Este fenômeno será melhor discutido mais a diante, após avaliação dos ajustes de cada uma dessas curvas de SAXS, os quais fornecem as dimensões dos agregados presentes, para cada um dos sistemas. No **Apêndice A** é possível encontrar o gráfico em escala linear (**Figura 74**).

Por fim, tem-se o grupo 4, formado unicamente pelo sistema contendo o ácido oxálico. Já foi observado, pelas características visuais da amostra, e também

pela sua imagem de microscopia, que esse sistema apresenta um comportamento bastante diferenciado dos demais, como por exemplo, sua maior turbidez e viscosidade, e também o fato de formarem partículas lamelares menores do que nos demais sistemas. Nos resultados de SAXS, a curva obtida de fato se mostra muito diferente daquelas apresentadas anteriormente, destacando novamente a singularidade desse sistema. Além do fator de forma estar mais deslocado para a região de altos valores de q (relativo à presença de estruturas com tamanhos menores), a região de baixo q é marcada por uma inclinação acentuada, o que remete a presença de dimensões maiores também presentes (**Figura 40**). Ou seja, possivelmente, trata-se de um sistema com estrutura hierárquica, com bicamadas menores do que as dos outros sistemas, que formam uma estrutura de grandes dimensões cujo espalhamento afeta a região de baixo q da curva de SAXS, e que provavelmente são as partículas lamelares observadas por microscopia óptica.

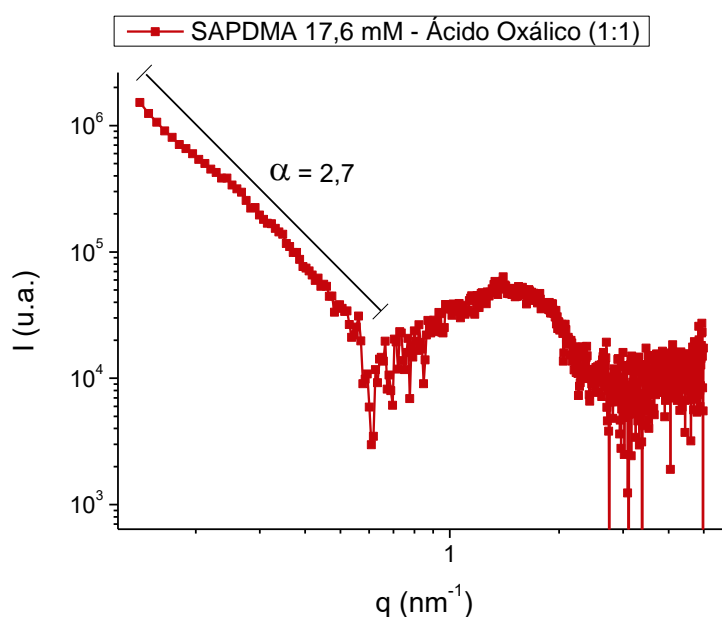


Figura 40 – Curva de SAXS para o grupo 4, contendo apenas o ácido oxálico, na proporção de (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM). Integração azimuthal da curva de espalhamento bidimensional.

Sabe-se que amostras formadas com outros ácidos também apresentam partículas lamelares de dimensões micrométricas, pelo fato de estarem presentes bicamadas, mas no caso desse sistema específico, estas partículas contribuem para o espalhamento de raios X na escala de q analisada. Isso pode ser devido ao fato do fator de forma desta amostra estar deslocado para maiores valores de q do que as demais ($0,60 \text{ nm}^{-1} - 2,46 \text{ nm}^{-1}$). O espalhamento em baixos valores de q segue uma

dependência de $q^{-2,7}$, indicativo de que estão presentes agregados complexos de grande escala, com uma estrutura fractal ou de rede. Essa dependência já foi vista em outros estudos, como no trabalho de Pizzey *et al.*, onde eles estudam complexos formados a partir de brometo de dioctadecildimetilamônio/dioleoil fosfatidil etanolamina na presença de DNA. Os autores propõem que, neste caso, a dependência observada em baixos valores de q é devido a um processo de agregação, o qual ocorre em função do tempo, ocasionando um desvio com relação à inclinação q^{-2} esperada para estruturas líquido-cristalinas lamelares (81). Outra possibilidade seria que este sistema fosse formado por micelas gigantes. Sabe-se que amidoaminas alquílicas podem formar micelas gigantes em meio aquoso, principalmente se o ânion do ácido consegue interagir com duas moléculas de surfactante, formando um surfactante do tipo dupla-cauda (7; 53). Porém, o sistema de ácido oxálico é turvo o que não seria esperado para soluções micelares.

Este sistema também apresenta um comportamento diferenciado nas imagens bidimensionais de espalhamento obtidas (**Figura 41**). Enquanto os demais sistemas apresentam espalhamento isotrópico, como no caso do sistema contendo ácido cítrico, as imagens da amostra de ácido oxálico apresentam espalhamento anisotrópico, que sugere a presença de estruturas que se alinham com aplicação de cisalhamento. Os gráficos gerados a partir da integração de uma região apenas no eixo horizontal ou no eixo vertical estão apresentados na **Figura 70 do Apêndice A**. Eles foram comparados entre si e com este de integração total, e não apresentaram mudanças significativas na região do fator de forma que pudessem afetar os ajustes posteriormente realizados.

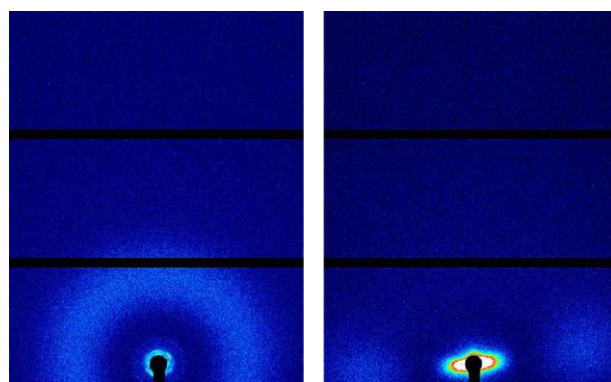


Figura 41 – Imagens de espalhamento bidimensionais obtidas pelas análises de SAXS, de amostras diluídas. É possível observar a anisotropia do espalhamento da amostra de ácido oxálico. Esquerda: Sistema contendo ácido cítrico. Direita: Sistema contendo ácido oxálico.

Sendo assim, os gráficos de intensidade ajustados foram os de integração azimutal da curva de espalhamento bidimensional como um todo. Porém, a inclinação observada para o espalhamento em baixos valores de q apresenta diferenças, onde para o gráfico gerado a partir da integração de uma região no eixo horizontal observa-se uma dependência de $q^{-2,6}$, e a partir da integração de uma região no eixo vertical a dependência é de $q^{-2,5}$. A anisotropia observada na imagem da **Figura 41**, para a amostra contendo ácido oxálico pode ocorrer já que, ao injetá-la no porta-amostras, o cisalhamento pode induzir um maior direcionamento das bicamadas, alinhando-as com o fluxo gerado pela injeção (82).

As amostras contendo ácido oxálico em duas diferentes proporções molares com o surfactante também foram comparadas via análise de SAXS. Como dito anteriormente, a variação de pH não altera as estruturas coloidais formadas, o que pode ser comprovado pela similaridade das curvas de SAXS obtidas (**Figura 42**). Ou seja, esse ácido possui uma interação específica com a SAPDMA, que não depende do pH (ou quantidade de prótons H^+) do sistema, e que leva à formação de estruturas específicas independentemente desse valor. A maior diferença entre esses dois sistemas, com diferentes concentrações de ácido oxálico, está na estabilidade do sistema, onde na presença de maior quantidade de ácido (pH = 2), a amostra se mantém estável por maior tempo, não havendo a separação de fases. Já no caso de se ter menor concentração do ácido (pH = 4), observa-se a formação de cristais hidratados depositados no fundo do frasco (**Figura 35**).

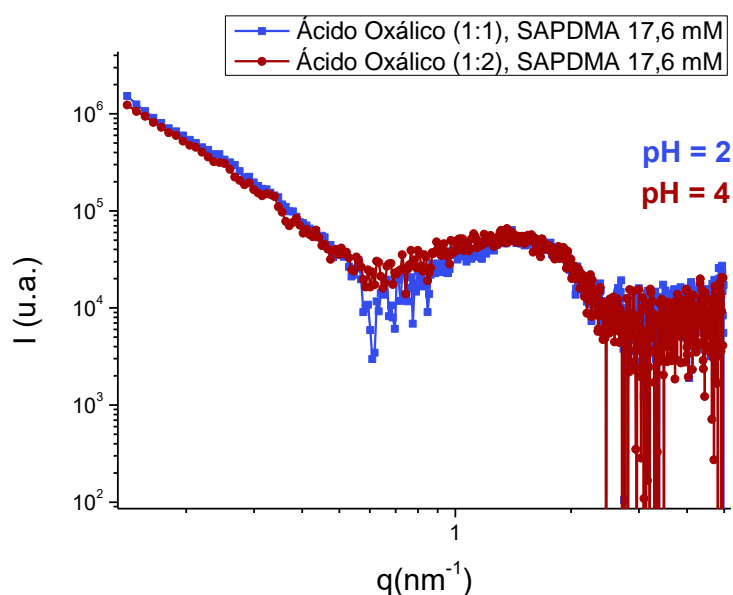


Figura 42 – Comparação das curvas de SAXS contendo maior ou menor concentração de ácido oxálico, comprovando que o sistema não é apenas dependente do pH, mas sim da forma como os ácidos interagem com a SAPDMA, originando diferentes estruturas. Nesse caso, a variação de pH não alterou as estruturas formadas. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM). Medição de pH realizada pelas fitas de papel.

A variação da concentração dos outros ácidos também prova alterações na estabilidade do sistema. Por exemplo, naqueles contendo os ácidos cítrico e maléico, para as amostras na proporção molar 1:1 (SAPDMA:Ácido) já era observada uma separação de fases após determinado tempo do preparo, mas nas amostras de proporção molar 2:1, a separação de fases foi ainda mais intensa, deixando clara a maior instabilidade dos sistemas (**Figura 71, Apêndice A**). No caso do ácido cítrico, a menor concentração de ácido no sistema contribui, inclusive, para o desaparecimento dos dois picos bem definidos no início da curva de SAXS, relacionados à presença de cristais líquidos lamelares (**Figura 72, Apêndice A**). Dessa forma, é interessante notar que não só a escolha do ácido pode alterar as propriedades desses sistemas, mas também a concentração utilizada, onde ao que tudo indica, a maior quantidade de ácido leva a maior estabilidade do sistema.

É importante frisar que, apesar de ser possível dividir os sistemas em 4 grupos diferentes pelos resultados de SAXS, essa técnica trata de uma escala específica de tamanho (1 – 100 nm) e não necessariamente essa divisão será reproduzível nas demais escalas analisadas, como por exemplo nos resultados obtidos pela técnica de DLS, ou até mesmo pelas imagens observadas via microscopia óptica. Ou seja, o comportamento da estrutura na faixa de unidades a dezenas de nanômetros, não necessariamente está diretamente relacionado ao comportamento das estruturas na faixa de centenas a milhares de nanômetros (DLS, microscopia óptica).

4.3.1. Ajustes de SAXS (SASView)

Sabendo-se que a SAPDMA tem forte tendência de formar as bicamadas, os modelos utilizados para os ajustes dos resultados mostrados anteriormente foram aqueles para ajuste da fase lamelar, ou seja, o *lamellar_hg_stack_caille* e o *lamellar_hg*. O primeiro foi utilizado no caso de ser possível observar a presença de fator estrutura relativo à fase lamelar, e o segundo para os gráficos que

mostravam apenas o fator de forma das bicamadas. A ilustração representada na **Figura 43** relembra o modelo geométrico aplicado para a realização dos ajustes das curvas de SAXS, onde é possível observar dois dos parâmetros obtidos: a espessura da porção hidrofóbica ($2\delta_T$) e a espessura da porção hidrofílica da bicamada (δ_H). Uma ilustração mais completa encontra-se representada na **Figura 26**, durante a descrição dos modelos utilizados.

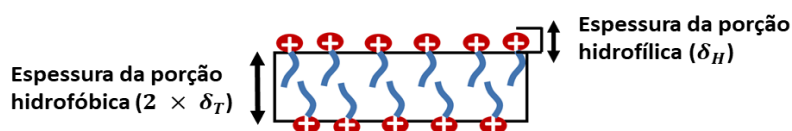


Figura 43 – Ilustração do modelo geométrico aplicado pelos para realização dos ajustes das curvas de SAXS do estudo em questão. Os parâmetros sinalizados são a espessura da porção hidrofóbica da bicamada ($2\delta_T$) e a espessura da porção hidrofílica da bicamada (δ_H).

As curvas resultantes dos melhores ajustes realizados estão apresentadas na **Figura 44**. Os dados resultantes destes ajustes podem ser observados na **Tabela 5**, onde estão presentes os valores: (1) de δ_T , que é compreendido como a metade da espessura da porção hidrofóbica da bicamada, e para uma bicamada não interdigitada, pode ser compreendido como o comprimento da cauda do surfactante; (2) da espessura da porção hidrofílica das bicamadas δ_H ; (3) do valor de SLD da porção hidrofílica de cada sistema; (4) da distância interplanar d , no caso de haver fator estrutura; e (5) do número de bicamadas presentes, com base na ilustração da **Figura 26**. Quanto ao SLD, é de se esperar que ele seja mais alto, quanto maior for a densidade eletrônica da porção em questão. Por exemplo, quanto maior a presença de átomos de oxigênio e nitrogênio na porção hidrofílica, mais alto deve ser o SLD, mas outros fatores também podem afetá-lo.

Tabela 5 – Ajustes obtidos, através do programa SASView-4.0, para os sistemas diluídos.

ÁCIDOS	Modelo de ajuste	δ_T (nm)	δ_H (nm)	SLD da porção hidrofílica (e/Å ³)	d (nm)	Número de camadas
HCl	<i>lamellar_hg_stack_caille</i>	1,50	1,38	0,39	19,72	2
Acético	<i>lamellar_hg_stack_caille</i>	1,55	1,38	0,39	18,10	2
Glutárico	<i>lamellar_hg</i>	1,38	1,38	0,40	-	-
Maléico	<i>lamellar_hg</i>	1,29	1,37	0,40	-	-
Oxálico	<i>lamellar_hg</i>	1,07	1,37	0,45	-	-
Glutâmico	<i>lamellar_hg_stack_caille</i>	1,34	1,36	0,42	37,47	80
Cítrico	<i>lamellar_hg_stack_caille</i>	1,32	1,37	0,43	36,96	>100
Ascórbico	<i>lamellar_hg_stack_caille</i>	1,31	1,36	0,42	39,96	>100

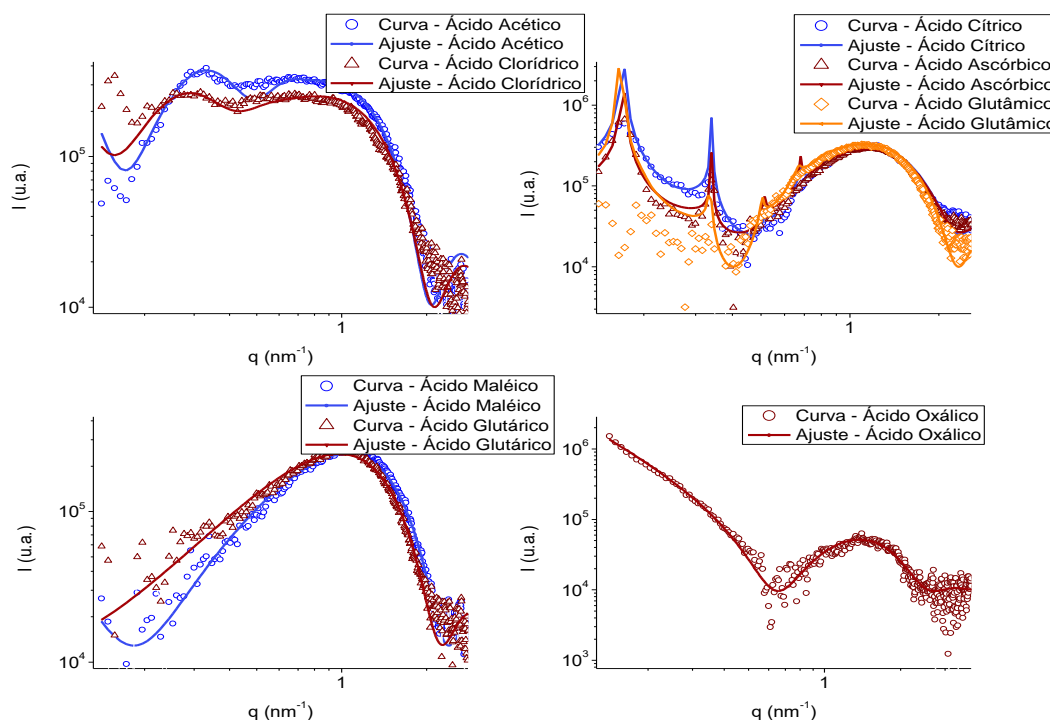


Figura 44 – Curvas de ajustes para os gráficos de SAXS, para os 4 grupos divididos anteriormente, por similaridade das curvas.

Todos os sistemas apresentam espessuras semelhantes para a porção hidrofílica, com valores entre 1,36 e 1,38 nm. Espera-se que os íons cloreto não interfiram significativamente na estrutura formada, como comentado anteriormente, já que esse ânion tende a se solvatar majoritariamente no meio aquoso. Considerando as similaridades nas curvas de SAXS para esse sistema e aquele contendo o ácido acético, uma hipótese seria que nesse sistema, o ânion liberado (acetato) também ficaria em sua maior parte solvatado em água, já que existe uma forte tendência para que isso ocorra. Sendo assim, o tamanho da porção hidrofílica obtidos nos ajustes seriam referentes ao tamanho da cabeça polar do próprio surfactante. Já nos demais sistemas (grupos 2, 3 e 4), tendo em vista que esses valores se mantêm aproximadamente constantes, espera-se que, ainda que os ânions estejam fazendo parte da bicamada, eles se posicionam entre as cabeças polares do surfactante e não contribuem para uma maior espessura dessa porção hidrofílica. Logo, o comprimento seria referente apenas a espessura da própria cabeça polar da SAPDMA, assim como observado para os ajustes dos ácidos clorídrico e acético.

No entanto, é possível notar diferenças significativas quanto ao valor de δ_T , compreendido como sendo a metade da espessura da porção hidrofóbica de uma

bicamada. Considerando-se uma bicamada em que não haja nenhuma interdigitação, estima-se que o comprimento máximo que poderia existir no caso de as cadeias de hidrocarbonetos estarem esticadas, segundo a equação de Tanford (**Equação 2**), seria de 2,4 nm ($\delta_T = 2,4 \text{ nm}$) para a estearamidopropil dimetilamina (C18). Porém nota-se que os valores obtidos pelos ajustes são consideravelmente menores (1,07 – 1,55 nm). Isso pode estar acontecendo devido a uma interdigitação das caudas de hidrocarbonetos, sendo que em alguns sistemas ela seria maior, e em outros, menor. Sabe-se que a fase lamelar L_β possui maior tendência de sofrer interdigitação (15), e que diferentes fatores podem também contribuir para a ocorrência deste fenômeno. Assim, no sistema contendo o ácido oxálico, que apresenta o menor valor de δ_T , essa interdigitação seria maior do que nos demais sistemas, provavelmente devido à forma como esse ânion se posiciona na bicamada, o que pode alterar as estruturas coloidais formadas.

Uma hipótese seria de que o ânion liberado pelo ácido oxálico, o qual pode estar duplamente desprotonado, se posicionaria entre as cabeças de dois surfactantes vizinhos de uma monocamada, e para compensar o espaço formado entre as caudas dessas duas moléculas, o surfactante presente na monocamada oposta deve penetrar um grande espaço, devido ao tamanho pequeno desse ácido. Já no caso dos ácidos clorídrico e acético, a interdigitação é menor, pois esses ânions não se posicionariam entre as cabeças polares da SAPDMA, e não ocasionariam a formação de grandes espaços vazios na porção hidrofóbica da bicamada. Por fim, nos demais casos, o tamanho dos ânions presentes contribui para uma interdigitação intermediária, influenciada pelo tamanho do ânion em questão. Nestes casos, quanto maior o tamanho do ânion, menor é a interdigitação, pois menor o surfactante da monocamada oposta deverá penetrar para ocupar o espaço gerado. A **Figura 45** representa de forma esquemática, como seria essa maior ou menor intensidade do fenômeno de interdigitação, na presença dos diferentes ânions que podem estar presentes.

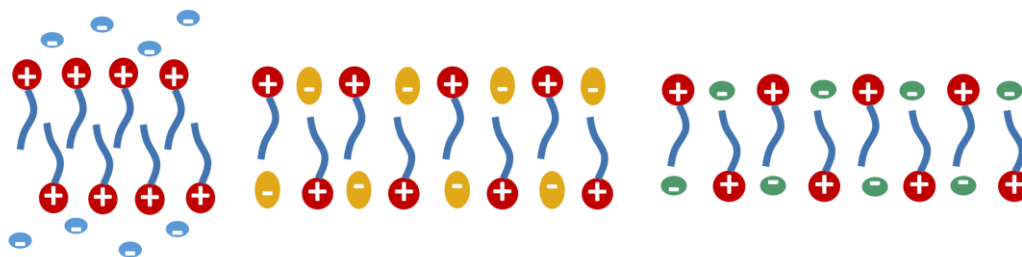


Figura 45 – Ilustrações das diferenças de interdigitação nos sistemas analisados. A hipótese, neste caso, é que a menor interdigitação ocorre nos sistemas de ácidos clorídrico e acético, visto que os ânions presentes não proporcionam condições para uma grande interdigitação. Já o sistema de ácido oxálico, apresenta a maior interdigitação, possivelmente porque para compensar o espaço formado entre as caudas de dois surfactantes vizinhos em uma monocamada, a molécula de surfactante da monocamada oposta deve penetrar um espaço maior devido ao tamanho do ácido. Por fim, os demais sistemas apresentam interdigitação intermediária, variando com o tamanho do ácido em questão, onde quanto maior esse tamanho, menor a interdigitação.

Porém, a formação de uma bicamada interdigitada precisaria ser melhor investigada, principalmente para o caso dos sistemas contendo os ácidos clorídrico e acético, que apresentam menor interdigitação e onde, aparentemente, os ânions não integrariam de fato na bicamada. É válido mencionar também que uma outra hipótese para se obter espessuras hidrofóbicas menores do que um determinado valor esperado, seria o caso de serem formadas bicamadas inclinadas, onde as cadeias de hidrocarbonetos se apresentam inclinadas com relação ao plano da bicamada. Nesse caso, não seria necessária a presença dos ânions posicionados entre as moléculas de surfactante, visto que outras condições desfavoráveis poderiam levar à essa inclinação, e conseqüentemente, à menor espessura da porção hidrofóbica das bicamadas. Novamente, este é um ponto que ainda necessita de maiores investigações.

É possível notar que a divisão dos grupos, feita anteriormente pelas similaridades entre as curvas de SAXS, é coerente com os resultados obtidos, pois as dimensões são similares dentro de um mesmo grupo. Essa divisão está representada na **Figura 46**, onde ficam claras as diferenças de tamanhos entre os grupos, a partir dos ajustes realizados.

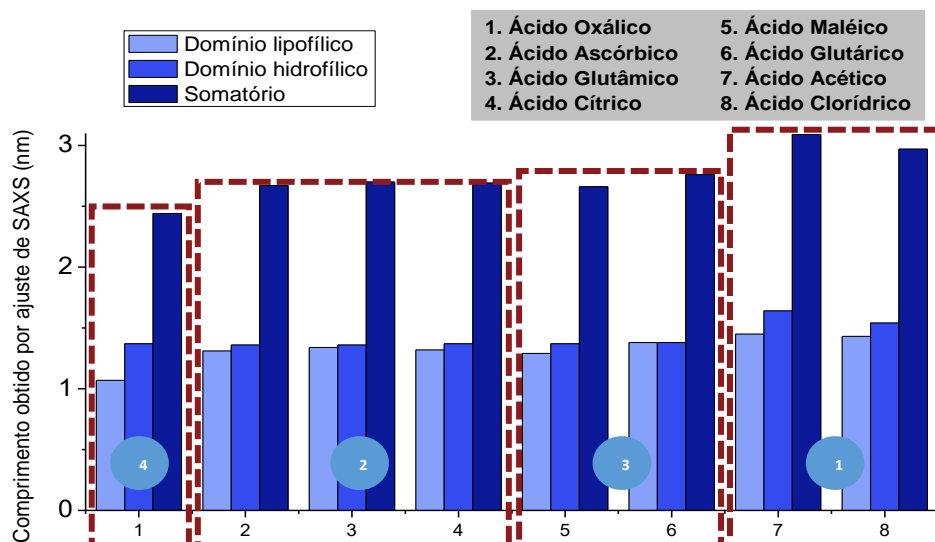


Figura 46 – Gráfico representando os ajustes por grupo. É possível notar as diferenças e a divisão dos grupos realizada anteriormente pelas similaridades de curvas de SAXS fica evidente.

É importante termos em mente que os grupos amida e amina por si só, são grupos volumosos e necessitam de certo espaço na cabeça polar. Isso poderia acarretar em uma diminuição do CPP, o que contribuiria para a formação de agregados micelares de maior curvatura, como micelas esféricas. Porém, sabe-se que as moléculas de surfactante não apresentam solubilidade suficiente para formar soluções micelares, o que pode inclusive ser confirmado pelo baixíssimo valor de CMC desse surfactante mesmo na presença de ácidos (3). Por isso, para minimização da energia do sistema, as moléculas de SAPDMA formam bicamadas com cadeias interdigitadas, na presença de ácidos, de forma a garantir que não existam espaços vazios dentro da bicamada, o que seria fisicamente impossível. Embora os ânions provenientes dos ácidos possam provocar uma redução da repulsão entre as cabeças polares, eles também podem ocupar uma área significativa, contribuindo para aumentar a interdigitação.

4.4. Avaliação das estruturas via técnica de DLS, para amostras diluídas de SAPDMA

Os resultados das primeiras análises das amostras realizadas pela técnica de DLS para obtenção da distribuição de tamanho hidrodinâmico das partículas, mostraram que esta técnica não seria adequada, pois os objetos espalhadores apresentam dimensões de muitos micrômetros e alta polidispersão. Vale frisar que as curvas de autocorrelação obtidas foram comparadas qualitativamente e estão de acordo com as observações macroscópicas, pois indicaram que os ácidos cítrico e ascórbico forneceram estruturas com tamanhos maiores, e o ácido glutâmico forneceu estruturas com tamanhos menores que os demais sistemas. Ou seja, espera-se que os tamanhos das estruturas formadas tenham grande papel na estabilidade do sistema, onde quanto maior esse tamanho, menor a estabilidade. Mas vale frisar que este não é o único fator que poderia influenciar na estabilidade dos sistemas.

De fato, pelos resultados de microscopia óptica, sabe-se que os objetos atingem a faixa micrométrica. Então, com o intuito de tornar as estruturas analisáveis via DLS, as amostras foram submetidas à ultrassonicação. Este processo pode levar à quebra das partículas em dimensões menores pelo fenômeno de cavitação, o que pode até mesmo favorecer a formação de vesículas. Após este processo, as amostras se tornaram macroscopicamente homogêneas, com turbidez variável para cada sistema.

A cavitação de fato tornou os objetos espalhadores menores e menos polidispersos, mantendo-se majoritariamente na faixa de centenas de nanômetros, como pode ser observado na **Figura 47**. Foi possível observar algumas mudanças com relação às observações macroscópicas já realizadas, após o uso do ultrassonicador e, além disso, a SAPDMA foi analisada em água também, sem a presença de ácidos, para comparação. É importante mencionar que, devido à maior turbidez, a amostra contendo o ácido oxálico e aquela contendo apenas SAPDMA, foram diluídas para que se fosse possível analisá-las, sendo a primeira diluída 10x e a segunda, 200x. Além disso, foi importante realizar as medições com o mesmo

intervalo de tempo após a sonicação para todos os sistemas, a fim de garantir que eles não apresentassem diferenças provenientes da agregação com o tempo.

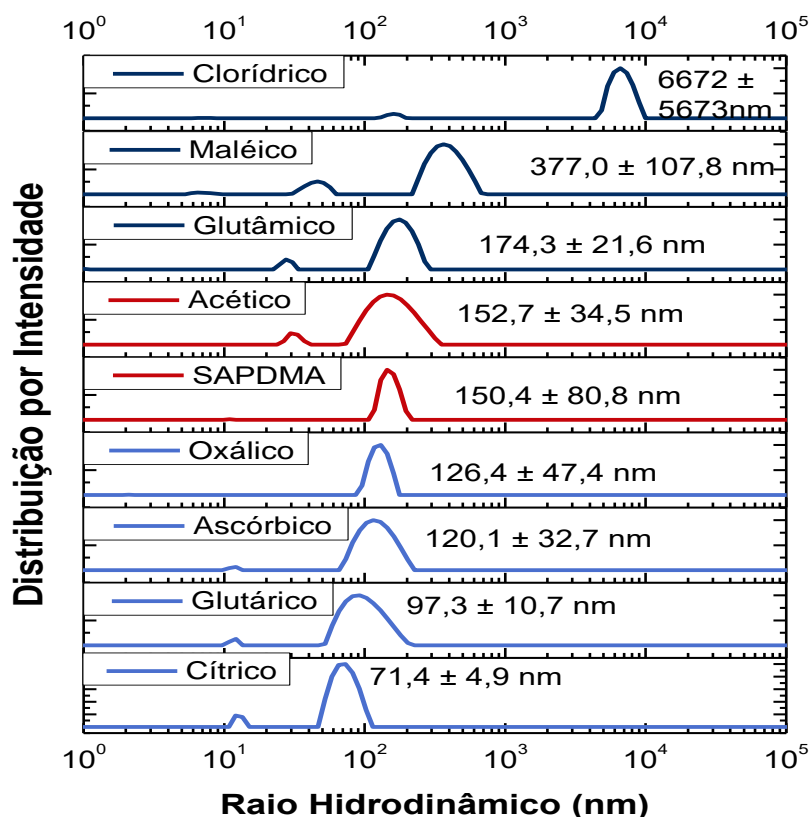


Figura 47 – Distribuição de raio hidrodinâmico obtida por DLS para todos os sistemas diluídos e ultrassonicados, incluindo a dispersão do surfactante SAPDMA puro em água. Análises realizadas no mesmo dia da ultrassonicação das amostras, a temperatura de 25°C e ângulo de 90°.

Primeiramente, foi avaliado se todos os sistemas estavam em regime difusivo. Os ângulos testados foram os de 30°, 45°, 90°, 100° e 120°, e chegou-se à conclusão que todos os sistemas se encontravam em regime difusivo, com exceção daquele contendo o ácido clorídrico. Independentemente disso, esse sistema foi adicionado às comparações da **Figura 47**, onde o ângulo de 90° foi fixado, mas sabe-se que o raio hidrodinâmico de 6.672 nm pode não representar os tamanhos reais dos objetos presentes. Porém, é possível concluir que a presença do ácido clorídrico no sistema, não auxilia na organização das estruturas, já que os tamanhos são muito grandes, e inclusive fora da faixa de análise do equipamento. Levando em consideração que essa amostra também possui grande separação de fases, é possível

concluir que na presença de ácidos orgânicos em geral, o surfactante forma sistemas mais organizados e também mais estáveis.

Pelas dimensões encontradas para os sistemas, supõe-se que o processo de ultrassonicação possa ter induzido a formação de vesículas. E a comparação com a amostra de surfactante puro, permitiu compreender como os ácidos podem influenciar na formação das vesículas. As estruturas obtidas para o sistema contendo apenas SAPDMA mostraram um raio hidrodinâmico de 150,4 nm após a dispersão em água, com o uso do ultrassonicador. Os sistemas contendo os ácidos oxálico, ascórbico, glutárico e cítrico formaram estruturas menores, enquanto que os demais ácidos contribuíram para a formação de estruturas maiores. Novamente, é possível verificar que as diferentes interações existentes entre o surfactante e o ácido, implicam em diferentes estruturas formadas. Enquanto na presença do ácido cítrico o tamanho das estruturas formadas reduz para aproximadamente metade do valor, na presença do ácido maléico esse tamanho praticamente dobra.

Considerando a presença de vesículas, essa variação no tamanho pode estar relacionada com o aumento (ou diminuição) na quantidade de bicamadas formadoras da estrutura, ou com a maior (ou menor) flexibilidade para se curvarem. Além disso, como dito anteriormente, é difícil fazer uma correlação desses resultados com aqueles obtidos pela técnica de SAXS, pois ela não apresenta continuidade em diferentes escalas. Assim, apesar da divisão em grupos feita anteriormente, sabe-se que elas não determinam as propriedades do sistema em outras escalas de tamanho, como no caso do DLS e da microscopia óptica.

Avaliou-se também a estabilidade dos sistemas contendo os ácidos oxálico e glutâmico, na intenção de compará-los com o sistema contendo SAPDMA pura em água. Os objetos espalhadores formados na presença do ácido oxálico no mesmo dia após ultrassonicação possuem tamanhos menores ($R_H = 126,4$ nm) do que os do surfactante puro, enquanto os do ácido glutâmico possuem tamanhos maiores ($R_H = 174,3$ nm). Na **Figura 48**, é possível observar como variam esses tamanhos em um período de poucos dias, para os 3 sistemas. Após 1 dia, os tamanhos das estruturas no sistema contendo SAPDMA pura em água quase triplicou, indo de $R_H = 150,4$ nm para $R_H = 428,3$ nm. Apesar desse aumento considerável, a amostra permanece relativamente monodispersa após 1 dia de preparo. Já nos sistemas

contendo os ácidos orgânicos, podemos observar que os tamanhos aumentam, mas em uma proporção bem menor. Na presença do ácido glutâmico, com o passar do tempo, o sistema se torna mais polidisperso, mas os tamanhos não aumentam de forma tão significativa como no caso do surfactante puro. Já na presença do ácido oxálico, o sistema permanece monodisperso mesmo no 3º dia de preparo, e ainda que ele apresente um aumento de tamanho das estruturas, esse aumento é bem inferior ao observado para o surfactante puro após 1 dia de preparo. Dessa forma, conclui-se que os ácidos auxiliam na formação de estruturas mais estáveis em meio aquoso.

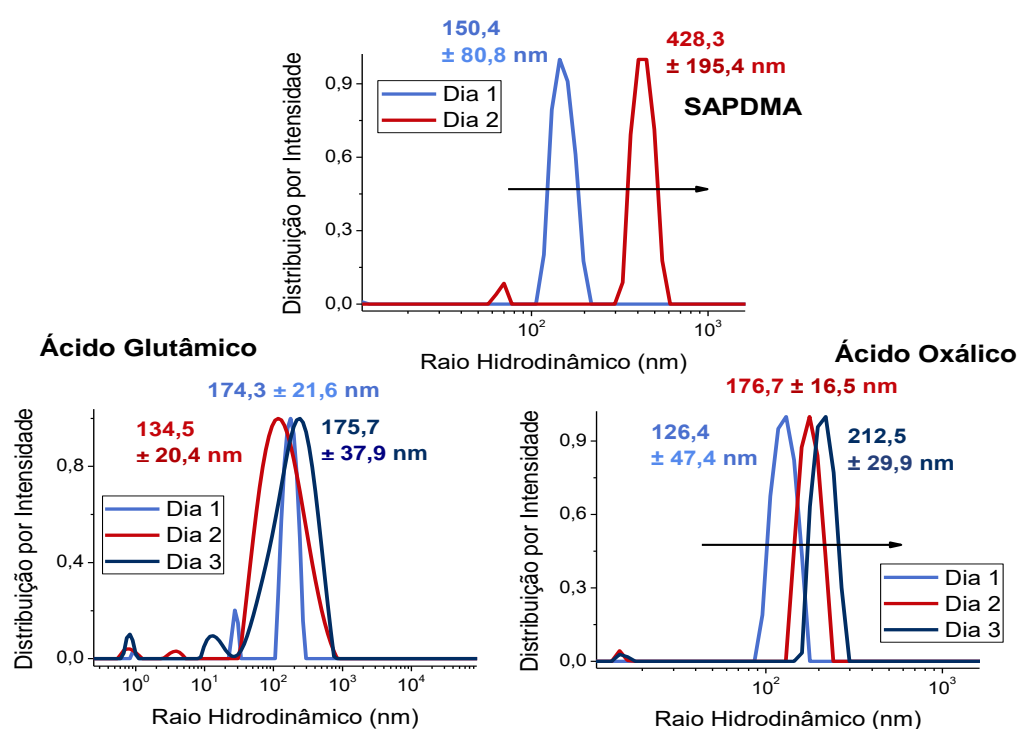


Figura 48 – Avaliação da estabilidade dos sistemas contendo o surfactante puro e daqueles contendo ácido glutâmico e ácido oxálico. Amostras sonicadas e diluídas (SAPDMA 17,6 mM). Naquelas contendo os ácidos, a proporção molar é 1:1 (SAPDMA:Ácido).

Após 3 semanas do preparo, já foi possível notar separação de fases significativa na amostra contendo surfactante puro, enquanto que as demais, na presença dos ácidos, ainda não apresentavam uma separação de fases evidente, apesar de já ser possível observar maior turbidez em alguns sistemas, relativa à presença de estruturas maiores. É interessante observar também que a amostra mais turva foi aquela contendo o ácido clorídrico, o qual após sonicar, não apresentou o regime difusivo e formou estruturas já muito grandes. Essas comparações podem ser observadas na **Figura 49**.

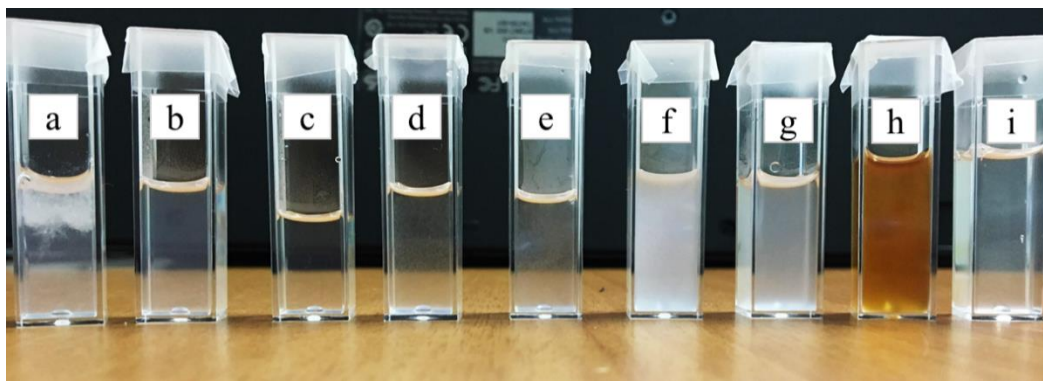


Figura 49 – Diferenças das amostras sonicadas após 3 semanas do preparo. As amostras contêm uma concentração de SAPDMA de 17,6 mM, e são constituídas de: (a) SAPDMA puro; (b) SAPDMA + ácido oxálico; (c) SAPDMA + ácido glutâmico; (d) SAPDMA + ácido glutárico; (e) SAPDMA + ácido maléico; (f) SAPDMA + ácido clorídrico; (g) SAPDMA + ácido cítrico; (h) SAPDMA + ácido ascórbico e (i) SAPDMA + ácido acético.

4.5. Estudo do aumento da concentração dos componentes presentes nos sistemas de SAPDMA

Após avaliação dos sistemas diluídos, viu-se a necessidade de entender os sistemas em sua forma mais complexa, visando melhor comparação com produtos comercializados. Primeiramente, realizou-se o aumento da concentração dos componentes presentes, sendo eles o surfactante e o ácido, mantendo a proporção de 1:1 (mol/mol) entre esses componentes. Macroscopicamente, o sistema de ácido oxálico mostrou-se, novamente, o mais diferenciado, possuindo caráter esbranquiçado enquanto as demais se apresentavam transparentes (**Figura 50**). É interessante notar também que a maior concentração no sistema contendo ácido oxálico deixa a amostra mais esbranquiçada, em comparação com a diluída (17,6 mM), como observado na **Figura 30h**, provavelmente devido ao aumento da concentração dos objetos espalhadores presentes.

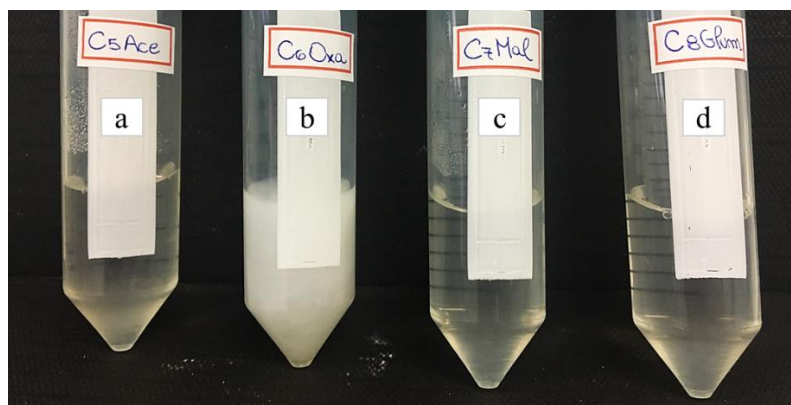


Figura 50 – Comparação macroscópica dos sistemas concentrados (54,25mM), na proporção molar de 1:1 (SAPDMA:ácido). Observação dos sistemas contendo os ácidos (a) acético, (b) oxálico, (c) maléico e (d) glutâmico. Imagens obtidas aproximadamente 2 semanas após o preparo.

Estes 4 sistemas mais concentrados também foram analisados via microscopia óptica, e as imagens obtidas podem ser comparadas na **Figura 51**. Nesse caso, foi possível observar de forma mais clara as estruturas formadas, devido à sua maior concentração. É importante mencionar que todas estas amostras, com exceção daquela contendo ácido oxálico, apresentam separação de fases, similar ao que se observava para as amostras diluídas. Sendo assim, os objetos visualizados nas imagens de microscopia abaixo, com exceção do sistema na presença do ácido oxálico, são referentes aos sólidos hidratados que separaram de fases nas amostras.

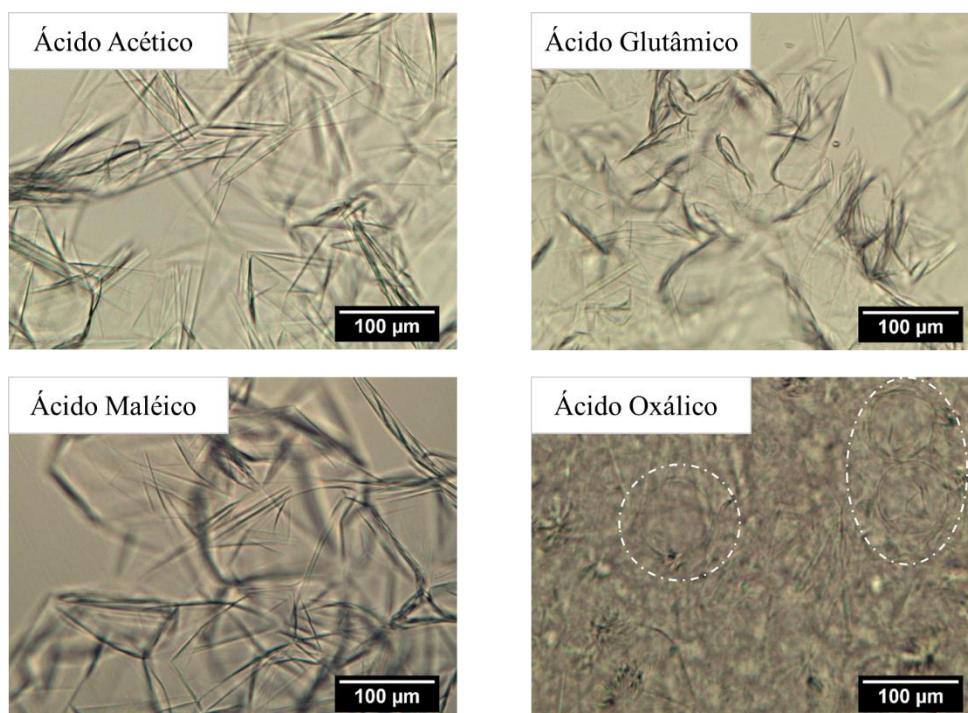


Figura 51 – Imagens de microscopia óptica, obtidas após 17 semanas do preparo, de amostras concentradas (54,25 mM; SAPDMA). Lente de 10x, no modo de transmissão.

Apesar de todos os sistemas tenderem para a formação de partículas lamelares, como já comentado anteriormente durante a discussão dos resultados de SAXS, é possível notar diferenças muito interessantes nos formatos das partículas em cada um desses sistemas. Enquanto os sistemas contendo os ácidos acético e maléico são formados por partículas lamelares sem curvatura, as quais se apresentam mais rígidas, os demais sistemas possuem partículas lamelares de maior curvatura, se mostrando mais flexíveis. No caso do ácido glutâmico, é possível observar as partículas lamelares mais curvadas, enquanto que no sistema de ácido oxálico é possível notar inclusive a presença de partículas lamelares fechadas, formando vesículas, sinalizadas na imagem. Neste último caso, espera-se que sejam vesículas gigantes devido ao tamanho desses agregados.

Estas observações são importantes pois é possível concluir que os ácidos contribuem de maneira diferente para a morfologia da fase lamelar formada. Assim, espera-se que os sistemas de ácidos acético e maléico deixem as partículas lamelares com características mais rígidas, de forma que seja inevitável a exposição das extremidades hidrofóbicas das bicamadas em meio aquoso, o que pode contribuir para o maior crescimento das partículas. Enquanto que os ácidos glutâmico e oxálico contribuem para a maior flexibilidade delas, tornando-as mais propensas a curvar e também a se fecharem formando vesículas, mantendo-se mais hidrofílicas.

Sendo assim, conclui-se que os ácidos podem contribuir para a maior facilidade de dispersão na forma de partículas lamelares, e na forma de vesículas, e isso é de extrema importância em termos de aplicação. Isso porque, como já comentado, a fase lamelar pode contribuir mais significativamente para a viscosidade da formulação do que sistemas contendo vesículas. Por outro lado, as dispersões de partículas lamelares são mais instáveis do que as vesículas em meio aquoso. Além disso, as fases lamelares formadas por bicamadas mais flexíveis podem estabilizar melhor as gotas de emulsões de um produto que contém óleo, devido à maior tendência de curvatura. Sendo assim, é importante levar esse conhecimento em consideração no momento de escolha do ácido para sistemas na presença da SAPDMA.

É interessante observar também que o sistema concentrado na presença do ácido oxálico pode ter apresentado maior estabilidade em comparação com os demais devido a essas diferenças nas estruturas coloidais formadas, já que este sistema apresenta bicamadas mais flexíveis, formando até mesmo vesículas. Sendo assim, é possível fazer uma relação com as observações macroscópicas feitas anteriormente para os sistemas diluídos, e também concentrados, na presença dos ácidos. A amostra na presença de ácido glutâmico foi a que apresentou menor precipitação dentre as demais estudadas, enquanto que aquela contendo o ácido oxálico foi a única que não separou de fases. Pode-se sugerir então que a estabilidade proporcionada pela flexibilidade e curvatura das bicamadas é extremamente importante para o sistema, superando inclusive os efeitos de estabilidade eletrostática, que foram avaliados pelo potencial zeta. No caso do ácido oxálico, deve-se, inclusive, considerar a maior viscosidade do sistema, que também contribui para evitar a separação de fases, por tornar mais lenta a difusão, reduzindo a frequência de choques e evitando que se fundam.

Também foram obtidas as curvas de SAXS desses 4 sistemas concentrados, com análises realizadas 1 semana após o preparo. De forma geral, a maior concentração de surfactante ocasionou maior organização dos sistemas, conforme esperado. Sendo assim, os resultados de SAXS obtidos mostraram o aparecimento de novos picos e/ou acentuação dos picos já presentes. Isso ocorre devido ao aumento da quantidade de objetos espalhadores na amostra e, conseqüentemente, pelo aparecimento ou pela intensificação do fator estrutura $S(q)$, conforme mostrado na **Figura 52**. Enquanto para o sistema contendo ácido acético o sinal do fator estrutura se intensifica, mostrando maior organização das estruturas presentes, para o sistema contendo o ácido maléico é possível notar o surgimento de um sinal de fator estrutura, o qual não estava presente na amostra diluída.

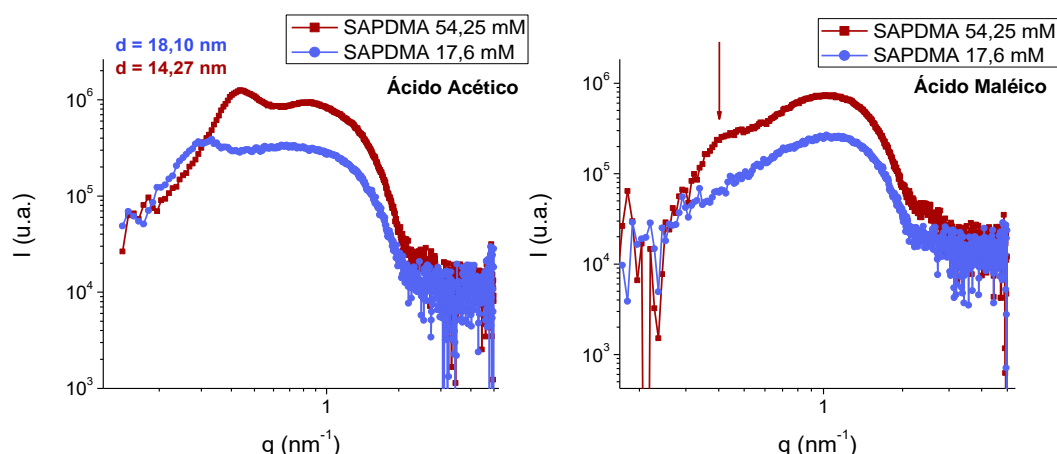


Figura 52 – Resultados de SAXS comparando as amostras diluídas e concentradas, sem a presença de AG, na proporção de 1:1 (mol/mol) entre SAPDMA e ácido. Esquerda: Sistemas diluído e concentrado para o ácido acético. Direita: Sistemas diluído e concentrado para o ácido maléico.

4.6. Estudo da adição de AG em amostras diluídas e concentradas na presença de SAPDMA

A adição de álcool graxo ao sistema também foi avaliada, tanto para amostras diluídas ($M_{SAPDMA} = 17,6$ mM), quanto para concentradas ($M_{SAPDMA} = 54,25$ mM). Como já explicado na seção 1.3.4, a presença de co-surfactantes pode induzir a formação da fase lamelar em sistemas contendo surfactantes, já que essas moléculas ocasionam uma mudança no valor de CPP do agregado. Sabe-se que os sistemas na presença da SAPDMA e diferentes ácidos já possuem tendência de formação da fase lamelar, confirmada pelos resultados obtidos durante o estudo das amostras diluídas. Através dos resultados de SAXS (**Figura 37** – **Figura 40**), por exemplo, foi possível identificar a presença de picos de Bragg relativos à formação da fase líquido-cristalina lamelar em alguns dos sistemas avaliados, e através dos ajustes obtidos para as curvas de SAXS de todos os 8 sistemas estudados (**Tabela 5**), chegou-se à conclusão de que os melhores modelos a serem utilizados eram aqueles para fases lamelares. Sendo assim, agora com a adição de AG, pretende-se avaliar como esses co-surfactantes afetam as estruturas formadas, visto que são ingredientes sempre presentes em formulações de condicionadores e máscaras capilares. Sendo assim, avaliou-se primeiro os sistemas diluídos, a fim de se

compreender melhor o sistema, e posteriormente os mais concentrados, onde o foco foi o maior entendimento das características reológicas de cada sistema, o que tem grande impacto quando se trata de formulações cosméticas.

Amostras diluídas ($M_{\text{SAPDMA}} = 17,6 \text{ mM}$, SAPDMA:AG 1:1 mol/mol)

Analisando visualmente as amostras, de uma forma geral, elas se tornam mais turvas e mais viscosas na presença do AG. Além disso, com exceção do sistema contendo ácido glutâmico, todos os sistemas são estáveis e não separam de fases. No caso do sistema contendo o ácido glutâmico, foi possível notar uma fase aquosa inferior, e uma fase esbranquiçada superior, concentrada de agregados (**Figura 53**). Assim, percebe-se que estes agregados formados não se mantêm estáveis em sistemas com excesso de água, diferentemente dos demais. Um possível motivo para essa separação de fases será sugerido nessa mesma seção durante a discussão dos resultados das amostras concentradas, a partir dos resultados de microscopia óptica. Mas, para os outros ácidos, a presença do álcool graxo auxilia na maior estabilidade do sistema, e isso pode estar relacionado com o fato de que o co-surfactante promove um empacotamento mais eficiente das cadeias de hidrocarbonetos nas bicamadas.

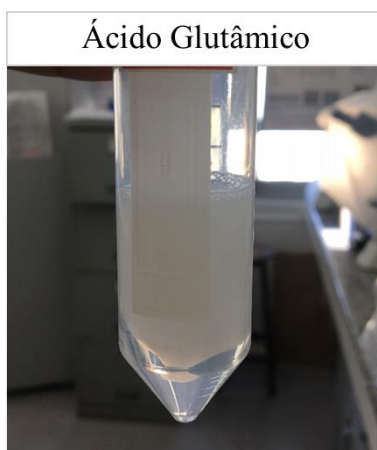


Figura 53 – Observação visual da separação de fases que ocorre em sistema na presença de ácido glutâmico, em sistemas concentrados (SAPDMA 54,25 mM). Imagem tirada 3 semanas após o preparo da amostra, a qual contém álcool cetílico, em proporção molar 1:1 (SAPDMA:AG).

Os resultados de SAXS mostram que os grupos divididos anteriormente também são adequados para as amostras contendo álcool graxo. Dessa forma, é

possível notar as similaridades entre os sistemas de ácidos clorídrico e acético (grupo 1), e também entre os ácidos maléico e glutárico (grupo 3). A maior diferença é que neste caso, o ácido oxálico (grupo 4) encontra-se mais parecido com o grupo 2 (ácidos cítrico, ascórbico e glutâmico). Além disso, observa-se uma certa tendência dos sistemas, que tem relação com o fator de forma das bicamadas presentes. Enquanto os ácidos clorídrico e acético apresentam alta inclinação em menores valores de q , observa-se uma tendência de diminuição dessa inclinação, que passa pelos sistemas de ácidos maléico e glutárico (**Figura 54a**), e segue em direção à formação mais intensa de um fator de forma em maiores valores de q , atingindo os demais sistemas dos grupos 2 e 4 (**Figura 54b**).

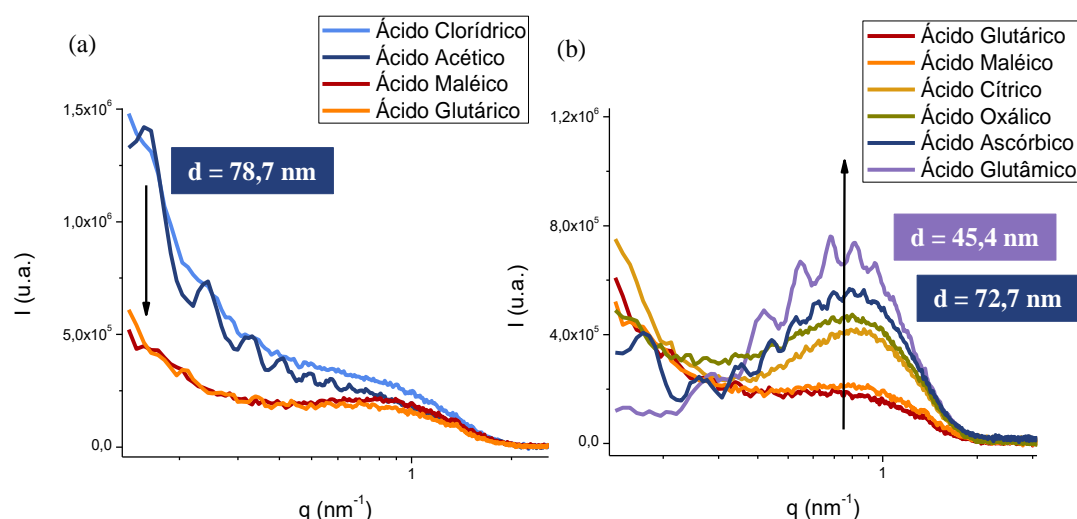


Figura 54 – Resultados de SAXS obtidos para amostras diluídas na presença do 1-hexadecanol. É possível notar que existe uma tendência em (a) redução de intensidade em menores valores de q , para (b) um aumento de intensidade em maiores valores de q , com a mudança dos grupos (1 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 2 e 4). Análises feitas aproximadamente 2 semanas após o preparo.

Como discutido anteriormente, a presença dos diferentes grupos ácidos pode afetar no comportamento das bicamadas formadas, levando-as a maior ou menor curvatura. Isso pode contribuir para a variação do fator de forma observado nos gráficos de SAXS. Além disso, é possível observar que na presença de determinados ácidos, o sistema causa um maior empilhamento das bicamadas quando o álcool graxo C16 é adicionado. Esses sistemas, são aqueles contendo os ácidos ascórbico, acético e glutâmico, onde é possível observar a presença de vários picos de Bragg na curva de SAXS, referentes à presença da fase líquido-cristalina lamelar. É interessante notar que justamente os sistemas com maiores valores de

pH apresentem esse maior empilhamento (pH = 5,02; 5,41; 4,78; respectivamente). Apesar de observarmos pelos resultados de potencial zeta das amostras sem a presença de AG (**Figura 36a**) que esses sistemas apresentam o maior valor de potencial, estes são os únicos sistemas que apresentam picos de Bragg referentes ao empilhamento de bicamadas formando cristais-líquidos lamelares, ou seja, sistemas mais organizados. Espera-se que a menor presença de ânions contribua então para essa maior organização do sistema, mas este é outro ponto que ainda precisa ser melhor compreendido em estudos futuros.

As imagens de espalhamento bidimensional geradas pelo SAXS também trazem informações a respeito dos sistemas que apresentam alinhamento. Como é possível observar na **Figura 55**, as imagens das amostras contendo os ácidos maléico e acético são anisotrópicas, indicando que estes sistemas têm uma tendência de se alinharem sob fluxo. Por outro lado, as imagens dos ácidos glutâmico e ascórbico não apresentam anisotropia. Os sistemas na presença dos ácidos glutâmico e ascórbico apresentam o fator de forma mais intenso nos maiores valores de q , e como comentado, isso pode estar relacionado com a morfologia específica adotada por essas bicamadas presentes, que podem inclusive estarem formando vesículas, o que explicaria o fato desses sistemas não apresentarem alinhamento com essa aplicação de força, ou seja, apresentarem espalhamento isotrópico (82). Já nos demais sistemas, contendo os ácidos maléico e acético, possivelmente temos partículas de fase lamelar que se alinham, ou partículas suficientemente grandes, como LUVs e GUVs, que se deformam, levando à observação do espalhamento anisotrópico.

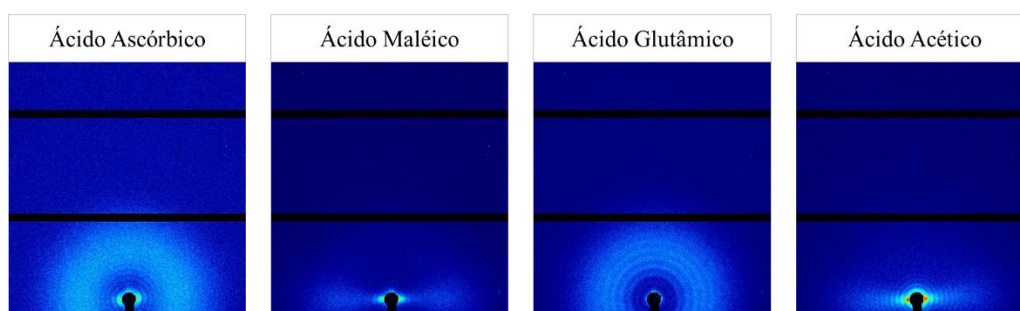


Figura 55 – Imagens de espalhamento bidimensional geradas a partir das análises de SAXS para as amostras diluídas, na presença do 1-hexadecanol. É possível observar que os sistemas contendo os ácidos ascórbico e glutâmico não apresentam achatamento da curva, enquanto os demais sistemas, formados na presença dos ácidos maléico e acético mostram a tendência de alinhamento das estruturas presentes.

Além das análises de SAXS, para essas amostras diluídas na presença de AG, viu-se a necessidade de compreender melhor como os diferentes ácidos poderiam alterar as viscosidades dos sistemas na presença da SAPDMA. Para isso, optou-se por análises mais simples de viscosimetria, a fim de gerar comparações. Sabe-se que essa técnica atua com o uso da força da gravidade e que, portanto, não permite avaliar os sistemas em diferentes taxas de cisalhamento. Porém, é possível tirar algumas conclusões interessantes a partir desses resultados, representados na **Figura 56**. As análises foram realizadas no mesmo dia do preparo das amostras.

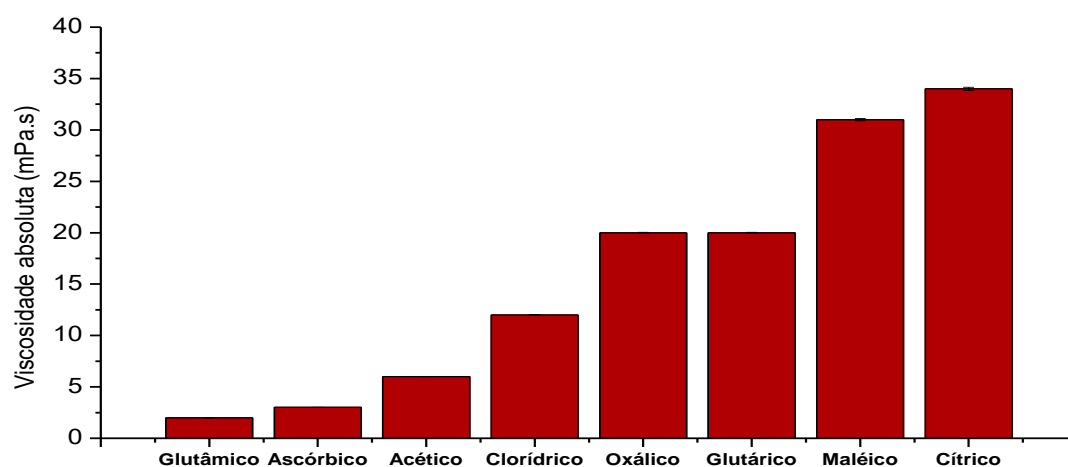


Figura 56 – Gráfico da viscosidade para sistemas contendo diferentes ácidos, usando o viscosímetro de Ostwald.

Considerando o grupo 2 (ácidos cítrico, ascórbico e glutâmico), com a adição do álcool graxo, é possível observar que o ácido cítrico já não apresenta tantas semelhanças com os outros dois, tanto pelos resultados de SAXS (**Figura 54**), quanto pelos resultados de viscosimetria. Os ácidos glutâmico e ascórbico contribuem para sistemas de menor viscosidade, em comparação com o ácido cítrico, o que é mais um indicativo, além das imagens de espalhamento bidimensional do SAXS (**Figura 55**), de que esses sistemas estão formando vesículas. No caso do ácido glutâmico, isso se confirma pelas imagens de microscopia óptica e análises de reologia das amostras concentradas, mostradas mais à frente neste trabalho. Assim, devido às similaridades dos resultados de viscosimetria e SAXS para os sistemas de ácido glutâmico e ascórbico, uma proposta seria de que o sistema na presença do ácido ascórbico também forme vesículas multilamelares, o que explicaria o fato destas estruturas não

demonstrarem alinhamento nas curvas de espalhamento bidimensional de SAXS e apresentarem menor viscosidade em comparação com os demais sistemas.

Por outro lado, o sistema de ácido cítrico é o sistema de maior viscosidade dentre as amostras diluídas analisadas na presença de AG, na **Figura 56**. Isso, possivelmente, tem relação com a presença de partículas lamelares grandes neste sistema, as quais, segundo os resultados de SAXS, não se empilham, pois não estão presentes picos de Bragg nos gráficos de intensidade de luz espalhada (I) em função do vetor de espalhamento (q), como pode ser visto na **Figura 54**. Após 4 meses foi possível observar essas partículas lamelares grandes pela microscopia óptica (**Figura 57**), as quais possivelmente cresceram ainda mais, tornando possível essa observação.

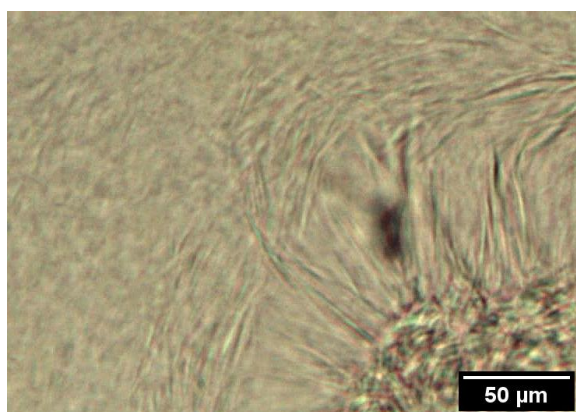


Figura 57 – Imagens de microscopia óptica obtidas para o sistema diluído (17,6 mM), na presença de AG (1:1), contendo o ácido cítrico. É possível observar a formação de partículas lamelares grandes que provavelmente auxiliam na maior viscosidade do sistema. Imagem obtida 4 meses após o preparo.

Os ácidos do grupo 1 (ácidos acético e clorídrico) se mantêm relativamente similares, levando em consideração a adição de AG, mas algumas diferenças podem ser observadas. Como visto anteriormente em amostras diluídas na ausência de álcool graxo, a adição do ácido acético permite uma maior organização das bicamadas presentes, em comparação com o sistema na presença do ácido clorídrico (**Figura 37**). A diferença é que agora, na presença do álcool graxo, a organização desse sistema é ainda mais intensa e, apesar de ambas as curvas se mostrarem bastante similares, a curva relativa ao sistema de ácido acético apresenta vários picos de Bragg, diferente daquela na presença de HCl (**Figura 54**). Quanto à viscosidade destes sistemas, mostrada na **Figura 56**, é possível observar que eles apresentam valores intermediários em comparação com os demais, mas ainda

baixos. Uma proposta para os tipos de agregados formados na presença dos ácidos acético e clorídrico seria a formação de vesículas, porém maiores do que aquelas formadas nos sistemas de ácidos glutâmico e ascórbico. Dessa forma, isso levaria a uma maior viscosidade em comparação com os sistemas de ácidos glutâmico e ascórbico, e também explicaria a anisotropia do sistema de ácido acético na **Figura 55**, visto que vesículas maiores apresentam maior tendência à deformação do que as menores. A maior diferença entre os sistemas de ácidos acético e clorídrico seria que, no caso do ácido acético, essas vesículas grandes seriam multilamelares, confirmado pelo resultado de SAXS (**Figura 54**), e no sistema de ácido clorídrico elas seriam unilamelares, já que não foi possível observar os picos de Bragg neste caso.

Comparando os sistemas formados pelos ácidos do grupo 3 (ácidos maléico e glutárico), as curvas de SAXS são similares, o que permite afirmar que as estruturas formadas são novamente parecidas, nessa faixa de tamanho analisada. Porém, pelas medidas de viscosidade, é possível observar que na presença do ácido maléico, o sistema é mais viscoso do que na presença do glutárico. Uma possível causa para isso, seria o fato de estarem presentes partículas lamelares maiores no sistema contendo o ácido maléico, o que contribuiria para essa maior viscosidade observada. De fato, nas imagens de microscopia óptica, foi possível observar a presença de objetos maiores no sistema de ácido maléico, em comparação com aquele na presença do ácido glutárico, como sinalizado na **Figura 58a**.

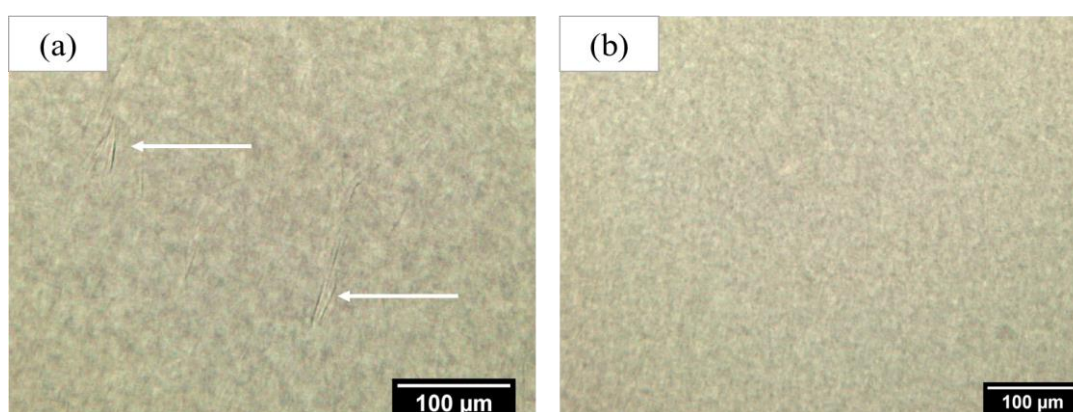


Figura 58 – Imagens de microscopia óptica de amostras diluídas (17,6 mM), na presença de AG (1:1), na presença do ácido: (a) maléico, onde é possível observar objetos grandes sinalizados; e (b) glutárico. Imagens obtidas 5 meses após o preparo.

Por fim, o sistema contendo o ácido oxálico apresentou viscosidade bastante similar à do sistema na presença do ácido glutárico (**Figura 56**). É possível, então,

que também sejam formadas partículas lamelares de tamanhos menores neste caso, as quais apresentam certa resistência ao fluxo, porém não tão intensa quanto as amostras contendo os ácidos maléico e cítrico. Essa proposta será melhor avaliada no estudo envolvendo os sistemas concentrados a seguir.

Amostras Concentradas ($M_{\text{SAPDMA}} = 54,25 \text{ mM}$, SAPDMA:AG 1:1 mol/mol)

Sabe-se que, com o aumento da concentração dos ingredientes presentes no sistema, as suas características podem ser fortemente alteradas. As amostras mais concentradas na presença de AG foram então analisadas e, macroscopicamente, se mostraram mais turvas, sem separação de fases e relativamente mais viscosas. Essas são propriedades bastante interessantes para aplicações pelas indústrias de cosméticos. De fato, as concentrações de SAPDMA (2,0 m/m %) e álcool cetílico (1,3 m/m %) já estão na faixa de concentrações encontradas em alguns cosméticos disponíveis comercialmente. Pelas imagens de microscopia óptica foi possível confirmar a presença de vesículas no sistema em presença do ácido glutâmico (**Figura 59**). Sabe-se da tendência desse sistema em apresentar bicamadas de maior curvatura, e na presença de maior concentração de surfactante e de álcool graxo, a presença das vesículas é finalmente confirmada. Além disso, a presença de multicamadas lamelares é confirmada pelos resultados de SAXS, que mostram os picos de Bragg, com valores relativos à presença da fase líquido-cristalina lamelar. Os gráficos de intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q) serão mostrados na seção 4.7. A birrefringência relativa à presença de multicamadas lamelares, pode ser observada pela imagem de microscopia óptica sob a luz polarizada, porém não de forma tão intensa. Apesar de estarem sendo avaliadas amostras em maior concentração de surfactante, atribui-se a isso o fato de estarem presentes poucas estruturas.

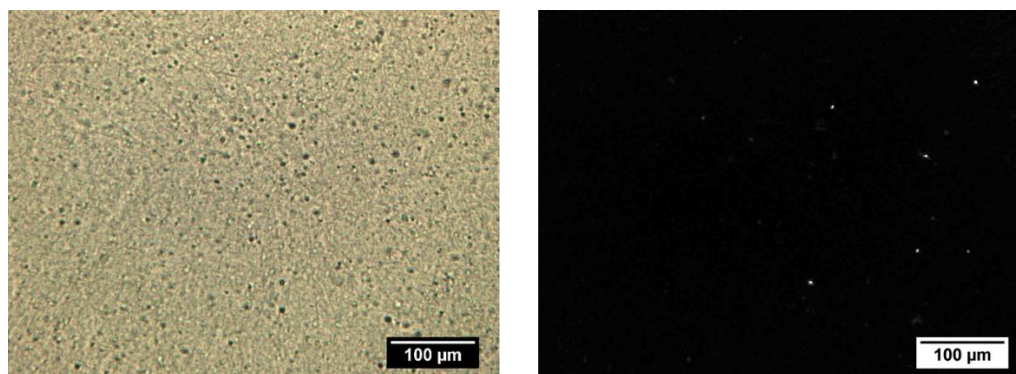


Figura 59 – Imagens de microscopia óptica obtidas para o sistema concentrado (54,25 mM), na presença de AG (1:1), contendo o ácido glutâmico. É possível observar a formação de vesículas na imagem da esquerda, e também o fenômeno da birrefringência na imagem da direita, relativo à presença de cristais líquidos anisotrópicos (MLVs). Imagens obtidas 10 dias após o preparo.

As propriedades reológicas das amostras mais concentradas foram analisadas. Na curva de fluxo (**Figura 60**), é possível observar que a viscosidade aparente de todos os sistemas analisados diminui em função da taxa de cisalhamento. Sendo assim, conclui-se que as amostras analisadas apresentam um comportamento de materiais pseudo-plásticos. Isso é esperado para diversos sistemas coloidais, como por exemplo soluções de macromoléculas ou cristais-líquidos lamelares, devido ao alinhamento causado pelo aumento da taxa de cisalhamento, reduzindo assim sua resistência ao fluxo. Porém, também é possível observar diferenças nas curvas obtidas.

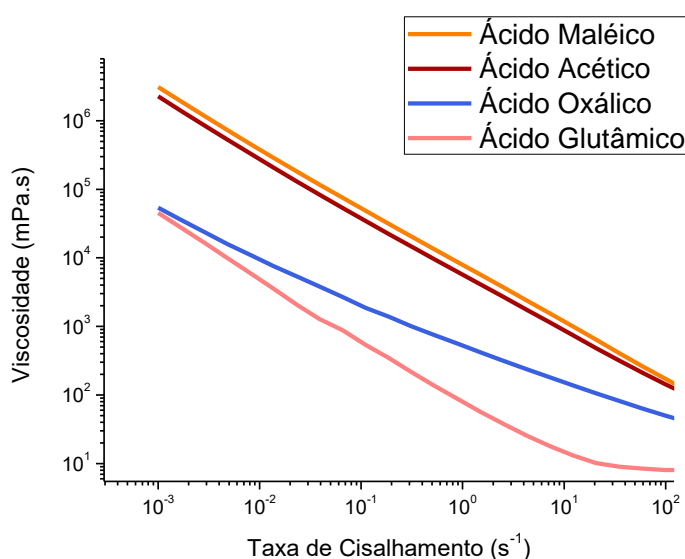


Figura 60 – Curva de fluxo para avaliação da viscosidade das amostras concentradas (SAPDMA 54,25 mM), na presença do 1-hexadecanol. Os sistemas avaliados foram aqueles na presença dos ácidos (1) maléico, (2) acético, (3) oxálico e (4) glutâmico. Análises realizadas na semana do preparo.

Os sistemas contendo os ácidos acético e maléico apresentam maior viscosidade em toda a faixa de taxa de cisalhamento analisada, o que pode estar relacionado com o fato de estarem presentes partículas lamelares ou até mesmo vesículas grandes. Observando as imagens de espalhamento bidimensional obtidas pelas análises de SAXS, é possível observar a tendência de alinhamento desses sistemas, porém bem mais intensa para aquele na presença do ácido maléico do que para aquele contendo o ácido acético (**Figura 61**). Sabe-se que as bicamadas da fase lamelar têm maior tendência de se alinharem sob aplicação de cisalhamento do que as vesículas, devido aos formatos anisométricos dessas estruturas.

Dessa forma, e também levando-se em consideração as imagens de microscopia óptica obtidas para estes sistemas (**Figura 62**), pode-se concluir que, na presença do ácido maléico, a maior viscosidade da amostra se dá pela formação de partículas lamelares, com grande tendência de alinhamento, levando ao comportamento pseudoplástico observado no resultado de reologia. Já no sistema contendo o ácido acético, a maior viscosidade pode ser relacionada com a presença de vesículas multilamelares com tamanhos relativamente grandes, as quais também podem se alinhar com o aumento da taxa, porém com uma intensidade levemente menor, como observado nas imagens de espalhamento bidimensional obtidas pelas análises de SAXS. Além disso, na microscopia dessa amostra, é possível notar a presença de vesículas consideravelmente grandes, sendo este mais um indicativo. Dessa forma, confirma-se a proposta dada anteriormente para ambos os sistemas contendo os ácidos maléico e acético nos estudos das amostras diluídas na presença de AG.

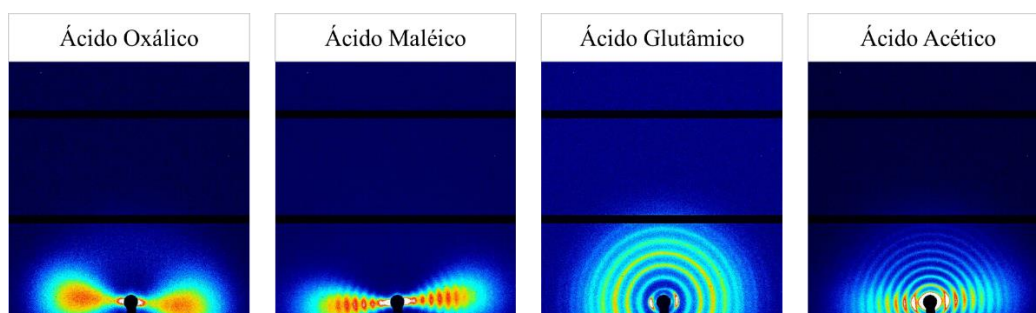


Figura 61 – Imagens de espalhamento bidimensional geradas pelo equipamento de SAXS, mostrando a tendência de alinhamento ou não dos sistemas analisados. Atribui-se a esse alinhamento a presença de estruturas alongadas no sistema. Análises realizadas para as amostras concentradas (54,25 mM), na presença do álcool graxo, para os seguintes ácidos: (a) Oxálico; (b) Maléico; (c) Glutâmico; e (d) Acético.

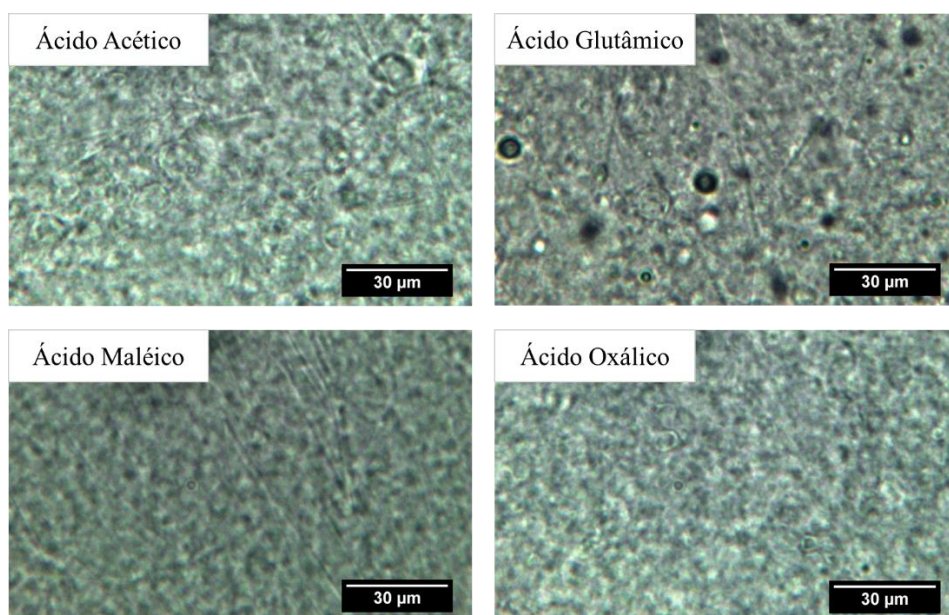


Figura 62 – Imagens de microscopia óptica para amostras concentradas, na presença do 1-hexadecanol (1:1). É possível dividir os sistemas de acordo com a sua tendência em formar agregados e maior curvatura ou não, os quais inclusive se fecham formando estruturas circulares. Os sistemas avaliados foram aqueles contendo os ácidos acético, glutâmico, maléico e oxálico, e a proporção molar deles com a SAPDMA é de 1:1. Imagens obtidas 10 dias após o preparo.

Já o sistema contendo ácido glutâmico apresenta a viscosidade mais baixa em toda a faixa de tensão analisada, em comparação com os demais. A partir das imagens de microscopia óptica (**Figura 59**), sabe-se que esse sistema está formando vesículas, e em comparação com as imagens obtidas para as demais amostras analisadas na **Figura 62**, é possível observar que o tamanho dessas vesículas é menor do que aquelas formadas no sistema de ácido acético. Possivelmente, essa é a causa desse sistema apresentar menor viscosidade do que os demais comentados anteriormente, pois nesse caso as vesículas formadas são menores, e podem então fornecer uma resistência ao fluxo mais baixa, deslizando mais facilmente uma sobre as outras (83). Mas ainda assim, com o aumento da taxa de cisalhamento, é possível notar o comportamento pseudoplástico da amostra, o qual pode ser comumente observado para sistemas contendo vesículas, já que ainda que elas sejam menores, existe a possibilidade delas se deformarem, diminuindo a viscosidade do sistema, e consequentemente a resistência ao fluxo. Além disso, sabe-se que as MLVs, sob aplicação de cisalhamento, podem ter suas camadas multilamelares progressivamente retiradas, levando à formação de vesículas cada vez menores, as quais contribuirão menos para a viscosidade do sistema (83). A partir da curva de espalhamento bidimensional, observa-se que esse sistema não apresenta uma forte

tendência de alinhamento em comparação com os demais, o que pode mais uma vez estar relacionado com o fato do ácido glutâmico contribuir para a formação de vesículas multilamelares com tamanhos menores.

Novamente, apresentando um comportamento diferenciado, o sistema de ácido oxálico se caracteriza pela queda da viscosidade com o aumento da taxa, mas nesse caso, com uma menor inclinação. Ou seja, essa queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre de forma menos intensa. Além disso, é possível observar que a viscosidade deste sistema também é menor do que aquelas das amostras contendo ácido acético e maléico durante toda a faixa de taxa cisalhamento analisada. Neste caso, a proposta dada anteriormente para este sistema, de que estão sendo formadas partículas lamelares menores na presença de AG, pode ser mantida. Isso explicaria a menor viscosidade nos resultados de reologia, em comparação com as amostras contendo os ácidos maléico e acético, as quais apresentam estruturas maiores que fornecem maior resistência ao fluxo. Além disso, também seria uma explicação para a intensa anisotropia observada na imagem de espalhamento bidimensional obtida por SAXS (**Figura 61**), visto que as lamelas apresentam grande tendência ao alinhamento.

Dito isso, este também pode ser o motivo pelo qual se observa a diferença de inclinação nos resultados de curva de fluxo obtidos para este sistema, em comparação com os demais. Isso porque, partículas lamelares pequenas podem apresentar menor inclinação da queda de viscosidade do que sistemas de partículas lamelares grandes e vesículas grandes, já que podem se estruturar com o aumento da taxa de cisalhamento. Dessa forma, ao mesmo tempo que essas estruturas se alinham com o aumento da taxa de cisalhamento, reduzindo a viscosidade do sistema (comportamento pseudoplástico), elas também se estruturam, aumentando de tamanho, o que levaria a um leve aumento da viscosidade do sistema, fornecendo uma queda de viscosidade menos intensa que os demais sistemas na **Figura 60**.

Observando as imagens de microscopia da **Figura 62**, que mostram as diferenças entre os sistemas concentrados analisados na presença de AG, é possível observar a formação de vesículas nos sistemas contendo os ácidos acético, glutâmico e oxálico. Mas é interessante, pois nessas imagens também se observa a presença de objetos alongados, os quais remetem à presença de partículas lamelares. Sendo

assim, provavelmente todas estas amostras podem compor sistemas onde coexistem vesículas e partículas lamelares, o que também já foi observado em outros estudos (35).

Interessantemente, no sistema em presença do ácido glutâmico, nota-se uma polidispersão das vesículas multilamelares formadas na imagem de microscopia óptica (**Figura 62**), onde é possível observar vesículas de diferentes tamanhos. Estudos apontam que essa polidispersão em sistemas contendo vesículas pode contribuir para o processo de amadurecimento desses sistemas, semelhante ao que se observa para emulsões. Porém, nesse caso, a força motriz para que esse processo ocorra é diferente. Enquanto nas emulsões o chamado amadurecimento de Ostwald ocorre devido às diferenças de energia interfacial das gotas de emulsão, em sistemas contendo vesículas ela tem relação com a energia de curvatura desses agregados. Sendo assim, as moléculas de surfactante sofrem um processo de difusão entre as vesículas de diferentes tamanhos, determinada pela interação vesícula-vesícula e pela estabilidade do filme de bicamada (84). O fato desse sistema ser mais polidisperso, pode ter sido o motivo pelo qual observou-se a separação de fases em sistemas mais diluídos, onde existia um maior excesso de água presente. Possivelmente, processos de amadurecimento podem ter ocorrido, levando então a maior instabilidade desse sistema em comparação com os demais. Além disso, a tendência desse sistema em formar estruturas mais polidispersas ao longo do tempo também já havia sido comprovada anteriormente pelas medidas de DLS (**Figura 48**). É importante mencionar que essa separação de fases não ocorreu para o sistema mais concentrado na presença de AG, onde não há um excesso tão grande de água.

Os gráficos da **Figura 63** mostram o comportamento dos módulos G' e G'' em função da frequência de oscilação do rotor do reômetro para os mesmos sistemas. De forma geral, o módulo viscoso (G'') é mais alto que o módulo elástico (G') a baixas frequências, em todos os sistemas avaliados, e depois eles se invertem em maiores frequências. Esse comportamento pode ocorrer em sistemas estruturados, mas que são diluídos, ou seja, quando estão presentes estruturas consideravelmente grandes, mas em pouca quantidade. Como o módulo elástico é maior do que o módulo viscoso em um em uma determinada faixa de frequência, é possível concluir que em apenas uma faixa consideravelmente pequena de frequência os sistemas podem armazenar energia significativamente. Esse

armazenamento de energia pode estar relacionado com o tamanho das estruturas presentes, sendo que, quanto maior a estrutura, maior a energia que o sistema é capaz de armazenar. Mas, a partir de determinado valor de frequência, os módulos se invertem novamente, e o módulo viscoso volta a ser maior do que o elástico, o que normalmente ocorre para sistemas onde estão presentes poucas estruturas.

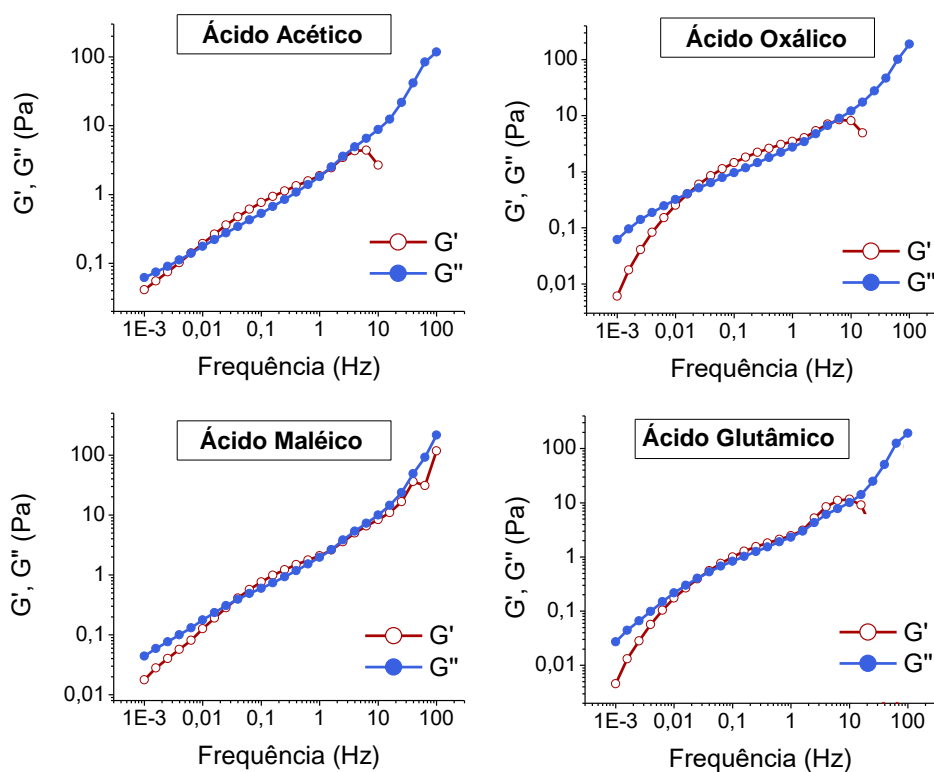


Figura 63 – Módulos dinâmicos em função da frequência de oscilação medidos a 25 °C, para as amostras concentradas (54,25 mM) na presença do álcool graxo (1:1), para os diferentes ácidos: (a) ácido acético; (b) ácido oxálico; (c) ácido maléico; e (d) ácido glutâmico. Análises realizadas na semana do preparo.

É interessante observar que, para cada sistema, os módulos elástico (G') e viscoso (G'') se cruzam em diferentes pontos, o que pode fornecer comparações importantes. Como comentado, existem dois pontos onde eles se invertem: um em baixas frequências, e outro em frequências mais altas. O primeiro descreve o ponto em que os sistemas passam de um comportamento líquido viscoelástico para um sólido viscoelástico. O segundo, pode estar relacionado com a fragilidade das estruturas coloidais em cada sistema. Se este for o caso, é possível comparar os sistemas com relação à sua rigidez/maleabilidade e ductilidade/fragilidade. A **Figura 64** mostra a comparação das frequências de inversões para os diferentes sistemas.

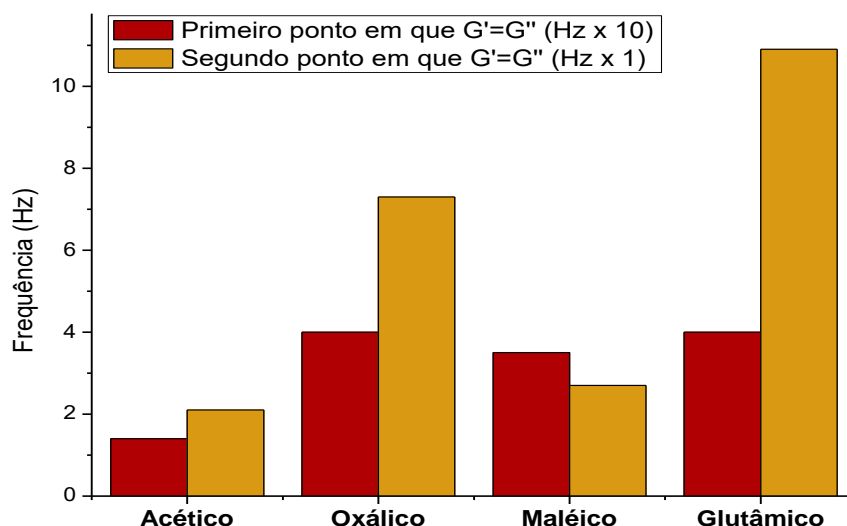


Figura 64 – Comparação dos pontos de inversão entre os módulos elástico (G') e viscoso (G''), com base nos testes de varredura de frequência. É possível comparar os sistemas em função de sua rigidez/maleabilidade e robustez/fragilidade.

Baseando-se nessas comparações, é possível observar que o sistema contendo o ácido acético seria aquele com maior rigidez e também maior fragilidade, pois mais rapidamente ele atinge um comportamento mais elástico, porém também mais rapidamente ele se fragiliza. Em seguida, o sistema na presença do ácido maléico seria o segundo mais rígido e frágil. Apesar das inversões entre os módulos elástico e viscoso ocorrerem em frequências mais altas do que aquelas observadas para o sistema de ácido acético, essas estruturas ainda se apresentam mais rígidas e frágeis em comparação com as demais. Novamente, podemos notar que esse sistema se concentra em um ponto intermediário dentre os demais sistemas analisados. Como era de se esperar, os sistemas na presença dos ácidos oxálico e glutâmico são aqueles de maior maleabilidade, o que está de acordo com outras observações já realizadas neste trabalho. Porém, comparando-se estes dois, é possível notar a maior ductilidade do sistema na presença do ácido glutâmico, o qual resistiu a uma maior taxa de cisalhamento antes das estruturas se fragilizarem.

4.7. Estudo do aumento da concentração de AG nas amostras concentradas de SAPDMA

Sabe-se que a quantidade de álcoois graxos adicionada, pode alterar propriedades macroscópicas das amostras finais, como a viscosidade. No estudo de Minguet M. *et al.* eles observam, por exemplo, como a razão entre BAPDMA e álcool graxo influencia na performance final do produto, relacionando com a viscosidade e a maior facilidade de pentear. Eles testaram as razões (1:1), (1:2) e (1:3) entre os ingredientes (BAPDMA:AG) e concluíram que alterando a razão de 1:1 para 1:2, há um aumento na viscosidade e uma maior facilidade de pentear. Porém, aumentando de 1:2 para 1:3 não há mudanças significativas (3).

No atual estudo, também foi realizada uma investigação a respeito de como o aumento da quantidade de álcool graxo adicionado altera as estruturas coloidais dos diferentes sistemas. Diferentemente do trabalho de Minguet M. *et al.*, o objetivo não é avaliar as mudanças macroscópicas das amostras, incluindo performance do produto e viscosidade, mas sim entender como o aumento de AG altera as características nano- e micrométricas através das técnicas de SAXS e de microscopia óptica. Sendo assim, amostras concentradas (SAPDMA 54,25 mM), na proporção molar de 1:1 (SAPDMA:Ácido), foram analisadas na presença de AG, nas proporções molares 1:1, 1:2 e 1:3 (SAPDMA:AG).

De forma geral, os sistemas com maior concentração de álcoois graxos são mais turvos, macroscopicamente homogêneos e mais viscosos, em comparação com as amostras anteriores. Alguns sistemas são altamente viscosos, e têm aparência de gel. Isso ocorre, por exemplo, para os sistemas contendo ácido acético, na presença de AG 1:3 (ca. 2 m/m % SAPDMA e 4 m/m % álcool cetílico), e no sistema contendo ácido maléico, na presença de AG 1:2 (ca. 2 m/m % SAPDMA e 2,6 m/m % álcool cetílico). Por outro lado, as amostras contendo os ácidos glutâmico e oxálico, nas proporções molares de AG 1:2 e 1:3 se apresentam como um creme, menos viscoso. Essas propriedades são interessantes, pois muitas vezes elas podem ser de enorme importância para aplicações cosméticas. Além disso, também é importante observar que cada sistema apresenta novamente sua singularidade, mesmo se tratando de uma variação na concentração de AG presente na amostra.

Na **Figura 65** é possível observar os resultados de SAXS obtidos para esses sistemas.

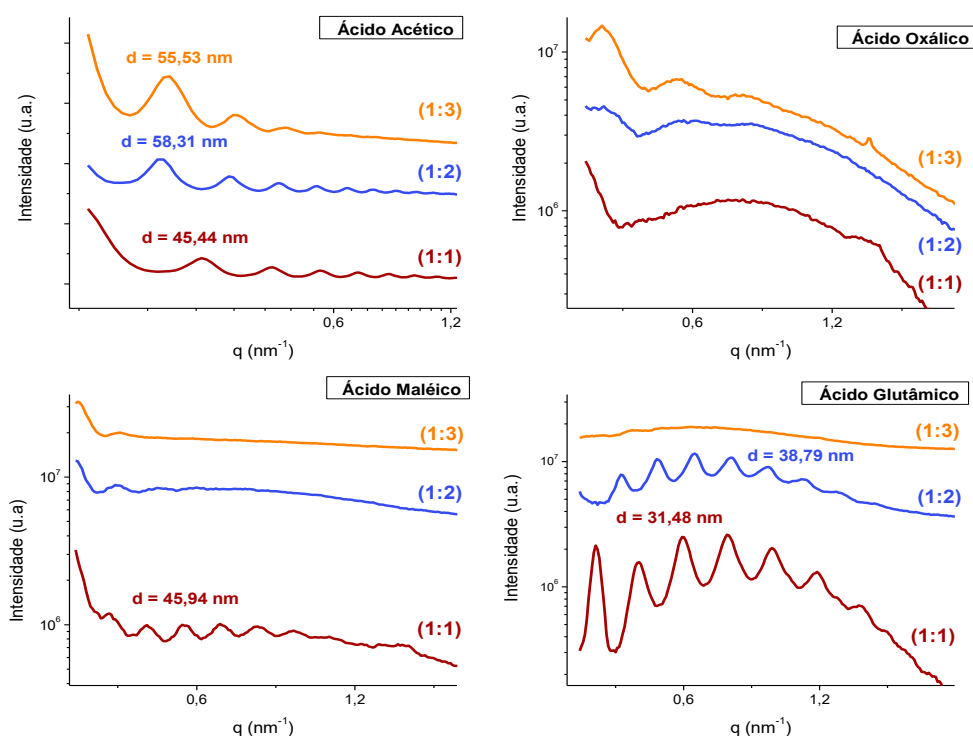


Figura 65 – Resultados de SAXS para amostras concentradas (54,25 mM), variando-se a concentração de álcool graxo adicionado. Os sistemas analisados envolvem os ácidos (1) acético, (2) oxálico, (3) maléico e (4) glutâmico, e as proporções molares de AG variam de 1:1, 1:2 e 1:3. Análises realizadas após 7, 5 e 4 dias, respectivamente, do preparo.

Pelos gráficos, representados na **Figura 65**, é possível observar que, nos sistemas onde a fase líquido-cristalina lamelar se faz presente (sistemas contendo os ácidos acético, maléico e glutâmico), ao atingir a proporção de 1:3 os picos de Bragg praticamente desaparecem. Isso pode ser explicado com base em que, quanto maior a presença de álcool graxo no sistema, maior será a presença de substâncias com caráter mais hidrofóbico formando as bicamadas, e conseqüentemente, menor a maleabilidade e estabilidade dessa bicamada em meio aquoso. Dessa forma, apesar da adição de AG contribuir para a maior estabilidade do sistema em comparação com as amostras na ausência de álcool graxo, é importante levar em consideração que isso ocorre até uma determinada faixa de concentração de AG. Isso ocorre porque, provavelmente, na presença do álcool graxo, as estruturas formadas pela SAPDMA e o ácido atingem um CPP que as tornam mais estáveis em meio aquoso, mas com o aumento da hidrofobicidade do sistema, as moléculas

de surfactante perdem sua mobilidade na bicamada. Na **Figura 66** é possível observar, de forma, esquemática como as moléculas de surfactante e álcool graxo se organizariam nas razões 1:2 até 1:6 (surfactante/AG).

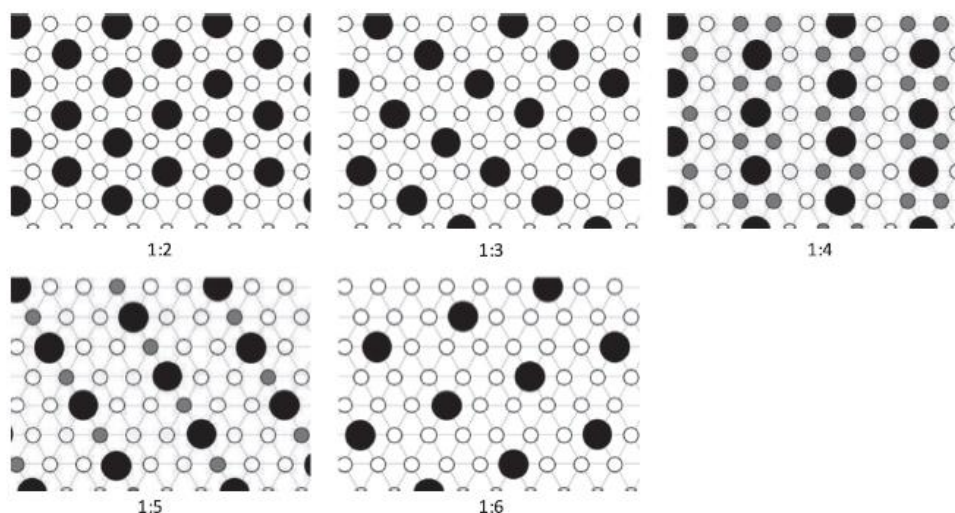


Figura 66 – Ilustração esquemática do empacotamento de surfactante (preto) e álcool graxo (branco e cinza), nas razões molares 1:2 a 1:6. Na razão molar 1:2, cada e toda molécula de álcool graxo é rodeada por três moléculas de surfactante. Na proporção 1:3, cada e toda molécula de álcool graxo é rodeada por 2 moléculas de surfactante e 4 moléculas de álcool graxo. Na proporção 1:4 e 1:5, os álcoois graxos são rodeados por uma molécula de surfactante e 5 moléculas de álcool graxo (branco) ou 2 de surfactante e 4 de álcool graxo cinza). Na proporção 1:6, cada e toda molécula de álcool graxo é rodeada por 1 molécula de surfactante e 5 moléculas de álcool graxo. Obtido da referência (21).

É possível observar que o aumento da concentração de álcool graxo contribui para a formação de bicamadas mais rígidas, onde as moléculas de surfactante apresentam menor mobilidade dentro da bicamada e, conseqüentemente, permitem o melhor empacotamento das moléculas de AG, o que pode ocasionar a separação de fases. As imagens de microscopia óptica dos sistemas na presença de AG 1:3 podem ser observadas na **Figura 67**, onde notam-se objetos grandes presentes nos sistemas contendo os ácidos acético, maléico e oxálico. Já no caso da imagem obtida para o sistema na presença do ácido glutâmico, esses objetos grandes não se fazem presentes, apesar de ser possível notar o desaparecimento dos picos de Bragg na curva de SAXS (**Figura 65**).

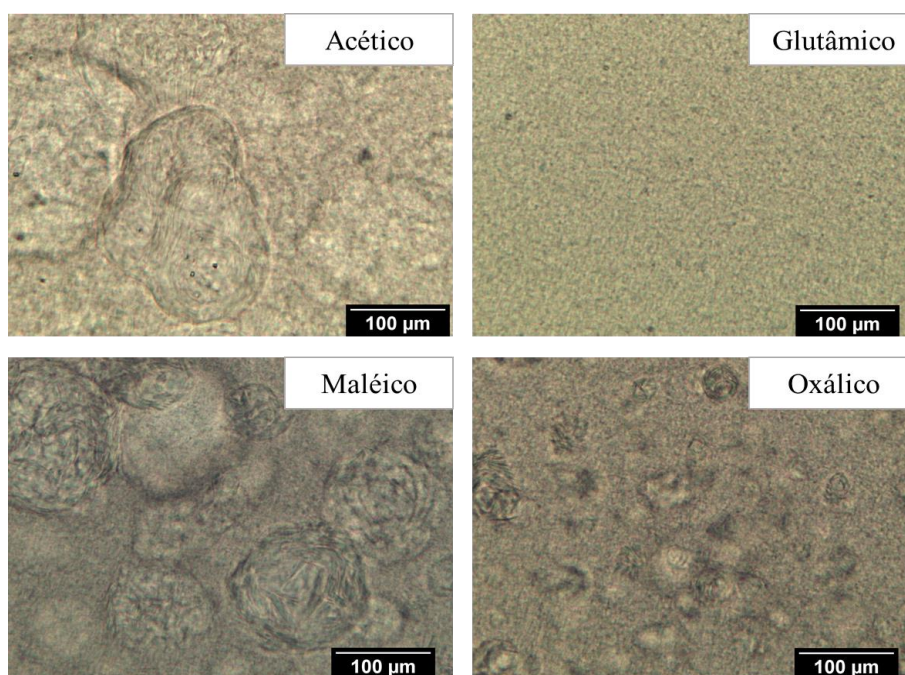


Figura 67 – *Imagens de microscopia óptica para amostras concentradas, na presença de AG (1:3). É possível observar a presença de objetos grandes presentes em todos os sistemas, com exceção do sistema na presença do ácido glutâmico.*

A partir das comparações das imagens de microscopia óptica para o sistema na presença de ácido glutâmico, considerando as proporções de AG 1:1, 1:2 e 1:3 (**Figura 68**), é possível observar que a quantidade de objetos que mostram a presença de vesículas vai diminuindo com o aumento da concentração de AG. Muito provavelmente, nesse caso, o fato de as bicamadas estarem se tornando menos flexíveis, não está permitindo a formação de vesículas multilamelares. Nesse caso, é possível que tenhamos vesículas unilamelares, ou inclusive, partículas lamelares sendo formadas ao invés das vesículas multilamelares, o que explicaria o desaparecimento dos picos de Bragg. Logo, é importante levar em consideração a proporção SAPDMA:AG para o preparo de sistemas de fase líquido-cristalina lamelar mais estáveis, onde esses ingredientes se fazem muito importantes para a alteração do CPP da estrutura, mas em concentrações muito altas podem ocasionar uma separação de fases.

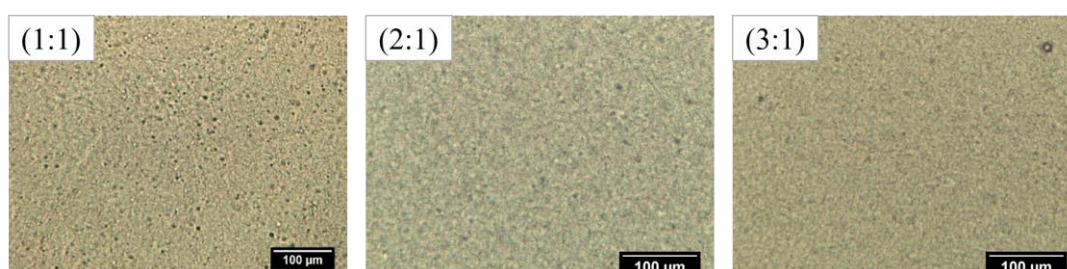


Figura 68 – Imagens de microscopia óptica para amostras concentradas, na presença do ácido glutâmico. É possível comparar as imagens em diferentes proporções de AG (1:1, 1:2 e 1:3), e observar que a maior concentração de álcool graxo no sistema, leva à diminuição da concentração de vesículas multilamelares observadas.

É importante frisar que, apesar das observações feitas acima, estes sistemas não apresentam, visualmente, separação de fases. Isso é interessante, pois o fato de estar ocorrendo um desempilhamento das bicamadas (**Figura 65**) e o aparecimento de objetos maiores (**Figura 67**) com o aumento da concentração de AG, não é significativo de que este sistema não possa apresentar boa estabilidade cinética. De forma geral, as características dessas amostras as tornam, na verdade, de grande interesse para aplicação, visto que se mostram sistemas de maior viscosidade e que não separam de fases após um período de tempo considerável (2 anos ou mais).

É interessante observar também, através das imagens de microscopia óptica (**Figura 67**), que os objetos grandes presentes podem estar relacionados com a formação de uma segunda fase, a qual pode ser mais concentrada de algum componente específico do sistema, como por exemplo mais concentrada de AG ou de surfactante. Essas diferentes fases coexistindo e aparentando visualmente como uma única fase, remetem ao que se propõe no sistema de rede de gel lamelar (*lamellar gel network*) comentado anteriormente neste trabalho (seção 1.3.3). Nesse caso, tem-se diferentes fases coexistindo, as quais mantêm certa estabilidade cinética, porém sabe-se que nesses sistemas avaliados no estudo em questão não estão presentes óleos.

Um outro exemplo da presença de mais de uma fase coexistindo pode ser vista na **Figura 69**, que mostra a imagem de microscopia óptica do sistema concentrado, na presença do ácido acético, contendo AG (1:2). É possível observar de forma clara a presença de duas regiões diferentes, que remetem a duas fases também diferentes, possivelmente uma relacionada à presença da fase lamelar e outra mais concentrada de álcoois graxos. Porém, visualmente, essa amostra aparenta formar uma única fase e não separa de fases.

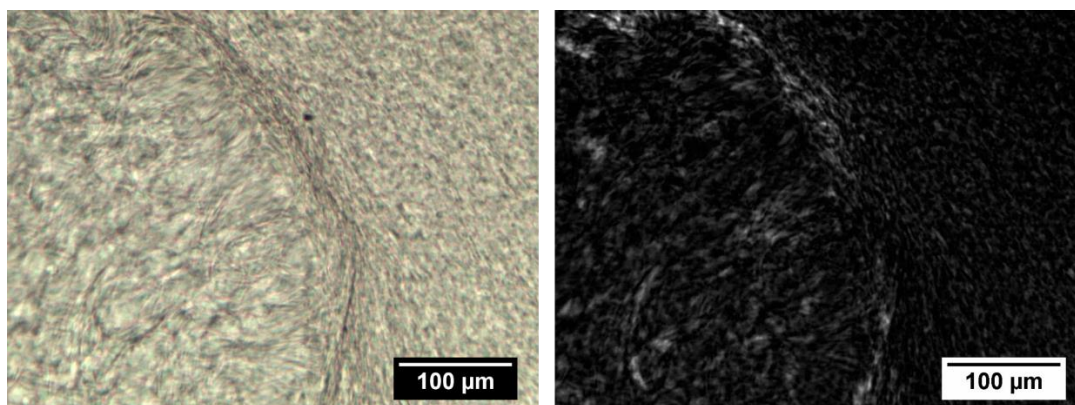


Figura 69 – *Imagens de microscopia óptica onde é possível observar a presença de duas fases coexistindo no sistema contendo ácido acético, na presença de AG (1:2). Esquerda: Imagem de microscopia sob luz normal. Direita: Imagem de microscopia sob a luz polarizada. Imagens obtidas 4 meses após o preparo.*

Em resumo, os resultados mostraram que a escolha do ácido utilizado para a protonação da amidoamina alquílica estearamidopropil dimetilamina, é de extrema importância para se atingir a formulação desejada. Sabe-se que um cosmético não se trata apenas de um único ingrediente, e sim de vários ingredientes os quais podem fornecer diferentes características quando combinados no produto desejado. Os condicionadores e as máscaras capilares são ótimos exemplos onde isso acontece. Apesar do surfactante catiônico, juntamente com os álcoois graxos e os óleos formadores de emulsões, serem a base da formulação, as concentrações em que estão presentes, as proporções entre eles e, inclusive, a presença de outros ingredientes que se fazem necessários na formulação, afetam consideravelmente o sistema, e compreendê-lo é de suma importância para inovações e melhorias na área. Entender a função de cada ingrediente, assim como a maneira que eles interagem quando estão juntos, é essencial para a otimização de formulações existentes, bem como no desenvolvimento de novos produtos. Além disso, o uso racional de cada componente da formulação certamente terá impacto positivo no custo dos produtos almejados.

5. Conclusões

A SAPDMA age como um surfactante catiônico apenas na presença de ácidos, e compreender como o seu comportamento se altera na presença dos mais variados grupos ácidos existentes está relacionado com a melhor aplicação desse ingrediente em formulações. De forma geral, observa-se uma forte tendência de formação da fase líquido-cristalina lamelar nos sistemas contendo esse surfactante, mesmo quando em baixas concentrações e na ausência de álcoois graxos. Porém, cada ácido leva à formação de sistemas lamelares com as suas características específicas, que podem ser melhor aproveitadas para um determinado sistema ou não. No caso de o ácido auxiliar na formação de bicamadas mais flexíveis, por exemplo, que possuem maior tendência a fechar e formar as vesículas, apesar dessas estruturas ocasionarem a formação de sistemas pouco viscosos, muitas vezes pouco interessantes para aplicações de condicionadores e máscaras capilares, elas podem ser muito úteis para a melhor estabilização de emulsões, visto que a maior flexibilidade dessas lamelas, permite que elas se organizem melhor ao redor da gota emulsionada. Mas se a viscosidade da formulação for de maior importância, a preferência pode tender para os sistemas menos flexíveis, que formam bicamadas maiores, as quais fornecem, conseqüentemente, maior resistência ao fluxo.

Ao final desse trabalho, foi possível compreender também como os álcoois graxos afetam nesse sistema onde, em alguns sistemas de ácido, a adição desses ingredientes pode auxiliar no maior empilhamento e organização das bicamadas presentes, como nos sistemas contendo os ácidos acético, ascórbico e glutâmico, porém em outros não. É importante frisar que essas observações não se aplicam para sistemas em concentrações muito altas de AG, como naqueles com proporção molar de 1:3 (SAPDMA:AG). Nesse caso, a maior presença dos álcoois graxos leva ao desaparecimento dos picos de Bragg observados nos resultados de SAXS. Além disso, foi possível compreender que, de forma geral, a adição desses co-surfactantes é muito importante em questões de aplicação, pois, de forma geral, ajuda na formação de sistemas com maior viscosidade, turvos e visualmente homogêneos. Por fim, foi possível observar também que alguns sistemas possuem mais tendência à formação das vesículas na presença de AG, como o ácido glutâmico. Nesse caso,

foi comprovado que o sistema apresenta vesículas multilamelares, as quais não contribuem tão fortemente para a maior viscosidade do sistema.

Futuramente, algumas análises e testes ainda poderiam ser realizados para maior e melhor compreensão desses sistemas, como por exemplo: (1) um estudo, com simulação, das interações entre as espécies envolvidas, para que se fosse possível entender como que elas interagem, assim como a contribuição de prótons em cada ácido avaliado, pois isso pode ter diferentes efeitos no comportamento do surfactante; e o (2) estudo das transições de fases através do DSC, em amostras mais concentradas, para maior compreensão de qual tipo fase lamelar está presente e se a temperatura de transição do sistema afeta na flexibilidade das bicamadas.

Como conclusão final, o trabalho mostrou que a escolha do ácido tem enorme impacto nos sistemas contendo a SAPDMA, os quais não dependem unicamente da variação do pH, mas também da natureza intrínseca de cada molécula, pois isso também influenciará nas estruturas formadas, podendo ou não se integrar a estrutura coloidal. Isso pode estar relacionado a diferentes interações específicas que podem ocorrer entre os ânions liberados no sistema e o surfactante protonado carregado positivamente. Além disso, as proporções entre o surfactante e o ácido utilizados também devem ser levadas em consideração, onde, o que se observou foi que maiores concentrações do ácido levam à formação de amostras estáveis por maior tempo. Espera-se que esse trabalho possa servir de base para outros estudos que envolvam a melhor aplicação da estearamidopropil dimetilamina, ou de outra amidoamina alquílica, e que ele possa auxiliar também na melhor aplicação desse tipo de surfactante pelas indústrias de cosméticos.

6. Referências Bibliográficas

1. **NOZAKI, F.** General aspects of cosmetics in relation to science and society: social, cultural, science, and marketing aspects. Kazutami Sakamoto, et al. Cosmetic science and technology: Theoretical principles and applications. Amsterdam, Netherlands : Elsevier Inc., 2017, pp. 3-14.
2. **YANG, J.** Hair Care Cosmetics. Cosmetic science and technology: Theoretical principles and applications. Amsterdam, Netherlands : Elsevier Inc., 2017, pp. 601-615.
3. Behenamidopropyl dimethylamine unique behavior in solution and in hair care formulations. **MINGUET, M., et al.** 2010, International Journal of Cosmetic Science, Vol. 32, pp. 246-257.
4. Phase behavior of liquid-crystalline emulsion systems. **KUDLA, P., et al.** 2010, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 349, pp. 554-559.
5. **HOLMBERG, K., et al.** Surfactants and polymers in aqueous solution. 2ª edição. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 2003. p. 562.
6. **TADROS, T. F.** Applied Surfactants: Principles and applications. 1ª edição. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005. p. 654.
7. pH-switchable wormlike micelles. **CHU, Z. e FENG, Y.** Chem. Commun., 2010, 46, 9028-9030.
8. pH-Responsive emulsions with supramolecular assembled shells. **HAO, L., et al.** 2018, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 57, pp. 9231-9239.
9. Hair cosmetics: An overview. **DIAS, M. F.** Int J Trichology. 2015 Jan-Mar; 7(1): 2-15.

10. Aquatic toxicity and biodegradability of advanced cationic surfactant APA-22 compatible with the aquatic environment. **YAMANE, M., et al.** 10, 2008, J. Oleo Sci., Vol. 57, pp. 529-538.
11. Organ-specific toxicity evaluation of stearamidopropyl dimethylamine (SAPDMA) surfactant using zebrafish embryos. **AL-JAMAL, O., et al.** Science of the Total Environment 741 (2020) 140450.
12. **LOCHHEAD, R. Y.** Basic physical sciences for the formulation of cosmetic products. Cosmetic science and technology: Theoretical principles and applications. Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2017, pp. 39-76.
13. **DALTIN, D.** Tensoativos: Química, propriedades e aplicações. 1ª edição. s.l. : Blucher, 2011. p. 330.
14. **SILVA, A. M. P. S.** Autoassociação de sais complexos de surfactantes e copolímeros aleatórios e enxertados. Campinas, SP : Dissertação (Especialização em Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2012. p. 183.
15. **EVANS, D. F. e WENNERSTRÖM, H.** The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet. 2nd edition. Danvers : Wiley-VCH, 1999. p. 672.
16. Novel self-assemblies of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants in the presence of neutral polymer. **POJJÁK, K. e MÉSZÁROS, R.** 2009, Langmuir, Vol. 25, pp. 13336-13339.
17. **SHAW, D. J.** Introdução à química dos colóides e de superfícies. São Paulo : Edgard Blucher LTDA, 1975. p. 185.
18. **TANFORD, C.** The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes . 2nd Edition. New York : J. Wiley, 1980. p. 234.
19. Effects of micelle-to-vesicle transitions on the degree of counterion binding. **ONO, Y., et al.** 2005, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 287, pp. 685-693.
20. Surfactant-water liquid crystal phases. **TIDDY, G. J. T.** 1980, Phys. Rep. , Vol. 57, pp. 1-46.

21. **IWATA, T.** Lamellar gel network. Cosmetic science and technology: Theoretical principles and applications. Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2017, pp. 415-446.
22. Phase behavior controlled by the addition of long-chain n-alcohols in systems of cationic surfactant/anionic polyion complex salts and water. **PERCEBOM, A. M., et al.** 2018, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 122, pp. 4861-4869.
23. Stabilization of emulsions by α -gel. **IWATA, T.** 2017, Pharm Tech Japan, 33.1, pp. 75-82.
24. Structural parameters of lamellar phases formed by the self-assembly of dialkyldimethylammonium bromides in aqueous solution. **FERREIRA, G. e LOH, W.** 2016, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 27 no.2, pp. 392-401.
25. Simulating induced interdigitation in membranes. **KRANENBURG, M., VLAAR, M. e SMIT, B.** 2004, Biophysical Journal, Vol. 87, pp. 1596-1605.
26. Interdigitated structure of phospholipid-alcohol systems studied by X-ray diffraction. **ADACHI, T., et al.** 1995, Biophysical Journal, 68(5), pp. 1850-1855.
27. **MYERS, D.** Surfactant science and technology. 4ª edição. Hoboken, NJ : Wiley-Interscience, 2006. p. 416.
28. Spontaneous formation of vesicles. **SEGOTA, S. e TEZAK, D.** 2006, Advances in Colloid and Interface Science , Vol. 121, pp. 51-75.
29. Small-angle scattering model for multilamellar vesicles. **FRIELINGHAUS, H.** 2007, Phys. Rev. E, Vol. 76, p. 051603.
30. **HIEMENZ, P. C. e RAJAGOPALAN, R.** Principles of colloid and surface chemistry. 3ª edição. Nova Iorque : CRC Press, 1997. p. 674.
31. **BONASSI, N.** Transição vesícula-micela em misturas de dispersões de vesículas com soluções de micelas. São José do Rio Preto : Monografia (Especialização em Biofísica Molecular) - Faculdade de Física, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 2003. p. 87.

32. Giant unilamellar vesicle formation under physiologically relevant conditions. **POTT, T., BOUVRAIS, H. e MÉLÉARD, P.** 2008, Chemistry and Physics of Lipids , Vol. 154, pp. 115-119.
33. Properties of giant vesicles. **DÖBEREINER, H.** 2000, Current Opinion in Colloid & Interface Science 5 , pp. 256-263.
34. Polyelectrolyte-induces vesicle formation in lamellar liquid crystalline model systems. **KÖTZ, J., TIERSCH, B. e BOGEN, I.** 2000, Colloid Polym. Sci., Vol. 278, pp. 164-168.
35. Microscopic investigation on morphologies of bilayer gel structure in the mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactant systems. **NAGAI, Y., KAWABATA, Y. e KATO, T.** 2012, J. Phys. Chem. B, Vol. 116, pp. 12558-12566.
36. **BONNIN, C. L.** Optimization of stability and rheological robustness of cosmetic salt-containing lamellar gel phase emulsions. Halle (Saale), Alemanha : Dissertation (Specialization in Biowissenschaften) - Naturwissenschaftlichen Fakultät I, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2019. p. 171.
37. **ROCAFORT, C.M.** Functional materials for hair. Cosmetic science and technology: Theoretical principles and applicatons. Amsterdam, Netherlands : Elsevier, 2017, pp. 321-335.
38. Self-assembly of polyion-surfactant ion complex salts in mixtures with water and n-alcohos. **BERNARDES, J. S., PICULELL, L. e LOH, W.** J. Phys. Chem. B 2011, 115, 29, pp. 9050-9058.
39. Polyion-surfactant ion complex salts formed by a random anionic copolyacid at different molar ratios of cationic surfactant: phase behavior with water and n-alcohols. **PERCEBOM, A. M., PICULELL, L. e LOH, W.** 116, 2012, The Journal of Physical Chemistry , pp. 2376-2384.
40. Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in-water emulsion. **FUKUSHIMA, S., TAKAHASHI, M. e YAMAGUCHI, M.** 1976, Journal of Colloid and Interface Science, Vols. 57, No 2.

41. Structure and rheology of semisolid o/w creams containing cetyl alcohol/non-ionic surfactant mixed emulsifier and different polymers. **RIBEIRO, H. M., MORAIS, J. A. e ECCLESTON, G. M.** 26, 2004, International Journal of Cosmetic Science , pp. 47-59.
42. Effect of surfactant on structure thermal behavior of cetyl stearyl alcohols. **KARL, W., et al.** 2016, J Therm Anal Calorim, Vol. 123, pp. 1411-1417.
43. Effect of cetostearyl alcohol on stabilization of oil-in water emulsion II. Relation between crystal form of the alcohol and stability of the emulsion. **FUKUSHIMA, S., YAMAGUCHI, M e HARUSAWA, F.** 1977, J Colloid Interface Sci, Vol. 59, pp. 159-65.
44. Effect of water on melting point and transition point of higher alcohols. **FUKUSHIMA, S. e YAMAGUCHI, M.** 1980, Journal of Japan Oil Chemists' Society, Vol. 29, pp. 933-935.
45. AMIDET® APA-22: An eco-friendly surfactant for hair care. **MINGUET, M. e SUBIRATS, N.** 2008, Cosmetic Science Technology, p. 179.
46. Synthesis and properties of a cationic surfactant based on amidoamine and glycerol. **SULAKHE, S. P. e BHAGWAT, S. S.** 2013, J Surfact Deterg, Vol. 16, pp. 487-494.
47. **MYERS, D.** Surfactant science and technology. 4ª edição. New Jersey : Wiley-Interscience, 2006. p. 416.
48. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **NITSCHKE, M. e PASTORE, G. M.** 2002, Quim. Nova, Vol. 25, pp. 772-776.
49. **RHEIN, L. D., et al.** Surfactants in personal care products and decorative cosmetics. s.l. : CRC Press, 2006. Vol. 135.
50. **AHMAD, M. U.** Fatty Acids: Chemistry, Synthesis, and Applications. 1a. Libertyville, IL, United States : Academic Press and AOCS Press, 2017. p. 600.
51. Primary and secondary amines in the human environment. **NEURATH, G. B., et al.** Great Britain : Pergamon Press, 1977, Food and Cosmetics Toxicology, Vol. 15, pp. 275-282.

52. Acrylonitrile from biomass: Still far from being a sustainable process. **GRASSELLI, R. K. e TRIFIRO', F.** 2016, *Top Catal*, Vol. 59, pp. 1651-1658.
53. Rheological behavior and mechanism of pH-responsive wormlike micelle variations induced by isomers of phthalic acid. **KANG, W., et al.** 2018, *Soft Matter*, Vol. 14, pp. 4445-4452.
54. Preparation of vesicles composed of 2-(hexadecyloxy) cinnamic acid and N-[3-(dimethylamino)propyl]-octadecanamide and their photo- and pH-responsive release property. **Wang, M. e Kim, J. C.** 2014, *Colloid Polym Sci*, Vol. 292, pp. 965-970.
55. CO₂-switchable foams stabilized by a long-chain viscoelastic surfactant. **WANG, J., et al.** 2018, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 523, pp. 65-74.
56. Endowing a cationic hydrophobic associating polyacrylamide solution with CO₂ switchable properties using N,N-dimethylolamidopropylamine via the assembly transition between vesicles and spherical micelles by CO₂. **LU, H., et al.** 2016, *RSC Adv.*, Vol. 6, pp. 108440-108447.
57. pH-sensitive cationic vesicles prepared using N-[3-(dimethylamino)propyl]-octadecanamide and stearic acid. **YANG, X. e KIM, J.C.** 2009, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 508, pp. 200/[562]-213[575].
58. Conventional optical microscopy of colloidal suspensions. **ELLIOT, M. S. e POON, W. C.K.** 2001, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 92, pp. 133-194.
59. **SCHÄRTL, W.** Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions. Berlin, Heidelberg : Springer Laboratory, Springer Berlin Heidelberg, 2007. p. 208.
60. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids. **PECORA, R.** 2000, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 2, pp. 123-131.
61. **SCHNABLEGGER, H. e SINGH, Y.** The SAXS Guide - Getting acquainted with the principles. Austria : Anton Paar GmbH, 2013.

62. **GLATTER, O. e KRATKY, O.** Small Angle X-Ray Scattering. London : Academic Press Inc., 1982. p. 515.
63. Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors. **NALLET, F., LAVERSANNE, R. e ROUX, D.** 1993, J. Phys. II France, Vol. 3, pp. 487-502.
64. Determination of size and structure of lipid IV vesicles by quasi-elastic light scattering and small-angle X-ray scattering. **MAURER, N., GLATTER, O. e HOFER, M.** 1991, J. Appl. Cryst., Vol. 24, pp. 832-835.
65. **MALKIN, A. Ya.** Rheology Fundamentals. Moscow : ChemTec Publishing, 1994. p. 324.
66. **BARNES, H. A., HUTTON, J. F. e WALTERS, K.** An introduction to rheology. 1st edition. Aberystwyth, U.K. : Elsevier Science, 2001. p. 210.
67. **HEIJI ITO, T.** Micelas gigantes: O processo de formação e a influência da estrutura molecular dos co-solutos. Campinas, SP : Monografia (Especialização em Química) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2015. p. 174.
68. **Clariant.** SDS Genamin® SPA Brazil Brazilian. Disponível em: <<https://www.clariant.com/pt/Corporate/Search?q=Genamin%20SPA>> Acesso em 7 nov. 2020. [Online]
69. **ATKINS, P. W.** Tabela 7.4 Constantes de acidez para soluções aquosas a 298 K. Físico-Química. 8a. s.l. : LTC, 2008, p. 452.
70. **PERRIN, D. D.** pKa Prediction for Organic Acids and Bases. s.l. : Chapman & Hall , 1981.
71. Understanding the synergistic effect of arginine and glutamic acid mixtures on protein solubility. **SHUKLA, D. e TROUT, B. L.** Cambridge : J. Phys. Chem. B, 2011, Vol. 115, pp. 11831-11839.
72. **LIGUORI, D. S. A.** Preparação e caracterização de organo-argila nanoestruturada. DF, Brasília : Dissertação (Especialização em Física) - Universidade de Brasília, 2019. p. 64.

73. Modelling X-ray or neutron scattering spectra of lyotropic lamellar phases: interplay between form and structure factors. **NALLET, F., LAVERSANNE, R. e ROUX, D.** 4, 1993, J. Phys. II France , Vol. 3, pp. 487-502.
74. Glycerol Viscosity Tables. **SHEELY, M. L. .** Chicago : s.n., 1932, Industrial and Engineering Chemistry, Vols. 24, No. 9, pp. 1060-1064.
75. **WEAST, R. C.** Table of Density of water (g/mL) vs. Temperature (°C). Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland : Chemical Rubber Co. , 1972, p. F4.
76. Red pigment formation by the reaction of oxidized ascorbic acid and protein in a food model system of low moisture content. **HAYASHI, T., et al.** 1985, Agricultural and Biological Chemistry, 49:11, pp. 3139-3144.
77. Effect of ascorbic acid on the foaming and gelling of globular proteins. **HOWELL, N. K. e TAYLOR, C.** 1995, International Journal of Food Science and Technology, Vol. 30, pp. 321-334.
78. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymers solutions: modeling and least-squares fitting. **PEDERSEN, J. S.** 1997, Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 70, pp. 171-210.
79. Interactions between surfactants and the skin - Theory and practice. **SEWERYN, A.** 2018, Advances in Colloid and Interface Science , Vol. 256, pp. 242-255.
80. Skin irritation potential of mixed surfactant systems. **HALL-MANNING, T. J., et al.** 1998, Food and Chemical Toxicology, Vol. 36, pp. 233-238.
81. Characterization of the nanostructure of complexes formed by a redox-active cationic lipid and DNA. **PIZZEY, C. L., et al.** 2008, J. Phys. Chem. B, Vol. 112, pp. 5849-5857.
82. Self-assembly in complex mixed surfactant solutions: The impact of dodecyl triethylene glycol on dihexadecyl dimethyl ammonium bromide. **TUCKER, I., et al.** 2008, Langmuir, Vol. 24, pp. 10089-10098.

83. The rheology of vesicle and disk systems - Relations between macroscopic behavior and microstructure. **GRADZIELSKI, M.** 2011, Current Opinion in Colloid & Interface Science, Vol. 16, pp. 13-17.
84. On the ripening of vesicles dispersions. **OLSSON, U. e WENNERSTRÖM, H.** 2002, J. Phys. Chem. B, Vol. 106; 20, pp. 5135-5138.
85. Testing of the constrained regularization method of inverting laplace transform on simulated very wide quasielastic light scattering autocorrelation functions. **JAKES, J.** 1988, Czech. J. Phys, Vol. 38, pp. 1305-1316.

7. Apêndice

7.1. Apêndice A – Informações complementares

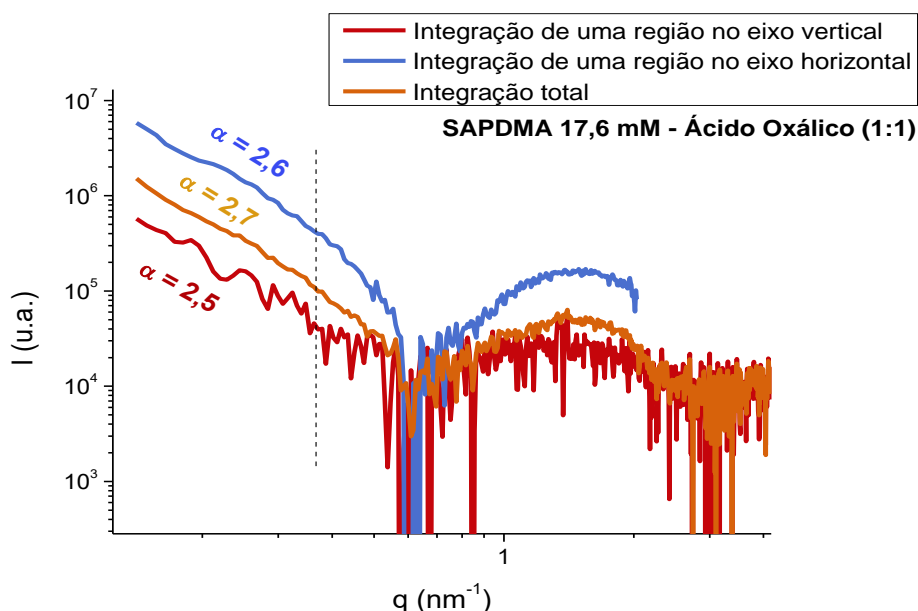


Figura 70 – Resultados de SAXS obtidos para amostras diluídas na presença do ácido oxálico, considerando diferentes integrações: (a) gráfico gerado pela integração de uma região apenas no eixo vertical; (b) gráfico gerado pela integração de uma região apenas no eixo horizontal; e (c) gráfico gerado pela integração total.

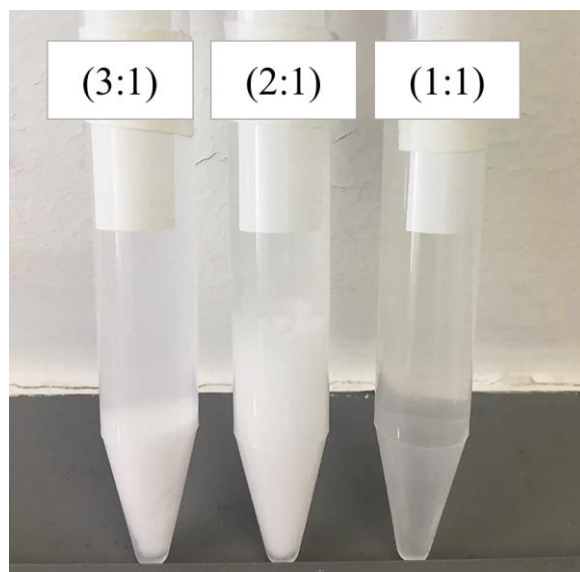


Figura 71 – Amostras na presença de SAPDMA (40 mM) e ácido cítrico em diferentes proporções molares entre surfactante e ácido (SAPDMA:Ácido). É possível observar que a menor concentração de ácido (3:1) contribui para a formação de um precipitado mais fortemente compactado no fundo do frasco, e conforme essa concentração aumenta, é possível observar que a formação de precipitado diminui. Fotos obtidas 2 semanas após o preparo das amostras.

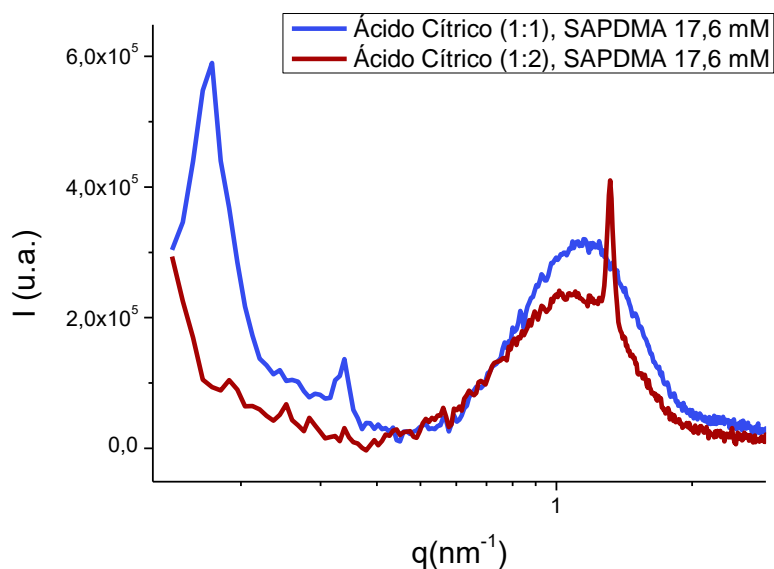


Figura 72 – Comparação das curvas de SAXS contendo diferentes proporções molares entre o surfactante e o ácido cítrico (SAPDMA: Ácido). É possível observar que para a amostra com menor concentração de ácido (2:1), os picos relativos à presença das bicamadas lamelares na região de menor valor de q desaparecem. Porém, surge um novo pico na região de mais alto q , que possivelmente está relacionado com a presença de cristais sólidos do próprio surfactante ($d = 4,77$ nm). Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

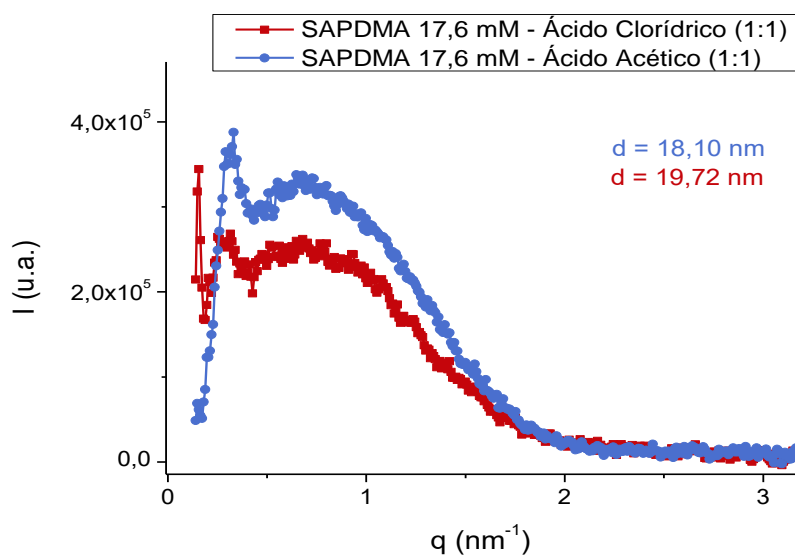


Figura 73 – Curvas de SAXS em escala linear, considerando o grupo 1 formado pelos ácidos clorídrico e acético, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).

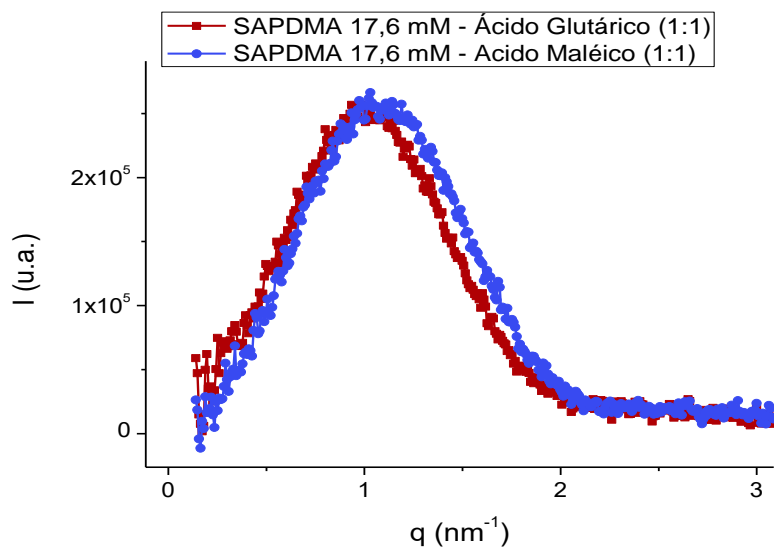


Figura 74 – Curvas de SAXS em escala linear, considerando o grupo 3 formado pelos ácidos glutárico e maléico, na proporção (1:1) (mol/mol) com a SAPDMA. Amostras diluídas (SAPDMA 17,6 mM).