



Stephany Caroline dos Santos Chaiben

**Coacervação em sistemas de surfactantes aniônicos e
polímeros catiônicos aplicáveis em *hair care*.**

Dissertação de Mestrado

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

Profa. Ana Maria Percebom
Orientador
PUC-Rio

Dra. Karina Oliveira Lima
Coorientador
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2023



Stephany Caroline dos Santos Chaiben

**Coacervação em sistemas de surfactantes aniônicos e
polímeros catiônicos aplicáveis em *hair care*.**

Dissertação de Mestrado

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

Profa. Ana Maria Percebom
Orientador
DQ- PUC-Rio

Dra. Karina Oliveira Lima
Coorientador
DQ- PUC-Rio

Prof. Ricardo Aucélio
DQ- PUC-Rio

Prof. Guilherme Ferreira
IQ- UFBA

Prof. Watson Loh
IQ- UNICAMP

Rio de Janeiro, 29 de setembro de 2023

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

Stephany Caroline dos Santos Chaiben

Graduou-se em Química- Bacharelado pela Universidade Federal de Juiz de Fora em 2021. Atua na área de físico-química de coloides no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Chaiben, Stephany Caroline dos Santos

Coacervação em sistemas de surfactantes aniônicos e polímeros catiônicos aplicáveis em hair care / Stephany Caroline dos Santos Chaiben; orientadora: Ana Maria Percebom; coorientador: Karina Oliveira Lima. – 2023.

80f.: il. color.; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2023.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Planejamento de misturas. 3. Coloides. 4. Técnicas de espalhamento. 5. SAXS. 6. AFM. I. Percebom, Ana Maria. II. Lima, Karina Oliveira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus pais e ao meu irmão pelo apoio incondicional

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos profissionais que tornaram possível a execução desse trabalho: Dra. Karina Oliveira Lima, Júlia Pereira e, em especial, à minha orientadora, Dra. Ana Maria Percebom. Ana, obrigada por todo o aprendizado ao longo desses anos desde as aulas abertas sobre o mundo da química aplicada aos cosméticos. Sou imensamente grata pela oportunidade que tive de trabalhar ao seu lado, tenho certeza que cresci muito profissionalmente. Obrigada por me mostrar que a físico-química é uma área tão bonita, apesar de desafiadora. Agradeço ao Prof. Marcone Augusto Leal de Oliveira e ao Luiz Henrique Caetano pelo auxílio no planejamento fatorial. Ao Prof. Cristiano Oliveira e aos técnicos Gabriel e Igino por todo suporte durante as análises de SAXS. Ao Prof. Omar pelo auxílio nas análises de AFM e à Anton Paar pelas análises de potencial zeta.

Agradeço aos que sempre foram minha base, minha mãe Jaciaia e meu pai Edino que nunca mediram esforços para que eu pudesse obter a melhor educação possível. Ao meu querido irmão, que sempre esteve presente me aconselhando e incentivando. Obrigada por todo amor e carinho, sem vocês nada disso seria possível.

Meu companheiro, Felipe da Fonseca Mendes, merece um agradecimento especial. Obrigada por todo apoio, incentivo, e principalmente, por acreditar em meu potencial quando nem eu mesma acreditava. Sou imensamente grata de poder compartilhar todas essas conquistas ao seu lado e por todo afeto que recebi para que continuasse em frente.

Aos meus queridos amigos de Teresópolis: Isabella Maturana, Alexandre Jahara, Bernardo Castro e Leonardo Pêsoa, obrigada por tirarem as melhores risadas e por todas as aventuras maravilhosas que vivemos juntos ao longo de todos esses anos. Em especial à Ana Angelica Assis, por mais de duas décadas de amizade e ao Felipe Mazzi por acompanhar de perto minha jornada acadêmica, e é claro, por todos os estudos de Física e Cálculo.

Às minhas amigas da graduação da Universidade Federal de Juiz de Fora: Livia Torquato Canuto, Monisa Gouvêa e Patrícia Abranches. A companhia de vocês foi essencial para que o curso fosse concluído de forma mais leve (dentro do possível). Agradeço às companhias durante as aulas, as práticas, as longas horas de iniciação científica e Centro de Ciências. Vocês têm um lugar especial em meu coração.

À minha querida orientadora de Iniciação Científica, Maria Auxiliadora da Costa Mattos, obrigada por tornar minha introdução à pesquisa acadêmica tão proveitosa. Aproveito para agradecer aos companheiros do Núcleo de Pesquisa em Instrumentação e Separações Analíticas (NUPIS).

Aos meus sogros Ana Cláudia e Fernando Luís por acompanharem essa grande saga repleta de desafios, obrigada por todo apoio. Ao meu cunhado, Gabriel que compartilhou muitas viagens Rio-Teresópolis, ouvindo meus dilemas e tornando a volta para casa mais tranquila.

Não poderia deixar de agradecer a todos os pesquisadores do Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas: Francessca, Gabriela, Joana, Lina, Lorena, Luan, Oscar e Matheus. Obrigada pela recepção e todo aprendizado durante esses 2 anos.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Por fim, gostaria de agradecer todos os profissionais que contribuíram para minha formação: professores, técnicos e pesquisadores. Em especial, ao André, Alexandra e Manazael da empresa Oxiteno por toda contribuição e investimento no projeto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) - Número do processo E26/203.210/2022 (278167).

Resumo

Chaiben, Stephany; Lima, Karina Oliveira; Percebom, Ana Maria. **Coacervação em sistemas de surfactantes aniônicos e polímeros catiônicos aplicáveis em *hair care***. Rio de Janeiro, 2023. 80p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A interação entre polímeros e surfactantes de cargas opostas frequentemente resulta na formação de coacervados e pode ser utilizada para promover a deposição de produtos capilares. A compreensão dos efeitos da estrutura molecular, concentração de surfactantes e polímeros, e força iônica é essencial para controlar esse fenômeno. Este estudo utilizou polímeros e surfactantes de cargas opostas que já são aplicados na indústria cosmética: Lauril Éter Sulfato de Sódio (SLES), Lauril Éter Sulfosuccinato Dissódico (SS), Lauroil Sarcosinato de Sódio (LS), Poli(dialildimetilamônio) (PDADMAC) e Hidroxietilcelulose Cationizada (cat-HEC). Para compreender como a estrutura molecular afeta a coloidal na coacervação induzida por diluição, foi usada uma faixa de concentração típica de produtos, o que é raro de se encontrar na literatura. Caracterizamos as amostras pelas técnicas de potencial zeta, espalhamento de raios X a baixos ângulos e microscopia óptica. A deposição sobre fios de cabelo foi avaliada por microscopia óptica e de força atômica. Os sistemas concentrados de SS e LS+PDADMAC foram uma solução micelar que, quando diluídos, se separaram em uma mesofase cúbica $Pm3n$. O sistema SLES+PDADMAC demonstrou separação de fases mesmo em concentrações elevadas e o planejamento de misturas revelou que pequenas variações na quantidade de PDADMAC têm impacto significativo. O estudo com cat-HEC mostrou que o recobrimento do fio de cabelo pode ocorrer mesmo sem a coacervação, sendo mais dependente da natureza do polímero. Assim, o trabalho correlacionou estruturas coloidais de diferentes sistemas com propriedades macroscópicas possibilitando um controle estratégico de formulações capilares.

Palavras-chave

Planejamento de misturas, coloides, técnicas de espalhamento, SAXS, AFM;

Abstract

Chaiben, Stephany; Lima, Karina Oliveira; Percebom, Ana Maria. **Coacervation in anionic surfactants/ cationic polymers systems eligible for hair care.** Rio de Janeiro, 2023. 80p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The interaction between oppositely charged polymers and surfactants often leads to the formation of coacervates and can be employed to facilitate the deposition of hair care products. Understanding the effects of molecular structure, surfactant and polymer concentrations, and ionic strength is essential for controlling this phenomenon. This study utilized polymers and surfactants with opposing charges that are already employed in the cosmetic industry: Sodium Laureth Sulfate (SLES), Disodium Laureth Sulfosuccinate (SS), Sodium Lauroyl Sarcosinate (LS), Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), and Cationized Hydroxyethylcellulose (cat-HEC). To understand how molecular structure affects colloidal structure in dilution-induced coacervation, a typical concentration range of products was used, which is rare to find in the literature. We employed zeta potential analysis, low-angle X-ray scattering, and optical microscopy to characterize the materials. Deposition on hair strands was assessed through optical and atomic force microscopy. The concentrated SS and LS+PDADMAC systems formed micellar solutions that phase-separated into a $Pm3n$ cubic mesophase upon dilution. The SLES+PDADMAC system exhibited phase separation even at high concentrations, with mixture design revealing that small variations in the PDADMAC amount had a significant impact. The study with cat-HEC demonstrated that hair strand coating could occur even without coacervation, being more dependent on the nature of the polymer. As a result, this work established a correlation between colloidal structures in different systems and macroscopic properties, enabling strategic control of hair care formulations.

Keywords

Mixture design, colloids, scattering techniques, SAXS, AFM;

Sumário

1	Introdução.....	17
1.1	Polímeros.....	17
1.2	Surfactantes.....	19
1.3	Cristais Líquidos.....	21
1.4	Coacervação.....	22
1.5	Planejamento de misturas.....	22
2	Revisão Bibliográfica	25
2.1	Natureza química do polieletrólito e do surfactante	25
2.2	Proporção entre polieletrólito-surfactante	27
2.3	Massa molecular média do polímero	29
2.4	Adição de sal simples	30
2.5	Coacervação induzida por diluição e o processo de deposição.....	31
3	Objetivos.....	35
3.1	Objetivo Geral	35
3.2	Objetivos específicos	35
4	Experimental.....	36
4.1	Reagentes.....	36
4.2	Métodos de preparo.....	36
4.2.1	Amostras	36
4.2.2	Fios de cabelo	38

4.3	Planejamento Experimental	39
4.4	Técnicas de Caracterização.....	40
4.4.1	Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS).....	40
4.4.2	Microscopia Óptica	40
4.4.3	Microscopia de Força Atômica	41
4.4.4	Potencial Zeta.....	41
4.4.5	Condutivimetria.....	41
5	Resultados e Discussão.....	43
5.1	Efeito da diluição sobre diferentes surfactantes.....	43
5.2	Efeito da adição de sal.....	51
5.3	Efeito do polímero	54
5.4	Efeito da proporção do polímero	58
5.5	Efeito nos fios de cabelo	62
6	Conclusões	68
7	Referências.....	70
8	Apêndice	70

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de (a) homopolímero e (b) copolímero. Y e Z podem ser possuir ou não cargas.	18
Figura 2 – Representação esquemática dos surfactantes (a) não-iônico e iônicos (b) aniônico, (c) catiônico, (d) zwitteriônico e de uma (e) micela esférica e (f) seu corte transversal (adaptado de 6)	20
Figura 3 - Representação esquemática da formação e posterior redissolução de um coacervado em sistemas de polieletrólito e surfactante de cargas opostas (Adaptado de (17)	23
Figura 4 -Estruturas moleculares dos surfactantes: (a) LS - N-Lauroil Sarcosinato de Sódio; (b) SLES - Lauril Éter Sulfato de Sódio; (c) SS - Lauril Éter Sulfosuccinato Dissódico;e polímero: (d) PDADMAC – Cloreto de Polidialildimetilamônio.	43
Figura 5 – Fotos de amostras, imediatamente após seu preparo, compostas por diferentes surfactantes e PDADMAC no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final.	45
Figura 6 – Imagens obtidas por microscopia óptica de misturas aquosas contendo 2,0 % dos surfactantes SS e LS e 0.3 % de PDADMAC. À esquerda são apresentadas as amostras obtidas pelo preparo direto na concentração final e à direita aquelas que sofreram diluição.....	47
Figura 7 - Microscopia óptica das amostras contendo SLES e PDADMAC no (a) regime concentrado, (b) imagem sob luz polarizada e (c) regime diluído.....	48
Figura 8 - Curvas de SAXS A) Soluções aquosas dos surfactantes a 20,0 %; e das amostras com (B) SLES; (C) SS e (E) LS em diferentes condições na presença e ausência de PDADMAC;	49
Figura 9 – Fotos de amostras compostas por SS e PDADMAC na presença de NaCl no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final.	52

Figura 10 - Microscopias ópticas de misturas aquosas contendo 2,0 % de SS e 0,3% de PDADMAC na presença de 0,05 % de NaCl. À esquerda é apresentada a amostra que sofreu diluição e, à direita aquela obtida pelo preparo direto na concentração final.	52
Figura 11 - Curvas de SAXS das amostras contendo SS, PDADMAC e NaCl.	53
Figura 12 - Fotos de amostras compostas por SS, PDADMAC e diferentes concentrações de NaCl no regime concentrado e após o processo de diluição.	54
Figura 13 - Estrutura molecular do polímero Polyquaternium-10 (44).....	55
Figura 14 - Amostras da associação dos surfactantes com cat-HEC no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final.	56
Figura 15 - Curvas de SAXS dos sistemas (a) SS (b) LS (c) SLES com e sem a associação com o polímero cat-HEC.....	57
Figura 16 - (a) Triângulo das concentrações de PDADMAC, SLES e H ₂ O. (b) A mesma região, em termos de pseudocomponentes.	59
Figura 17 - Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções de PDADMAC, SLES e H ₂ O.....	61
Figura 18- Microscopias das amostras depositadas nos fios de cabelo. As colunas 2 e 4 se referem às imagens com luz polarizada.	63
Figura 19 - Imagens de AFM referentes (A) Fio natural e (B) Fio com deposição de 2SS0.4C_AD. À esquerda estão dispostas as imagens 2D e, à direita, 3D.	65
Figura 20 - Perfil de superfície do (a) fio natural e (c) fio com amostra. As linhas indicam a região de medição do (b) fio sem amostra e (d) fio com amostra.	66
Figura 21 - Propriedades nanomecânicas do fio natural (a) elasticidade, (b) deformação, (c) adesão e (d) dissipação.	67
Figura 22- Propriedades nanomecânicas do fio com 2SS0.4_AD (a) elasticidade, (b) deformação, (c) adesão e (d) dissipação.	67
Figura 23- Representação das porções do polímero utilizadas no cálculo de densidade de carga.	78

Figura 24- Ajustes lineares das fases cúbicas $Pm3n$ para obtenção do parâmetro de cela (amostras 2SS0.3P, 2SS0.3P_AD, 2LS0.3P e 2LS0.3P_AD).	79
Figura 25- Curvas de SAXS das amostras 2SS0.3P e 2SS0.3P_AD com indicação dos índices de Miller.....	79
Figura 26- Curvas de SAXS das amostras 2LS0.3P e 2LS0.3P_AD com indicação dos índices de Miller.....	80

Lista de tabelas

Tabela 1 - Proporções relativas dos componentes o delineamento experimental.....	39
Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos surfactantes SS, LS e SLES.	44
Tabela 3 - Potencial zeta das amostras diluídas de SS e LS com e sem PDADMAC.	46
Tabela 4 - Dados estatísticos	60

Lista de abreviaturas

AFM	Microscopia de força atômica
cat-HEC	Hidroxietilcelulose cationizada
CMC	Concentração micelar crítica
CTAB	Brometo de alquiltrimetilamônio
DDM	Dodecil maltosídeo
EO	Grau de etoxilação
LS	Lauroil sarcosinato de sódio
MAPTAC	{3-(2-metilpropionamido)propil}-trimetilamônio
NaHy	Hialuronato de sódio
NAPA	Poli(acrilato de sódio)
PDADMAC	Cloreto de poli(dialildimetilamônio)
pH	Potencial hidrogeniônico
PVA	Poli(acetato de vinila)
SANS	Espalhamento de nêutrons a baixos ângulos
SAXS	Espalhamento de raios X a baixos ângulos
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SLES	Lauril éter sulfato de sódio
SS	Lauril éter sulfosuccinato dissódico
PSS	Poli(estirenosulfonato)

Nada acontece por acaso, mas tudo por razão e por necessidade.

Leucipo de Mileto

1

Introdução

No estudo da matéria mole, a formação de estruturas auto-organizadas é governada por interações físicas não covalentes, como as forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Essa associação entre as moléculas pode levar à separação de fases, como a coacervação, que consiste na separação de duas fases líquidas em sistemas coloidais (1). Esse fenômeno pode ser utilizado para produção de materiais com diversas aplicações em diferentes áreas como biotecnologia, alimentos, liberação controlada de ativos e em produtos de cuidado pessoal.

Na indústria cosmética, os polímeros e surfactantes desempenham papéis cruciais. Como será visto a seguir, esses ingredientes podem apresentar cargas em suas estruturas moleculares e sua associação pode levar à coacervação. Sendo assim, no presente trabalho buscamos compreender esse fenômeno em sistemas coloidais contendo surfactantes aniônicos e polímeros catiônicos aplicáveis a produtos cosméticos.

1.1.

Polímeros

O termo polímero deriva do grego onde “polus” significa “muitos” e “meros” se traduz em “partes”. Sendo assim, polímeros são macromoléculas formadas pela repetição múltipla de unidades (meros), originando sua alta massa molecular característica. Essas estruturas são formadas através das denominadas reações de polimerização, nas quais as moléculas se unem quimicamente (2).

Alguns polímeros derivam de fontes naturais, sendo submetidos a modificações químicas para distintas aplicações como é o caso do Polyquaternium-10, uma hidroxietilcelulose com substituição catiônica.

Outros são produzidos sinteticamente, mediante processos químicos, como o cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDADMAC).

Os polímeros formados por somente um tipo de monômero são classificados como homopolímeros, enquanto aqueles que apresentam mais de um tipo de unidade monomérica são denominados copolímeros (Figura 1). Além disso, essas macromoléculas podem ser não-iônicas ou apresentar cargas em sua estrutura. Um polímero iônico possui unidades monoméricas carregadas que são neutralizadas por contra-íon. Nesse caso, temos os chamados polieletrólitos (2).

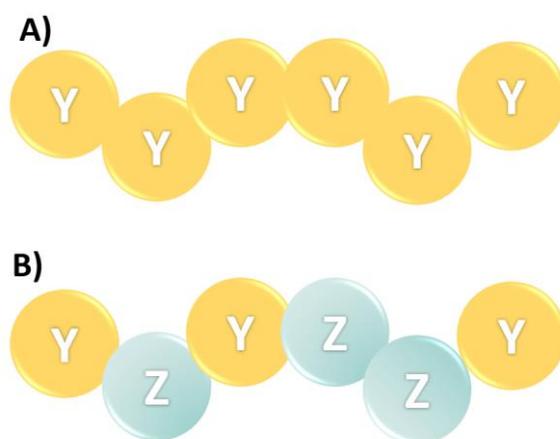


Figura 1 - Representação esquemática de (a) homopolímero e (b) copolímero. Y e Z podem possuir ou não cargas.

Quando em solução, os polímeros apresentam propriedades distintas e de grande relevância para suas aplicações. Devido a suas cadeias extensas, essas macromoléculas são capazes de modificar o comportamento reológico de um sistema e as propriedades finais dos produtos. Sendo assim, são comumente utilizados na indústria cosmética como formadores de filmes, agentes de condicionamento, espessantes, dentre outros.

A formação de filmes é um processo de interessante aplicação em produtos como condicionadores, hidratantes e protetores solar. Em uma solução polimérica, esse processo está relacionado com a evaporação do solvente. Quando o solvente evapora, as cadeias poliméricas se aproximam e eventualmente formam uma película sólida. A capacidade de

formação de filme de um polímero depende de sua massa molecular, estrutura química e solubilidade no solvente (3,4).

Os polímeros catiônicos são de grande interesse em produtos capilares de condicionamento. Isso se deve ao fato de que as cargas positivas em sua estrutura podem ser atraídas eletrostaticamente pelas cargas negativas acumuladas nos fios de cabelo, auxiliando então a deposição do material (5).

1.2.

Surfactantes

Os surfactantes são substâncias capazes de se posicionar em interfaces devido ao seu caráter anfifílico. Eles possuem uma porção hidrofílica (cabeça polar) e outra hidrofóbica (cauda apolar) em sua estrutura química. Tal característica permite que os surfactantes sejam utilizados em diversas aplicações industriais como em alimentos, tintas, fármacos, cosméticos, agroquímicos e também em pesquisas acadêmicas como no desenvolvimento e estabilização de nanomateriais.

Quanto à classificação, os surfactantes podem ser divididos de acordo com a natureza de sua porção hidrofílica. São chamados de não-iônicos ou neutros, aqueles que não possuem cargas em sua cabeça polar. Já quando há presença de cargas, os surfactantes podem ser catiônicos (carga positiva), aniônicos (carga negativa) ou zwitteriônicos (que podem possuir grupos com cargas positiva e negativa simultaneamente) conforme ilustrado na Figura 2.

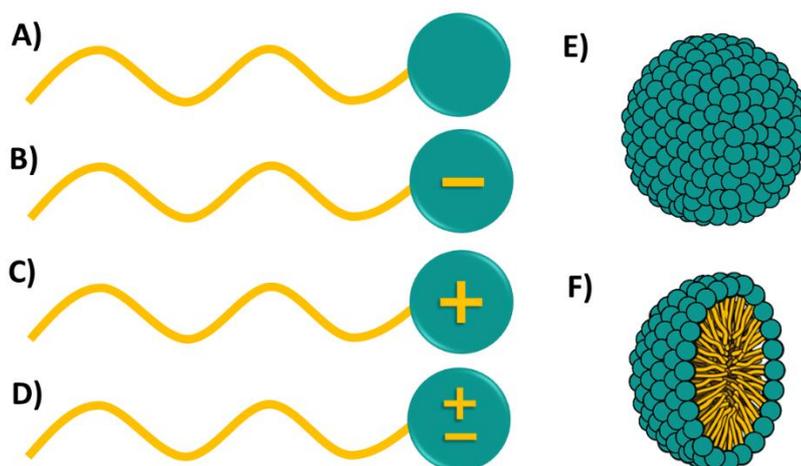


Figura 2 – Representação esquemática dos surfactantes (a) não-iônico e iônicos (b) aniônico, (c) catiônico, (d) zwitteriônico e de uma (e) micela esférica e (f) seu corte transversal (adaptado de 6)

Devido ao seu caráter anfifílico, os surfactantes são substâncias com propriedade detergente, já que são capazes de realizar a limpeza de superfícies. Os surfactantes iônicos realizam interações íon-dipolo com as moléculas de água, tornando-os bastante solúveis. Dentre eles, os catiônicos também podem se depositar nas superfícies devido às atrações eletrostáticas. Esse comportamento não é observado para os aniônicos, já que nesse caso ocorre repulsão e, portanto, essa classe de surfactante possui a maior ação detergente (5). Na indústria de cosméticos, essa classe de surfactantes é a protagonista em produtos como sabonetes e xampus, já que são os destinados à higiene pessoal.

Ao adicionar um surfactante a uma solução aquosa, uma fração destas moléculas se dissolve, enquanto outra se posiciona na interface entre a água e o ar. No entanto, com o aumento da concentração, ocorre a autoassociação, em que as moléculas de surfactante formam micelas. Nessas estruturas micelares, as cadeias de natureza apolar se posicionam no interior, enquanto os grupos polares estabelecem interações com a água circundante (Figura 2). Esse marco é conhecido como a concentração micelar crítica (CMC) (2).

A micelização ocorre de forma espontânea devido ao significativo ganho entrópico relacionado à liberação, na solução, das moléculas de água que antes realizavam a solvatação das caudas apolares. O chamado

'efeito hidrofóbico' causa um aumento nos graus de liberdade das moléculas de água e, conseqüentemente, aumento da entropia no sistema.

Na associação de polímeros e surfactantes, a interação entre essas espécies ocorre a partir de uma concentração específica do surfactante denominada concentração de agregação crítica (CAC), geralmente menor que a CMC do surfactante. Acima da CAC, as moléculas de surfactante começam a formar agregados em torno das cadeias poliméricas, o que tem um impacto significativo nas propriedades do sistema. É fundamental salientar que a CAC varia em diferentes sistemas polímero-surfactante devido a fatores como forças eletrostáticas, características estruturais dos grupos carregados, flexibilidade da cadeia do polímero e o tipo de contra-íons (7,8).

1.3.

Cristais líquidos

Em concentrações suficientemente altas, a autoassociação de surfactantes também pode levar à formação de cristais líquidos, os quais possuem propriedades intermediárias entre o estado líquido e o sólido. Essas mesofases possuem a capacidade de fluir como os líquidos, porém apresentam alto grau de organização como os sólidos cristalinos. Nesse sentido, a adição de um surfactante a um dado solvente, em determinada temperatura e concentração, pode levar à formação de um cristal líquido (2).

A formação de um cristal líquido está relacionada com as propriedades finais dos produtos, como suas propriedades reológicas. Por exemplo, o deslizamento paralelo das bicamadas de uma fase lamelar garante maior espalhabilidade do produto. Já as mesofases cúbicas podem formar redes muito resistentes à deformação, mantendo sua forma mesmo sob altas tensões (9–11).

1.4.

Coacervação

O termo coacervação foi introduzido por Bungenberg de Jong e Kruyt (12) para descrever a separação de fases associativa em sistemas coloidais. Nesse fenômeno, ocorre a formação de uma fase concentrada em estruturas coloidais, denominada coacervado, e uma fase diluída. Para os autores, o coacervado seria uma gota ou camada na qual as partículas se aglomerariam de forma análoga a um enxame de abelhas.

Existem dois mecanismos de coacervação: o simples, que envolve apenas uma espécie coloidal, e o complexo, que consiste em pelo menos dois polieletrólitos, biomacromoléculas, surfactantes ou outras espécies coloidais. A coacervação simples pode ocorrer com a adição de sais ou álcoois promovendo a desidratação ou com aumento da temperatura, que favorece as interações das espécies coloidais entre si em detrimento das interações com o solvente. Já a coacervação complexa é regida principalmente pelas atrações eletrostáticas e é influenciada por fatores como estrutura molecular, pH, força iônica, temperatura e a razão entre as espécies (13).

A coacervação complexa é, portanto, uma forma de separação de fases associativa, em que as espécies coloidais se concentram em uma fase em equilíbrio com a fase aquosa. Por outro lado, na separação de fases segregativa, são formadas duas fases em equilíbrio, cada uma enriquecida com uma das espécies (14,15). Na coacervação complexa, podemos tratar de sistemas compostos por polieletrólitos de cargas opostas, mas também podemos abordar sistemas de polieletrólitos e micelas de cargas opostas (16).

Na associação de surfactantes e polímeros de cargas opostas, podemos considerar 3 estágios levando em consideração a razão entre as cargas das espécies. No primeiro estágio, há mais cargas provenientes do polieletrólito do que do surfactante e a concentração deste último está abaixo de sua CMC. Nesse caso, as moléculas de surfactante se ligam de forma cooperativa aos sítios carregados do polímero, porém esse agregado

ainda possui cargas remanescentes do polieletrólito, formando então um sistema com uma única fase (1ϕ).

Ao aumentar a concentração de surfactante até a neutralização das cargas, ocorre a formação do coacervado e, portanto, a separação de fases associativa do sistema (estágio 2). À medida que a concentração de surfactante aumenta, micelas começam a se formar gradualmente nos coacervados que acabam se redissolvendo e coexistindo com micelas livres (estágio 3) (17,18). A Figura 3 - Representação esquemática da formação e posterior redissolução de um coacervado em sistemas de polieletrólito e surfactante de cargas opostas. A Figura 3 esquematiza esse processo.

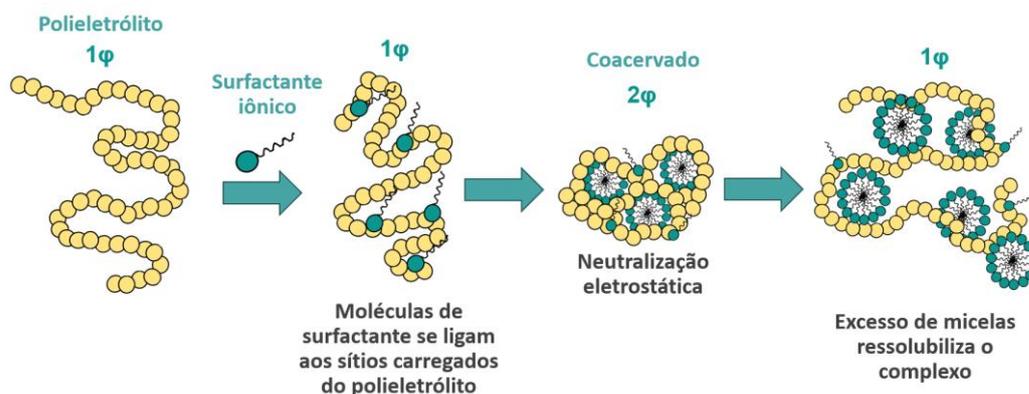


Figura 3 - Representação esquemática da formação e posterior redissolução de um coacervado em sistemas de polieletrólito e surfactante de cargas opostas. Adaptado de (17)

1.5.

Planejamento de misturas

O planejamento de misturas é um tipo específico de planejamento experimental, em que as variáveis são as proporções entre os componentes de uma mistura (19). Ele é particularmente útil em situações onde os componentes de uma mistura interagem entre si, resultando diferentes respostas e/ou propriedades (20).

Esse tipo de planejamento é uma ferramenta para otimizar a composição de misturas e compreender as interações entre os componentes. Ele permite que os pesquisadores explorem

sistematicamente os efeitos de diferentes proporções de componentes e identifiquem a combinação ideal que atinge os resultados ou propriedades desejadas (21).

No estudo dos coacervados, o planejamento de misturas foi empregado em pesquisas relacionadas à microencapsulação. Tamjidi e colaboradores (22) incorporaram óleo de peixe em coacervados de gelatina-goma acácia e avaliaram a eficiência da microencapsulação e o conteúdo de óleo no interior das microcápsulas. Através do planejamento de misturas, foi possível identificar qual composição iria alcançar a maior eficiência e o maior volume incorporado.

Saeidy e colaboradores (23) utilizaram coacervados de gelatina e ágar em uma emulsão dupla água/óleo/água para microencapsulação de cálcio. Os pesquisadores variaram as proporções desses componentes em um planejamento de misturas e identificaram as condições ideais para otimizar a eficiência da microencapsulação do cálcio nos coacervados.

2

Revisão Bibliográfica

Como foi visto, a coacervação polieletrólito-micela pode ser influenciada por diferentes fatores como densidade de carga do sistema, razão polímero/surfactante, massa molecular do polímero e força iônica. O avanço na compreensão desses efeitos, considerando as inúmeras estruturas químicas existentes tanto para os polímeros quanto para os surfactantes, é descrito a seguir.

2.1.

Natureza química do polieletrólito e do surfactante

As interações entre um polieletrólito e um surfactante de cargas opostas estão intimamente ligadas à sua natureza química, dependendo dos grupos funcionais presentes e da arquitetura molecular dessas substâncias. Nesta seção, abordaremos uma análise das pesquisas relacionadas a esses sistemas, que se basearam em técnicas de espalhamento de radiação para elucidar as estruturas e características fundamentais dessas associações.

O dodecil sulfato de sódio (SDS) é um eletrólito forte de carga negativa que forma micelas multivalentes e, portanto, sua associação com polieletrólitos com alta densidade de carga positiva leva à precipitação. Plazzotta e colaboradores (24) verificaram que o precipitado formado pelo sistema SDS-PDADMAC era composto por uma fase hexagonal. Entretanto, na presença de dodecil maltosídeo (DDM), um surfactante não-iônico, a distância entre os picos não era compatível com essa mesofase. Além disso, os autores observaram que poderia haver sobreposição dos picos, indicando a coexistência de fases. Sendo assim, novas estruturas podem ser formadas com a adição um surfactante neutro ao sistema.

A fase hexagonal também foi observada no precipitado formado pela associação de SDS com o polímero catiônico {3-(2-metilpropionamido)propil}-trimetilamônio (MAPTAC), um polieletrólito linear com cadeia lateral curta (25). Todavia, no excesso de surfactante ou de polieletrólito, os dados de espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS) indicaram que a amostra era composta por micelas em forma de bastões conectados entre si pelas cadeias poliméricas (26).

O grupo de Gradzielski observou grandes diferenças ao comparar a associação do surfactante SDS com PDADMAC, bem como com uma hidroxietilcelulose cationizada (cat-HEC) de baixa massa molecular (27,28). Através de medidas de SANS, os pesquisadores relataram que os complexos formados eram mistos e que a cat-HEC estaria presente inclusive no interior das micelas. Já na associação com PDADMAC, as micelas de SDS estariam na forma de bastão e teriam suas superfícies recobertas pelas cadeias do polieletrólito. Os autores relacionaram esse comportamento com as cargas dos polieletrólitos. Enquanto a carga da cat-HEC se encontra em sua cadeia lateral, a do PDADMAC está localizada diretamente em sua cadeia principal. Isso faz com que o polímero derivado de celulose possua uma densidade de carga menor e, conforme a proposta dos pesquisadores, penetrasse nas micelas (20,21).

Já quando utilizado o surfactante dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS), que possui um anel benzênico em sua estrutura, associado com PDADMAC, as análises de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) indicaram a presença de fase lamelar (29). Por outro lado, quando o SDBS foi associado com uma cat-HEC ocorreu a formação de estruturas compostas por micelas cilíndricas interligadas pelas cadeias poliméricas. Estas estruturas se dissolveram em concentrações elevadas de SDBS, formando então micelas esféricas adsorvidas na cadeia do polieletrólito, assemelhando-se a um colar de pérolas (30).

Além disso, é importante destacar que surfactantes compostos por eletrólitos mais fracos, como o carboxilato, também são capazes de formar complexos quando associados com polieletrólitos. Para o palmitato de sódio, por exemplo, foi observado que tanto na associação com PDADMAC quanto com amido catiônico, as estruturas formadas eram cilindros core-

shell, sendo que para o sistema com amido, o raio da seção transversal permaneceu inalterado com a adição de surfactante. Esse comportamento foi relacionado com a maior rigidez presente na cadeia de amido em conformação helicoidal (31,32).

O estudo da associação dos surfactantes derivados de aminoácido cocoil glutamato de potássio e cocoil glicinato de potássio com uma cat-HEC mostrou que as curvas de SAXS das amostras apresentavam pico na mesma posição e a diferença estava na intensidade do mesmo. Sendo assim, a distância média entre os centros espalhadores era a mesma para os dois surfactantes. Entretanto, nenhum ajuste de modelo foi realizado a fim de compreender qual estrutura coloidal estaria formando (33).

Sendo assim, podemos perceber que mudanças nas características moleculares tanto do polieletrólito quanto do surfactante refletem na formação de diferentes estruturas a níveis coloidais. Entretanto, esses estudos se limitaram a concentrações fixas de polímero (18–21,23), ou até mesmo concentrações de surfactante abaixo da CMC (14,17,22) e como os autores não mediram a CAC, não é possível saber se os estudos foram conduzidos acima dessa concentração. De qualquer forma, são condições que não refletem a realidade dos produtos capilares. Portanto, as estruturas coloidais formadas em diferentes sistemas aplicáveis a esse ramo ainda permanecem desconhecidas.

2.2.

Proporção entre polieletrólito-surfactante

Nos sistemas com cargas opostas, a razão entre as espécies é determinante para o comportamento de fases. Isso ocorre pois os coacervados são formados próximos da neutralidade, ou seja, na estequiometria de cargas. Nos estudos conduzidos pelo grupo de Dubin (34) foi verificado que tanto uma razão baixa quanto uma alta de polieletrólito/surfactante podem suprimir a coacervação. Porém, o aumento da densidade de carga das micelas desloca a coacervação para razões polímero/surfactante mais altas. Ou seja, quanto mais cargas existem nas micelas, mais cadeias carregadas são necessárias para neutralizá-las e,

consequentemente, formar o coacervado. Portanto, a coacervação máxima pode ocorrer com um excesso de cargas do polieletrólito em relação às cargas do surfactante. Isso porque, devido às limitações da flexibilidade da cadeia, da curvatura da micela e pela repulsão entre as micelas, nem todas as cargas do polieletrólito podem ser neutralizadas por micelas.

Através de medidas de potencial zeta, Vleugels e colaboradores (35) verificaram que a associação de lauril éter sulfato de sódio (SLES) de diferentes níveis de etoxilação (EO) e cloreto poli(dialildimetilamônio) (PDADMAC) tende a se aproximar da neutralidade à medida que razão entre as cargas se aproxima de 1. Além disso, a formação de coacervados foi evidenciada pelo aumento do raio hidrodinâmico na condição de neutralidade. Todavia, o estudo foi conduzido em concentrações de SLES abaixo da CMC e, portanto, não retrata a interação de micelas com as cadeias poliméricas, apenas a interação com moléculas de surfactante.

Na associação entre o dodecil sulfato de sódio (SDS) com PDADMAC, o aumento da concentração de surfactante resultou em um maior coeficiente de difusão, indicando uma contração em sua cadeia (36). Além disso, foi observada uma diminuição na mobilidade eletroforética, que foi relacionada à diminuição dos sítios positivos do polímero, reduzindo a repulsão eletrostática ao longo de sua estrutura. Análises de espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS) possibilitaram aos autores obter informações sobre as mudanças estruturais que ocorrem no sistema: baixas concentrações de SDS resultaram na combinação de discos empilhados e estruturas lamelares. Em concentrações maiores de surfactante, as amostras eram leitosas devido à formação do complexo e consistiam apenas de discos empilhados. Sendo assim, os autores puderam relacionar o comportamento macroscópico do sistema com as estruturas coloidais devido às variações na concentração de surfactante e, consequentemente, na proporção SDS/PDADMAC (36). Entretanto, é importante ressaltar que devido à forte associação dessa combinação, esse estudo se limitou a baixos intervalos de concentração e ao uso de polímero com baixa massa molecular.

2.3.

Massa molecular média do polímero

A teoria de Voorn e Overbeek (37) prevê que o aumento da massa molecular média do polieletrólito resulta em um aumento na coacervação. Sendo assim, diversos estudos têm sido desenvolvidos para compreender o papel da massa molecular de diferentes polímeros na separação de fases.

Thalberg e colaboradores (38) estudaram o sistema brometo de alquiltrimetilamônio-água-hialuronato de sódio (NaHy) com diferentes massas moleculares. Ao contrário do previsto pela teoria Voorn-Overbeek, a diferença nas massas moleculares do polímero não levou a grandes alterações no diagrama de fase do sistema estudado. Os autores observaram apenas uma leve mudança na localização da região de duas fases, entretanto, o tamanho e formato dessa região permaneceu o mesmo apesar de diminuir 10 vezes a massa molecular.

Já a associação de SDS com uma cat-HEC de diferentes massas moleculares apresentou comportamentos distintos. O aumento da massa molecular resultou na região de coacervação mais ampla (39). O mesmo foi observado em micelas mistas de SDS/polioxietileno-octil-fenil-éter (TRITON-100) com PDADMAC (34). Além disso, o aumento da massa molecular do polímero foi relacionado com um maior volume na massa separada. Ainda nesse sistema foi verificado que os complexos formados pelo polímero com alta massa molecular podem separar de fase mesmo sem atingirem a neutralidade, enquanto aqueles compostos por baixa massa molecular podem não separar mesmo na condição de neutralidade. A massa molecular do polímero também aumentou o raio hidrodinâmico dos complexos. Enquanto isso, não foi observada mudanças nos valores do raio de giro dos agregados, indicando que a conformação do polímero não muda com a formação dos complexos (40). Monteux e colaboradores (41) observaram o mesmo comportamento no sistema C₁₂TAB-poliestirenosulfonato (PSS), onde o aumento da massa molecular de PSS resultou no aumento no tamanho dos complexos formados, chegando até à sedimentação de agregados milimétricos.

2.4.

Adição de sal simples

A adição de sais inorgânicos simples pode afetar diretamente a coacervação, já que existe o fator entrópico relacionado à liberação de contra-íons. Por exemplo, na associação de NaHy-CTAB, a concentração de surfactante necessária para a ocorrência da coacervação aumentou de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ após a adição de $75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de NaBr indicando que as interações entre as espécies de carga oposta foram enfraquecidas na presença de sal (42). Com a adição do sal, a fase concentrada conseguiu comportar mais surfactante, permitindo que mais cadeias de polieletrólito se ligassem. O aumento contínuo da concentração de NaBr suprimiu a coacervação até que, em concentrações suficientemente altas ($>500 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ NaBr), ocorreu uma separação de fases segregativa (42). Thalberg propôs que isso se deve às interações mais favoráveis entre o poli-íon e os íons do sal, ao ganho de entropia conformacional do polieletrólito e ao ganho entrópico relacionado à liberação dos contra-íons (42,43).

Queirós e Loh (44) observaram um comportamento semelhante quando NaBr ou NaCl foram adicionados ao sal complexo poliácrlato de dodeciltrimetilamônio (CTAPA). Inicialmente, os contra-íons pequenos do surfactante e do polímero foram retirados com auxílio de resinas de troca iônica e, posteriormente, essas espécies iônicas eram associadas formando o então chamado sal complexo. Em baixas concentrações de sal simples, a mistura binária de CTAPA e água gerou uma separação de fases associativa devido às fortes interações entre o polieletrólito e o surfactante. Estas se tornavam fracas com o aumento da concentração do sal simples, até que houvesse a formação de uma única fase. Por fim, ao aumentar ainda mais a concentração do sal (acima de 10 % m/m), uma separação segregativa ocorreu em que foi verificado o crescimento das micelas na fase concentrada em surfactante através de análises de SAXS e espalhamento de luz dinâmico (DLS). Entretanto, é importante ressaltar que o estudo envolveu o preparo do sal complexo, ou seja, sem a presença

dos contra-íons do surfactante e do polieletrólito. Sendo assim, o efeito da adição de sal em sistemas que já possuem concentração inicial de íons simples (contra-íons) não foi investigado.

Na associação de PDADMAC com SDS, a adição de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl resultou em separação de fases a partir de, aproximadamente, $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS, em contraste com $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na ausência do sal. Os autores verificaram que, na presença de sal, as amostras ainda eram bifásicas até $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS, o que atribuíram à alta força iônica que desestabilizaria o complexo disperso, levando a separação de fases (45). No entanto, não investigaram concentrações de SDS acima de sua CMC, ou seja, o comportamento de amostras com um excesso de micelas não foi examinado.

Portanto, a adição de sal simples pode provocar alterações na associação de surfactantes e polieletrólitos. Tal efeito pode variar de acordo com outras condições das misturas, por isso é importante investigar o comportamento das fases de cada sistema individualmente e compreender os fatores específicos que influenciam os parâmetros de interação e o comportamento das fases.

2.5.

Coacervação induzida por diluição e o processo de deposição

Em diversas teorias, a entropia desempenha um papel importante na coacervação (37,46–49), e, portanto, a liberação dos contra-íons das espécies também. Piculell e colaboradores estudaram sistematicamente a associação de brometo de alquiltrimetilamônio (CTAB) e poliacrilato de sódio (NaPA) em meio aquoso. Seus resultados mostraram que a diluição desse sistema leva a uma separação de fases, devido ao ganho entrópico causado pela liberação dos contra-íons que não são mais capazes de blindar as cargas de CTA^+ e PA^- (50,51).

Esse comportamento pode ser muito útil em formulações de xampu 2 em 1 que utilizam surfactantes aniônicos e polímeros catiônicos. O enxágue do produto ocasiona a diluição do sistema, favorecendo a separação do

complexo da solução inicial e sua posterior deposição em superfícies, como nos fios de cabelo, por exemplo (52–54).

Na coacervação induzida por diluição, os agregados são formados fora das condições de equilíbrio. Nesse contexto, Kardos e colaboradores evidenciaram que as estruturas formadas em equilíbrio termodinâmico e fora dele podem ser diferentes e, portanto, possuem propriedades distintas (55). Entretanto, os autores não estudaram a deposição dos agregados em superfícies.

A formação de coacervados após a diluição foi observada em sistemas utilizando o surfactante zwitteriônico cocoamidopropil betaína (CAPB) e os polímeros PDADMAC e Merquat 2003[®] (copolímero com grupos carboxilato e quaternário de amônio) (56). A deposição das amostras foi avaliada utilizando uma Microbalança de Cristal de Quartzo com Monitoramento de Dissipação (QCM-D). Através dessa análise, os autores constataram que a adsorção dos coacervados foi ligeiramente maior do que sua correspondente amostra concentrada, indicando que a formação dos coacervados favoreceu a deposição de material.

Além disso, os mesmos pesquisadores utilizaram a Microscopia de Força Atômica (AFM) para examinar a deposição das amostras do sistema CAPB-Merquat 2003[®] em substrato de silício modificado com cargas negativas. Foi constatado que a superfície da amostra diluída apresentava menor rugosidade em comparação à concentrada, sugerindo que a formação do coacervado afetou a estrutura do filme em escala nanométrica (56). Entretanto, em ambas análises, apesar do substrato utilizado (quartzo para QCM-D e SiO₂ para AFM) ter sido modificado para apresentar carga negativa em sua superfície, eles não refletem as características do cabelo.

Svensson e colaboradores investigaram a influência da diluição na deposição de material pela associação de SDS com 100 ppm de cat-HEC ou com goma guar cationizada (cat-guar) (57). Eles observaram que as amostras contendo diferentes cat-HECs adsorviam na superfície somente após a diluição. Além disso, também observaram que quanto mais elevada a concentração inicial de SDS, maior era a adsorção e a espessura da camada depositada. Em contra partida, as amostras com cat-guar depositaram mesmo no regime concentrado e a diluição aumentou

ligeiramente a adsorção, porém, diminuiu a espessura da camada depositada.

O estudo de Svensson sugere que as características do polímero, como a menor hidrofobicidade da cat-guar, influenciam diretamente no processo de deposição induzido pela diluição (57). No entanto, é importante notar que a concentração utilizada do polímero (100 ppm) nesse estudo foi mantida em um nível muito baixo, o que não representa as condições reais de um produto. Ademais, o material foi depositado sob um substrato de silício, que também não reflete às características dos fios de cabelo.

2.6.

Motivação

Os xampus 2 em 1 frequentemente empregam polímeros e surfactantes de cargas opostas, o que pode levar à coacervação complexa. Essa separação de fases é indesejável dentro do frasco do produto, porém, como foi visto, pode ser induzida pela diluição durante seu enxágue. Nesse caso, poderia facilitar a deposição do material e formação do filme ao redor dos fios de cabelo, melhorando a performance do produto.

Sendo assim, a melhor compreensão da coacervação, em condições reais de aplicações, pode possibilitar um maior controle das propriedades dos sistemas, permitindo o controle estratégico de formulações para o desenvolvimento de produtos capilares cada vez melhores. Nesse contexto, parte dessa pesquisa foi conduzida em parceria com a empresa Oxiteno® através do Programa de Mestrado Acadêmico com Inovação (MAI). A empresa forneceu algumas matérias-primas utilizadas em produtos capilares e, além disso, contribuíram para o melhor direcionamento da pesquisa voltada para sistemas aplicáveis a produtos desse segmento.

Este estudo se baseou em pesquisas de ciência básica mencionadas, como a exploração de sais complexos sem contra-íons e a formação de filmes em substratos que não representam a fibra capilar. No entanto, levou em consideração concentrações mais próximas daquelas aplicáveis em

produtos capilares, bem como o depósito em fios de cabelo, contribuindo com a inovação desse segmento.

3

Objetivos

3.1.

Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo verificar o efeito da estrutura molecular de diferentes surfactantes aniônicos e polímeros catiônicos sobre a formação das estruturas coloidais dos coacervados e sua deposição sobre fios de cabelo.

3.2.

Objetivos específicos

- Investigar a formação de coacervados em sistemas de carga oposta em regime concentrado e diluído, bem como em condições de salinidade;
- Comparar as estruturas coloidais e o comportamento macroscópico dos sistemas contendo os surfactantes aniônicos lauril éter sulfato de sódio, lauroil sarcosinato de sódio e lauril éter sulfosuccinato dissódico com os polímeros catiônicos cloreto de poli(dialildimetilamônio) e hidroxietilcelulose cationizada;
- Relacionar as estruturas coloidais com propriedades de deposição;
- Avaliar o uso de planejamento de misturas como ferramenta de estudo para sistemas fora do equilíbrio termodinâmico e com limitações experimentais;

4

Experimental

4.1.

Reagentes

Os surfactantes aniônicos utilizados neste estudo foram: lauril éter sulfato de sódio com 1 grau de etoxilação (Concentração 70 % m/m, ALKOPON 1S 70[®]), lauril éter sulfosuccinato dissódico (Concentração 28 % m/m, ALKOPON SS K[®]), ambos fornecidos pela Oxiteno[®]. Além desses, também foi utilizado o n-lauroil sarcosinato de sódio (Grau de pureza 96 %, Sigma-Aldrich[®]).

Os dois polímeros catiônicos foram: cloreto de poli(dialildimetilamônio) (Concentração 20 % m/v, massa molecular 200.000-250.000 Da, Sigma Aldrich[®]) e N,N,N-trimetilamônio derivado da hidroxietilcelulose, a cat-HEC (Polyquaternium-10 , AlphaQuímica[®]), com grau de substituição catiônica de 0,32 (Apêndice I).

O sal empregado nesse trabalho foi o cloreto de sódio (Grau de pureza 99 %, Synth[®]) e as amostras foram preparadas utilizando água ultra pura. Portanto, todas as matérias primas apresentadas já são empregadas na indústria cosmética.

4.2.

Métodos de Preparo

4.2.1.

Preparo de Amostras

As concentrações de todas as amostras do presente estudo foram corrigidas pelas teor de ativos e grau de pureza dos reagentes. Essas concentrações estão apresentadas como fração mássica (m/m) ao longo

do texto. Os reagentes cloreto poli(dialildimetilamônio) (PDADMAC), lauril éter sulfato de sódio (SLES) e lauril éter sulfosuccinato sissódico (SS) possuíam apresentação em solução, sendo assim, foi apenas necessário que os mesmos fossem diluídos com auxílio de agitação magnética. Já o LS e a cat-HEC foram solubilizados em água ultra pura também sob agitação magnética, sendo que para este último o procedimento ocorreu sob aquecimento a 60 °C. Além disso, o pH das amostras com LS eram acima de 7 e essa verificação foi feita utilizando fitas indicadoras.

Os sistemas aqui estudados consistiram na combinação de um surfactante aniônico com um polímero catiônico. Assim que todas as matérias-primas foram colocadas em meio aquoso, a solução polimérica foi adicionada ao surfactante, sob agitação magnética. No caso das amostras contendo sal, esse componente foi solubilizado e homogeneizado na solução de surfactante antes da adição do polímero, essas amostras variaram de 0,5 a 5,0 % NaCl (m/m).

Para cada sistema foram estudadas três condições principais:

- Amostras concentradas: simulam produto do tipo xampu, nas quais a concentração de surfactante foi fixada em 20,0 % e de PDADMAC em 3,0 % e cat-HEC 4,0 %;
- Amostras que sofreram o processo de diluição: simulam o enxágue realizado pelo consumidor. Para isso, as amostras concentradas foram submetidas a diluição de 10 vezes, ou seja, a concentração de surfactante passou de 20,0 para 2,0 % e a de PDADMAC de 3,0 % para 0,3 % enquanto de cat-HEC de 4,0 % para 0,4 %;
- Amostras diluídas: são aquelas que foram preparadas diretamente nas concentrações atingidas após a diluição das amostras concentradas, ou seja, 2,0 % de surfactante e 0,3 % de PDADMAC ou 0,4 % de cat-HEC;

Sendo assim, a amostra composta por 20,0 % SS e 3,0 % PDADMAC foi denominada 20SS3P. Em seguida, a amostra foi diluída 10 vezes, gerando então a 2SS0.3P_AD, onde o sufixo AD significa 'após diluição'.

Por fim, foi preparada a amostra 2SS0.3P contendo 2,0 % SS e 0,3 % PDADMAC.

Quando o polímero utilizado foi a cat-HEC, a letra P dos códigos foi substituída por C, já que esse polímero é derivado da celulose. Da mesma maneira que os surfactantes lauril éter sulfato de sódio e lauroil sarcosinato foram representados por SLES e LS, respectivamente. No caso dos sistemas com adição NaCl, após os códigos citados, foi inserido o sufixo referente a concentração de sal seguido de “_NaCl”.

4.2.2

Preparo dos Fios de Cabelo

A deposição das amostras nos fios de cabelo teve como objetivo simular a aplicação real do produto pelo consumidor. A mecha de cabelo foi fornecida pela empresa Madan Biotecnologia® e consistia em fibras capilares naturais de coloração castanho sem tratamentos prévios de alisamento ou tingimento oxidativo.

Inicialmente, uma mecha de cabelo foi enxaguada em água corrente. O excesso de água foi delicadamente removido com as mãos. Em seguida, a mecha foi alocada em uma bandeja, onde aplicou-se 0,5 mL de uma solução 20,0 % (em massa) de lauril sulfato de sódio, repetindo essa aplicação 15 vezes em cada lado da mecha. Por fim, a mecha foi enxaguada novamente em água corrente. Após secagem, os fios utilizados nas análises foram separados.

Cada fio foi adicionado em um frasco contendo 1 mL das amostras 20SS3P, 20LS3P, 20SS4C, 20LS4C e 20SLES4C durante 90 s. Em seguida foram adicionados 9 mL de água, sob agitação magnética, durante 180 s. Por fim, o fio foi retirado da solução e imerso em água durante 30 s para remoção do excesso de amostra. Esses fios foram preparados para as análises de microscopias ópticas e de força atômica.

4.3.

Planejamento Experimental

O planejamento de misturas foi utilizado na investigação do sistema (SLES) e (PDADMAC). Como as frações dos componentes variam de forma contínua e não discreta, o planejamento fatorial convencional não é adequado. Além disso, há limitações experimentais no preparo das amostras tanto no respeito ao polímero quanto ao surfactante. Altas concentrações de PDADMAC aumentam a viscosidade da amostra, dificultando a homogeneização do sistema. A solução de SLES pastosa em concentrações superiores a 20,0 %. Ademais, o estudo foi direcionado a sistemas aplicáveis a produtos capilares e quantidades elevadas dessas matérias primas não são utilizadas.

Devido a essas características do sistema, foi delimitado um planejamento com pseudocomponentes. Desta forma, os limites superiores das espécies são restritos e melhor representam as condições empregadas pela indústria cosmética. As concentrações máximas de polímero e surfactante foram, respectivamente, 8,0 e 20,0 %. O delineamento amostral está disposto na Tabela 1, na forma de fração mássica. Os cálculos dos modelos estatísticos foram realizados com auxílio dos softwares RStudio® e Excel®.

Tabela 1 - Proporções relativas dos componentes o delineamento experimental.

Experimento	X_{m1} (PDADMAC)	X_{m2} (SLES)	X_{m3}(H₂O)
1	0,005	0,01	0,985
2	0,08	0,01	0,91
3	0,005	0,2	0,795
4	0,005	0,105	0,89
5	0,08	0,105	0,815
6	0,0425	0,01	0,9475
7	0,0425	0,2	0,7575
8	0,0425	0,105	0,8525
9	0,04	0,1	0,86

Para garantir que o procedimento fosse randomizado, a sequência de preparo foi realizada por sorteio. As amostras do sistema SLES-PDADMAC foram preparadas da mesma forma que os demais descritos anteriormente. Uma vez prontas, elas foram centrifugadas a 7687 rcf durante 10 min, esse ciclo foi repetido até que o sobrenadante estivesse o mais límpido possível. Após esse procedimento, os sobrenadantes foram retirados e as amostras foram colocadas em estufa a 100 °C, até que toda água evaporasse. Por fim, as massas separadas foram pesadas e utilizadas como resposta no planejamento.

4.4.

Técnicas de Caracterização

4.4.1.

Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

As análises de SAXS foram feitas no equipamento Xenocs Xeuss 2.0, utilizando o detector Dectris Pilatus 300k. As amostras líquidas foram inseridas em tubos capilares de borossilicato com 0,01 mm de espessura e 1,5 mm de diâmetro externo. Já amostras sólidas foram analisadas em porta amostra adequado utilizando duas folhas de Kapton®. O comprimento de onda utilizado foi de 1,54189 Å (cobre) e as medições foram conduzidas a uma temperatura de 22,5 °C com umidade relativa de 44%. Após a aquisição dos dados experimentais, os resultados foram processados utilizando os softwares Fit2D e SuperSAXSZeuss.

4.4.2.

Microscopia Óptica

As análises de microscopia óptica foram conduzidas utilizando o microscópio de polarização modelo XPL-3230 BEL Photonics, equipado com uma câmera digital CCD Blacklight, conectada a um computador. As amostras foram preparadas em lâminas e foram observadas sob luz normal e polarizada utilizando magnificação de 10x, 40x e 80x, com ajuste de foco

e iluminação adequados para obter uma visualização clara. As imagens capturadas foram processadas utilizando os softwares Adobe Premier Pro® e ImageJ®. Esses programas permitiram ajustar e aprimorar as imagens, possibilitando uma melhor visualização dos detalhes e adição da escala.

4.4.3.

Microscopia de Força Atômica

Para verificar a deposição dos coacervados, os fios de cabelo com e sem amostra foram avaliados através de Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando o equipamento MultiMode8 (Bruker®, Alemanha) do Grupo de Pesquisa Química em fluxo e Nanoquímica da PUC-Rio, operado no modo de Mapeamento Nanomecânico Quantitativo (Peak Force QNM) em ar, permitindo a visualização de 4 propriedades mecânicas não quantitativas (elasticidade, adesão, deformação e dissipação). Para isso, os fios de cabelo sem amostra e após a deposição da amostra foram posicionados em substrato adequado com auxílio de fita dupla face e acondicionados em dessecador por pelo menos 24h. A análise foi realizada com uma ponta de AFM RTESPA-525 (Bruker) com constante de mola 0,4 N/m com dimensão de varredura de 1x1 µm até 15x15 µm. As imagens foram analisadas utilizando o software Gwyddion e os parâmetros de rugosidade da superfície foram calculados pelo software Nanoscope_9 Analysis.

4.4.4.

Potencial Zeta

As análises de potencial zeta das amostras em solução foram conduzidas utilizando o equipamento SZ-100 Nanopartica (HORIBA Scientific®). A amostra foi introduzida em uma célula de eletrodo contendo um tubo em formato de U feito de carbono de 6 mm. O meio de dispersão utilizado foi água, com um índice de refração de 1,333. Cada medição teve uma duração de 120 segundos, e a temperatura de análise foi mantida

constante a 25 °C. Todas as medições foram realizadas em triplicata, com um intervalo de 10 segundos entre cada medição.

Em amostras com separação de fases, o potencial zeta da fase sólida sedimentada foi medido com auxílio do equipamento SurPASS 3 (Anton Paar®). O material separado foi depositado sob uma lâmina de microscópio e após a secagem, essa lâmina foi alocada em um porta-amostras com seção transversal de 20 mm x 10 mm.

4.4.5.

Condutivimetria

As medições de condutividade foram realizadas utilizando um Condutímetro Analyser 650 mA, à 298 K. O eletrodo foi imerso nas soluções de surfactante e o valor de condutividade foram expressos em mS cm⁻¹.

5

Resultados e Discussão

5.1.

Efeito de diferentes surfactantes sobre o processo de diluição

Os três surfactantes utilizados nesse estudo são aniônicos, comumente encontrados em xampus e possuem o mesmo número de carbonos em suas cadeias apolares, mas diferem quanto aos grupos polares, como ilustrado na Figura 4. O LS é um derivado de aminoácido e apresenta um grupo carboxilato podendo ser protonado em pH baixo. Por outro lado, o SLES possui o grupo sulfato, tornando-o um eletrólito forte, além do óxido de etileno. Enquanto isso, o SS contém um grupo carboxilato e um grupo sulfato, conferindo-lhe uma maior força iônica, embora a carga esteja distribuída ao longo de sua estrutura volumosa. Essas características implicam em propriedades físico-químicas distintas para cada uma das espécies, como massa molar, CMC e condutividade em solução (Tabela 2)

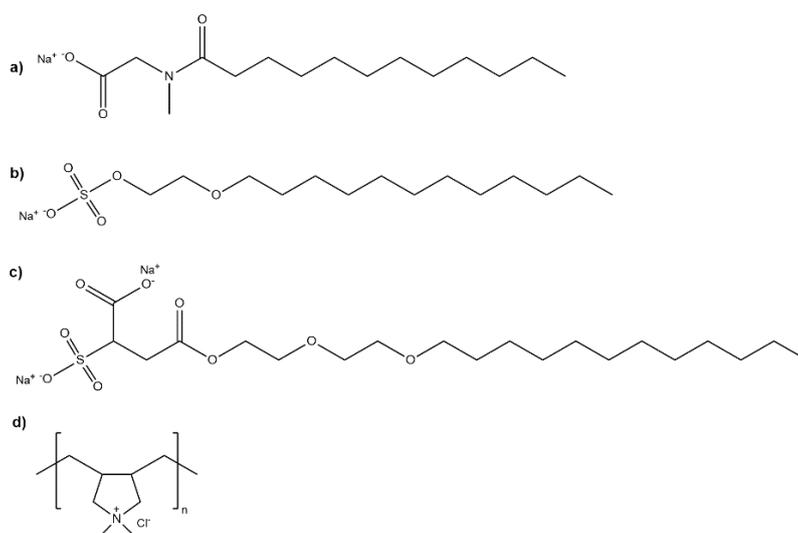


Figura 4 -Estruturas moleculares dos surfactantes: (a) LS - N-Lauroil Sarcosinato de Sódio; (b) SLES - Lauril Éter Sulfato de Sódio; (c) SS - Lauril Éter Sulfosuccinato Dissódico; e polímero: (d) PDADMAC – Cloreto de Polidialildimetilamônio.

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos surfactantes SS, LS e SLES.

Surfactante	Massa Molar (g mol ⁻¹)	CMC (mol L ⁻¹)	Condutividade ^b (mS cm ⁻¹)
SS	504	0,001 ^a	0,0297
LS	293	0,010(58)	0,0103
SLES	340	0,008(59)	0,0112

^aFornecida pelo fabricante (Oxiten), ^b medição na concentração de 1×10^{-4} mol L⁻¹ (concentração abaixo da CMC dos surfactantes trabalhados).

As amostras concentradas desses surfactantes (20,0 %) com o PDADMAC (3,0 %) apresentaram uma diferença significativa de comportamento (Figura 5). Enquanto 20SS3P e 20LS3P são homogêneas, 20SLES3P já apresenta uma separação de fases, mesmo antes da diluição. Esse comportamento poderia estar relacionado com a alta densidade de carga desse sistema uma vez que se trata de um eletrólito forte e uma cabeça polar pouco volumosa. A amostra 2SLES0.3P apresentou turbidez, confirmando que a separação de fases ocorre não só na amostra concentrada, mas também na diluída, com a diferença que a última se mantém em dispersão. Não foi preparada a amostra 2SLES0.3P_AD pelo fato de que a amostra concentrada já apresentava separação de fases. Por ser significativamente distinto, o comportamento da mistura de SLES com PDADMAC foi investigado por planejamento misturas, que será discutido na seção 5.3.

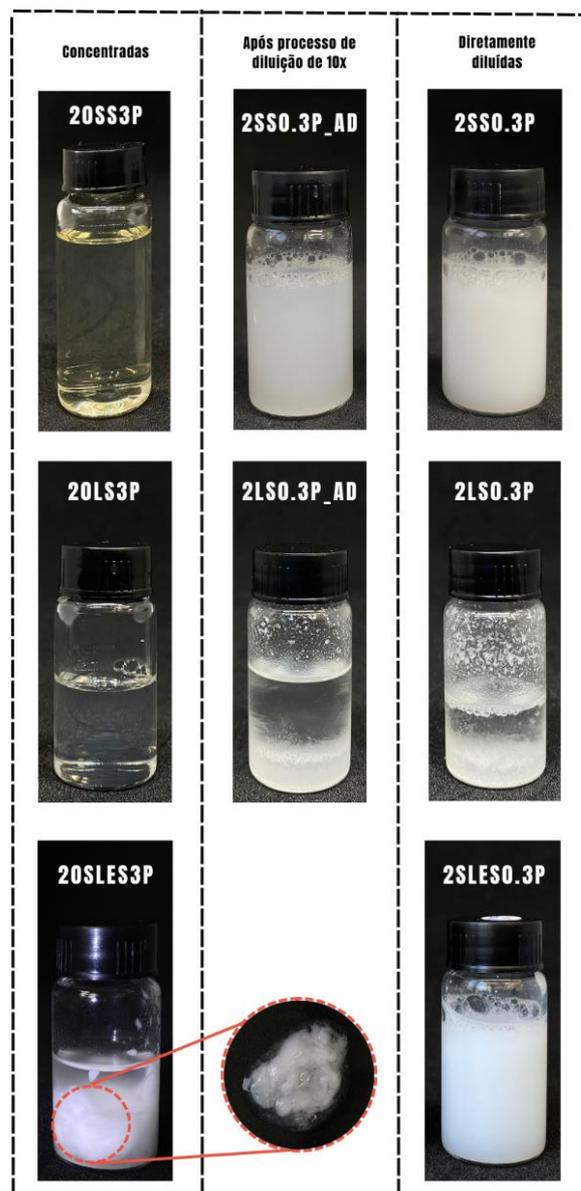


Figura 5 – Fotos de amostras, imediatamente após seu preparo, compostas por diferentes surfactantes e PDADMAC no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final.

A diluição de 10 vezes em água levou à separação de fases das amostras que eram homogêneas quando concentradas (Figura 5). 2LS0.3P_AD sedimentou enquanto 2SS0.3P_AD se manteve dispersa, indicando que o sistema com SS forma partículas mais finas que o sistema com LS. As medições de potencial zeta das soluções de surfactantes e do material sedimentado evidenciaram que ambas estruturas formadas estão próximas da neutralidade de cargas (Tabela 3).

É importante ressaltar que a análise por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) não foi adequada devido à sedimentação das partículas e sua faixa de tamanho. Já a técnica de Difração de Laser não pôde ser empregada devido a separação de fases ocasionada pela diluição que muda as características do sistema. Além disso, devemos destacar que houve uma grande dificuldade para realizar a limpeza dos frascos contendo os coacervados, o que poderia potencialmente danificar instrumentos.

Tabela 3 - Potencial zeta das amostras diluídas de SS e LS com e sem PDADMAC.

Amostra	Potencial Zeta
0.3P	+32,3 ^a
2SS	-33,5 ^a
2LS	-57,1 ^a
2SS0.3P	+1,8 ^b
2LS0.3P	-1,1 ^b

^aMedição realizada em solução, ^bmedição realizada no material sedimentado

A fim de verificar se a separação de fases foi um efeito do processo de diluição ou apenas da concentração 10 vezes menor e independente do processo, novas amostras foram preparadas diretamente na mesma concentração final (2,0 % surfactante + 0,3% de PDADMAC). O comportamento observado foi semelhante: a separação de fases continuou ocorrendo para todos os surfactantes com PDADMAC. Porém, visualmente foi possível perceber que 2SS0.3P e 2LS0.3P turvaram mais que 2SS0.3P_AD e 2LS0.3_AD, que por sua vez tiveram maior sedimentação das partículas. A maior turbidez indica que o preparo direto na concentração baixa forma partículas menores e mais capazes de se manterem em suspensão, do que o processo de diluição, provavelmente por diferenças de homogeneização. Entretanto, como não há garantias de que o sistema esteja em equilíbrio, também é possível que a estrutura de fase formada seja diferente. Sendo assim, para verificar as diferenças entre

os sistemas concentrados, diluídos e a partir do processo de diluição, realizamos a caracterização das amostras em diferentes dimensões.

Imagens de microscopias ópticas das amostras concentradas, 20SS3P e 20LS3P, não apresentaram quaisquer agregados ou partículas na escala micrométrica, indicando se tratar de amostras realmente homogêneas, como soluções micelares. Já as imagens de microscopias ópticas das amostras diluídas (Figura 6) apresentaram agregados que são menores em 2SS0.3P e 2LS0.3P do que em 2SS0.3P_AD e 2LS0.3_AD, conforme já sugerido pela observação do comportamento macroscópico na Figura 5. Ou seja, o processo de diluição forma partículas maiores do que o preparo direto de amostras diluídas. Isso pode ser pelo fato de que as amostras preparadas em concentração baixa conseguem se dispersar no meio, enquanto os agregados formados pelo processo de diluição se formam rapidamente, não havendo tempo de se dispersarem. A microscopia óptica também foi conduzida com a utilização de luz polarizada, entretanto, nenhuma das amostras da Figura 6 apresentou birrefringência e, portanto, são constituídas apenas de materiais isotrópicos.

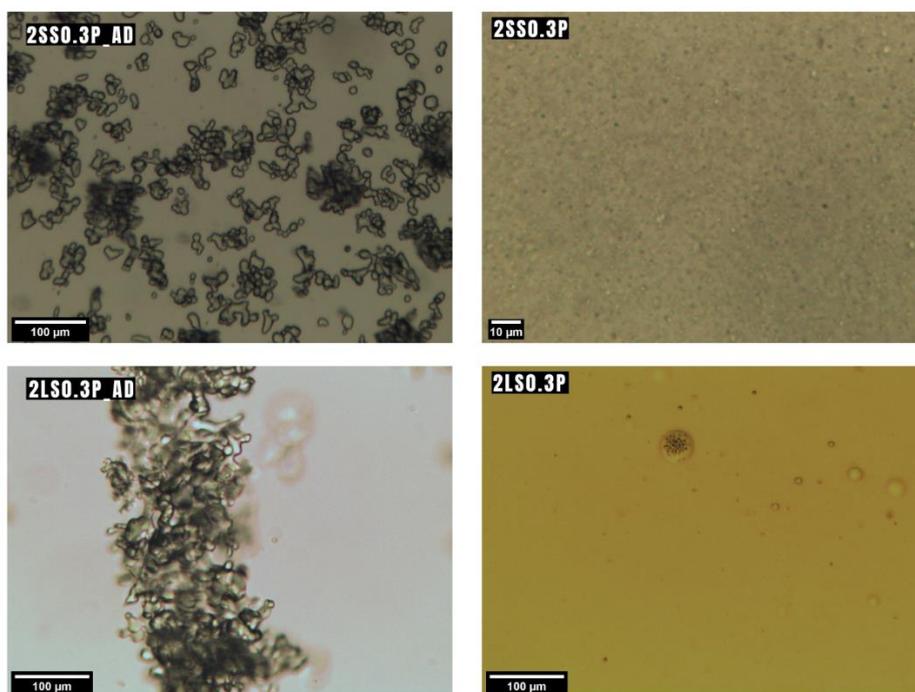


Figura 6 – Imagens obtidas por microscopia óptica de misturas aquosas contendo 2,0 % dos surfactantes SS e LS e 0,3 % de PDADMAC. À esquerda são apresentadas as

amostras obtidas pelo preparo direto na concentração final e à direita aquelas que sofreram diluição.

A comparação das imagens de 20SLES3P e 2SLES0.3P por microscopia óptica (Figura 7) confirma que 2SLES0.3P possui pequenas partículas homogêneas dispersas no meio, enquanto 20SLES3P apresenta agregados menos definidos que se concentram em determinadas regiões.

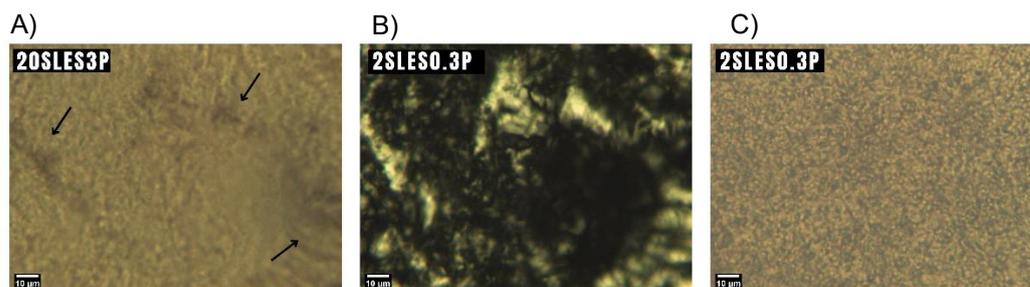


Figura 7 - Microscopia óptica das amostras contendo SLES e PDADMAC no (a) regime concentrado, (b) imagem sob luz polarizada e (c) regime diluído.

A diferença do preparo de amostras na concentração direta ou pelo processo de diluição já foi estudado em um sistema contendo poli(estirenosulfonato) de sódio (NaPSS), brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) e cloreto de sódio (NaCl) em água (55). Os autores observaram que as amostras preparadas diretamente nas concentrações finais eram turvas ou apresentavam material em suspensão. Por outro lado, aquelas preparadas pelo processo de diluição formavam agregados viscosos e pegajosos. Através de análise de SAXS, os autores verificaram que o processo de diluição induzia um caráter mais amorfo e desorganizado que o preparo direto. Entretanto, nem as amostras concentradas e nem as soluções de surfactantes na ausência de polímeros foram estudadas, impossibilitando a comparação necessária para compreender quais transições de fase estão relacionadas com a coacervação induzida pela diluição.

As curvas de SAXS (Figura 8) das soluções de surfactantes a 20,0 % e das diferentes combinações de surfactantes e polímeros permitiram uma comparação importante para a compreensão dos fenômenos envolvidos. Os sinais observados para as soluções aquosas de SS, SLES e LS (Figura

8a) se referem ao fator estrutura que fornece a distância de correlação entre as micelas, $d = 2\pi/q$, através do valor do vetor de espalhamento, q , na intensidade máxima. Como o sinal parece ser a sobreposição de pelo menos dois picos largos, possivelmente o sistema estava na iminência de formar cristais líquidos.

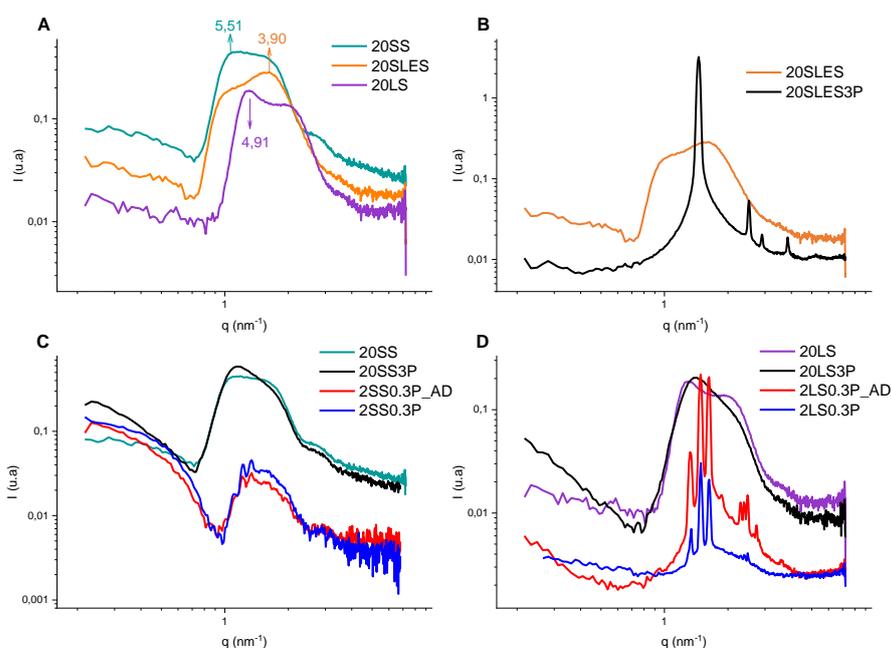


Figura 8 - Curvas de SAXS A) Soluções aquosas dos surfactantes a 20,0 %; e das amostras com (B) SLES; (C) SS e (E) LS em diferentes condições na presença e ausência de PDADMAC

A adição de PDADMAC às soluções de SS e LS (20SS3P e 20LS3P) não alterou o perfil das curvas de SAXS, confirmando que o sistema continuou sendo uma solução micelar. Observamos apenas um aumento na inclinação na região de baixo q devido ao espalhamento das cadeias poliméricas e uma redução do segundo sinal (Figura 8c e 8d). Esta redução indica que as micelas de 20SS3P e 20LS3P estão menos organizadas no longo alcance do que as soluções de surfactante puro.

Por outro lado, em baixas concentrações, as curvas de SAXS das misturas desses surfactantes com PDADMAC (2SS0.3P_AD, 2SS0.3P, 2LS0.3P_AD e 2LS0.3P) apresentaram vários picos finos que indicam a formação de cristais líquidos (Figura 8c e 8d). Esta alta organização em concentração baixa pode estar relacionada com a redução da força iônica,

uma vez que a concentração dos contra-íons também foi reduzida 10 vezes, reduzindo a blindagem das cargas dos surfactantes e poli-íons.

A forma de preparo da amostra – diretamente na concentração final ou pelo processo de diluição de 10 vezes – não alterou a posição dos picos nas curvas de SAXS, independentemente do surfactante utilizado (SS ou LS) (Figura 8c e 8d). A diferença na intensidade entre as curvas desses 2 surfactantes possivelmente se deve à forma de análise, visto que as amostras 2SS0.3P e 2SS0.3P_AD apresentavam os agregados em suspensão (Figura 5) e, portanto, a análise de SAXS foi conduzida utilizando o capilar. Por outro lado, nas amostras 2LS0.3P e 2LS0.3P_AD a fase separada sedimentou no interior dos frascos (Figura 5 – Fotos de amostras, imediatamente após seu preparo, compostas por diferentes surfactantes e PDADMAC no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final. Figura 5) e esse material foi analisado diretamente no porta amostras de sólidos.

Pela posição relativa dos picos de 2SS0.3P e 2SS0.3P_AD identificou-se a mesofase cúbica do tipo $Pm3n$ com parâmetro de cela de 11,5 nm (Figura 8c, apêndice II) e para 2LS0.3P e 2LS0.3P_AD uma mesofase $Pm3n$ com parâmetro de cela 9,5 nm (Figura 8d, apêndice II). Sendo assim, a diluição das amostras de PDADMAC com ambos surfactantes SS e LS e métodos de preparo levou a formação de uma fase cúbica $Pm3n$ e, para o mesmo surfactante, o método de preparo não alterou o parâmetro de cela.

Diferentemente dos dois surfactantes abordados anteriormente, a associação do SLES com PDADMAC resultava em precipitação de um agregado logo na amostra concentrada (20SLES3P). A discrepância no comportamento observado visualmente para esse sistema também foi constatada em nível coloidal nas curvas de SAXS. Picos finos e intensos indicaram a formação de uma estrutura líquido cristalina para 20SLES3P. Ou seja, enquanto a adição de PDADMAC induziu a desorganização das micelas nos sistemas contendo sulfosuccinato ou sarcosinato, ela aumentou a organização no sistema com SLES. Isto possivelmente se deve ao sulfato do SLES ser um eletrólito mais forte que os carboxilatos dos outros surfactantes, ligando-se mais fortemente ao PDADMAC. Porém,

também pode estar relacionado à razão molar entre o surfactante e o polímero, uma vez que isso provoca diferenças na carga eletrostática resultante da mistura.

A posição relativa entre os picos poderia estar associada à presença de uma mesofase hexagonal ou cúbica $1a3d$. No entanto, através da análise de microscopia óptica com polarização (Figura 7) foi possível observar birrefringência, indicando que o sistema é anisotrópico e, portanto, trata-se de uma mesofase hexagonal, já que a fase cúbica $1a3d$ é isotrópica. Ou seja, as micelas formadas por SLES no cristal líquido induzido pelo PDADMAC são cilíndricas, com uma menor curvatura e um maior parâmetro de empacotamento crítico do que as micelas elipsoidais da fase $Pm3n$ formada por SS ou LS com PDADMAC.

5.2.

Efeito da adição de sal

A coacervação é um fenômeno regido por interações eletrostáticas, logo, a adição de eletrólitos interfere diretamente no comportamento das espécies envolvidas. Além disso, a adição de sais simples em sistemas de surfactantes iônicos desempenha papéis significativos já bem estabelecidos na literatura, como a diminuição da CMC (60).

Para avaliar o efeito da adição de sal no presente estudo, foi selecionado o sistema formado por SS e PDADMAC. As fotos da Figura 9 indicam que a adição de NaCl a 0,5 % não causou grandes diferenças visuais no comportamento ao comparar a amostra concentrada com as diluídas, em relação ao que foi mostrado na Figura 5. Ou seja, a amostra é homogênea em alta concentração e apresenta separação de fases em uma concentração 10 vezes menor, independentemente do modo de preparo. No entanto, nas amostras de baixa concentração é visualmente perceptível uma menor turbidez e menor sedimentação com a adição de sal a 0,5 %.



Figura 9 – Fotos de amostras, imediatamente após seu preparo, compostas por SS e PDADMAC na presença de NaCl no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final.

A microscopia óptica das amostras diluídas (Figura 10) também indica que, na presença de NaCl a 0,5 %, o processo de diluição das amostras aumenta o tamanho dos agregados, como ocorre na ausência de NaCl.

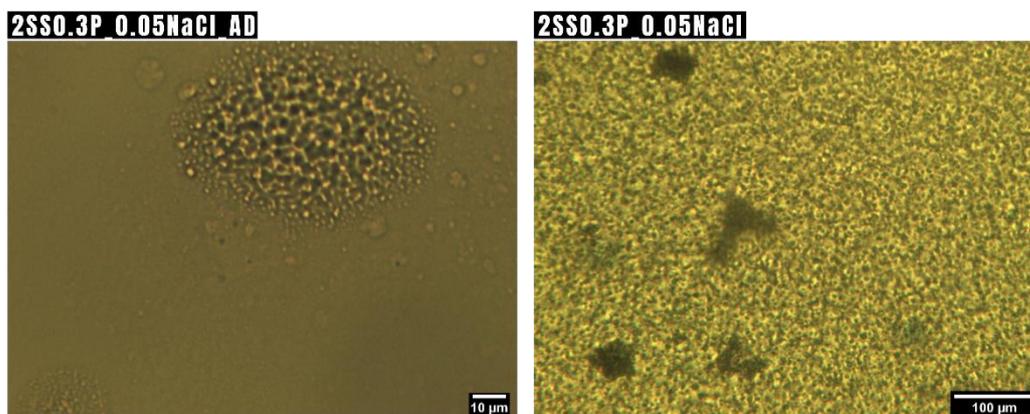


Figura 10 - Microscopias ópticas de misturas aquosas contendo 2,0 % de SS e 0,3% de PDADMAC na presença de 0,05 % de NaCl. À esquerda é apresentada a amostra que sofreu diluição e, à direita aquela obtida pelo preparo direto na concentração final.

Na escala nanométrica, os resultados de SAXS (Figura 11) indicaram poucas diferenças causadas pela adição de NaCl. Na amostra concentrada, o pico é levemente deslocado para valores menores de q e, portanto, a distância entre os centros espalhadores seria maior com a adição de sal. Entretanto, ao calcular os valores de distância de correlação, nota-se que a diferença não é significativa. As amostras que sofreram o

processo de diluição e as diluídas diretamente apresentaram a mesma estrutura $Pm3n$, e as diferenças na posição dos picos não é significativa para o tamanho da cela unitária. Isso significa que a adição de 0,5% NaCl não foi suficiente para alterar a estrutura desse sistema.

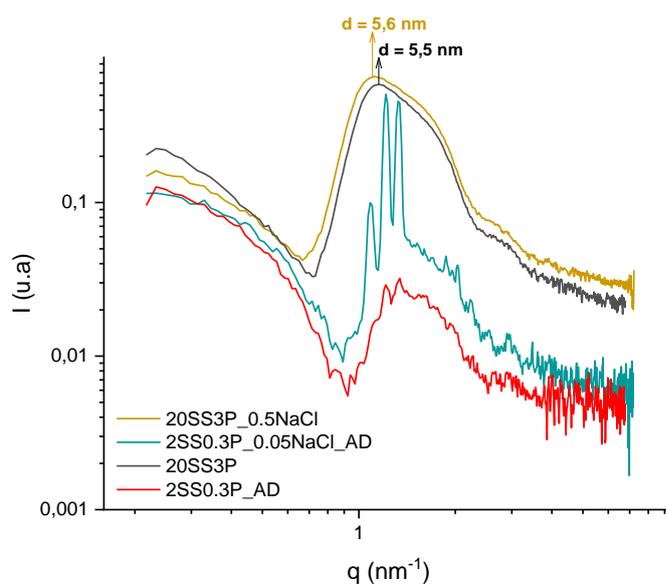


Figura 11 - Curvas de SAXS das amostras contendo SS, PDADMAC e NaCl.

Ao aumentar a concentração de sal nas amostras concentradas de SS e PDADMAC, ocorre uma separação de fases a partir de 4,0 % NaCl ($680 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (Figura 12). Esse comportamento é semelhante ao observado com adição de concentrações superiores a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBr (0,05 %) em misturas de brometo de alquiltrimetilamônio (CTAB) na faixa de concentração 1-20 % e hialuronato de sódio (NaHy) a 0,9 %, em que o sistema sofre separação de fases segregativa (42). Ao observarmos as amostras que sofreram o processo de diluição, vemos que seguem apresentando duas fases, ou seja as concentrações de 0,05-0,3 % NaCl ($0,85 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} - 51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) não foram suficientes para evitar a separação de fases no sistema 2,0 % SS e 0,3 % PDADMAC.

Sendo assim, a adição de 0,5 – 3 % de sal não induziu separação de fases nas amostras concentradas (20,0 % SS e 3,0 % PDADMAC) e permitiu que a diluição das mesmas permanecesse bifásica. Este é um

fenômeno muito relevante nas formulações de xampu, uma vez que a adição de sais, para aumento de viscosidade ou na forma de conservantes é muito comum. Na faixa de concentração estudada, apenas a partir da adição de 4,0 % de NaCl que temos o comportamento indesejado da separação de fases na amostra concentrada.

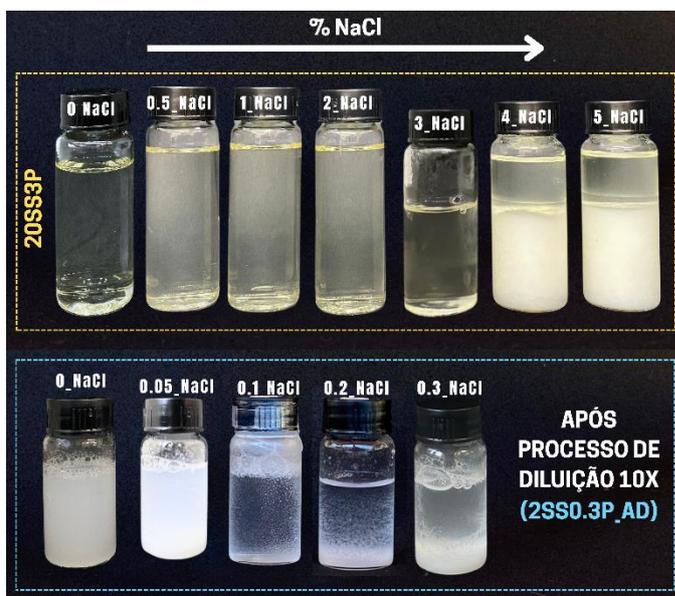


Figura 12 - Fotos de amostras compostas por SS, PDADMAC e diferentes concentrações de NaCl no regime concentrado e após o processo de diluição.

5.3.

Efeito do polímero

Além do PDADMAC, também estudamos a combinação dos mesmos surfactantes com o Polyquaternium-10, que é um polímero catiônico derivado da hidroxietilcelulose (HEC). A celulose é um polímero de cadeia linear que consiste em açúcares anidroglicose unidos por ligações equatoriais β -1,4, nessa cadeia podem ser adicionados grupos hidroxietil, formando então a hidroxietilcelulose (HEC). No Polyquaternium-10, algumas hidroxilas da HEC foram substituídas com cloreto de trimetilamônio (Figura 13).

A densidade de carga presente na cat-HEC é baixa quando comparada com o PDADMAC. Isso ocorre porque a quaternização não abrange toda a extensão da cadeia polimérica da cat-HEC, deixando

porções neutras em sua estrutura. Além disso, é importante destacar que o mero volumoso da cat-HEC pode dificultar a interação com as cargas dos surfactantes devido ao impedimento estérico.

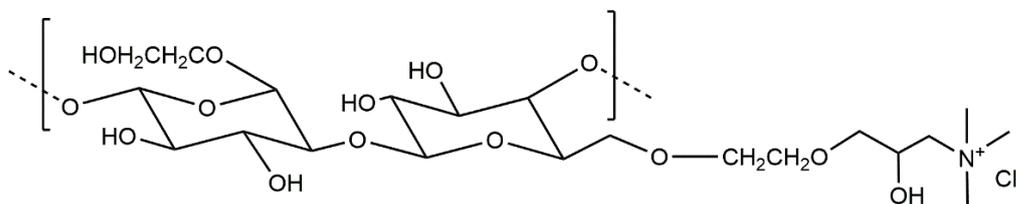


Figura 13 - Estrutura molecular do polímero Polyquaternium-10 (44)

Todas as amostras preparadas com 20,0 % de surfactantes e 4,0 % de cat-HEC são homogêneas (Figura 14), inclusive quando o surfactante utilizado era o SLES, que formou uma fase hexagonal separada quando combinado ao PDADMAC. Isso mostra que as cadeias poliméricas também têm um papel importante, mesmo quando se trata de um surfactante que é um eletrólito forte. O fato de nem todos os meros da cat-HEC serem cationizados, pode dificultar a organização do sistema, pois estes grupos não podem se complexar eletrostaticamente com as micelas. Dependendo da proporção de meros não-cationizados, é possível que eles formem alças que se projetam no meio aquoso ao redor das micelas. Devido à distribuição aleatória das cargas, o tamanho das alças também deve ser aleatório, e elas podem dificultar a aproximação das micelas em um arranjo com organização a longo alcance.

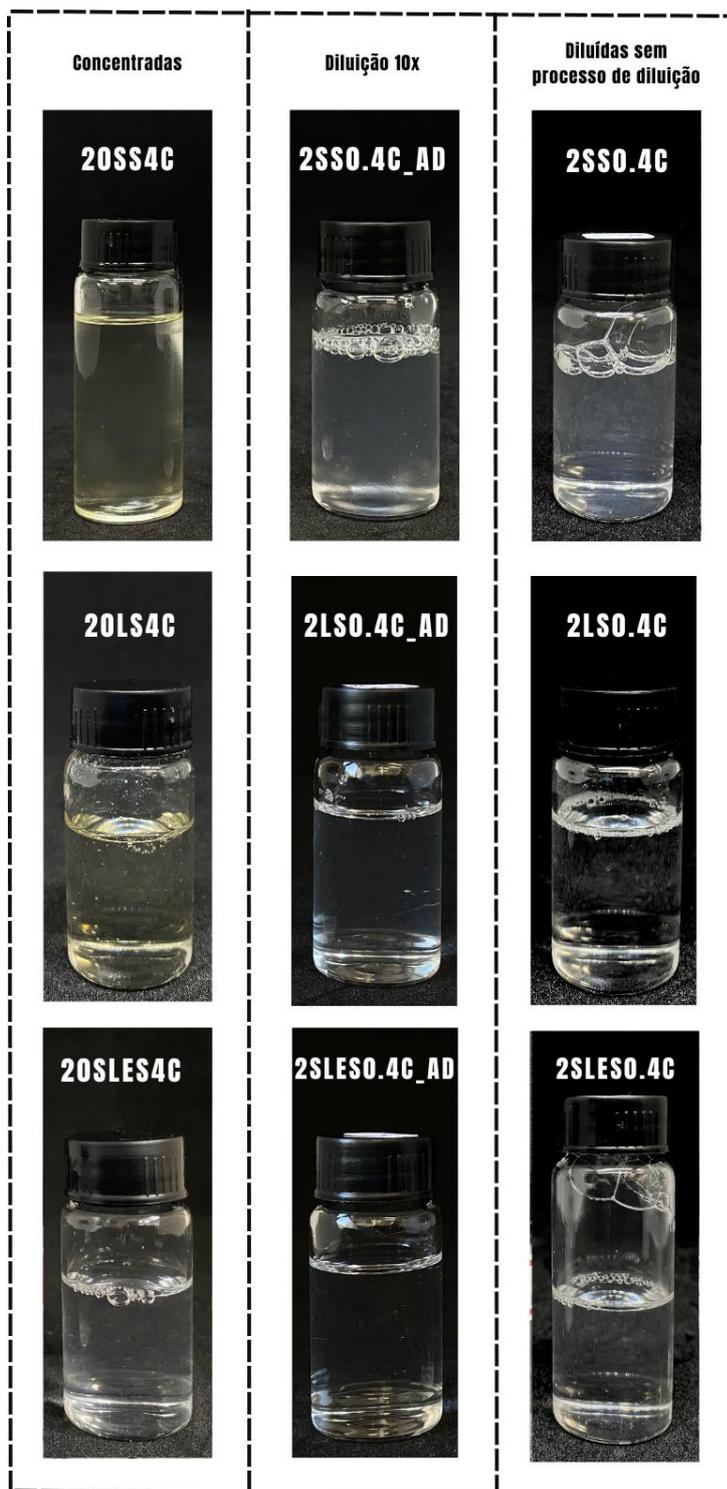


Figura 14 – Fotos das amostras, imediatamente após seu preparo, compostas pelos surfactantes com cat-HEC no regime concentrado, após o processo de diluição e preparadas diretamente na concentração final.

Após o processo de diluição de 10 vezes, apenas 2SS0.4C e 2SS0.4C_AD apresentaram separação de fases, observada através de uma leve turbidez (Figura 14). Porém, a separação foi muito mais sutil do

que a observada na mistura com PDADMAC (2SS0.3P e 2SS0.3P_AD, Figura 5), que formava partículas maiores. Visualmente, não foi possível perceber diferenças entre 2SS0.4C_AD e 2SS0.4C e, portanto, aparentam formar as mesmas estruturas. A ausência de separação de fases nas amostras diluídas de LS ou SLES com cat-HEC indica que pode estar relacionado à proporção entre as cargas, mas também indica que outros tipos de interações intermoleculares, podem ter um papel nas estruturas formadas, inclusive pela possível formação das alças neutras.

As curvas de SAXS das misturas dos três surfactantes com cat-HEC (Figura 15) foram comparadas com as curvas das soluções de surfactantes nas mesmas concentrações. Para as amostras com 2,0 % de surfactante, observamos o mesmo fator de forma referente às micelas, tanto na ausência quanto na presença do cat-HEC. Para as amostras com 20,0 % de surfactantes, observamos que a cat-HEC alterou o fator estrutura, reduzindo a intensidade do segundo sinal de interferência e indicando uma diminuição da organização do sistema. Assim, é razoável considerar a hipótese de que as alças formadas pelos grupos neutros da cat-HEC induzem uma desorganização das micelas, mesmo para o caso do SLES, que tende a se organizar na presença do PDADMAC. Além disso, enquanto a diluição nos sistemas com PDADMAC induziu a formação de cristais líquidos, na presença de cat-HEC, a diluição reduziu a interferência entre as estruturas, provavelmente devido aos seus grupos neutros e sua baixa densidade de carga.

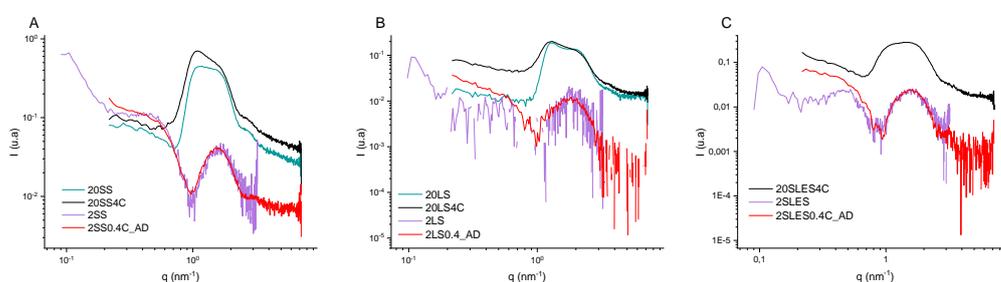


Figura 15 - Curvas de SAXS dos sistemas (a) SS (b) LS (c) SLES com e sem a associação com o polímero cat-HEC.

A separação de fases observada para o sistema sulfosuccinato/cat-HEC poderia estar relacionada com a separação do polímero em si, e não

de um complexo formado pela associação do mesmo com o surfactante. Isso foi coerente com o fato de que a separação de fases, nesse sistema, ocorreu apenas em concentrações superiores a 4,0 % de cat-HEC. Dessa forma, a separação de fases nesse sistema seria do tipo segregativa e não associativa.

5.4.

Efeito da proporção do polímero

Como mencionado anteriormente, o sistema SLES-PDADMAC exibiu um comportamento notavelmente diferente em comparação com outros surfactantes. 20SLES3P formou precipitados viscosos e pegajosos. Essa característica apresenta desafios na caracterização do sistema, uma vez que o material tem uma tendência a aderir às superfícies, e o processo de enxágue (diluição) intensifica esse fenômeno.

Em tais situações, a utilização de simulações computacionais pode ser uma ferramenta valiosa para uma compreensão mais aprofundada dos fatores termodinâmicos envolvidos (45,46). Essa abordagem tem sido especialmente relevante em contextos acadêmicos, embora seu valor prático no desenvolvimento de formulações na indústria não seja tão explorado. Assim, decidimos avaliar a aplicação de modelos estatísticos como uma alternativa para o estudo desses tipos de sistemas com potencial para aplicações práticas.

O sistema é uma mistura de SLES, PDADMAC e água e, portanto, as propriedades são determinadas pelas proporções entre as espécies. Como já foi visto, a razão entre polieletrólito e micelas de cargas oposta desempenha um papel crucial para a coacervação (34–36). Tratando-se de uma mistura, a soma das proporções de todos os componentes deve ser igual a 1, - conforme equação 1:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100 \% = 1 \quad (1)$$

onde x_i representa o i -ésimo componente (q). Além de ser uma mistura ternária, estamos investigando a interação entre todos os componentes,

portanto, o modelo cúbico especial deve ser o mais adequado conforme equação 2:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 + b_{123}^*x_1x_2x_3 \quad (2)$$

Nós utilizamos a razão entre a massa separada e a massa total da amostra como resposta para o modelo. Porém, não há separação de fases se pensarmos nos componentes puros. Desta forma, utilizamos pseudocomponentes, ou seja, misturas dos componentes em questão. Os limites superiores das espécies foram restritos devido às limitações experimentais: a solução de SLES é pastosa em concentrações superiores a 20,0 % e altas concentrações de PDADMAC aumentam a viscosidade da amostra. Em ambos os casos, a homogeneização do sistema seria comprometida.

A Figura 16 apresenta a representação geométrica do planejamento em termos das concentrações reais e de pseudocomponente. A região estudada é determinada pelos limites superiores antes mencionados, formando um paralelogramo.

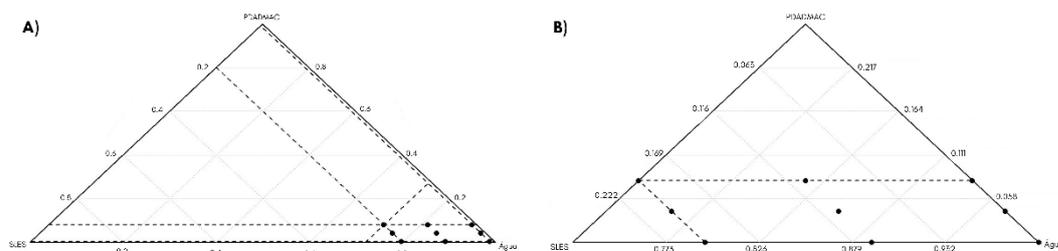


Figura 16 - (a) Triângulo das concentrações de PDADMAC, SLES e H₂O. (b) A mesma região, em termos de pseudocomponentes.

O modelo cúbico especial foi ajustado a partir da equação 3:

$$b = (X^tX)^{-1}X^ty \quad (3)$$

A Tabela 4 apresenta a avaliação dos coeficientes do ajuste, na qual podemos perceber que a interação entre os três componentes é

significativa e, portanto, o modelo cúbico é o mais adequado. A equação de ajuste ao modelo é:

$$y = 107 x_P - 510 x_P x_{SLES} - 118 x_P x_{H_2O} + 594 x_P x_{SLES} x_{H_2O} \quad (4)$$

Tabela 4 - Avaliação dos coeficientes do ajuste ao modelo cúbico especial.

Coeficientes	Estimativa	Erro padrão	t-valor	Pr(> t)
X_P	107	13	8,010	$2,19 \times 10^{-5}$
X_{SLES}	2	3	0,597	0,565108
X_{H_2O}	0,07	0,03	2,417	0,058774
$X_P: X_{SLES}$	-510	81	-6,263	0,000147
$X_P: X_{H_2O}$	-118	14	-8,061	$2,08 \times 10^{-5}$
$X_{SLES}: X_{H_2O}$	-2	3	-0,700	0,501339
$X_P: X_{SLES}: X_{H_2O}$	594	98	6,076	0,000185

É possível perceber a diferença entre as equações 2 e 4, onde o resultado do ajuste não apresentou os termos referentes ao SLES e à água isolados, e nem ao da interação entre eles. Isso ocorre porque o valor de p desses termos é maior que 0,05. Portanto, de acordo com o ajuste, tais termos não foram estatisticamente significativos, no intervalo de 95% de confiança. Isso significa que pequenas alterações nas frações de SLES e H₂O, separadamente, não resultaram em grandes mudanças na quantidade de precipitado formado. Já variações das frações de PDADMAC foram estatisticamente significativas.

As curvas de nível do resultado do ajuste do modelo cúbico especial (Figura 17) são análogas às superfícies de resposta dos planejamentos fatoriais. Elas mostram a tendência da massa da fase separada aumentar com o aumento da fração de PDADMAC.

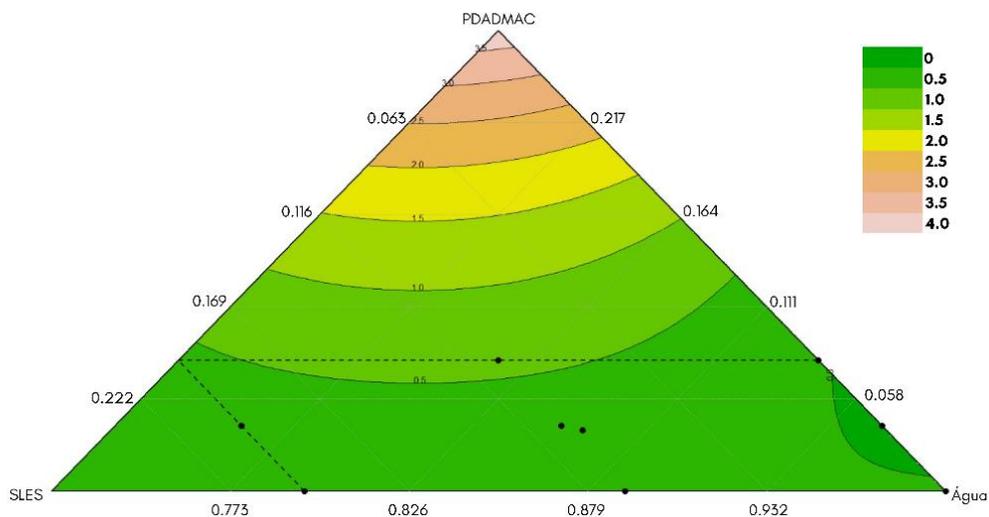


Figura 17 - Curvas de nível do modelo cúbico especial em função das proporções de PDADMAC, SLES e H_2O .

As informações obtidas pelo modelo evidenciam dois pontos a serem discutidos. Primeiro, o aumento da concentração de surfactante geralmente leva a uma redissolução do complexo formado (63), o que deveria levar a uma diminuição da massa de precipitado formado e, conseqüentemente, variando a resposta do modelo. Em segundo lugar, o excesso de polieletrólito também deveria solubilizar o precipitado (64), ou seja, seria esperado que o aumento de PDADMAC estivesse relacionado com uma menor resposta. Entretanto, o modelo foi ajustado em uma faixa de concentração limitada, em que as frações máximas de SLES e PDADMAC foram de 20,0 e 8,0 %, respectivamente. Portanto, devemos analisar o comportamento apenas dentro desse intervalo.

O PDADMAC é um polímero com alta densidade de carga e, portanto, nem todos os sítios positivos do polímero podem se ligar efetivamente às micelas, devido ao impedimento estérico e à repulsão entre essas estruturas coloidais (34). Portanto, é plausível argumentar que as cadeias poliméricas têm uma capacidade máxima de comportar micelas. Uma vez que esse limiar é alcançado, pequenos aumentos na concentração de surfactante (dentro da faixa do modelo) não são capazes de alterar a quantidade de complexo formado significativamente. No entanto, à medida que a concentração de polímero aumenta e mais cadeias poliméricas são incorporadas, novos sítios positivos se tornam disponíveis para interações.

Assim, as micelas que já estavam complexadas podem se reorganizar e se unir às novas cadeias poliméricas, otimizando a flexibilidade das cadeias e, portanto, aumentar a entropia do sistema.

5.5.

Efeito nos fios de cabelo

A deposição das estruturas de associação polímero-surfactante pode ser afetada pela sua morfologia. Ademais, em sistemas de cargas opostas a adsorção do material na superfície pode ser favorecida pela formação de coacervados através da diluição (44,49,50). Sendo assim, nós investigamos a relação das estruturas formadas com a deposição do material na superfície de fios de cabelo através de microscopia óptica e de força atômica.

As imagens de microscopia óptica revelam que 2SS0.3_AD e 2LS0.3P_AD (Figura 18) formaram grumos concentrados em algumas regiões do fio. Além disso, a presença de birrefringência sugere que não houve formação de um filme, já que os fios de cabelos são birrefringentes e essas amostras possuem estrutura cúbica $Pm3n$ que é isotrópica. Vale ressaltar que o sistema com SLES-PDADMAC não foi analisado pois as amostras concentradas separam de fases e, portanto, não houve como investigar o papel da diluição.

Os sistemas com cat-HEC apresentam comportamento distinto, formando um filme homogêneo ao longo do fio, e não regiões concentradas, o que foi demonstrado através de uma perda significativa da birrefringência do cabelo.

A partir dessas análises, foi possível constatar que apesar da fase separada em 2SS0.4C_AD não ser líquido-cristalina, a tendência à formação de um filme homogêneo parece ser maior do que em 2SS0.4P_AD. Ademais, 2LS0.4C_AD e 2SLES0.4_AD também formam filmes apesar de não separarem de fases com a diluição (Figura 18). De uma forma ou de outra, isso provavelmente se deve à capacidade intrínseca da cat-HEC de ser boa formadora de filmes em produtos capilares (68,69).

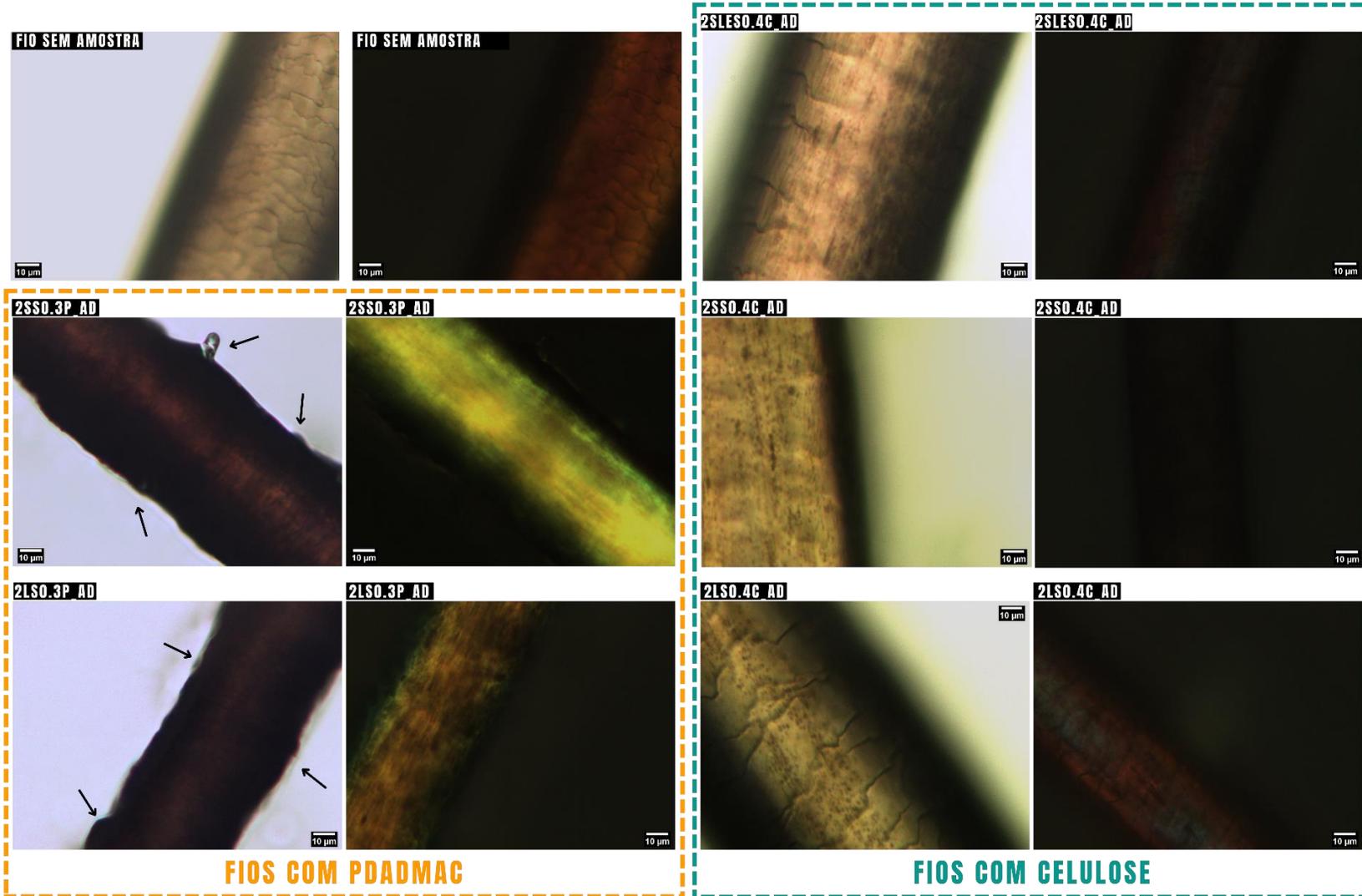


Figura 18- Microscopias das amostras depositadas nos fios de cabelo. As colunas 2 e 4 se referem às imagens com luz polarizada.

Com objetivo de investigar as características do filme formado, nós utilizamos a microscopia de força atômica (AFM). Essa técnica permite a caracterização de nanomateriais em alta resolução, através da interação do material com a ponta de um cantiléver (51, 52) O AFM é capaz de gerar imagens de superfícies em nanoescala, além de possibilitar obter valores de parâmetros de textura superficial e dados nanomecânicos (72). É importante destacar que, devido à sua capacidade de detecção de variações na escala nanométrica, essa técnica não é ideal para a análise de materiais em maior escala, e seu uso indevido pode causar danos à ponta do cantiléver.

Tendo em vista essas considerações, a análise dos sistemas com PDADMAC não seria proveitosa. Dentre as amostras com cat-HEC somente 2SS0.4C_AD apresentou separação de fases macroscópica e, portanto, foi a eleita para seguir com a investigação via AFM. Para verificar se houve de fato o recobrimento do fio, nós comparamos com o cabelo natural, que passou somente pela lavagem com SDS.

Ao visualizar as imagens de AFM (Figura 19) foi possível notar uma grande diferença na topografia entre o fio natural e o com 2SS0.4C_AD. Como visto anteriormente, as imagens de microscopia óptica (Figura 18) indicavam a deposição dessa amostra de forma homogênea, porém, nas imagens de AFM (Figura 19b), é possível visualizar que há indícios de que o material se depositou na forma de ilhotas na escala nanométrica, formando camadas, em grande parte da superfície. A deposição do material também pode ser evidenciada pela diferença de rugosidade observada, onde o cabelo natural apresentou rugosidade (R_a) de 7 ± 2 nm, enquanto o fio com 2SS0.4C_AD apresentou R_a de $1,4 \pm 0,7$ nm (onde há depósito do material) e, aproximadamente 6 nm onde não houve a presença de material depositado (parte escura), sendo esta última similar a R_a verificada para o cabelo natural. Esse resultado evidencia que a amostra se depositou sobre o fio, formando um filme homogêneo que diminui a rugosidade da superfície, como é esperado de um produto condicionante.

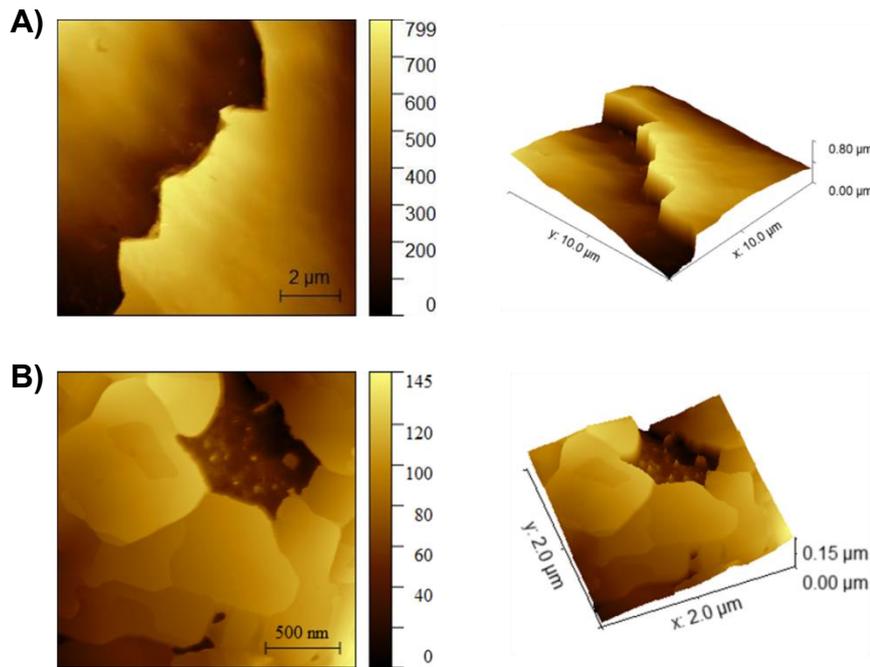


Figura 19 - Imagens de AFM referentes (A) Fio natural e (B) Fio com deposição de 2SS0.4C_AD. À esquerda estão dispostas as imagens 2D e, à direita, 3D.

De acordo com o perfil de superfície traçado por linhas em diferentes áreas (Figura 20c), as camadas de amostra depositadas são predominantemente muito finas variando de 5-12 nm conforme pode ser verificado pelos degraus nas linhas 2, 5 e 6, com um máximo de cobertura em torno de 25 nm (linha 3). No entanto, quando essas linhas são tracejadas também onde não há depósito de material, verifica-se a presença de um declínio mais acentuado, pois o fio sem depósito apresenta aproximadamente 40 e 81 nm (linhas 1 e 4, respectivamente). Já no cabelo natural, apenas verifica-se a altura do degrau entre as bordas da cutícula, variando de 490-536 nm (linhas 1, 2 e 3), uma altura de 185 nm na parte uniforme (linha 4) que aumenta para 288 nm ao aproximar-se da borda (linha 4) (Figura 20).

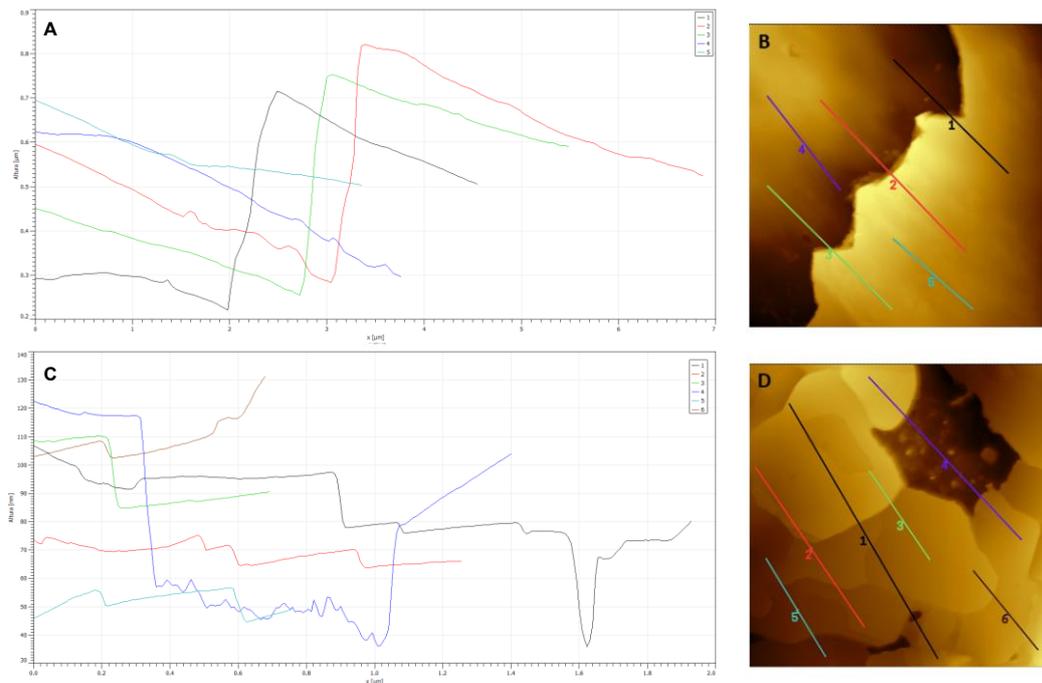


Figura 20 - Perfil de superfície do (a) fio natural e (c) fio com amostra. As linhas indicam a região de medição do (b) fio sem amostra e (d) fio com amostra.

Além disso, as propriedades nanomecânicas (elasticidade, deformação, adesividade e dissipação) foram avaliadas qualitativamente. A elasticidade diz respeito à habilidade de um material se deformar sob a aplicação de força e, em seguida, retornar à sua forma original quando a força é retirada. Por outro lado, a deformação refere-se à alteração na forma ou tamanho de um material em resposta a uma força aplicada. A adesividade envolve forças atrativas entre a ponta do cantiléver e a superfície da amostra, enquanto a dissipação está relacionada com a perda de energia durante essa interação, que pode ser devido ao atrito (73).

A Figura 21 mostra que, no cabelo natural, não houve diferença em nenhuma das propriedades mecânicas. Isso indica que não houve depósitos sobre o fio e, portanto, suas características não variam. Enquanto no cabelo tratado, verifica-se que as 4 propriedades mecânicas foram distintas onde ocorreu ou não o depósito do material (Figura 22).

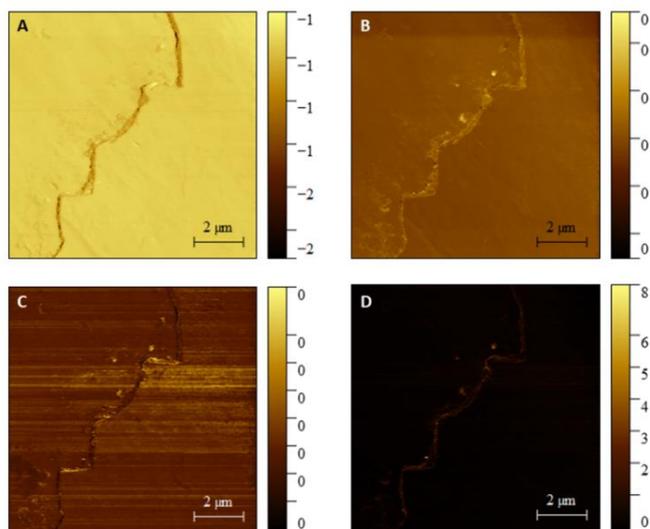


Figura 21 - Propriedades nanomecânicas do fio natural (a) elasticidade, (b) deformação, (c) adesão e (d) dissipação.

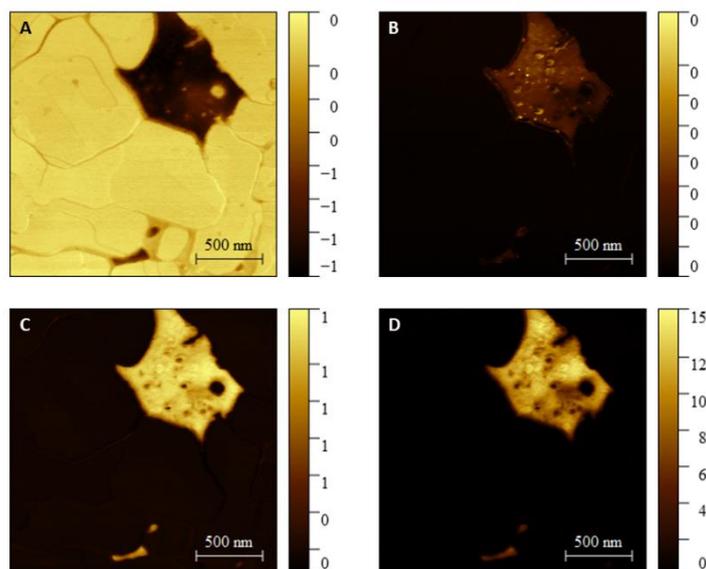


Figura 22- Propriedades nanomecânicas do fio com 2SS0.4_AD (a) elasticidade, (b) deformação, (c) adesão e (d) dissipação.

A partir das análises de AFM foi possível verificar que 2SS0.4C_AD se manteve como filme ao redor do fio de cabelo mesmo após seu enxágue. Este filme formado foi capaz de reduzir a rugosidade da superfície do fio e alterar suas propriedades mecânicas como elasticidade, adesão, dissipação e deformação. Além disso, foi possível notar que, na escala nanométrica, o material se depositou em ilhotas ao longo do fio.

6

Conclusões

Ao longo deste estudo, exploramos os comportamentos complexos de da associação de surfactantes aniônicos e polímeros catiônicos aplicáveis a *hair care*. Nós investigamos a relação do comportamento macroscópico desses sistemas com suas estruturas coloidais formadas e com a capacidade de deposição e formação de filmes sob fios de cabelo.

Os sistemas contendo SS e LS e PDADMAC formaram uma solução micelar no regime concentrado, mas separaram de fase quando diluídos, formando a mesofase cúbica $Pm3n$ e uma fase aquosa diluída. As imagens de microscopia óptica dessas amostras sobre o fio de cabelo indicaram que a deposição não foi homogênea.

O sistema SLES + PDADMAC, por sua vez, apresentou separação de fases em ambos os regimes, tanto concentrado quanto diluído. O modelo cúbico especial aplicado através de planejamento de misturas com pseudocomponentes indicou que, dentro da faixa estudada, pequenas alterações na quantidade de PDADMAC têm um impacto estatisticamente mais significativo do que variações na concentração de SLES. Portanto, o planejamento de misturas pode ser uma ferramenta promissora para estudar sistemas fora do equilíbrio e com limitações experimentais, com potencial aplicação na indústria.

Os sistemas formados por LS e SLES com cat-HEC formaram amostras homogêneas em todos os regimes de concentração estudados, mas o sistema de SS com cat-HEC apresentou separação de fases após a diluição. Entretanto, as curvas de SAXS indicaram que as amostras diluídas apresentam perfil semelhante aos das soluções micelares dos respectivos surfactantes puros. Sendo assim, o comportamento observado no sistema com SS deve estar relacionado com a separação do polímero (segregativa) e não do complexo micela-polieletrólito. As imagens de microscopia óptica nos fios de cabelo indicaram que todas as amostras contendo cat-HEC

formaram filmes homogêneos ao redor do fio mesmo após o enxague. Além disso, a análise da amostra 2SS0.4C_AD por AFM constatou a ocorrência da deposição do material na maior parte da superfície através da redução da rugosidade de superfície do fio e alteração de propriedades nanomecânicas como elasticidade, adesão, dissipação e deformação.

Dessa forma, é importante destacar que a ocorrência de separação de fases em um sistema coloidal de cargas opostas não necessariamente implica em uma deposição mais eficaz de material. Dos sistemas examinados, notamos que a combinação com cat-HEC resultou em filmes mais uniformes no fio de cabelo, mesmo a separação de fases ocorrendo apenas com o sistema contendo SS, e sendo uma separação segregativa. Isso sugere que a estrutura polimérica pode ter um papel mais importante para a eficiência da deposição do material do que a simples ocorrência de coacervação.

6.1.

Trabalhos futuros

O efeito da adição de NaCl será melhor elucidado com o preparo de amostras em um intervalo maior de concentrações e com suas análises de SAXS. O estudo desse efeito em sistemas com cat-HEC já está em andamento.

Além disso, o efeito da deposição das amostras no fio de cabelo pode ser estudado por análises de penteabilidade, que fornecerão informações mais práticas para a indústria.

Referências

1. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology [Internet]. 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford: 1997. Available from: <https://goldbook.iupac.org/>
2. PERCEBOM, A.M. **Autoassociação de sais complexos de surfactantes e copolímeros aleatórios e enxertados**. Tese Doutorado em Ciências- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, p. 183, 2012;
3. KAJIYA, T.; KOBAYASHI, W.; OKUZONO, T.; DOI, M. Controlling the drying and film formation processes of polymer solution droplets with addition of small amount of surfactants. **Journal of Physical Chemistry B** 113: 15460–15466, 2009;
4. ZURDO SCHROEDER, I.; FRANKE, P.; SCHAEFER, U.F.; LEHR, C.M. Development and characterization of film forming polymeric solutions for skin drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics** 65: 111–121, 2007;
5. DIAS, M.F.R.G.; Hair cosmetics: An overview. **International Journal of Trichology**; 7: 2–15, 2015;
6. LEMIÈRE, J. **Cytosquelette d'actine et déformations membranaires: du liposome à la reconstruction cellulaire**, Paris. 209p. Tese de Doutorado em Ciências (Especialização em Interface Física-Biológica)- l'Institut Curie, Université Paris Diderot, 2017.
7. HOFF, E; NYSTRÖM, B; LINDMAN, B. Polymer-surfactant interactions in dilute mixtures of a nonionic cellulose derivative and an anionic surfactant. **Langmuir** 17: 28–34, 2001.
8. WINNIK, MA; BYSTRYAK, SM; CHASSENIEUX, C; STRASHKO, V; MACDONALD, PM; SIDDIQUI, J. Study of interaction of poly(ethylene imine) with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution by light scattering,

conductometry, NMR, and microcalorimetry. **Langmuir** 16: 4495–4510, 2000.

9. SOLANS, C; ESQUENA, J; AZEMAR, N; RODRIGUEZ, C; KUNIEDA, H. Chapter 13 Highly concentrated (gel) emulsions: Formation and properties In: *Emulsions: Structure, Stability and Interactions*. London. Elsevier, 511–555, 2004.

10. MEZZENGA, R; MEYER, C; SERVAIS, C; ROMOSCANU, AI; SAGALOWICZ, L; HAYWARD, RC. Shear rheology of lyotropic liquid crystals: A case study. **Langmuir**; 21: 3322–3333, 2005.

11. JONES, JL; MCLEISH, TCB. Rheological Response of Surfactant Cubic Phases. **Langmuir**; 11: 785–792, 1995

12. JONG, B DE. Entmischung in kolloiden Systemen. **Kolloid-Z** 1929; 50: 39–48.

13. JONG, B DE; KRUYT, H. G. Complex colloid systems. **Colloid Science** 2: 280–283, 1949;

14. QUEIRÓS, MVA; LOH, W. From Associative to Segregative Phase Separation: The Phase Behavior of Poly(acrylate)/Dodecyltrimethylammonium Complex Salts in the Presence of NaBr and NaCl. **Journal of Physical Chemistry B**; 125: 2968–2975, 2021

15. LINDMAN, B; NYLANDER, T. Polymer-Surfactant Interactions. **Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications**; 449–469, 2017

16. KIZILAY, E; KAYITMAZER, AB; DUBIN, PL. Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids. **Advances in Colloid and Interface Science** 167: 24–37, 2011

17. BAIN, CD; CLAEISSON, PM; LANGEVIN, D et al. Complexes of surfactants with oppositely charged polymers at surfaces and in bulk. **Advances in Colloid and Interface Science** 155: 32–49, 2010;

18. KAKIZAWA, Y; MIYAKE, M. Creation of new functions by combination of surfactant and polymer - complex coacervation with oppositely charged polymer and surfactant for shampoo and body wash. **Journal of Oleo Science**; 68: 525–539, 2019.

19. SPANEMBERG, FEM. Planejamento De Experimentos Com Mistura No Estudo Da Vida Útil De Balas Duras In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO. 2010;
20. SNEE, RD. Design and analysis of mixture experiments. **Journal of Quality Technology** 1971; 3: 159–169.
21. BARROS NETO, B; SCARMINIO, IS; BRUNS RE. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 2 edição. Editora da Unicamp, Campinas: 2001.
22. TAMJIDI, F; NASIRPOUR, A; SHAHEDI, M. Mixture design approach for evaluation of fish oil microencapsulation in gelatin-acacia gum coacervates. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**; 62: 444–449, 2013
23. SAEIDY, S; KERAMAT, J; NASIRPOUR, A. Microencapsulation of Calcium Using Water-in-Oil-in-Water Double Emulsion Method. **Journal of Dispersion Science and Technology** 35: 370–379, 2014;
24. PLAZZOTTA, B.; FEGYVER, E.; MÉSZÁROS, R.; PEDERSEN JS. Anisometric Polyelectrolyte/Mixed Surfactant Nanoassemblies Formed by the Association of Poly(diallyldimethylammonium chloride) with Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecyl Maltoside. **Langmuir**; 31: 7242–7250, 2015.
25. BERGSTRÖM, M.; KJELLIN, M.; CLAEISSON, PER M.; PEDERSEN, J. A Small-Angle X-ray Scattering Study of Complexes Formed in Mixtures of a Cationic Polyelectrolyte and an Anionic Surfactant. **The Journal of Physical Chemistry B**; 106: 11412–11419, 2002.
26. BERGSTRÖM, L.M.; KJELLIN, U.R.M.; CLAEISSON, P.M.; GRILLO, I. Small-Angle Neutron Scattering Study of Mixtures of Cationic Polyelectrolyte and Anionic Surfactant: Effect of Polyelectrolyte Charge Density. **Journal of Physical Chemistry B**; 108: 1874–1881, 2004
27. KUZMINSKAYA, O.; HOFFMANN, I.; CLEMENS, D.; GRADZIELSKI, M. Viscosity of Polyelectrolyte Surfactant Complexes-The Importance of the Choice of the Polyelectrolyte Seen for the Case of PDADMAC Versus JR 400. **Macromolecules**; 54: 4615–4625, 2021.
28. HOFFMANN, I.; FARAGO, B.; SCHWEINS, R.; ET AL. On the mesoscopic origins of high viscosities in some polyelectrolyte-surfactant mixtures. **Journal of Chemical Physics**; 143. 2015

29. MIRONOV, A.V.; STARODOUBTSEV, S.G.; KHOKHLOV, A.R.; DEMBO, A.T.; YAKUNIN, A.N. Structural study of surfactant aggregates in polyelectrolyte gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**; 147: 213–220, 1999.
30. HOFFMANN, I.; HEUNEMANN, P.; PRÉVOST, S.; SCHWEINS, R.; WAGNER, N.J.; GRADZIELSKI, M. Self-aggregation of mixtures of oppositely charged polyelectrolytes and surfactants studied by rheology, dynamic light scattering and small-angle neutron scattering. **Langmuir**; 27: 4386–4396, 2011.
31. MERTA, J.; GARAMUS, V.M.; WILLUMEIT, R.; STENIUS, P. Structure of Complexes Formed by PDADMAC and Sodium Palmitate. **Langmuir**; 18: 7272–7278, 2002.
32. MERTA, J.; TORKKELI, M.; IKONEN, T.; SERIMAA, R.; STENIUS, P. Structure of cationic starch (CS)/anionic surfactant complexes studied by small-angle X-ray scattering (SAXS). **Macromolecules**; 34: 2937–2946, 2001.
33. ARAMAKI, K.; SHIOZAKI, Y.; KOSONO, S.; IKEDA, N. Coacervation in Cationic Polyelectrolyte Solutions with Anionic Amino Acid Surfactants. **Journal of Oleo Science**; 69: 1411–1416, 2020.
34. WANG, Y.; KIMURA, K.; DUBIN PL, JAEGER W. Polyelectrolyte-micelle coacervation: Effects of micelle surface charge density, polymer molecular weight, and polymer/surfactant ratio. **Macromolecules**; 33: 3324–3331, 2000.
35. VLEUGELS, L.F.W.; POLLET, J. TUINIER, R. Polycation-sodium lauryl ether sulfate-type surfactant complexes: influence of ethylene oxide length. **Journal of Physical Chemistry B**; 119: 6338–6347, 2015
36. PATEL, L.; MANSOUR, O.; BRYANT, H.; ABDULLAHI, W.; DALGLIESH, R.M. Interaction of Low Molecular Weight Poly(diallyldimethylammonium chloride) and Sodium Dodecyl Sulfate in Low Surfactant – Polyelectrolyte Ratio, Salt-Free Solutions. 2020;
37. OVERBEEK, J.T.G.; VOORN, M. J. Phase separation in polyelectrolyte solutions. Theory of complex coacervation. **Can. J. Phys.**; 39: 189, 1961.

38. THALBERG, K.; LINDMAN, B.; BERGFELDT, K. Phase Behavior of Systems of Polyacrylate and Cationic Surfactants. **Langmuir**; 7: 2893–2898, 1991.
39. ZHOU, S.; XU C.; WANG, J.; GOLAS, P.; BATTEAS, J.; KREEGER, L. Phase behavior of cationic hydroxy ethyl cellulose-sodium dodecyl sulfate mixtures: Effects of molecular weight and ethylene oxide side chain length of polymers. **Langmuir**; 20: 8482–8489, 2004.
40. LI, Y.; XIA, J.; DUBIN, P.L. Complex Formation between Polyelectrolyte and Oppositely Charged Mixed Micelles: Static and Dynamic Light Scattering Study of the Effect of Polyelectrolyte Molecular Weight and Concentration. **Macromolecules**; 27: 7049–7055, 1994.
41. MONTEUX, C.; LLAURO, M-F, BAIGL, D.; E. WILLIAMS, C.; ANTHONY, O.; BERGERON, V. Interfacial Microgels Formed by Oppositely Charged Polyelectrolytes and Surfactants. 1. Influence of Polyelectrolyte Molecular Weight. **Langmuir**; 20: 5358–5366, 2004.
42. THALBERG K, LINDMAN B, KARLSTRÖM G. Phase behavior of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: The effect of salt. **Journal of Physical Chemistry**; 95: 6004–6011, 1990.
43. THALBERG, K. LINDMAN, B. Segregation in aqueous systems of a polyelectrolyte and an ionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**; 76: 283–288, 1993.
44. FEGYVER, E.; MÉSZÁROS, E.; Fine-Tuning the Nonequilibrium Behavior of Oppositely Charged Macromolecule/Surfactant Mixtures via the Addition of Nonionic Amphiphiles. **Langmuir**; 30: 15114–15126, 2014.
45. VEIS, A; ARANYI, C. Phase Separation In Polyelectrolyte Systems. I. Complex Coacervates Of Gelatin. **The Journal of Physical Chemistry**; 64: 1203–1210, 1960.
46. VEIS, A. Phase Separation In Polyelectrolyte Systems: Effect Of Aggregation And Molecular Weight Heterogeneity. **The Journal of Physical Chemistry**; 67: 1960–1964, 1963.
47. NAKAJIMA, A.; SATO, H.; Phase relationships of an equivalent mixture of sulfated polyvinyl alcohol and aminoacetylated polyvinyl alcohol in microsalt aqueous solution. **Biopolymers**; 11: 1345–1355, 1972.

48. SATO, H.; NAKAJIMA, A.; Complex coacervation in sulfated polyvinyl alcohol-amino acetylated polyvinyl alcohol system. **Colloid and Polymer Science**; 252: 294–297, 1974.
49. ILEKTI, P.; MARTIN, T.; CABANE, B.; PICULELL, L.; Effects of polyelectrolytes on the structures and interactions of surfactant aggregates. **Journal of Physical Chemistry B**; 103: 9831–9840, 1999
50. ILEKTI, P.; PICULELL, L.; TOURNILHAC, F.; CABANE, B. How to concentrate an aqueous polyelectrolyte/surfactant mixture by adding water. **Journal of Physical Chemistry B**; 102: 344–351, 1998.
51. GODDARD, E.D.; HANNAN, R.B. Polymer/surfactant interactions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**; 54: 561–566, 1977
52. MIYAKE, M. Recent progress of the characterization of oppositely charged polymer/surfactant complex in dilution deposition system. **Advances in Colloid and Interface Science**; 239: 146–157, 2017.
53. LUENGO, GS; GUZMAN, E; FERNÁNDEZ-PEÑA, L; LEONFORTE, F; ORTEGA, F; RUBIO, RG. Interaction of Polyelectrolytes and Surfactants on Hair Surfaces. Deposits and their Characterization. **Surface Science and Adhesion in Cosmetics**. 401–449, 2021.
54. KARDOS, A.; VARGA, I.; BALI, K. Effect of Dilution on the Nonequilibrium Polyelectrolyte/Surfactant Association. **Langmuir**; 34:14652-14660, 2018;
55. FERNÁNDEZ-PEÑA, L; GUZMÁN, E; FERNÁNDEZ-PÉREZ, C et al. Study of the Dilution-Induced Deposition of Concentrated Mixtures of Polyelectrolytes and Surfactants. **Polymers** 14, 2022;
56. SVENSSON, A.V.; JOHNSON, E.S.; NYLANDER, T.; PICULELL, L. Surface deposition and phase behavior of oppositely charged polyion-surfactant ion complexes. 2. A means to deliver silicone oil to hydrophilic surfaces. **ACS Applied Materials and Interfaces**; 2: 143–156, 2010
57. FERREIRA, O.M. **Associação do N-lauril sarcosinato de sódio com diferentes polímeros**. Dissertação (Mestrado em Química)-Programa de Pós Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2020.
58. EL-DOSSOKI, FI.; GOMAA, EA.; HAMZA, OK.; Solvation thermodynamic parameters for sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium

lauryl ether sulfate (SLES) surfactants in aqueous and alcoholic-aqueous solvents. **SN Applied Sciences**; 1: 1–17, 2019

59. THALBERG, K.; LINDMAN, B.; KARLSTRÖM, G. Phase behavior of systems of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: Influence of surfactant chain length and polyelectrolyte molecular weight. **Journal of Physical Chemistry**; 95: 3370–3376, 1991.

60. MADINYA, J.J.; SING, C.E. Hybrid Field Theory and Particle Simulation Model of Polyelectrolyte – Surfactant Coacervation. **Macromolecules**; 55: 2358-2373, 2022;

61. MADINYA, J.J.; TJO, H.; MENG, X.; RAMÍREZ MARRERO I.A.; SING, C.E.; PERRY, S.L. Surface Charge Density and Steric Repulsion in Polyelectrolyte–Surfactant Coacervation. **Macromolecules**; 56: 3973–3988, 2023.

62. DOS SANTOS, S.; GUSTAVSSON, C.; GUDMUNDSSON, C.; LINSE, P.; PICULELL, L.; When do water-insoluble polyion-surfactant ion complex salts “redissolve” by added excess surfactant? **Langmuir**; 27: 592–603, 2011.

63. SVENSSON, A.; PICULELL, L.; CABANE, B.; ILEKTI, P. A new approach to the phase behavior of oppositely charged polymers and surfactants. **Journal of Physical Chemistry B**; 106: 1013–1018, 2002.

64. DHOPATKAR, N.; PARK, J.H.; CHARI, K.; DHINOJWALA, A. Adsorption and viscoelastic analysis of polyelectrolyte-surfactant complexes on charged hydrophilic surfaces. **Langmuir**; 31: 1026–1037, 2015.

65. LAUZEL, M.; JOHNSON, E.S.; NYLANDER, T.; PANANDIKER, R.K.; SIVIK, M.R.; PICULELL, L. Surface Deposition and Phase Behavior of Oppositely Charged Polyion-Surfactant Ion Complexes. Delivery of Silicone Oil Emulsions to Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces, **Applied Materials and Interfaces**; 3: 2451–2462, 2011.

66. TERADA, E.; SAMOSHINA, Y.; NYLANDER, T.; Adsorption of Cationic Cellulose Derivative / Anionic Surfactant Complexes onto Solid Surfaces . II . Hydrophobized Silica Surfaces; 11: 6692–6701, 2004.

67. LOCHHEAD, R.Y.; The role of polymers in cosmetics: Recent trends. **ACS Symposium Series**; 961: 3–56, 2007.

68. MUSA, O.M.; TALLON, M.A. Hair care polymers for styling and conditioning. **ACS Symposium Series**; 1148: 233–284, 2013.
69. SMITH, J.R.; TSIBOUKLIS, J.; NEVELL, T.G.; BREAKSPEAR S. AFM friction and adhesion mapping of the substructures of human hair cuticles. **Applied Surface Science**; 285: 638–644, 2013.4
70. HÖSSEL, P.; DIEING, R.; NÖRENBERG, R.; PFAU, A.; SANDER R. Conditioning polymers in today's shampoo formulations - Efficacy, mechanism and test methods. **International Journal of Cosmetic Science**; 22: 1–10, 2000.
71. CAVALLARO, G.; MILIOTO, S.; KONNOVA, S. *et al.* Halloysite/Keratin Nanocomposite for Human Hair Photoprotection Coating. **ACS Applied Materials and Interfaces**; 12: 24348–24362, 2020.
72. HUGEL T, SEITZ M. The Study of Molecular Interactions by AFM Force Spectroscopy. **Macromolecular Rapid Communications**; 22: 989–1016, 2001.

Apêndice

I. Cálculo densidade de carga da cat-HEC:

O fabricante do produto informa no laudo de qualidade que o teor de nitrogênio na amostra é de 1,87 %. Tendo em vista que a única fonte desse elemento é a quaternização do polímero, temos que a massa de nitrogênio se repete y vezes:

$$0,0187 M_{total} = 14 y$$

Considerando que a massa molecular do polímero seja o somatório das massas das duas porções destacadas na Figura 23 que se repetem x e y vezes, podemos escrever:

$$(192 x) + (341 y) = M_{total}$$

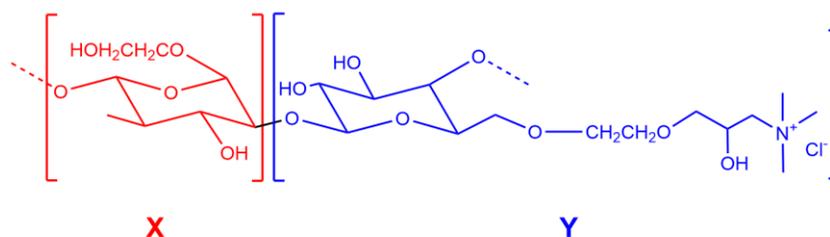


Figura 23- Representação das porções do polímero utilizadas no cálculo de densidade de carga.

Igualando as duas equações, temos:

$$(192x) + (341y) = 748,66y$$

$$192x = 407,66y$$

$$x = 2,123y$$

Portanto, a razão entre a massa de nitrogênio presente no polímero e sua massa total é:

$$\frac{y}{(x + y)} = \frac{y}{2,123y + y} = 0,32$$

II. Parâmetros de cela das fases cúbicas $Pm3n$:

Considerando a equação geral que descreve as fases cúbicas:

$$\left(\frac{q}{2\pi}\right)^2 = \left(\frac{1}{a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2)$$

Em que h, k, l são os índices de Miller e a o tamanho da cela unitária.

Pode ser plotado $\left(\frac{q}{2\pi}\right)^2$ em função de $(h^2 + k^2 + l^2)$, em que o coeficiente angular da reta ajustada é igual $\left(\frac{1}{a}\right)^2$.

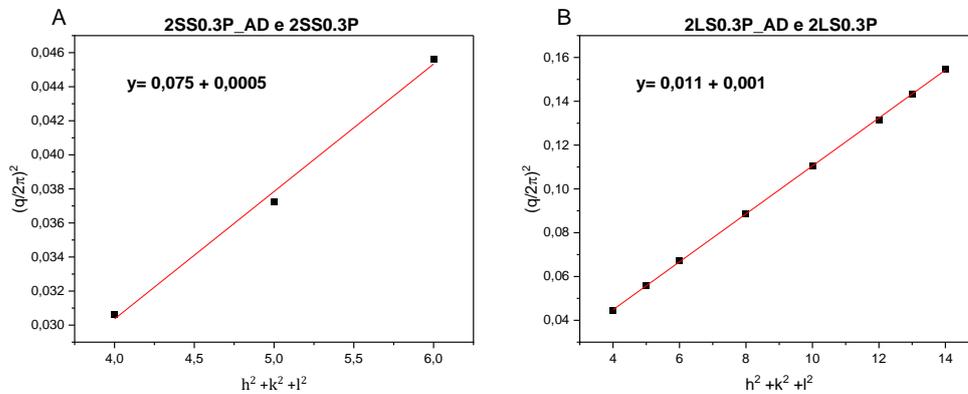


Figura 24- Ajustes lineares das fases cúbicas $Pm3n$ para obtenção do parâmetro de cela (amostras 2SS0.3P, 2SS0.3P_AD, 2LS0.3P e 2LS0.3P_AD).

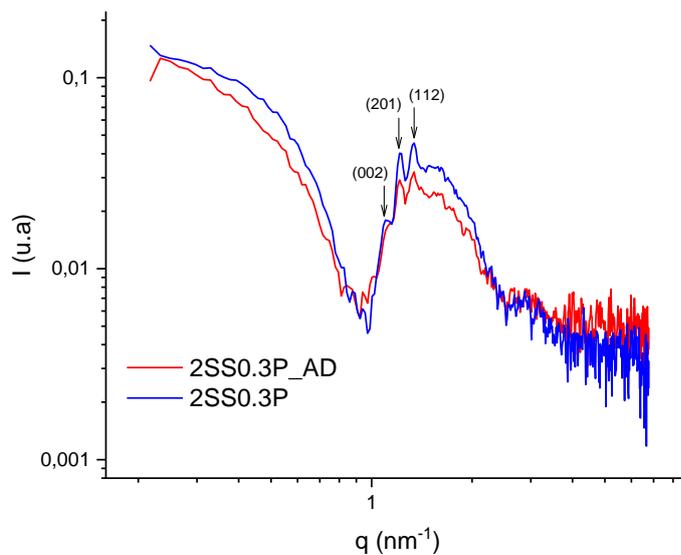


Figura 25- Curvas de SAXS das amostras 2SS0.3P e 2SS0.3P_AD com indicação dos índices de Miller.

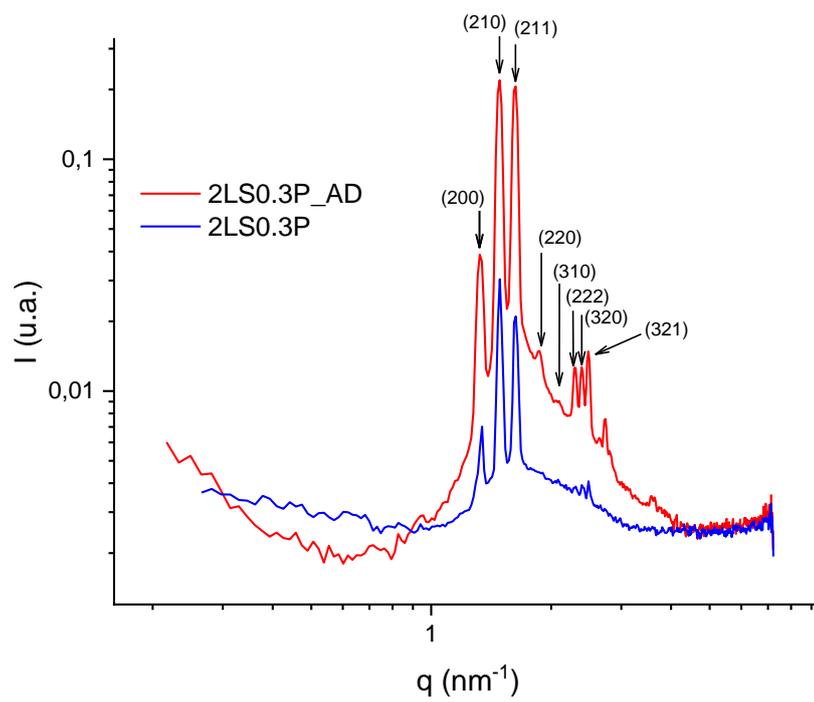


Figura 26- Curvas de SAXS das amostras 2LS0.3P e 2LS0.3P_AD com indicação dos índices de Miller.