



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

*Caracterização estrutural de sistemas
formados por compostos siliconados:
mesofases, microemulsões e nanoemulsões*

Aluna: Maira Silva Ferreira

Orientador: Watson Loh

CAMPINAS

Maior/2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

F413c Ferreira, Maira Silva.
Caracterização estrutural de sistemas formados por compostos siliconados: mesofases, microemulsões e nanoemulsões / Maira Silva Ferreira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Siliconas. 2. Mesofase. 3. Microemulsão.
4. Nanoemulsão. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Structural characterization of systems containing silicone compounds: mesophases, microemulsions and nanoemulsions

Palavras-chaves em inglês: Silicone, Mesophases, Microemulsions, Nanoemulsions

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Watson Loh (orientador), Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira (IQ-UFRGS), Profa. Dra. Rosângela Itri (IF-USP-SP), Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Renato Jorge Atilio (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 18/05/2011

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Manoel e Santana, e aos meus irmãos, Ericka e Bruno, pelo amor incondicional.

*“There are sadistic scientists who hurry to hunt
down errors instead of establishing the truth.”*

Marie Curie

AGRADECIMENTO

- Ao Professor Dr. *Watson Loh*, pelos ensinamentos e disponibilidade durante a realização deste trabalho.
- Ao *CNPq*, pela bolsa de doutorado. A *FAPESP*, pelo apoio financeiro e a *Dow Corning Corp.* pelas amostras que me foram concedidas.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em especial a Prof^a. Dr^a *Iris Torriani* e ao Prof. Dr. *Harry Westfahl Junior* pelos esclarecimentos e contribuição sobre SAXS. E à equipe técnica da linha pela ajuda nas medidas.
- Aos funcionários que fazem parte da vidraria, e aos demais funcionários e docentes do IQ que contribuíram com a ajuda em análises e conversas sobre alguns experimentos, em especial a Prof^a. Dr^a. *Inez Valéria P. Yoshida*.
- Aos colegas, *Fernanda Alves, Alexandre Gurgel, Juliana Bernardes, Kelly Francisco, Máira Simões, Eduardo Iamazaki, Fernanda Egídio, Fernanda Simplício, Rogério Sassonia, Vanessa Bizotto, Regina Adão e Marcelo Alves* que conviveram comigo poucos, mas valiosos períodos no laboratório.
- A *Thiago Ito, Ana Maria Percebom, Renato Bacchi, César Brinatti, Daniel Catini, Gabriela Sousa, Marcus Cardoso, Melissa Iger, Letícia Vitorazzi, Renata Mello, Roberta Kamei e Marcio Navega*, que estiveram presente no desenvolvimento deste trabalho através da companhia, sugestões e incentivo.

AGRADECIMENTO

- A *Lilian Padula* que me incentivou e me suportou nos últimos momentos do doutorado, e por quem tenho muita admiração.

- Um agradecimento especial a *Marina Novelli* e *Ana Paula Justo* que em pouco tempo se tornaram pessoas especiais e contribuíram de forma excepcional para o desenvolvimento deste trabalho.

- A amiga *Raquel Fernandes*, pela presença permanente em todo o meu período em Campinas e pela companhia durante o desenvolvimento do doutorado.

- As amigas *Socorro Garreto*, *Vívia Gonçalves*, *Luciana Sobreira* e *Janyeid Sousa* que mesmo distantes me apoiaram e me encorajaram para dar continuidade a este trabalho.

- Aos meus *pais* que sempre fazem de tudo para que eu realize os meus sonhos, que são referências em minha vida e que me dão apoio em todas as minhas decisões. Aos meus irmãos, *Ericka* e *Bruno* que me fazem feliz simplesmente por existirem. A *Jovânia* minha prima-irmã e a minha babá *Firmina Mendonça*, que cuida de mim desde o meu primeiro dia de vida.

- A *Deus*, por ele tudo foi feito e sem Ele nada teria conseguido e a *Maria*, que me cobriu com seu manto de amor e de paz sempre que precisei.

3.2 Trabalhos Científicos Apresentados em Congressos Relacionados a esta Pesquisa

- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; *Emulsões e nanoemulsões de óleo de silicone-em-água com surfatantes siliconados* In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 2010.
- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; *Formation of silicone oil-in-water nanoemulsions prepared by a low-energy process* In: 2º Encontro sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces, São Pedro-SP, 2010.
- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; Westfahl Jr., H.; *Formation and Characterization of Micellar and Liquid Crystalline Phases Composed by Silicone Oil and Silicone Surfactant* In: 19ª Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas-SP, 2009.
- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; Westfahl Jr., H.; *Systems formed by silicone compounds: phase equilibria and structure by SAXS* In: 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society, Istambul-Turquia, 2009.
- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; *Characterization of the Phase Equilibria and Determination of Structure in Systems formed by Silicone using SAXS* In: 18º Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas-SP, 2008.
- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; *Self-assembly in systems containing silicone compounds* In: 6th International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, Campinas-SP, 2008.
- **Ferreira, M. S.;** Loh, W.; Westfahl Jr., H.; *Structural Characterization of Silicone Oil and Silicone Surfactant Systems* In: I Encontro sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e em Interfaces - AutoOrg, Águas de São Pedro-SP, 2008.
- **Ferreira, M. S.;** Gurgel, A.; Loh, W.; *Equilíbrios de fases e determinação de estruturas em sistemas contendo solventes siliconados + água + surfatantes siliconados* In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 2007.
- **Ferreira, M. S.;** Gurgel, A.; Loh, W.; *Phase Equilibria and Elucidation of Self-assembly Structures in Systems containing Silicone Oil, Water and Silicone Surfactant* In: 21st Conference of the European Colloid and Interface Society, 2007, Genebra-Suíça, 2007.
- **Ferreira, M. S.;** Gurgel, A.; Loh, W.; *Self-assembly in colloidal systems containing silicone compounds* In: 17ª Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas-SP, 2007.

3.3 Informações Adicionais

Currículo Lattes: <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.jsp?id=K4702798T5>

RESUMO

Surfatantes à base de silicona possuem propriedades diferentes e especiais e são amplamente empregados na indústria de produtos farmacêuticos e cosméticos. Neste trabalho o emprego deste tipo de surfatante é utilizado para o estudo de incorporação de água em solventes que exibem comportamento diferenciado daquele apresentado por solventes hidrocarbonetos, devido à sua baixa energia coesiva, como o óleo de silicona. Siliconas fazem parte de uma classe de materiais industrialmente importante que apresentam uma excelente estabilidade química e inúmeras aplicações, tais como, cosméticos, agente de controle de espumas, antiaderente, entre outras. Embora importante, existem poucas pesquisas relatando o equilíbrio de fases e a caracterização de sistemas com estes constituintes. Dado este fato, iniciou-se a primeira etapa deste trabalho que é um estudo com o objetivo de caracterizar sistemas que contém óleos e surfatantes à base de silicona em água, investigando as estruturas dos agregados formados utilizando a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Observações importantes como a presença de estados de agregação (microemulsões e mesofases) foram identificadas e caracterizadas a partir da construção do diagrama de fases dos sistemas. A identificação das fases formadas por estes constituintes, em especial as microemulsões bicontínuas e fase lamelar, impulsionaram o desenvolvimento da outra etapa deste trabalho, o estudo de nanoemulsões utilizando um método de baixa energia. Este método faz uso de propriedades físico químicas do sistema e utiliza a inversão espontânea da curvatura do surfatante para obtenção de gotas com tamanho diminuto. As nanoemulsões com surfatantes e óleos à base de silicona obtidas neste trabalho apresentaram raio hidrodinâmico (r_h) entre 26 e 40 nm, baixo índice de polidispersidade ($< 0,1$), uma boa estabilidade cinética (semanas) e podem ser utilizadas em aplicações que não requerem sua formação por longos períodos como dispersões na área agroquímica. A presença do SDS nessa formulação aumentou o r_h para 150 a 300 nm, mas melhorou consideravelmente a sua estabilidade cinética, estendendo-a a meses. O desenvolvimento de tais sistemas nos mostra uma nova classe de dispersões que podem competir ou superar sistemas semelhantes e assumir um grande papel no setor científico e industrial.

ABSTRACT

Silicone surfactants display unusual properties and are widely employed in industries, in which they are used as basic material in pharmaceutical and cosmetic products. In this work, these types of surfactants have been employed to study the water incorporation into solvents that exhibit behavior different from that presented by hydrocarbon solvents due to their low cohesive energy, such as silicone oil. Silicone oils are important industrial substances that present an excellent chemical stability and numerous applications, for instance in cosmetics, foam control and nonstick agents, among others. Despite their importance, there are few studies reporting phase equilibrium and characterization of these systems. Given this fact, the first step of this work is to characterize systems containing oils and silicone surfactants using small angle x-ray scattering (SAXS). Important aggregates (microemulsions and mesophases) were identified and characterized through their phase diagrams. Thus, identification of phases formed, in particular, by surfactant aggregation in bicontinuous microemulsions and lamellar phases has driven the next stage of this work that consists of preparing nanoemulsions using a low energy method. This method uses physical and chemical properties of the system and exploits the reversal of spontaneous curvature of surfactant structures to obtain droplets with diminutive size. The nanoemulsions formed by silicone surfactants and silicone oils in this work displayed hydrodynamic radii (r_h) between 26 and 40 nm, low polydispersion index (< 0.1), a good kinetic stability (weeks) and may be used in applications allow for shorter shelf-life periods, such as in agrochemical area. The presence of SDS in its formulation increased the r_h to around for 150-300 nm, but improved considerably its kinetic stability from weeks to months. The development of such systems reveals us a new class of dispersions that can compete or exceed similar systems and assume a significant role in the scientific and industrial sector.

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas	xix
Lista de Figuras	xxi
1 Introdução	1
1.1 Siliconas e surfatantes siliconados	1
1.1.1 Siliconas, Polissiloxanos ou Silicones	1
1.1.2 Surfatantes Siliconados	4
1.1.3 Revisão da Literatura: Siliconas e Surfatantes Siliconados	10
1.2 Nanoemulsões	15
1.2.1 Revisão da Literatura: Nanoemulsões	20
2 Objetivos	25
2.1 Geral	25
2.2 Específicos	25
3 Experimental	26
3.1 Reagentes	26
3.2 Caracterização dos surfatantes siliconados	31
3.3 Preparação das amostras para construção do diagrama de fases	33
3.4 Caracterização estrutural por SAXS	34
3.5 Preparo das nanoemulsões	38
4 Resultados	42
4.1 Análise preliminar com diferentes surfatantes	42
4.2 Caracterização dos surfatantes M(D'E ₇ OH)M e M(D ₁₈ D' ₃ E ₁₈ Ac)M	49

4.3	Sistema M(D'E ₇ OH)M/D ₄ /Água	55
4.3.1	Fases isotrópicas	58
4.3.1.1	Microemulsão óleo-em-água	58
4.3.1.2	Microemulsão bicontínua	60
4.3.2	Fases anisotrópicas	68
4.4	Sistema M(D'E ₇ OH)M/MD ₁₅ M/Água	73
4.5	Sistema M(D ₁₈ D' ₃ E ₁₈ Ac)M/M(D'E ₁₂)M/Água	79
4.6	Sistema M(D ₁₈ D' ₃ E ₁₈ Ac)M/D ₄ /Água	83
4.7	Nanoemulsões	89
5	Discussão	97
6	Conclusões	104
7	Referências	106
8	Anexos	111
8.1	Anexo A	111
8.2	Anexo B	113
8.3	Anexo C	115
8.4	Anexo D	116
8.5	Anexo E	118
8.6	Anexo F	120
8.7	Anexo G	121
8.8	Anexo H	123

LISTA DE ABREVIATURAS

- M(D'E₇OH)M:** metil(propilhidróxi etoxilado) bis(trimetilsiloxissilano)
- M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M:** poli (dimetilsiloxano-*co*-3-óxido de etilenopropilsiloxano) acetato terminal
- D4:** octametilciclotetrasiloxano – óleo cíclico
- D5:** decametilciclopentasiloxano – óleo cíclico
- MD₁₅M :** polidimetilsiloxano – óleo linear
- SDS:** dodecil sulfato de sódio
- SAXS:** espalhamento de raios X a baixos ângulos
- DLS:** espalhamento dinâmico de luz
- HLB:** balanço hidrofílico-lipofílico
- PIT:** temperatura de inversão de fases (*Phase Iversion Temperature*)
- EPI:** inversão de fases da emulsão (*Emulsion Phase Inversion*)
- q:** vetor de espalhamento
- d:** distância de repetição entre os planos da estrutura
- d_o:** espessura da fase hidrofóbica
- d_a:** espessura da fase hidrofílica
- d_L:** distância de repetição da fase lamelar formada por d_o e d_a
- d_H:** distância de centro a centro do cilindro na fase hexagonal
- φ:** fração volumétrica ou mássica
- r:** raio da micela cilíndrica r_o para o interior oleoso e r_a para o interior aquoso
- a_H:** parâmetro de cela da fase hexagonal

ζ : comprimento de correlação

r_g : raio de giro

r_h : raio hidrodinâmico

L: fase lamelar

L_i: microemulsão, onde ***i=1*** representa óleo-em-água e ***i=2*** água-em-óleo

L₃: microemulsão bicontínua

H_i: fase hexagonal, onde ***i=1*** representa óleo-em-água e ***i=2*** água-em-óleo

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Tipos de agregados formados de acordo com a geometria das moléculas, onde a parte azul (—) representa o grupo hidrofílico e a parte verde (—) o grupo hidrofóbico. _____ 5
- Figura 2.** Estrutura genérica de um siloxano organo-modificado, onde R= H, grupos orgânicos, Cl, entre outros. _____ 8
- Figura 3.** Estrutura molecular dos surfatantes siloxanos: (a) tipo “pente”, cujo R pode ser representado por grupos terminais tais como –H, –CH₃ ou –O(O)CCH₃, (b) tipo ABA e (c) trissiloxanos. _____ 9
- Figura 4.** Ilustração esquemática dos métodos de inversão de fases por temperatura (PIT) e por fração volumétrica (EPI) para o preparo de nanoemulsões. Adaptado da referência 39. _____ 18
- Figura 5.** Representação esquemática da estrutura lamelar em que d_o representa a espessura da bicamada formada pela parte hidrofóbica do surfatante e moléculas do solvente oleoso, d_L a distância de repetição formada pela camada aquosa d_a e a parte oleosa d_o . Adaptado da referência 75. ____ 36
- Figura 6.** Representação esquemática e indicação dos parâmetros em uma fase hexagonal, parâmetro de cela (a_H), distância entre os planos adjacentes (d_H) e raio da micela cilíndrica (r_o). Adaptado da referência 75. _____ 36
- Figura 7.** Representação esquemática e indicação dos parâmetros em uma microemulsão bicontínua, distância de repetição (d) e comprimento de correlação (ξ). Adaptado da referência 78. _____ 38
- Figura 8.** Representação esquemática das linhas de diluição da água para o preparo de nanoemulsões com composição final A. (•) Amostras iniciais que foram diluídas até o ponto A(•). Linhas vermelhas indicando que se adiciona a quantidade de água necessária para alcançar o ponto A. _____ 39

- Figura 9.** Diagramas de fases formados pelos copolímeros tribloco (a) $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$, (b) $PO_9EO_{23}PO_9$, (c) $PO_{26}EO_8PO_{26}$ e (d) $EO_1PO_{17}EO_1$ mostrando as linhas de diluição da água. _____ 44
- Figura 10.** Gráfico da % de água na fase superior em função da % de água adicionada ao sistema. Linha de diluição na razão $PO_{26}EO_8PO_{26}/D4$: ■ 75:25, ● 50:50 e ▲ 25:75. Dados obtidos através do método de Karl Fischer. _____ 45
- Figura 11.** Espectros de SAXS da fase inferior do sistema $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$ de amostras com diferentes composições iniciais (ver Anexo C). Fase inferior: A1i(■), A2i(●), A3i(▲), A4i(▼), A5i(◆), A6i(◀), A7i(▶) e A8i(★) e fase superior: A7s(◻) e A8s(◻). _____ 47
- Figura 12.** Espectros de ressonância magnética nuclear do surfatante M(D'E7OH)M: (a) de hidrogênio (1H) na frequência de 300 MHz e (b) de carbono (^{13}C) na frequência 125 MHz. _____ 51
- Figura 13.** Estrutura do metil(propilhidróxi etoxilado) bis(trimetilsiloxissilano) componente principal do M(D'E7OH)M. _____ 52
- Figura 14.** Espectros de ressonância magnética nuclear: (a) de hidrogênio (1H) na frequência de 300 MHz e (b) de carbono (^{13}C) na frequência 125 MHz. _____ 54
- Figura 15.** Estrutura do (dimetil, metil (polietileno óxido acetato-terminal) siloxano componente principal do M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M _____ 55
- Figura 16.** Diagrama de fases ternário do sistema constituído por M(D'E7OH)M/D4/água a 25°C. L₁ (microemulsão O/A) e L₃ (microemulsão bicontínua); L (fase lamelar), H₁ (fase hexagonal normal) e sistemas bifásicos (L+L₃, L+L₁; L+H₁; L₁+H₁ e H₁+L₃) e trifásicos (L₁+L+H₁ e L₁+H₁+L₃). ____ 56

Figura 17. Fotografias referentes às amostras do sistema M(D'E₇OH)M/D4/água observadas sob luz polarizada. (a) microemulsão (isotrópica); (b) Lamela (anisotrópico) e microemulsão; (c) Lamela; (d) microemulsão e fase hexagonal (anisotrópica); e (e) fase hexagonal. _____ 57

Figura 18. Espectros de SAXS de microemulsões óleo-em-água (L₁) constituídas por M(D'E₇OH)M/D4/água a 25°C com o correspondente diagrama identificando a linha de diluição das amostras analisadas. Percentagem de água em massa: (—) 74,4%, (—) 58,8%, (—) 44,6% e (—) 42,4%. _____ 59

Figura 19. Espectros de SAXS de microemulsões bicontínuas (L₃) ao longo de uma linha de diluição da água constituída por M(D'E₇OH)M/D4/água a 25°C, com o correspondente diagrama identificando a linha de diluição das amostras analisadas (A-I). As linhas contínuas no gráfico representam o ajuste teórico realizado e os pontos os dados experimentais. _____ 62

Figura 20. Escalas de comprimento versus fração mássica da parte hidrofílica (ϕ_h) das microemulsões bicontínuas para o sistema formado por M(D'E₇OH)M/D4/água a 25°C. ■ Comprimento de correlação (ξ) e ● domínio de periodicidade (d). _____ 64

Figura 21. Efeito da temperatura em uma amostra de microemulsão bicontínua do sistema M(D'E₇OH)M/D4/água mostrando a transição de fases de bicontínua para lamelar. Composição da amostra (% massa): 18,6% de água, 5,7% de D4 e 75,7% de M(D'E₇OH)M) utilizando a técnica de ²H RMN. Variação de temperatura (—) 25°C, (—)20°C, (—)17°C, (—)15°C, (—)10°C e (—)5°C. _____ 66

Figura 22. Curvas de SAXS da amostra cuja composição é 18,6% de água, 5,7% de D4 e 75,7 de M(D'E₇OH)M) e suas respectivas imagens sob polarizadores cruzados a (—)25°C e (—) 5°C. _____ 67

Figura 23. Curvas de SAXS para amostras do sistema M(D'E₇OH)M/D4/água; Composição das amostras (% massa): **(a)** 5,24% D4, 69,81% M(D'E₇OH)M e 24,95% água; **(b)** 39,69% D4, 29,96% M(D'E₇OH)M e 30,35% água. _____ 69

Figura 24. Diagrama de fases do sistema M(D'E₆)M/água e **(a)** D4 ou **(b)** D5 a 20°C obtido por Li et al.. Retirado da referência 25. _____ 72

Figura 25 Diagrama binário do sistema M(D'E₇OH)M/Água a 25°C formado por regiões L₃ (microemulsão bicontínua), L+L₃ (lamelar +microemulsão bicontínua), L (lamelar), L+L₁(lamelar+microemulsão de óleo-em-água). (■) amostras constituídas de M(D'E₇OH)M/Água. _____ 74

Figura 26. **(a)** Representação das amostras (■) que compõe o diagrama de fases composto por M(D'E₇OH)M/MD₁₅M/Água a 25°C. (—) Linha referente aos espectros de SAXS da Fig.27 e **(b)** Diagrama de fases ternário parcial para o sistema formado por M(D'E₇OH)M/MD₁₅M/Água a 25°C. L (fase lamelar), L₁(microemulsão de água-em-óleo) e L₃ (microemulsão bicontínua). _____ 75

Figura 27. Espectros de SAXS do sistema composto por M(D'E₇OH)M/MD₁₅M/Água a 25°C. Amostras com variação da quantidade de água identificadas na Figura 26a, fase inferior que representa uma microemulsão de óleo-em-água. _____ 77

Figura 28. Diagrama de fases ternário do sistema constituído por M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M/M(D'E₁₂)M/Água a 25°C. L₁ (microemulsão O/A), L₂ (microemulsão A/O) e L (fase lamelar). _____ 79

Figura 29. Espectros de SAXS mostrando o perfil para uma microemulsão água-em-óleo (L₂) constituídas por M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M/M(D'E₁₂)M/Água a 25°. _____ 81

Figura 30. Espectros de SAXS de amostras da fase lamelar (L) para o sistema constituído por $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/Água$ a $25^\circ C$. Amostras com variação na concentração $M(D'E_{12})M$, com a razão de $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/Água$ constante. (—) A1, (—) A2, (—)A3, (—)A4, (—)A5, (—)A6 e (—)A7. _____ 82

Figura 31. Diagrama de fases ternário do sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$ a $25^\circ C$. L_1 (microemulsão O/A) e L_2 (microemulsão A/O); L (fase lamelar) e H_2 (hexagonal reversa). _____ 83

Figura 32. Gráfico da distância entre os centros espalhadores em função da concentração de D4 com seus respectivos espectros de SAXS. Amostras (■)B1, (■)B2, (■)B3, (■)B4 e (■)B5. Ver composição no Anexo G. _____ 85

Figura 33. Gráfico da distância entre os centros espalhadores em função da concentração de surfatante $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ com seus respectivos espectros de SAXS. Amostras (■)C1, (■)C2, (■)C3 e (■)C4. Ver composição das amostras no Anexo G. _____ 86

Figura 34. Espectros de SAXS do sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$ a $25^\circ C$ (amostras transparentes, birrefringentes, extremamente viscosas): (a) fase lamelar, (b) fase lamelar coexistindo com a fase hexagonal e (c) fase hexagonal _____ 88

Figura 35. Gráfico de variação do raio hidrodinâmico, r_h , em função tempo (dias) das amostras (■) N1 composição inicial da amostras 0% de água, 49.8% de D4 e 50.2% de $M(D'E_7OH)M$, e (●) N2 composição inicial da amostras 10.2% de água, 45.1% de D4 e 44.7% de $M(D'E_7OH)M$. PDI corresponde ao índice de polidispersidade das amostras. _____ 92

Figura 36. Espectro de SAXS das amostras N1 e N2 do sistema formado por $M(D'E_7OH)M/D4/Água$ (ver composição legenda da Figura 35) com seus respectivos plots de Guinier inseridos. _____ 93

Figura 37. Gráfico de r_h em função tempo (dias) das amostras (■) NS1, (●)NS2, (▲)NS3 e (▼)NS4 do sistema formado por M(D'E₇OH)M-SDS/D4/Água. Ver composição inicial da amostras no Anexo H. PDI <0,1. 95

Figura 38. Ilustração esquemática das microestruturas formadas por M(D'E_n)M em água como uma função do tamanho da cabeça EO (grupo hidrofílico). Adaptado da referência 19. _____ 99

Figura 39. Diagrama de fases para os sistemas constituídos com Água/M(D'E₁₂)M e (a) D5 e (b) MD₂M a 20°C. Retirado da referência 24. 101

Figura 40. Esquema do procedimento de formação de nanoemulsões através do método EPI. Adaptado da referência 38. _____ 102

1 Introdução

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas e sua descrição será apresentada como tal, pois ambas estão interligadas, já que uma etapa foi produzida em função da outra. A primeira etapa está relacionada ao estudo do equilíbrio de fases e caracterização estrutural de sistemas formados por água, surfatantes siliconados e siliconas. Após o estudo do comportamento das fases formadas por estes constituintes iniciou-se a segunda etapa deste trabalho em que algumas fases já caracterizadas serviram de base para a formação de um novo sistema, as nanoemulsões. Desta forma, a presente introdução será dividida em duas seções, siliconas e surfatantes siliconados, e nanoemulsões, que tem como objetivo mostrar as características, bem como uma revisão bibliográfica destes temas.

1.1 Siliconas e surfatantes siliconados

1.1.1 *Siliconas, Polissiloxanos ou Silicones*

Siliconas são polímeros que possuem átomos de silício na cadeia principal combinado com oxigênio e grupos *R* (radicais orgânicos). A origem do seu nome se dá em 1901 quando Kippling *et al.*, por analogia com a benzofenona (Ph_2CO) descreveram o poli(difenilsiloxano) cuja fórmula é Ph_2SiO como uma silicona. Kippling *et al.*, no entanto estavam cientes que ambas possuíam propriedades e características muito diferentes [1-3]. As siliconas são também conhecidas como polissiloxanos, poli(organosiloxanos) e o seu termo em inglês “*silicone*” é também comercialmente empregado. Apresentam fórmula genérica $(R_2SiO)_n$. Nas siliconas comerciais a maioria

dos grupos R é metila, flúor-alquila, fenila, vinila e outros poucos grupos que são substituídos para finalidades específicas [2,4].

Amplamente empregadas na indústria química, as siliconas são encontradas nos mais variados tipos de produtos e formulações. A grande flexibilidade da cadeia das siliconas poliméricas, especialmente a cadeia do poli(dimetilsiloxano), permite que as moléculas de alto peso molecular se organizem, em um tempo relativamente curto, da melhor maneira na interface [5]. A grande variedade de aplicações deve-se ao fato de possuírem características diferenciadas em relação à maioria dos polímeros orgânicos [6,7].

As principais características das siliconas, que as tornam um material de grande importância para os mais diversos setores industriais são: excelente estabilidade térmica; boa resistência à radiação ultravioleta; atividade superficial; anti-fricção e lubricidade; estabilidade ao cisalhamento; excelentes propriedades dielétricas; baixa volatilidade em altos pesos moleculares e alta volatilidade em baixos pesos moleculares [8,9]. Dentre as várias áreas em que as siliconas vêm sendo empregadas, podemos citar o setor eletro-eletrônico, indústria têxtil, saúde, beleza, utensílios domésticos, construção civil, entre outros. Uma importante observação quanto ao seu emprego está relacionado à vantagem de não ser um potencial poluidor ambiental, característica importante [7].

Outras propriedades destes polímeros são a sua baixa tensão superficial, flexibilidade da cadeia devido à rotação livre em torno das ligações $Si-O$, resistência térmica e oxidativa, grande volume livre, forma física líquida à temperatura ambiente, mesmo em casos de alta massa molar, baixa temperatura de transição vítrea e insolubilidade em água [6].

A grande flexibilidade mencionada anteriormente deve à praticamente livre rotação em torno das ligações *Si-O*, com uma energia de ativação próxima a zero. Uma melhor compreensão para a flexibilidade pode ser obtida ao compararmos o comprimento da ligação *Si-O* que é 1,64Å e com a do *C-C* que é 1,53Å, e também pode-se levar em consideração a variação do ângulo formado por *Si-O-Si* de 104 a 180°, estes fatores minimizam o efeito estérico, já que a distância entre os grupos laterais vizinhos é grande. Essas justificativas podem ser utilizadas também para explicar a baixa temperatura de transição vítrea.

Sua alta estabilidade térmica é conseqüência de sua alta energia de ligação, suas propriedades variam de acordo com os grupos substituintes ligados ao *Si*. O grupo metil é o mais importante grupo ligado à cadeia de siloxano encontrado na indústria. Quando em um siloxano, um grupo metila é substituído, por exemplo, por grupo fenil, ocorre um aumento da viscosidade e maior impedimento estérico. Grupos volumosos impedem a formação de produtos poliméricos de alta massa molar, no entanto trifluorpropil e vinil, além do fenil são amplamente utilizados [7].

Um exemplo de silicona que é utilizado em grande escala industrial é o poli(dimetilsiloxano) – PDMS. Este se destaca entre os inúmeros compostos e sua presença pode ser observada em cosméticos, produtos de uso de pessoal (desodorantes, shampoo, etc) e medicamentos (veículo). Estes compostos podem ser encontrados de diversas formas, como fluidos, resinas, emulsões e elastômeros. Essas quatro formas tornam essa substância altamente aplicada em inúmeros produtos. Sua classificação está relacionada ao comprimento, aos tipos de ligações e aos números de grupos orgânicos que fazem parte da cadeia de silicona [10]. Devido a sua grande variedade de aplicações, estudos incorporando estes óleos são industrialmente importantes. No entanto, existem

poucas pesquisas relatando o equilíbrio de fases e a caracterização de sistemas com estes constituintes [11-13].

Em relação a sua aplicação como surfatantes, uma classe interessante de surfatantes não-iônicos é constituída por aqueles que contêm grupos lipofílicos siliconados em sua estrutura. A utilização de siliconas como surfatantes foi introduzida no mercado em 1950 pela manufatura de espumas de poliuretano. Com o poder de redução da tensão superficial a valores da ordem de 20 dyn.cm^{-1} , eles podem ser usados em diversas aplicações, tais como agentes umectantes, anti-espumantes, lubrificantes, entre outros. Uma descrição detalhada sobre surfatantes siliconados será apresentada a seguir.

1.1.2 Surfatantes Siliconados

Surfatante é uma abreviação para o termo “*surface active agent*”. A presença de grupos químicos no surfatante que levam a uma atividade superficial é geralmente, e muitas vezes usada, como sinônimo de anfifílico. O termo anfifílico indica o fato de que todas as moléculas de surfatantes são constituídas de no mínimo duas partes, uma parte que apresenta uma forte atração pelo solvente (parte liofílica) e outra que não interage tão bem com o solvente (parte liofóbica). Quando o solvente aquoso está presente, o termo hidrofílico substitui o liofílico e analogamente o hidrofóbico é empregado no lugar do liofóbico [14,15]. A variação de parâmetros, tais como, concentração de surfatantes, presença de eletrólitos ou temperatura, faz com que as moléculas de surfatantes se auto-agreguem formando uma rica variedade de estruturas. Soluções isotrópicas de agregados micelares normalmente se formam em sistemas diluídos, enquanto que mesofases (cristais líquidos) isotrópicas e anisotrópicas podem se formar em soluções com concentrações mais elevadas de surfatantes.

Pode-se estimar o tipo de agregação da molécula calculando-se o parâmetro de empacotamento crítico (CPP) através da fórmula $v/a.l$. Este valor é calculado nas condições de equilíbrio termodinâmico no qual as moléculas anfifílicas se auto-agregam, apresentando uma área superficial (a) da região da cabeça polar com energia de interação mínima e assumindo que as cadeias hidrocarbônicas se comportam como fluidos, ou seja, que o volume (v) seja constante a uma temperatura fixa, e onde l é o comprimento máximo ou crítico da cadeia hidrocarbônica. O diâmetro das micelas esféricas é limitado pelo comprimento da cadeia hidrocarbônica do surfatante, sendo o seu tamanho determinado pela interação repulsiva entre as cabeças polares, importante no estabelecimento do mecanismo de micelização, estudado sob um enfoque ou de equilíbrio reacional ou de equilíbrio de fases [14-16]. Alguns dos agregados que podem ser formados em função do CPP encontram-se na Figura 1.

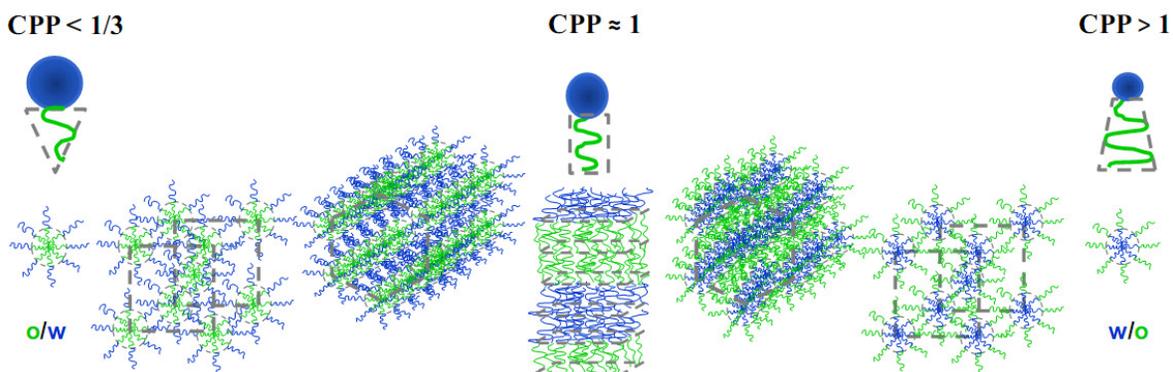


Figura 1. Tipos de agregados formados de acordo com a geometria das moléculas, onde a parte azul (—) representa o grupo hidrofílico e a parte verde (—) o grupo hidrofóbico.

Micelas em soluções diluídas são agregados esféricos e em soluções concentradas de surfatante apresentam-se na forma de cilíndricos ou

bicamadas. O arranjo destas estruturas, em função da variação dos parâmetros citados acima, forma agregados como as fases cúbicas, hexagonais ou lamelares, respectivamente. Em soluções com pouca presença de água estruturas reversas são formadas, ou seja, o meio contínuo passa a ser o oleoso. Ainda em relação ao CPP, os surfatantes que possuem o grupo hidrofílico muito maior que o grupo hidrofóbico, apresentará pequenos valores deste parâmetro ($CPP < 1/3$), desta forma seu arranjo será em forma de cone formando assim fases normais (O/A). Se a diferença entre estes grupos for pequena ($CPP \approx 1$) as moléculas irão se empacotar na forma de cilindros, formando bicamadas. Se o contrário ocorrer, ou seja, se a parte hidrofóbica for muito maior que a parte hidrofílica o arranjo será em forma de cone truncado, formando assim fases reversas (A/O).

Uma mistura dos dois componentes, já comentado neste trabalho (surfatante e óleo), adicionado a mais um componente (água) à temperatura e pressão constantes pode ser utilizado para a construção do diagrama de fases que mostrará as condições de equilíbrio de fases específicas. Este diagrama é representado por um triângulo equilátero em que o vértice do triângulo corresponde às substâncias puras, os lados do triângulo formam sistemas binários e qualquer ponto dentro do triângulo representa uma mistura dos três componentes. A sua construção nos informa as interações moleculares que ocorrem no sistema mostrando assim o seu comportamento.

Ainda sobre surfatantes, a classificação que encontramos na literatura pode se apresentar de inúmeras formas, por exemplo, podem ser classificados quanto à forma de aplicação sendo designados como emulsificantes, agentes espumantes, agentes umectantes, dispersantes. No entanto, este tipo de classificação é usado basicamente para trabalhos de origem confidencial que necessitam ocultar informações importantes como a natureza química do

surfatante. Podem ainda ser classificados de acordo com suas propriedades físicas; com o tipo de grupo funcional presente entre a parte hidrofílica e hidrofóbica; ou ainda, de acordo com a sua estrutura química. Este último tipo é o mais usual e a mais simples forma de classificação dos surfatantes feita com base na natureza da funcionalidade do grupo da cabeça polar, podendo ser classificados como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e zwitteriônicos [14-17].

Neste trabalho uma maior ênfase será dada aos surfatantes não iônicos, mais especificamente aqueles formados à base de silicona, chamados aqui de surfatantes siliconados. Surfatantes não iônicos constituem a segunda maior classe de surfatantes e como características principais podemos mencionar ausência de cargas, compatibilidade com outros surfatantes, não são sensíveis à água com elevado conteúdo mineral (água dura) e são em sua maioria, formados por grupos etoxilados, cuja solubilidade é altamente dependente da temperatura [18].

A grande diferença dos surfatantes utilizados neste trabalho quando comparados aos surfatantes não iônicos mais comumente citados na literatura é a substituição da cadeia formada por hidrocarbonetos por uma cadeia de siloxano. O destaque que surfatantes siliconados tem em pesquisas está relacionado às características especiais que os diferem em muitos aspectos dos demais surfatantes. Como propriedades únicas que estes surfatantes apresentam têm-se: a presença da cadeia siloxano como grupo hidrofóbico, a capacidade de reduzir a tensão superficial a 20dyn/cm comparado a 30dyn/cm dos surfatantes hidrocarbonetos e atividade superficial em meios aquosos e não aquosos [18]. Ainda assim em soluções aquosas apresentam um comportamento auto-associativo similar aos demais surfatantes formando agregados (micelas) e fases líquido-cristalinas, do mesmo tipo que os outros

surfatantes e seguindo a mesma tendência de fases em relação à estrutura molecular.

Quanto à sua estrutura química, a cadeia de polissiloxano é modificada de acordo com a funcionalidade. Se alguns dos grupos metil na cadeia de um poli(dimetilsiloxano) são substituídos por outros grupos (por exemplo, fenil), produtos com diferentes propriedades podem ser obtidos dependendo da proporção de grupos metil na molécula. A Figura 2 mostra uma fórmula geral de um polissiloxano organicamente modificado por vários substituintes de grupos orgânicos, estas substituições controlam a solubilidade e a compatibilidade conforme a aplicação.

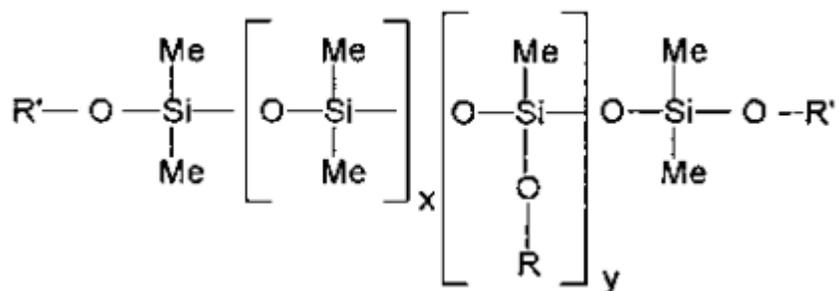


Figura 2. Estrutura genérica de um siloxano organo-modificado, onde $R = H$, grupos orgânicos, Cl , entre outros.

As três estruturas moleculares mais comuns de surfatantes siloxanos são copolímeros do tipo pente, também conhecido como enxertados; copolímeros ABA, em que o “B” representa a parte de siloxano; e os surfatantes trissiloxanos. Estes surfatantes são ilustrados na Figura 3a-c, respectivamente e neste trabalho, durante a parte de caracterização dos surfatantes pode-se identificar que duas destas estruturas (Figura 3a e 3c) serão utilizadas como objeto de estudo no desenvolvimento desta pesquisa.

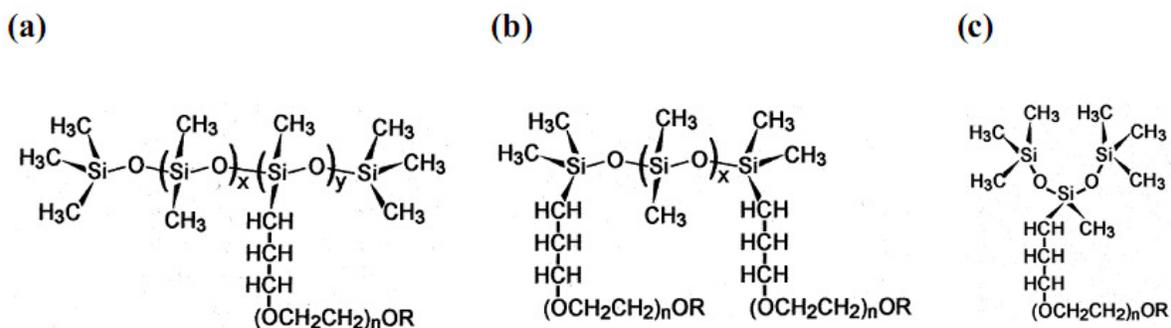


Figura 3. Estrutura molecular dos surfatantes siloxanos: (a) tipo “pente”, cujo R pode ser representado por grupos terminais tais como $-H$, $-CH_3$ ou $-O(O)CCH_3$, (b) tipo ABA e (c) trissiloxanos.

O comportamento de fases padrão dos surfatantes trissiloxanos $M(D'E_nR)M$ é similar à série de hidrocarbonetos C_iE_j , mas por causa da diferença na forma e no tamanho da parte hidrofóbica, o comportamento de fases sofre mudanças quando se trata longos grupos EO. Um exemplo claro deste comportamento será citado na seção posterior em uma pesquisa desenvolvida por He *et al.* [19].

Quanto à sua aplicação, surfatantes à base de silicona são amplamente empregados, por exemplo, no preparo de materiais nanoestruturados, incluindo templates de materiais inorgânicos e preparo de vesículas polimerizadas, como agentes umectantes (característica dos trissiloxanos), produtos farmacêuticos e de uso pessoal, aditivos de tintas, etc [20-23]. A maioria dos estudos que envolvem a formulação de sistemas como, por exemplo, microemulsões, empregam hidrocarbonetos como fase oleosa. Entretanto, a possibilidade de usar óleos poliméricos atualmente tem recebido grande atenção, visto que anteriormente não se tinha conhecimento sobre o

comportamento das fases formadas por esses sistemas. O desenvolvimento de trabalhos envolvendo tanto fluídos de silicona como surfatantes siliconados são escassos, entretanto algumas publicações que relacionam tais componentes e apresentam fases em equilíbrios formados por óleos e surfatantes siliconados são mostrados a seguir.

1.1.3 Revisão da Literatura: Siliconas e Surfatantes Siliconados

He *et al.* [19], estudaram as microestruturas e as fases formadas por surfatantes siliconados como trissiloxanos polietoxilados, por métodos como microscopia sob luz polarizada e técnicas de espalhamento de raios-X e nêutrons. A partir deste estudo eles observaram que esse tipo de surfatante tem comportamento similar aos hidrocarbonetos etoxilados (C_mEO_n) em relação à sua dependência com o grau de etoxilação do surfatante. Neste caso em que foram avaliados diferentes graus de etoxilação o aumento da hidrofobicidade tende à formação de estruturas de alta curvatura como fases micelares e hexagonais para EO_{18} e de curvatura zero como a fase lamelar para EO_8 . Outro resultado importante é observado para surfatantes trissiloxanos de baixo grau de etoxilação (EO_5 e EO_8) em água que formam fases bicontínuas similar ao encontrado em alguns sistemas binários C_mEO_n /água.

Utilizando os mesmos tipos de técnicas Li *et al.* [24,25] caracterizaram sistemas constituídos por água, diferentes óleos de silicona e diferentes trissiloxanos, e observaram comportamento similar para todos os sistemas avaliados, com a presença de regiões de microemulsão em uma região rica em surfatante e outra rica em água, e de fases líquido-cristalinas. Nestes sistemas ternários fases líquido-cristalinas cúbicas foram encontradas junto com fases lamelares e hexagonais que continuaram formadas em temperaturas

substancialmente altas, equivalente ao que acontece no sistema binário surfatante e água.

Resultados semelhantes aos obtidos por He *et al.* em relação à fase bicontínua também foram observados por Li *et al.*, neste caso essa região aparece em uma faixa estreita de temperatura, porém alta, acima da fase lamelar para o EO₁₀. A fase lamelar neste estudo foi a região dominante para o sistema com EO₆ e o espaçamento entre as lamelas é inversamente proporcional à concentração do surfatante e varia muito pouco com a quantidade de óleo. Para óleos de silicóna de baixa massa molar as regiões em que se encontram as fases mudam para altas temperaturas e levam à formação de fases altamente estruturadas como cúbicas. Já os óleos de alta massa mudam as regiões de microemulsão para altas temperaturas e concentrações de surfatante.

Desta forma, observa-se a partir destes trabalhos que os surfatantes trissiloxanos polietoxilados são capazes de formar fases micelares e mesofases e que a curvatura das estruturas formadas aumenta com o aumento do grupo hidrofílico, neste caso, o polietoxilado. Outra observação importante está relacionada à natureza do óleo que parece mudar as microestruturas em direção a agregados de curvatura positiva e aumenta a temperatura de estabilidade das fases. Um exemplo é o caso do surfatante trissiloxano com EO₁₀ que com o óleo D₄ (octametilcilotetrassiloxano) forma fase cúbica, que não é formada no sistema binário, e em faixas de altas temperaturas formam a fase hexagonal.

Outros trabalhos interessantes foram publicados por Kunieda *et al.* [26-28] e envolvem copolímeros polietoxilado-polidimetilsiloxano de arquitetura A-B. Tais estudos observaram também que a formação das estruturas auto-organizadas é altamente dependente do comprimento da cadeia EO e da cadeia

do poli(dimetilsiloxano) ou ainda da razão volumétrica da cadeia EO para o surfatante, nV_{EO}/V_s , que está relacionado ao valor do HLB. Observou-se também que quando a cadeia de EO do surfatante aumenta, a curvatura da camada de surfatante tende a mudar de negativo para positivo e quando a cadeia hidrofóbica aumenta o resultado obtido é o contrário. No entanto, em ambos os casos, a área seccional transversal efetiva do surfatante na interface do agregado aumenta com o aumento da cadeia EO ou de poli(dimetilsiloxano). Portanto, a curvatura da camada de surfatante, sobretudo depende do balanço entre o comprimento das cadeias hidrofílicas e hidrofóbicas como previsto por Griffin e Winsor [29].

O comportamento de fases e as microestruturas de quatro trissiloxanos polietoxilados em solução aquosa foram estudados por Hill *et al.* [30]. Um dos aspectos mais importantes no trabalho de Hill *et al.* é a variação do grupo da extremidade referente à letra R na estrutura $((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{7-8}\text{OR}$ que neste caso foi substituído por $-\text{OH}$, $-\text{OMe}$, ou $-\text{OAc}$. Observou-se neste trabalho que a terminação (R) tem um impacto grande no comportamento de fases ao compararmos com a estrutura hidrofóbica do siloxano, sendo que esta diferença na extremidade da estrutura desloca significativamente as fases formadas para baixas concentrações de surfatante e baixas temperaturas.

Em trabalho recente Waldehaug *et al.* [31,32] avaliaram amostras de microemulsões compostas por água, surfatante trissiloxano e decanol usando ressonância magnética nuclear (RMN) e espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS) para determinar as estruturas das soluções variando a composição e a temperatura. De forma resumida o que se observa neste estudo é a divisão dos resultados em três fases: microemulsões do tipo água-em-óleo, óleo-em-água e entre essas duas, uma fase bicontínua.

Esses resultados foram obtidos a partir do coeficiente de difusão dos componentes e após ajustes nas curvas de SANS em que se observou que as estruturas formadas por esse sistema estão relacionadas à concentração de surfatante, ou seja, em baixas concentrações (<25%) encontram-se micelas de óleo-em-água; em uma faixa próxima a 50% têm-se estruturas bicontínuas com espessuras do filme de 10-16Å; e finalmente em concentrações acima de 60% o sistema gradualmente se transforma em água-em-óleo. Este tipo de resultado é razoável, visto que podem ser relacionados aos obtidos por sistemas do tipo C_mE_n , onde a tendência das estruturas formadas em função da concentração do surfatante pode ser justificada pela hidratação do grupo EO da cabeça polar do surfatante. Deste modo, com o aumento da concentração do surfatante têm-se a diminuição da hidratação deste grupo e também da curvatura dos agregados micelares [31,32].

Outro trabalho relacionado à microemulsões bicontínuas é retratado por Sharma *et al.* [33,34]. Em um destes trabalhos eles observaram a formação de uma estreita fase formada por uma microemulsão bicontínua para o sistema constituído por água, uma mistura de diferentes copolímeros siliconados (20%POE-GIS + 30%PEPTME + 47,5%POE/POP-PDMS + 2,5%AO) e como fase oleosa o poli(dimetilsiloxano) (PDMS). A fase identificada como L_3 foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e reologia. Resultados de reologia mostraram que a variação na temperatura aplicada ao sistema altera a fase formada. Microemulsões bicontínuas são formadas em baixas temperaturas (até 25 °C) e quando se aumenta a temperatura (acima de 45°C) a viscosidade é quase constante na faixa de taxa de cisalhamento estudada com um comportamento Newtoniano, sugerindo assim a mudança de fase para a formação de agregados esféricos.

Um trabalho de Yan *et al.* [35] apresenta um estudo interessante do comportamento agregativo de surfatantes à base de silicóna em meio aquoso. Neste estudo a presença do SDS ao sistema induz à transição de vesículas para micelas. A presença de fases como vesículas multi e uni-lamelares, bem como micelas esferoidais e alongadas são encontradas coexistindo no sistema. Estruturas como vesículas são altamente aplicáveis e merecem destaque quando formadas por estes surfatantes.

Um tipo de aplicação para sistemas formados por surfatantes silicónados a partir da obtenção de vesículas para sistemas de liberação de fármacos foi apresentado recentemente por Wang *et al.* [36]. Neste trabalho três surfatantes tetrassiloxanos com partes de óxido de etileno e açúcares foram sintetizados e caracterizados, sendo usados para a obtenção de vesículas esféricas em meios aquosos que foram avaliadas por espalhamento de luz dinâmico (DLS) e TEM. O encapsulamento do corante azul de bromofenol, usado para monitorar a migração de moléculas em experimentos com fragmentos de DNA, à vesícula é um indicativo de uma possível aplicação deste sistema.

Outros sistemas que podem ser desenvolvidos e até mesmo aplicados quando se tem conhecimento do comportamento destes surfatantes em meio aquoso são as nanoemulsões. A caracterização das fases formadas possibilita a formação de tais sistemas de uma forma simples e que não requer custos elevados para a sua produção em escala industrial. Uma descrição mais detalhada das nanoemulsões neste trabalho será apresentada a partir deste momento.

1.2 Nanoemulsões

A etapa final deste trabalho relata o procedimento para formação de nanoemulsões a partir das fases obtidas utilizando siliconas e surfatantes siliconados em água. Nanoemulsões são citadas na literatura com diferentes nomenclaturas sendo também conhecidas como miniemulsões, microemulsões instáveis, submicroemulsões, entre outros. Sua definição é encontrada em função de seu tamanho, por exemplo, são sistemas que tem um aspecto transparente ou translúcido quando apresentam tamanhos de gotas inferiores a 200 nm e um aspecto leitoso quando têm tamanhos entre 200 e 500nm. Essa faixa de tamanho para as nanoemulsões ainda não é muito bem definida, pois observamos diferentes faixas de valores para identificar tal sistema. De forma geral pode ser definida como uma dispersão onde o tamanho das gotas dispersas está em uma escala nanométrica e que se encontra entre o tamanho de outros dois sistemas, as microemulsões e as emulsões [37-42].

Como característica principal deste sistema pode-se citar a sua metaestabilidade. Diferente das microemulsões que são sistemas termodinamicamente estáveis, as nanoemulsões são estáveis apenas cineticamente, ou seja, possuem “estabilidade” por um longo período (meses ou anos). Essa estabilidade cinética, assim como em outros sistemas, está relacionada à presença de surfatantes na interface que estabilizam e inibem a coalescência das gotas [43]. Embora pudéssemos inicialmente supor que não existem diferenças significativas entre as nanoemulsões e emulsões ou microemulsões, além dessa faixa de tamanho que ainda não é bem definida, na verdade as propriedades físicas das nanoemulsões podem ser bastante diferentes destes outros sistemas citados acima.

Por exemplo, às nanoemulsões possuem uma área interfacial da fase dispersa muito grande em relação ao volume total da dispersão quando comparado as emulsões. Conseqüentemente, os fenômenos relacionados à deformação das gotas são mais pronunciados nas nanoemulsões que nas emulsões. Outra propriedade física está relacionada a uma característica deste sistema já citada anteriormente. Seu aspecto transparente ou levemente azulado tem uma relação com o tamanho das gotas que é menor que o comprimento de onda do visível. Já às emulsões possuem um forte espalhamento na luz visível tendo assim uma aparência branca [43]. O seu pequeno tamanho comparado as emulsões, proporciona uma maior estabilidade evitando *creaming* (sedimentação). Neste caso o movimento Browniano, e conseqüentemente a taxa de difusão, são maiores que a taxa de sedimentação provocada pela força da gravidade. Portanto, a difusão molecular e o *Ostwald ripening*, que ocorre pela polidispersão e diferença de solubilidade entre as pequenas e grandes gotas, são os principais mecanismos que desestabilizam as nanoemulsões [44-46].

Já quanto aos métodos de obtenção é necessário fornecer energia para formar as nanoemulsões, visto que elas não se formam espontaneamente. Esta energia pode ser fornecida por um dispositivo mecânico. Neste caso, homogenizadores de alta-pressão ou o ultra-som são capazes de fornecer energia mecânica suficiente para promover uma taxa de cisalhamento capaz de deformar as gotículas [39,47]. Esse *método de alta energia* que se aplica ao sistema gera forças que podem romper as gotas da fase dispersa, superando a diferença de pressão interna e externa do sistema (Lei de Young-Laplace). Contudo, nanoemulsões podem ser obtidas também alterando as propriedades físico-químicas do sistema, sendo conhecido como *métodos de baixa energia*. O processo de ocorrência pode ser transicional ou catastrófico. A vantagem

deste método é o uso da energia obtida nos agregados a partir de alterações no sistema como mudanças de propriedades do meio ou pela variação na fração volumétrica de água ou óleo do sistema [48,49].

A forma de obtenção de nanoemulsões utilizando métodos de baixa energia terá maior ênfase neste trabalho, pois o mesmo tem como objetivo formar nanoemulsões a partir deste método. O método de baixa energia transicional ocorre quando há um equilíbrio entre a afinidade do surfatante tanto pela fase aquosa quanto pela fase oleosa, ou seja, há um balanço entre as partes hidrofílicas e hidrofóbicas do surfatante no sistema. Esse balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) pode sofrer variações, por exemplo, pela temperatura, pela presença de outro surfatante com diferente HLB ou ainda pela presença de cargas de outros constituintes que possam afetar o pH [50-52].

A alteração de temperatura é um método comum que aplica baixa energia ao sistema e é conhecido como inversão de fases pela temperatura (*Phase Inversion Temperature-PIT*). Em sistemas que apresentam como um dos constituintes surfatantes não iônicos poli(etoxilados) a mudança de temperatura favorece a inversão de fases, por exemplo, se o sistema é do tipo O/W o aumento da temperatura inverte as fases sendo que o óleo passa a ser a fase contínua (W/O). Isso ocorre por causa da desidratação do grupo poli(etoxilado). Com a diminuição da temperatura o sistema passa por um ponto de curvatura zero em que a tensão interfacial é mínima, promovendo a formação de gotas muito pequenas como as nanoemulsões [39].

O outro método de baixa energia é a inversão de fases pela alteração da fração volumétrica (*Emulsion Phase Inversion-EPI*). Neste caso a inversão de fases é realizada pela adição da componente que se pretende ter como meio contínuo. A adição de óleo, por exemplo, em um sistema de O/A terá como

resultado final um sistema A/O, mas antes que ocorra a inversão de fases esse sistema formará uma estrutura intermediária de monocamadas de surfatantes com canais de água e óleo ou ainda podem formar mesofases, que possuem baixa curvatura [39,41,50]. A Figura 4 representa de forma resumida os métodos PIT e EPI em função da fração volumétrica de água.

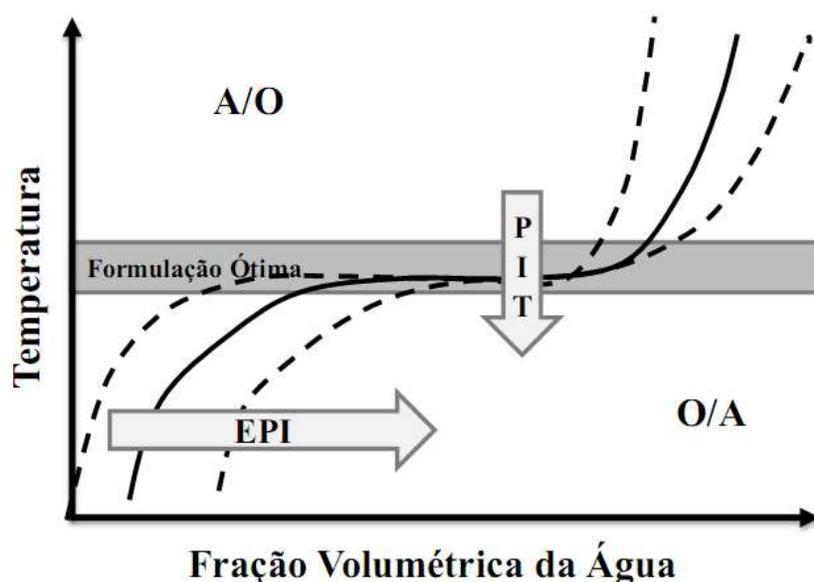


Figura 4. Ilustração esquemática dos métodos de inversão de fases por temperatura (PIT) e por fração volumétrica (EPI) para o preparo de nanoemulsões. Adaptado da referência 39.

Na Figura 4 a linha contínua representa a inversão local e a linha tracejada marca a zona de histerese. Dentro da região identificada como “formulação ótima” e na inversão de fases local (linha contínua) a tensão interfacial é mínima. Pelo método de baixa energia o sistema que apresenta a tensão interfacial muito baixa facilita a formação de gotas muito pequenas. O emprego destes métodos para a formação de nanoemulsões é extremamente vantajoso quando comparado aos métodos de alta energia, que requer um

custo muito elevado tornando-se inviável industrialmente. O conhecimento do comportamento do sistema, por exemplo, caracterizando as fases formadas pelos constituintes, como microemulsões bicontínuas e mesofase lamelar em que o surfatante já se encontra de uma forma favorável a formação de nanoemulsões é extremamente importante e vem sendo objeto de muitos estudos.

As características que as nanoemulsões apresentam como a sua aparência translúcida ou transparente e sua metaestabilidade as tornam interessantes para pesquisas e aplicações práticas (cosméticos, produtos farmacêuticos, agroquímica, alimentos, entre outros). A incorporação de corantes fluorescentes e outras moléculas dentro das nanoemulsões possibilitam a aplicação destes sistemas como sondas para explorar células vivas e liberação de fármacos. Na indústria de produtos pessoais e alimentos, as nanoemulsões tornam-se interessantes alternativas sendo atraentes tanto no ponto de vista reológico como óptico, podendo ser aplicadas como hidratantes, desodorantes e protetores solar, sem deixar resíduos. Seu pequeno tamanho de gotas provavelmente aumentará o transporte de fármacos ativos e outras moléculas dentro das gotículas através das membranas biológicas, incluindo a pele [43].

Nas indústrias de armazenamento de dados e impressão, aonde esses sistemas também vêm sendo estudados, já se pode imaginar a resolução do uso de gotas em zeptolitros em vez de picolitros. A deposição e manipulação precisa de tais gotas muito pequenas apresentam muitos obstáculos tecnológicos, mas existe um potencial para o desenvolvimento destas pesquisas [43]. Desta forma as nanoemulsões vêm representando uma nova classe de dispersões que podem competir ou superar sistemas semelhantes e assumir um grande papel no setor científico e industrial.

1.2.1 Revisão da Literatura: Nanoemulsões

Algumas pesquisas estão disponíveis na literatura ao se fazer uma busca utilizando as palavras-chave “*nanoemulsions*” e “*silicone*”, isto inclui patentes que muitas das vezes empregam esses sistemas ou constituintes na indústria alimentícia, produtos de uso pessoal e também na área da saúde, como veículo de liberação de fármacos [53-56]. Processos de obtenção de nanoemulsões que envolvem surfatantes siliconados e siliconas em sua maioria empregam métodos de alta energia, o que não é o objetivo deste trabalho. Como exemplo de nanoemulsões O/W formadas com óleo de silicónea utilizando um método de alta energia pode-se citar o trabalho de Graves *et al.* [57]. Neste estudo dados de SANS confirmam pelos dados do fator de forma $F(q)$ que se tratam de esferas com raio médio de 75 nm.

Uma informação importante obtida nesta pesquisa é que como as nanoemulsões interagem através de repulsões de cargas decorrentes da estabilização pelo SDS, alguns aspectos do comportamento da estrutura em função da fração volumétrica podem lembrar o comportamento de partículas carregadas, ao invés de esferas rígidas. Por exemplo, observa-se que a posição do pico no gráfico de intensidade de espalhamento $I(q, \phi)$ para colóides de sílica levemente carregadas muda significativamente com o aumento da fração volumétrica das nanoemulsões (ϕ) para valores maiores de vetor de espalhamento (q) onde são esperados apenas pequenas mudanças como é o caso de esferas rígidas. Então, sistemas de partículas carregadas apresentam um aumento em q_{max} maior do que é previsto para esferas rígidas, isto porque a repulsão pode fazer com que as gotas tornem-se mais fortemente correlacionadas. Outro dado deste trabalho é obtido por de DLS com valores de raio hidrodinâmico próximos a 74 nm.

Esta, no entanto é apenas uma pesquisa que envolve constituintes de interesse deste trabalho, mas que utilizou um método de alta energia (jatos para colisão de gotas) na formação das nanoemulsões. Então alguns trabalhos que utilizam métodos de baixa energia para a formação de nanoemulsões com constituintes diferentes dos empregados nesta pesquisa serviram de base para o desenvolvimento desta etapa. Métodos de baixa energia que utilizam a inversão de fases quer seja por adição da fase contínua quer seja por variação de temperatura são muito aplicados e serão apresentados nesta seção.

Porras *et al.* [58,59] estudaram a formação e propriedades de nanoemulsões a partir de misturas de surfatantes não iônicos (Span e Tween) em diferentes proporções e graus de etoxilação, em água e decano. O preparo das nanoemulsões foi realizado de três maneiras: (a) adicionando-se gradualmente o óleo à mistura água-surfatante, (b) adicionando-se gradualmente água à solução surfatante e óleo e (c) misturando-se todos os componentes até a composição final usando um agitador magnético (aproximadamente 700 rpm a 35°C). Os tamanhos e a estabilidade das gotas foram medidos através da técnica de DLS.

Nanoemulsões W/O com raios entre 30 e 120 nm foram obtidas utilizando o método de baixa energia e o procedimento (c) citado acima. Foi observado que o aumento do raio é proporcional ao acréscimo de água a uma razão surfatante/decano constante. Quanto à estabilidade cinética as nanoemulsões preparadas foram estáveis por semanas, chegando a permanecer até por 3 meses para a mistura de surfatantes Span80:Tween80 (51:49) e Span20:Tween80 (62:38). O raio aumenta com o tempo e em baixas concentrações de água esse aumento é atribuído ao *Ostwald ripening*, e em altas concentrações de água o colapso do sistema é atribuído a coalescência.

Ainda com decano como fase oleosa, um estudo de Wang *et al.* [60-61] mostra a formação de nanoemulsões utilizando também um método de baixa energia. O procedimento realizado foi utilizar amostras de decano, água e brometo de didodecildemetilamônio – lauril éter de pentóxido de etileno (DDAB- $C_{12}E_5$) preparadas em regiões já caracterizadas como fase lamelar ou microemulsões bicontínuas e em seguida diluir com água para a formação das nanoemulsões. Nanoemulsões com 17 nm foram obtidas e investigadas por DLS. A fim de investigar a relação entre a formação de nanoemulsões e a natureza da fase inicial da amostra (bicontínua ou lamelar) estas amostras também foram avaliadas por SANS. Como conclusão tem-se que o mecanismo geral para a formação das nanoemulsões pode estar condicionado à nucleação homogênea das gotas de óleo durante o processo de emulsificação. A diferença entre as duas técnicas está relacionada apenas às mudanças de tamanho em certo período de tempo detectado por DLS e não observado por SANS. A combinação dos resultados de DLS e SANS sugere que a instabilidade das nanoemulsões está ligada ao mecanismo de floculação, que na presença de DDAB aumenta com o aumento das forças repulsivas entre as gotas.

Um estudo para a formação de nanoemulsões de W/O com dois surfatantes não iônicos ($C_{12}E_2$ e $C_{12}E_4$) em água e isohexadecano foi realizado por Peng *et al.* [62] utilizando também um método de baixa energia. Uma composição ótima de isohexano/ $C_{12}E_2$ / $C_{12}E_4$ /água igual a 70:6:4:20 em porcentagem mássica foi encontrada para a formação de nanoemulsões altamente estáveis (200 dias). O estudo de estabilidade foi realizado em função do aumento do tamanho das gotas por DLS e efeitos da quantidade de óleo ao sistema, razão da mistura de $C_{12}E_2$ / $C_{12}E_4$ e concentração de surfatante foram avaliados. Na razão $C_{12}E_2$ / $C_{12}E_4$ apresentada acima o valor do HLB era

próximo de 7,48 e nesta concentração as nanoemulsões possuíam raio de 21 nm. A instabilidade neste caso foi atribuída ao *Ostwald ripening*.

Alguns trabalhos direcionados a áreas específicas, por exemplo, alimentícia, utilizando métodos de baixa energia também são encontrados, como o de Bilbao-Sainz *et al.* [63]. Neste trabalho as nanoemulsões são obtidas pela inversão catastrófica onde sistemas W/O são transformados em O/W pela adição de uma solução de água e surfatante. Nanoemulsões com diâmetro médio entre 115 e 170 nm e baixa polidispersão (<0.2) foram obtidas. A distribuição média do tamanho depende da rápida agitação e concentração de surfatante na amostra, sendo que as emulsões menores e mais estáveis são obtidas em baixas concentrações de surfatante e rápida agitação. A presença de uma mesofase lamelar na transição de fases mostrou-se importante no processo de formação das nanoemulsões.

Neste caso específico, a fase oleosa é formada por um produto comercial comestível *Acetem* que é um óleo de soja parcialmente hidrogenado e que mostra ser um útil transportador de óleos essenciais. As nanoemulsões com *Acetem* e óleos de orégano foram preparadas e os filmes resultantes, apresentaram uma melhor propriedade mecânica e permeabilidade do vapor de água (WVP) que os filmes de proteínas de soja isolada, portanto filmes formados a partir de uma nanoemulsão apresentam melhores resultados nesta aplicação alimentícia. Outros estudos nesta área também são encontrados [64,65].

Outro trabalho interessante na aplicação de nanoemulsões formuladas a partir de métodos de baixa energia, agora na área veterinária foi publicado por Vandamme *et al.*[66]. As nanoemulsões neste trabalho são obtidas para ser aplicadas na distribuição de quantidades controladas de fármacos em bebidas de animais reprodutores, tais como aves, bovinos e suínos, ou ainda na

liberação controlada de fármacos injetáveis que são pouco solúveis em água. Alguns surfatantes não iônicos comerciais utilizados neste trabalho foram selecionados por sua compatibilidade com rotas de administração, podendo ser oral ou parenteral. Como resultado um antibactericida (sulfametazina) e um antiinflamatório (cetoprofeno) foram encapsulados mostrando que as nanoemulsões surgem como um meio de aplicação para o encapsulamento de moléculas bioativas.

Recentemente Galindo-Alvarez *et al.* [67] utilizaram o método de baixa energia (próximo à PIT) como procedimento inicial para a obtenção de nanopartículas de poliestireno cobertas com poli(óxido de etileno). Esse método consiste em aquecer a emulsão inicial de monômeros a uma temperatura menor e próxima à temperatura de inversão de fases (PIT) em que neste ponto é estabilizada pelo resfriamento. Essas gotículas nanométricas são utilizadas como modelos de polimerização de nanoemulsões. Usando como critério principal o tamanho médio das gotículas, os resultados obtidos através desse método foram comparados a resultados de procedimentos já conhecidos de preparação de nanopartículas (ultra-som e agitação mecânica). Surfatantes comerciais como Brij[®] 78 e Brij[®] 700 foram utilizados em água e uma mistura de estireno e hexadecano. Resultados semelhantes ao processo de emulsificação de alta energia como o ultra-som foram obtidos utilizando este método de baixa energia.

2 Objetivos

2.1 Geral

Desenvolver um estudo sobre a caracterização estrutural de sistemas formados por compostos siliconados em água.

2.2 Específicos

Estudar a capacidade máxima de incorporação de água em dois óleos de silicona (linear e cíclico), através da caracterização de diagramas de fases binários e ternários buscando uma melhor compreensão do desenvolvimento de sistemas auto-organizáveis alternativos, formados por compostos siliconados.

Avaliar o comportamento de dois surfatantes siliconados na formação de diferentes fases no diagrama através da interpretação de dados adquiridos utilizando a técnica de espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS) e observar a influência da composição e da temperatura para o sistema.

Formar nanoemulsões utilizando um método de baixa energia, a partir de fases já caracterizadas nos sistemas anteriores.

3 Experimental

3.1 Reagentes

Foram utilizados para a construção dos diagramas de fases, água Milli Q®, surfatantes e óleos siliconados. Os surfatantes utilizados estão descritos conforme informações fornecidas pelo fabricante Dow Corning Corporation. Os surfatantes empregados nestes experimentos foram o Q2-5211 que é uma mistura de compostos constituída de metil(propilhidróxi etoxilado) bis(trimetilsiloxissilano), este com teor maior que 60 %, monoalil éter de óxido etileno (15-40%) e polietileno glicol (menor que 9 %). O outro surfatante empregado neste experimento foi o Aditivo57 que é também uma mistura, mas neste caso constituído de poli (dimetilsiloxano-co-3-óxido de etilenopropilsiloxano) acetato terminal este com teor maior que 60 %, polietileno glicol monoalil éter acetato (7-13%) e polietileno glicol diacetato (3-7%).

A nomenclatura que existe para surfatantes trissiloxanos e que será utilizada também neste trabalho é derivada da literatura dos organossilanos em que estes surfatantes são chamados como $M(D_m D'_n E_n R)M$ onde M representa o grupo trimetilsiloxano $(CH_3)_3-SiO_{1/2^-}$, D_m representa $-(CH_3)_2SiO$, D' representa $-O_{1/2}Si(CH_3)(R)O_{1/2^-}$, onde o grupo R está ligado ao grupo de polietileno que faz ligação com o silício por meio de um propil, e E_n representa o grupo de óxido de etileno, $-(CH_2CH_2O)_nH$. Neste caso, usaremos a nomenclatura $M(D'_7OH)M$ para o Q2-5244 e $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ para o Aditivo 57, onde o OH representa a hidroxila terminal do Q2-5211 e o Ac o grupo acetato terminal do Aditivo 57 [24,25,68], cujas estruturas são

mostradas a seguir na Tabela 1. A caracterização destes surfatantes será apresentada posteriormente na seção 4.2 de Resultados.

Tabela 1. *Nomenclatura e estrutura dos surfatantes siliconados utilizados para construção dos diagramas de fases.*

Surfatantes Siliconados	
Nomenclatura	Estrutura
M(D'E ₇ OH)M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad (\text{CH}_2)_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
M(D ₁₈ D' ₃ E ₁₈ Ac)M	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \quad \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_{18} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Como fase oleosa utilizou-se o fluido 244 (F244) que é uma mistura de octametilciclotetrassiloxano (teor maior que 60%) e hexametilciclotrissiloxano, e também o fluido 200 (F200) que contém um teor maior que 60% de poli(dimetilsiloxano) (PDMS; terminação $-\text{SiMe}_3$). Neste trabalho o fluido 244 será denominado como D4, devido à predominância do octametilciclotetrassiloxano e o fluido 200 terá como denominação $MD_{15}M$. As estruturas dos solventes que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. *Nomenclatura e estrutura dos solventes siliconados utilizados para a construção dos diagramas de fases.*

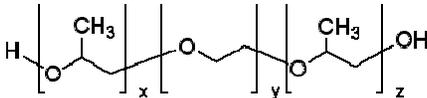
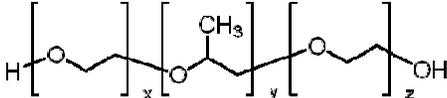
Solventes Siliconados	
Nomenclatura	Estrutura
D4	
$MD_{15}M$	

Pode-se observar que tanto os surfatantes quanto os óleos testados são misturas de diferentes compostos. No caso particular dos surfatantes, que são estruturas não-iônicas etoxiladas, a polidispersão dos grupos EO já pressupõe uma mistura. Por este motivo foram realizados procedimentos iniciais na tentativa de identificar e separar a quantidade de polietileno glicol presente no

surfatante $M(D'E_7OH)M$, conforme metodologia descrita por Schmitt [69], e mostrada no tópico posterior (seção 3.2). Ainda assim, todos os componentes foram usados no preparo de diferentes amostras, conforme recebidos. Os surfatantes e os óleos siliconados utilizados nestes experimentos foram gentilmente concedidos pela *Dow Corning Corporation*.

Neste trabalho utilizou-se também para construção de diagramas de fases, alguns copolímeros bloco como surfatante. Duas seqüências de bloco foram avaliadas, copolímeros tribloco $EO-PO-EO$ e $PO-EO-PO$. Os copolímeros foram selecionados com diferentes massas molares e diferentes proporções dos grupos e todos foram adquiridos da *Sigma Aldrich*. A Tabela 3 mostra algumas informações sobre os tri-blocos selecionados.

Tabela 3 Relação dos copolímeros tribloco avaliados para construção do diagrama de fases

Copolímeros	Estrutura Química	%EO (m/m)	Massa Molar Nominal (gmol^{-1})	Índices		
				<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pluronic [®] RPE 2520		20	3100	21	14	21
Polipropileno glicol - Polietileno glicol - Polipropileno glicol		50	2000	9	23	9
		10	3300	26	8	26
Synperonic [®] PE/L 31		10	1100	1	17	1
Synperonic [®] PE/F 38		80	4700	43	16	43
Synperonic [®] PE/L 43		30	1850	6	22	6
Synperonic [®] PE/P 103		30	4950	17	60	17
Synperonic [®] PE/P 108		80	14600	137	44	137
Synperonic [®] PE/P 121		10	4400	5	68	5

Além destes copolímeros foram testados também alguns surfatantes fluorados (ver Tabela 4), que são mais efetivos, quando comparados aos surfatantes hidrocarbônicos, na diminuição da tensão interfacial da água, facilitando a incorporação da mesma ao meio. Tais surfatantes foram adquiridos do grupo Atochem/Atofina/Arkema, atualmente incorporados pela Dupont (França), e têm as seguintes denominações, estruturas químicas e aspectos:

Tabela 4 *Relação dos surfatantes fluorados avaliados para construção do diagrama de fases*

Surfatante Fluorado	Estrutura Química	Características
F 1185	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{-SO}_3^-\text{Na}^+$	sólido branco fino, miscível em água
F 1176	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-\text{K}^+$	sólido amarelado fino, pouco miscível em água
F 1098	$\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{H})\text{-C}_5\text{H}_4\text{ (CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-)$	sólido amarelado fino, pouco miscível em água

3.2 Caracterização dos surfatantes siliconados

A caracterização dos surfatantes foi realizada utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono (^{13}C) e hidrogênio (^1H), sendo possível a identificação do componente predominante tanto do

M(D'E₇OH)M quanto do M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M. As amostras para as medidas de ressonância foram preparadas com água deuterada (D₂O). Foi utilizado um espectrômetro de RMN Bruker operando na frequência de 300 MHz para ¹H e 125 MHz para ¹³C.

Outro procedimento realizado com o surfatante M(D'E₇OH)M e que foi citado anteriormente (Ver seção 3.1), determina a porcentagem de polietileno glicol (PEG) em produtos etoxilados utilizando métodos de extração [69]. É importante ressaltar que este procedimento foi realizado apenas para quantificar a quantidade de PEG presente no surfatante, pois o mesmo foi utilizado conforme adquirido pelo fabricante. O procedimento inicia-se pesando aproximadamente 10g de amostra em um funil de separação de 250mL. Adiciona-se 50mL de acetato de etila e 50mL de uma solução saturada de NaCl (293g/L H₂O). Agita-se por 2 minutos e em seguida deixa-se em repouso até a observação da separação de fases. Retira-se a fase aquosa (fase inferior) e adiciona-se ao acetato de etila (fase superior) mais 50 mL de NaCl. Junta-se essa nova fase aquosa à anterior e acrescenta-se 50 mL de acetato de etila, para outra lavagem. A fase aquosa obtida é então adicionada em outro funil de lavagem com 50 mL de clorofórmio. Esse procedimento de lavagem com o clorofórmio é repetida mais duas vezes. A solução resultante é transferida para um balão que é então pesado pra se obter o valor total da massa (balão, clorofórmio e extrato). Por evaporação separa-se o clorofórmio do extrato, que em seguida é purificado pela lavagem com acetona. Os cristais de NaCl são filtrados e a acetona é evaporada. Em seguida o extrato restante é secado a 50°C por 1h. Após o resfriamento é finalmente pesado de onde se obtém a massa de polietileno glicol presente na amostra.

3.3 Preparação das amostras para construção do diagrama de fases

As amostras foram preparadas pesando-se diferentes proporções destes constituintes (Ver seção 3.1) em tubos para ampolas que eram em seguida selados com chama para não haver perda dos componentes. As amostras foram homogeneizadas utilizando um agitador Vortex, logo após centrifugadas a 25°C por alguns dias e depois mantidas em ambiente termostaticado. Durante este período eram observadas mudanças em seu aspecto físico (separação de fases) que cessavam ao alcançar o equilíbrio químico, que ocorre em algumas amostras em aproximadamente três semanas. Essas amostras eram depois analisadas qualitativamente sob luz polarizada para observação da presença de sistemas anisotrópicos (lamelares e hexagonais) e isotrópicos (micelar e cúbica). Observou-se também, de modo visual, alguns aspectos das amostras, tais como, diferença na viscosidade, formação de mais de uma fase e para alguns sistemas alterações de volumes em algumas fases específicas. Tais amostras permaneciam em ambiente termostaticado até a realização das medidas de espalhamento de raios-X em baixo ângulo que ocorriam em aproximadamente três meses após a preparação das mesmas.

Na construção dos diagramas de fases as linhas de fronteiras que delimitam cada região foram desenhadas contínuas ou pontilhadas. As linhas contínuas representam a divisão entre fases que foram determinadas quantitativamente através de amostras próximas a sua demarcação. As linhas pontilhadas representam uma estimativa da posição das fases. Foram preparadas cerca de 1500 amostras em diferentes composições de modo a obtermos o mapeamento dos diagramas. Com este número de amostras pode-se observar o comportamento das fases, por exemplo, verificar o que ocorre com o sistema ao aumentarmos a concentração de água, mantendo a razão

surfatante/óleo. Observou-se também para alguns sistemas a influência da alteração de temperatura, na faixa de temperatura entre 7 e 50°C.

3.4 Caracterização estrutural por SAXS

Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) na linha D11A-SAXS2, foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Esta técnica é destinada a análises de materiais com heterogeneidade eletrônica, caracterização de estruturas fractais, materiais microporosos, separação de microfases, compósitos nanocristalinos, polímeros e blendas, membranas biológicas e proteínas em solução [70]. Esse tipo de técnica nos fornece informações sobre várias características de alguns sistemas, como raio de giro, massa molar e forma da partícula espalhadora [71]. De modo resumido, após identificação visual, procurou-se analisar todas as fases que o sistema apresentava. Estas fases eram injetadas em um porta-amostra termostaticado a 25 °C submetido a vácuo e protegido por mica para que não houvesse o ressecamento. Em seguida era aplicado um feixe sobre a amostra com comprimento de onda pré-definido (1,488 Å). Duas distâncias da amostra-detector (500 e 2500 mm) foram utilizadas e as curvas foram unificadas abrangendo uma maior faixa de análise, ou seja, $0,005\text{Å}^{-1} \leq q \leq 0,67\text{Å}^{-1}$. Os resultados destas medidas foram utilizados para determinarmos os tipos de estruturas e dimensões das diferentes fases em equilíbrio.

Os dados obtidos foram inicialmente tratados utilizando o programa FIT2D específico para esse tipo de análise. É necessário também que os valores de intensidade obtidos sejam corrigidos ($I_{\text{corrigida}}$). Isso é realizado tendo-se os valores da intensidade inicial da amostra (I_{amostra}) e do branco (I_{branco}) e atenuação de ambos (A). Deve-se utilizar também a homogeneidade

do feixe que é monitorada continuamente. O cálculo é feito através da seguinte

$$\text{fórmula } I_{\text{corrigida}} = \frac{\left(\frac{I_{\text{amostra}} A_{\text{amostra}}}{I O_{\text{amostra}}} \right) - \left(\frac{I_{\text{branco}} A_{\text{branco}}}{I O_{\text{branco}}} \right)}{\text{Homogeneidade}}.$$

Após o tratamento de dados obtém-se um espectro de intensidade, I , em função do vetor de espalhamento, q . O vetor q é estabelecido a partir da relação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente e o tamanho do objeto que está espalhando luz. Neste caso ele representa uma distância característica da amostra e está relacionado com a distância de repetição entre os planos da estrutura, d , de acordo com a equação $d=2\pi/q$.

Para estruturas com ordem a longas distâncias, como cristais e fases líquido cristalinas, a interferência construtiva é descrita pela Lei de Bragg, como $n\lambda=2d\text{sen}(\theta/2)$ onde, n é um número inteiro; d é a distância entre os planos na estrutura e $\theta/2$ é o ângulo de difração de Bragg. Desse modo, a interferência construtiva das ondas se dá quando a diferença entre os caminhos percorridos é igual a um número inteiro de comprimento de onda.

A menor unidade de repetição da estrutura cristalina é a cela unitária, cujos índices de Miller h, k, l são utilizados para descrever o arranjo estrutural em três dimensões e denotam o local onde os planos interceptam os eixos da cela unitária. A posição relativa dos picos de difração para uma estrutura hexagonal e lamelar é semelhante, diferindo-se apenas pela presença de um pico entre o primeiro e o segundo da fase lamelar para a estrutura hexagonal. A posição destes picos obedece à equação $q = n 2\pi/d$, em que para a fase lamelar o $n = 1, 2, 3...$ e para a fase hexagonal o $n= 1, 3, 4, 7, 9, 12$ [72-75]. Outros parâmetros ainda podem ser obtidos. No caso da estrutura lamelar pode-se calcular a distância de repetição (d_L) que corresponde à espessura da bicamada (parte hidrofóbica) e a camada aquosa presente, constituída por água e a cabeça polar do surfatante, como pode ser visualizado na Figura 5.

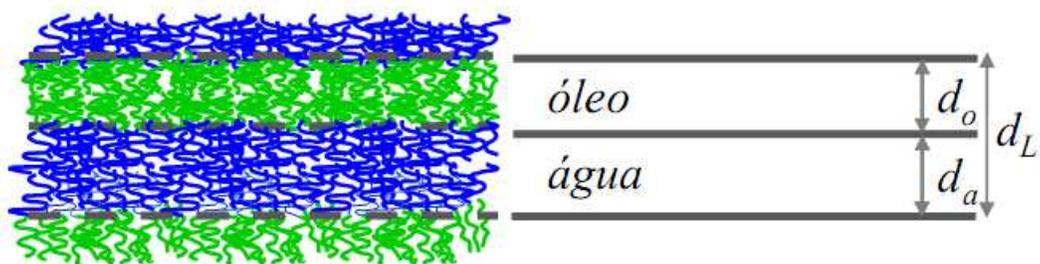


Figura 5. Representação esquemática da estrutura lamelar em que d_o representa a espessura da bicamada formada pela parte hidrofóbica do surfatante e moléculas do solvente oleoso, d_L a distância de repetição formada pela camada aquosa d_a e a parte oleosa d_o . Adaptado da referência 75.

Outra informação que pode ser obtida é a espessura da fase hidrofóbica da lamela (d_o). Sabendo-se a fração volumétrica (ϕ_o) da parte hidrofóbica, que neste caso corresponde às cadeias SiO do surfatante e moléculas do solvente oleoso, obtêm-se a espessura da lamela pela fórmula $d_o = \phi_o d_L$ [72-74]. Já para as estruturas hexagonais, parâmetros como o raio da micela cilíndrica (r_o) e o parâmetro de cela (a_H) podem ser obtidos (Figura 6).

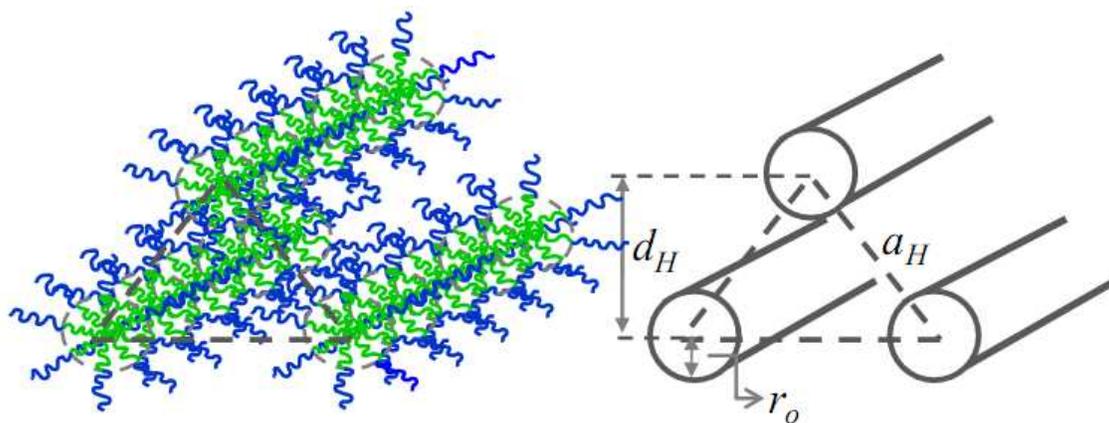


Figura 6. Representação esquemática e indicação dos parâmetros em uma fase hexagonal, parâmetro de cela (a_H), distância entre os planos adjacentes (d_H) e raio da micela cilíndrica (r_o). Adaptado da referência 75.

O valor da d_H é obtido a partir da posição do primeiro pico no espectro de SAXS, o a_H é a distância de um cilindro ao outro na estrutura que pode ser calculado pela equação $a_H=2d_H/\sqrt{3}$ e finalmente os dados do r_o é obtido pela equação $r_o=\{2\phi_o/\sqrt{3\pi}\}^{1/2}d$, onde ϕ_o representa a fração volumétrica da parte hidrofóbica. Os resultados dos cálculos poderão mostrar o comportamento das estruturas com a mudança de composição do sistema.

No caso de amostras das microemulsões bicontínuas os dados obtidos após o tratamento com o FIT2D foram utilizados no programa SASfit vers. 0.93.2 que é próprio para realização de ajustes para modelos estruturais, análises e gráficos de dados de SAXS. Neste trabalho utilizou-se este programa para ajustes dos dados ao modelo de Teubner-Strey [76]. Este modelo descreve o espalhamento a partir de microemulsões bicontínuas [77].

A intensidade de espalhamento para este modelo é $I(q) = \frac{8\pi c_2 \langle \eta^2 \rangle / \xi}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4}$, onde $\langle \eta^2 \rangle \equiv \phi_o \phi_w \langle \Delta \rho^2 \rangle$ e $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ é a diferença na densidade de espalhamento entre o óleo e a água. Isto corresponde à função de correlação isotrópica $\gamma(r)$, que incorpora regiões alternadas de água e óleo $\gamma(r) = \frac{\sin(qr)}{qr} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right)$, onde $q=2\pi/d$. As duas escalas de comprimento na solução, d e ξ , são relacionados a a_1 , c_1 e c_2 via:

$$\frac{d}{2\pi} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{1/2} - \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-1/2} \text{ e } \xi = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{1/2} + \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-1/2}.$$

A representação da estrutura bicontínua, bem como os parâmetros que são obtidos no SASfit após o ajuste utilizando o modelo de Teubner-Strey são apresentados na Figura 7.

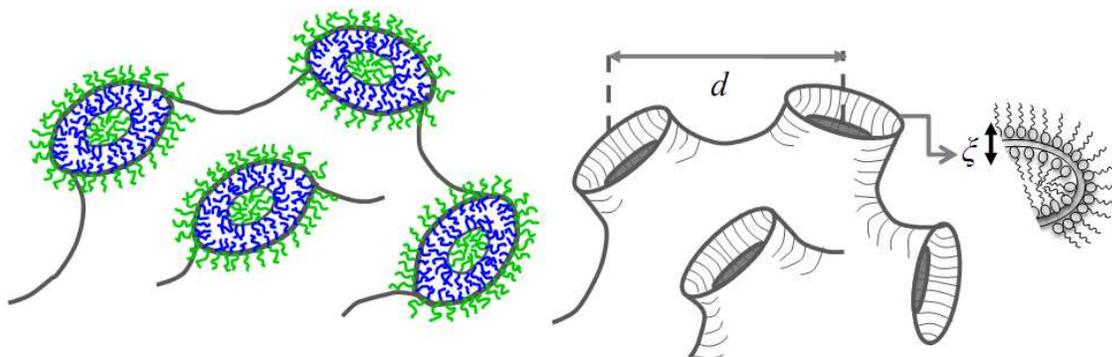


Figura 7. Representação esquemática e indicação dos parâmetros em uma microemulsão bicontínua, distância de repetição (d) e comprimento de correlação (ξ). Adaptado da referência 78.

A escala de comprimento d representa a distância de repetição quase-periódica entre as regiões água e óleo dentro da solução, enquanto que o comprimento de correlação, ξ , corresponde a um comprimento característico para uma variação de densidade eletrônica, mais precisamente representa a espessura da parte hidrofílica da bicamada, neste caso o EO e a água. [77,78].

Através do SASfit vers. 0.93.2 usando ajustes de modelos independentes, tal como aproximação de Guinier, também se pode obter informações sobre parâmetros estruturais. Este tipo de opção foi utilizado para obtermos o raio de giro no caso dos sistemas formados por gotas (esferas) em um meio contínuo. Informações mais detalhadas como equações são apresentadas junto aos resultados.

3.5 Preparo das nanoemulsões

Antes de apresentarmos esta seção é importante mencionar que neste estágio da pesquisa os diagramas de fases citados anteriormente já foram construídos e as fases caracterizadas. A identificação de fases impulsionou o desenvolvimento de uma nova etapa neste trabalho, o estudo de sistemas

amplamente utilizados na indústria e que vem se destacando em inúmeras pesquisas, as nanoemulsões.

Para o estudo das nanoemulsões, amostras foram preparadas ao longo de linhas de diluição da água como representado na Figura 5. Cada ponto no diagrama representa amostras iniciais preparadas com diferentes composições. Observa-se que estas amostras encontram-se no diagrama em regiões caracterizadas como de curvatura baixa (microemulsões bicontínuas) ou nula (fase lamelar), e a critério de comparação algumas amostras fora dessas regiões também foram preparadas.

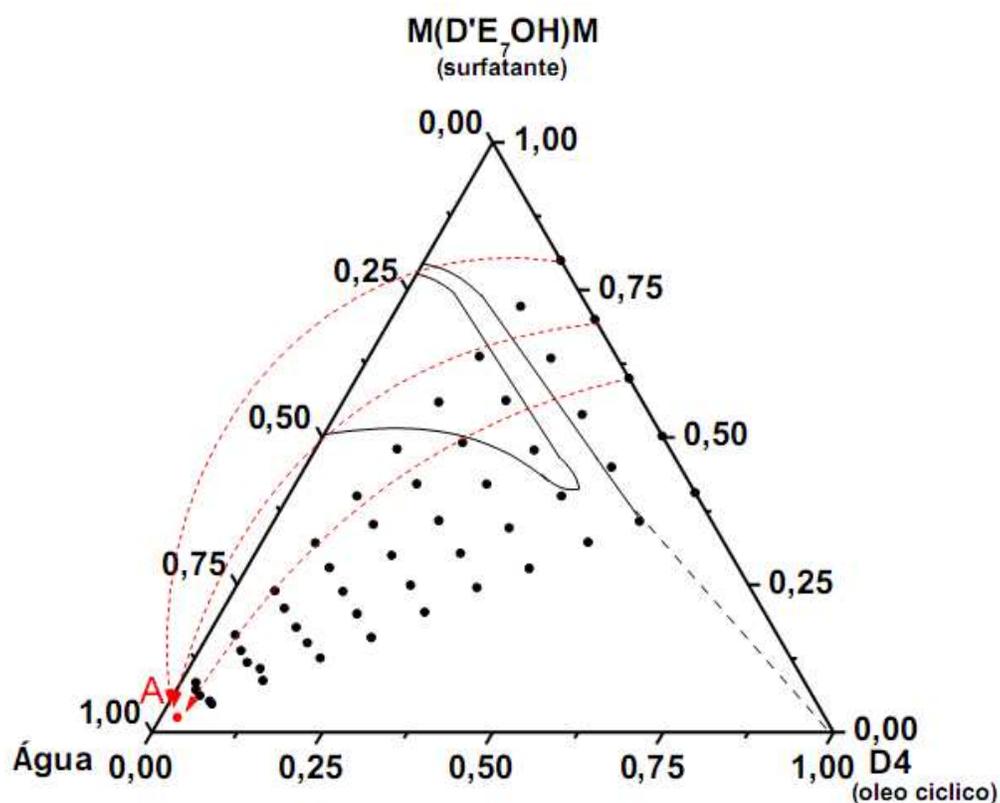


Figura 8. Representação esquemática das linhas de diluição da água para o preparo de nanoemulsões com composição final A. (•) Amostras iniciais que foram diluídas até o ponto A(•). Linhas vermelhas indicando que se adiciona a quantidade de água necessária para alcançar o ponto A.

Com base nos resultados obtidos o diagrama composto por M(D'E₇OH)M/D4/Água foi selecionado para o preparo das nanoemulsões, pois apresentava fases favoráveis à formação das nanoemulsões usando o método EPI. Neste caso também, devido ao conhecimento da ampla aplicação de nanoemulsões na indústria, o Fluido 245 composto basicamente por decametilciclopentassiloxano e que aqui será designado por D5, também foi utilizado.

Então, já conhecendo o comportamento destes constituintes no diagrama, adicionou-se a cada amostra, após o equilíbrio, pequenas quantidades de água até atingirmos a concentração no ponto A (2,5 % de surfatante, 2,5% de óleo e 95% de água). Essa diluição foi realizada sob agitação com auxílio de uma barra magnética (160 a 480 rpm), fazendo uso do método de baixa energia descrito na seção 1.2 da introdução. Após a diluição estas amostras foram filtradas utilizando um filtro Millipore (0,2 µm) para evitar a presença de partículas nas medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS).

Por DLS, utilizando um equipamento Malvern ZetaSizer, obteve-se o raio hidrodinâmico (r_h), geralmente calculado com base em modelos esféricos. O valor médio do raio é determinado através da equação de Stokes-Einstein que considera a variação da taxa de flutuação da intensidade de luz espalhada com a velocidade de difusão. Outra técnica usada foi também o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) que nos fornece outro parâmetro, o raio de giro (r_g). Neste caso a análise dos dados foi realizada em uma região da curva de SAXS com valores muito pequenos de q em que se tem um decaimento exponencial, onde a aproximação de Guinier é válida ($qr_g < 1$). Nesta região pode-se extrair o tamanho da partícula espalhadora através da Lei de Guinier

que depende do r_g , de acordo com a seguinte equação:

$$I(q) = N_p n_e^2 \exp(-q^2((Rg^2)/3)) \quad [79]$$

Assim os dados de SAXS são utilizados para a construção do gráfico $\ln(I) \times q^2$ onde espera-se um comportamento linear com coeficiente angular igual a $-1/3 r_g^2$. Os valores de raio de giro e raio hidrodinâmico também foram utilizados para calcular a razão r_g/r_h que fornece a medida da conformação da geometria; no caso de esferas rígidas esta relação deve ser $r_g/r_h=0,778$ [80].

4 Resultados

4.1 Análise preliminar com diferentes surfatantes

De acordo com o mencionado na parte experimental, foram estudados sistemas constituídos por três componentes, em que se variou a natureza do surfatante (surfatantes siliconados e copolímeros bloco de EO-PO) e fase oleosa (dois óleos siliconados).

Os copolímeros bloco foram selecionados variando-se tanto a proporção de EO quanto de PO e também a ordem dos grupos (EO-PO-EO e PO-EO-PO), a idéia de utilizá-los como surfatantes está relacionado ao fato de que na literatura existem muitos estudos desenvolvidos com estes copolímeros e seu comportamento em sistemas aquosos já é bem conhecido. Sabe-se que a presença de fases líquido-cristalinas em certas concentrações de copolímero é uma característica muito comum para esse tipo de sistema. A formação de sistemas micelares também é observada, não somente em regiões ricas em fase aquosa quanto também ricas em óleo, nos casos de sistemas ternários.

Um levantamento da literatura na área não revelou nenhum estudo envolvendo sistemas com estes copolímeros e óleos de silicona, um dos motivos pelo qual também foram avaliados. Além disso, observou-se em alguns trabalhos de Alexandridis *et al.* [81,82] que a incorporação de água utilizando estes copolímeros é muito eficiente em solventes orgânicos como butanol e xileno, chegando a formar fases L_2 em regiões com até 40% de água. Deste modo os nove copolímeros tribloco citados na seção experimental (Ver Tabela 1) foram avaliados, tendo-se como amostras iniciais os sistemas binários formado por copolímero:D4 nas proporções (75:25, 50:50 e 25:75). A

primeira informação obtida é que os copolímeros tribloco analisados, sem exceções, são insolúveis no óleo de silicón. Com esta informação o objetivo é adicionar pequenas quantidades de água, formando linhas de diluição, até a obtenção de um sistema monofásico transparente e isotrópico, que pela sua composição espera-se que seja uma solução do tipo água-em-óleo.

Como análise preliminar adicionou-se água até o máximo de 20% em massa onde foi observada somente a formação de sistemas bifásicos e trifásicos, e após a obtenção destes resultados quatro copolímeros foram selecionados para uma melhor avaliação. O mesmo procedimento de diluição com água foi realizado com os copolímeros $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$, $PO_9EO_{23}PO_9$, $PO_{26}EO_8PO_{26}$ e $EO_1PO_{17}EO_1$. As linhas de diluição obtidas para os sistemas copolímeros/água/D4 são apresentados de forma resumida nos diagramas mostrados na Figura 9.

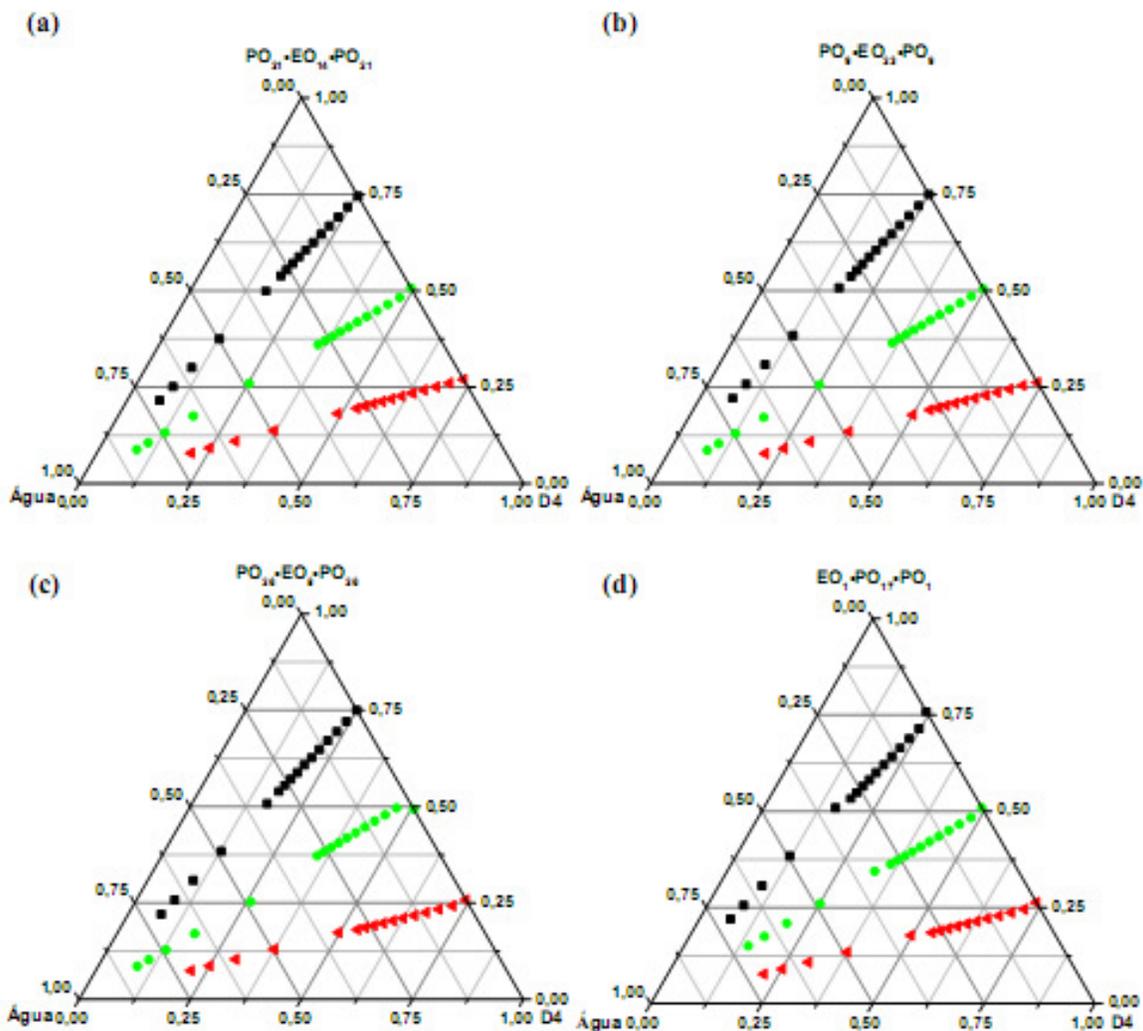


Figura 9. Diagramas de fases formados pelos copolímeros tribloco (a) $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$, (b) $PO_9EO_{23}PO_9$, (c) $PO_{26}EO_8PO_{26}$ e (d) $EO_1PO_{17}EO_1$ mostrando as linhas de diluição da água.

Observou-se que todas as amostras na linha de diluição da água, com o máximo de 26% em massa, formaram apenas sistemas bifásicos e trifásicos, ambas isotrópicas. Nas linhas em que a concentração de água está acima de 50% em massa o mesmo resultado é obtido. Outras regiões dos diagramas formados pelos copolímeros tribloco $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$, $PO_{26}EO_8PO_{26}$ e $EO_1PO_{17}EO_1$ também foram avaliadas (ver Anexo A). Entretanto resultados

semelhantes foram obtidos e em algumas composições, puderam ser observadas fases anisotrópicas, as quais não foram caracterizadas. Algumas amostras preparadas com o copolímero $PO_{26}EO_8PO_{26}$, na região com no máximo 26% em massa de água, foram selecionadas apenas para obtermos a informação da quantidade máxima de água no óleo de silicona. A fase superior ($\phi_{superior}$) neste caso foi avaliada, pois de acordo com testes de solubilidade de corantes, esta fase foi identificada como fase óleo (D4) ou um sistema em que o meio contínuo era oleoso. Os testes para obtermos a quantidade de água foram realizados a partir do método de Karl Fischer. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 10.

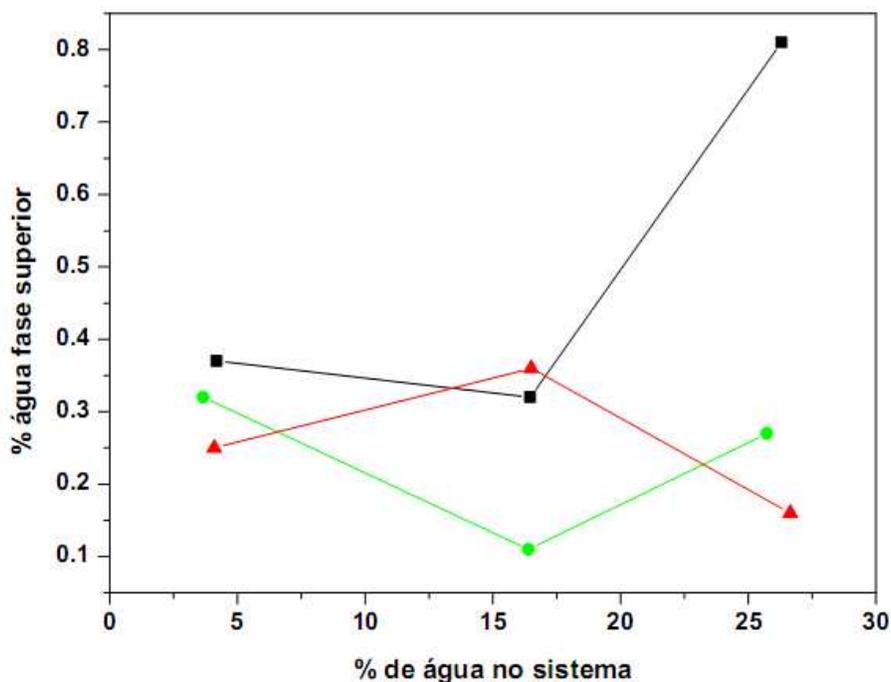


Figura 10. Gráfico da % de água na fase superior em função da % de água adicionada ao sistema. Linha de diluição na razão $PO_{26}EO_8PO_{26}/D4$: ■ 75:25, ● 50:50 e ▲ 25:75. Dados obtidos através do método de Karl Fischer.

O diagrama e a tabela com as composições e características das amostras encontram-se no Anexo B. Os resultados mostram que existe uma semelhança no comportamento para as amostras que se encontram nas linhas de diluição em que a razão $PO_{26}EO_8PO_{26}/D4$ é 75:25 e 50:50, ou seja, diminuem e em seguida aumentam a quantidade de água na fase superior com o aumento da quantidade de água ao sistema. A quantidade máxima de água na fase superior (0,81% em massa) medida através do método de Karl Fischer foi obtida para a amostra que se encontra na linha de diluição com maior razão de $PO_{26}EO_8PO_{26}/D4$.

Com o objetivo de obter mais informações sobre sistemas formados por copolímeros, analisamos por medidas de SAXS a fase inferior e em alguns casos a fase superior do sistema água/D4/ $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$ (Figura 9). Esse estudo foi realizado apenas para avaliarmos o comportamento do sistema, neste caso observar a influência da fase aquosa na distância entre o centro das gotículas (d). A composição, aspecto e o valor de d das amostras identificadas na Figura 11 encontram-se no Anexo C.

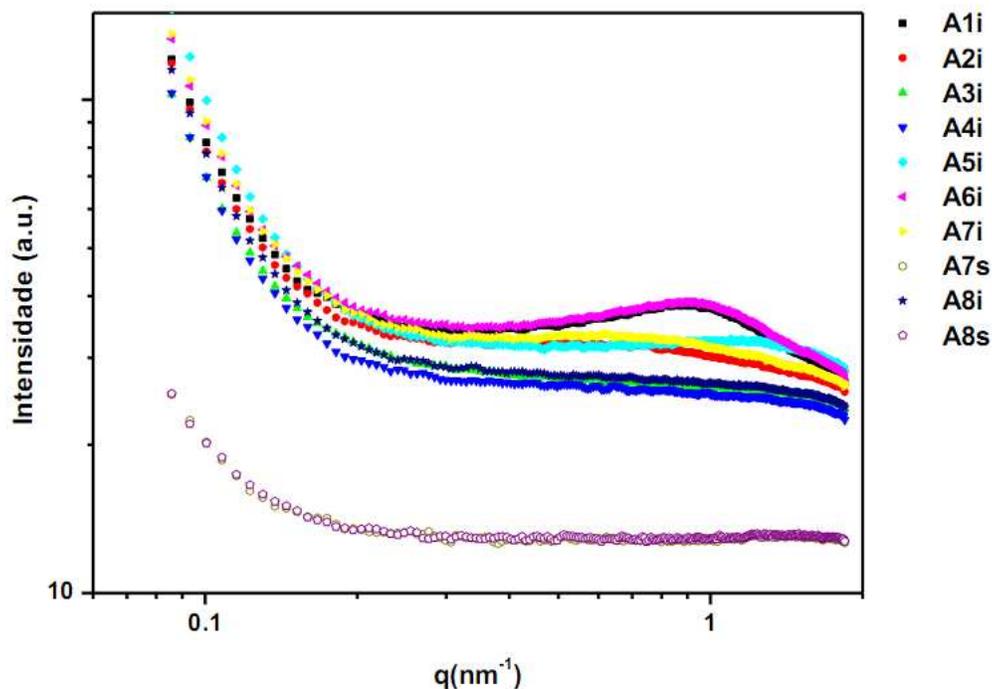


Figura 11. Espectros de SAXS da fase inferior do sistema $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$ de amostras com diferentes composições iniciais (ver Anexo C). Fase inferior: A1i(■), A2i (●), A3i (▲), A4i (▼), A5i (◆), A6i (◄), A7i (►) e A8i (★) e fase superior: A7s (◇) e A8s(◇).

A partir dos resultados das medidas de SAXS, observou-se a mudança que ocorre na fase inferior à medida que aumentamos a concentração de surfatante de A1i para A4i e de A5i para A8i. O aumento da concentração de $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$ ao sistema favorece a formação de sistemas mais organizados, ou seja, a fase inferior deixa de ser uma fase aquosa com pequenas concentrações de surfatantes como monômeros e forma uma microemulsão de óleo-em-água. A distância entre os centros das gotículas (d) diminui com o aumento da concentração de surfatante, o que é esperado, visto que quanto maior a presença de surfatantes no meio, mais gotas serão formadas aumentando a quantidade de gotas por área e conseqüentemente diminuindo o

d. Para as amostras A7 e A8 também foram analisadas as fases superiores do sistema (A7s e A8s), como resultados estas amostras apresentam uma baixa intensidade de espalhamento com ausência de picos de correlação. Pelos resultados obtidos por SAXS e pela posição destes pontos no diagrama esta fase foi identificada como sendo D4.

Finalizando essa fase do trabalho, outros testes também foram realizados com estes copolímeros na presença do surfatante siliconado M(D'E₇OH)M. É importante ressaltar que este estudo iniciou-se após a avaliarmos o comportamento do surfatante M(D'E₇OH)M em água e D4, e que as fases identificadas serviram de base para o desenvolvimento desta etapa. Deste modo iniciou-se o estudo avaliando a solubilidade de diferentes razões de M(D'E₇OH)M/copolímero (0,05; 0,25; 0,5; 1 e 4) em água e em D4. Com exceção do tribloco EO₅PO₆₈EO₅ nas razões M(D'E₇OH)M/EO₅PO₆₈EO₅ igual a 0,05; 0,25 e 4; todas as demais misturas M(D'E₇OH)M/Copolímero:água (80:20 e 50:50) formaram sistemas homogêneos, transparentes e isotrópicos, que por sua composição foram considerados micelas normais.

Entretanto uma pequena quantidade de D4 aos sistemas (máximo de 13 %) leva à separação de fases. Com base neste resultado e levando em consideração o objetivo deste trabalho que é incorporar água ao óleo de silicona, o outro eixo do diagrama (M(D'E₇OH)M /copolímero e D4) foi utilizado como ponto inicial para se avaliar a incorporação de água ao meio. Neste caso espera-se que a adição de água ao sistema formará soluções de água-em-óleo. Inicialmente verificou-se a solubilidade dos copolímeros no óleo de silicona. Esses testes foram realizados preparando-se diferentes razões surfatante siliconado/ copolímero (0,05; 0,25; 0,5; 1 e 4) em misturas de M(D'E₇OH)M/Copolímero:D4 (80:20 e 50:50) e adicionando-se pequenas

quantidades de água. Como resultado, observou-se que o sistema consegue suportar apenas quantidades muito pequenas de D4, máximo de 9% em massa de água para a razão surfatante siliconado/ copolímero igual a 0,05.

Resultados semelhantes foram obtidos para o sistema constituído por água, D4 e surfatantes fluorados (Ver seção 3.1 da Parte Experimental). Estes surfatantes fluorados podem reduzir a tensão interfacial em sistemas aquosos em até 14 dyn.cm^{-1} o que facilitaria a estabilização da água, neste caso no óleo de silicona. É importante destacar que com estes surfatantes não foram investigadas todas as regiões do diagrama e que após essas análises preliminares esses surfatantes foram descartados para estudos posteriores.

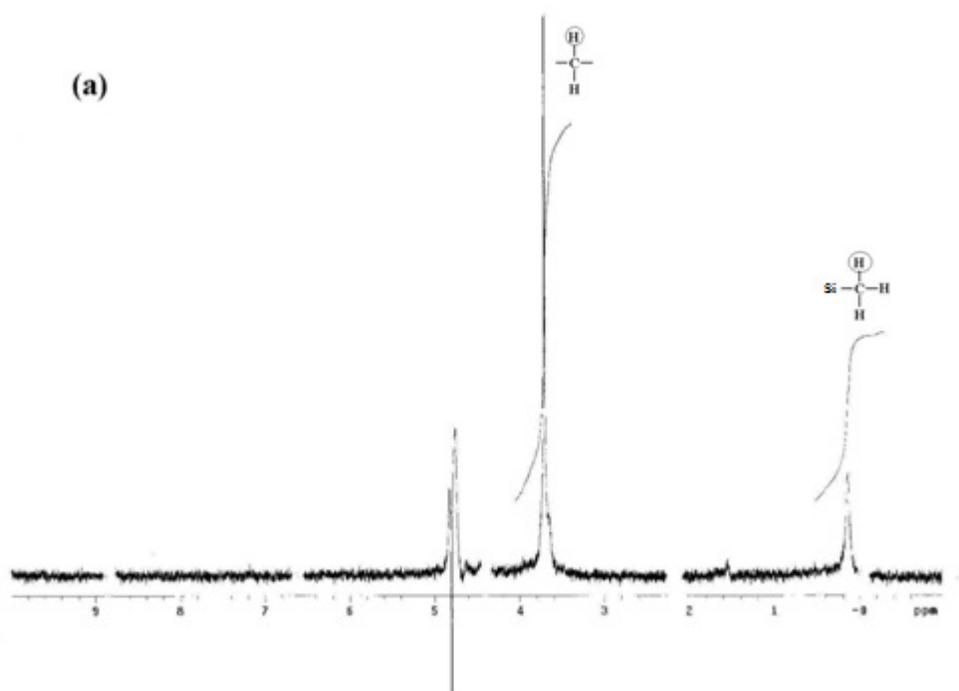
A caracterização e os diagramas de fases que serão apresentados a seguir são sistemas ternários preparados com água, óleo de silicona e surfatante siliconado. Assim como no estudo com os copolímeros tribloco o óleo de silicona cíclico D4 foi utilizado como fase oleosa e neste caso, um outro óleo também foi utilizado, este com cadeias de silicona linear (MD_{15}M). Em relação aos surfatantes, dois produtos comerciais foram usados, um que possui um balanço na estrutura de seu componente majoritário entre as partes hidrofílica $-\text{EO}$ e hidrofóbica $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. E o outro com a parte hidrofóbica duas vezes maior que a parte hidrofílica. Pela escolha destes componentes pretende-se investigar a contribuição na auto-associação de moléculas com diferentes arquiteturas em óleos de silicona.

4.2 Caracterização dos surfatantes $\text{M}(\text{D}'\text{E}_7\text{OH})\text{M}$ e $\text{M}(\text{D}_{18}\text{D}'_3\text{E}_{18}\text{Ac})\text{M}$

Como mencionado na seção 3.1 foram utilizadas informações fornecidas pelo Dow Corning® e as obtidas dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para a determinação da estrutura do componente principal de cada surfatante

siliconado. Os espectros obtidos para o surfatante M(D'E₇OH)M podem ser observados na Figura 12a-b.

Pela análise de RMN de ¹H e ¹³C do M(D'E₇OH)M, em D₂O, foram detectados sinais referentes ao hidrogênio e carbono, respectivamente, ligados a outros elementos que compõem a estrutura do surfatante (indicados na Figura 12). A integração dos picos concernente a estes elementos nos permite calcular a percentagem em massa e obtermos os índices necessários para a determinação da estrutura química.



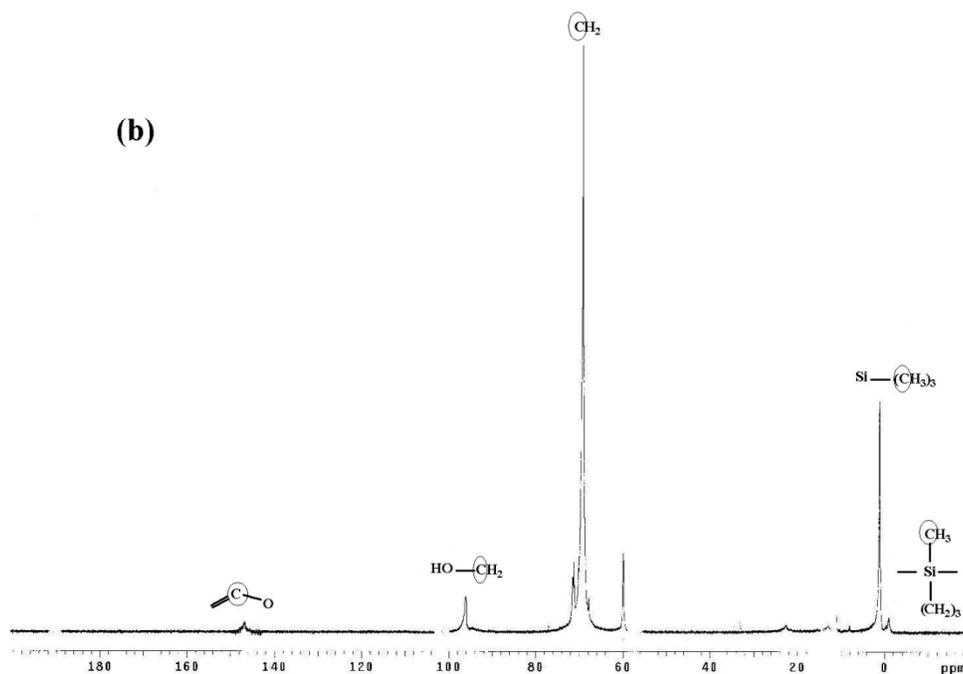


Figura 12. Espectros de ressonância magnética nuclear do surfatante *M(D'E7OH)M*: (a) de hidrogênio (^1H) na frequência de 300 MHz e (b) de carbono (^{13}C) na frequência 125 MHz.

Sabe-se, através das informações fornecidas pelo fabricante, que o componente principal do *M(D'E₇OH)M* é o metil(propilhidróxi etoxilado) bis(trimetilsiloxissilano) e que este se encontra com um teor superior a 60% em composição. Então se pode determinar a partir deste resultado o valor aproximado do grau de etoxilação, conforme mostrado na Figura 13.

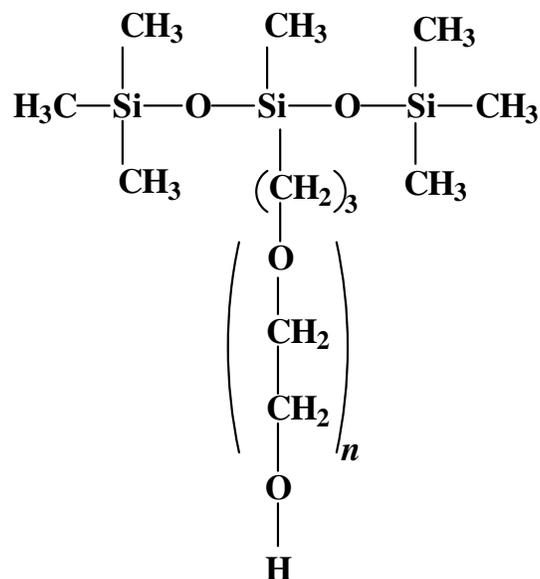
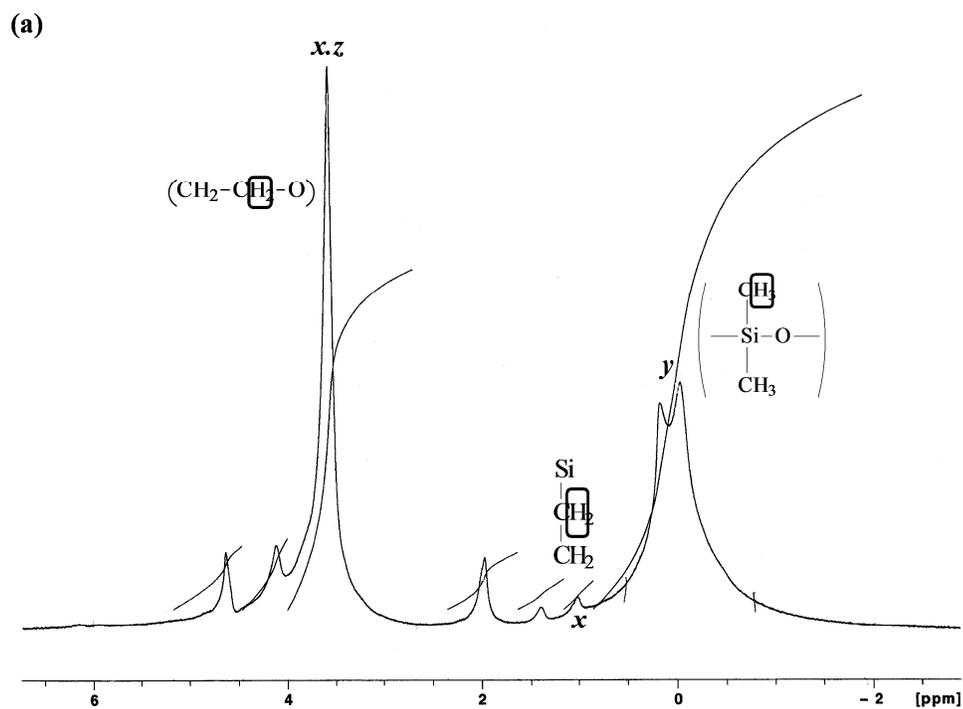


Figura 13. *Estrutura do metil(propilhidróxi etoxilado) bis(trimetilsiloxissilano) componente principal do M(D'E₇OH)M.*

O valor de n para o surfatante é de aproximadamente sete unidades, que foi obtido por cálculos de proporção de massa molar e confirmado por RMN. Os outros constituintes do surfatantes também puderam ser identificados no espectro, como a ligação CC-O no caso do monoalil éter de óxido etileno.

A análise de extração de polietileno glicol de uma amostra do surfatante M(D'E₇OH)M, realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2, mostrou que o surfatante apresenta aproximadamente 3,2 % de PEG em sua composição. Este valor encontra-se dentro da faixa (menor que 9%) das informações concedidas pela Dow Corning[®]. Este resultado nos permitiu assumir que os principais constituintes tanto do surfatante M(D'E₇OH)M e M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M são os que se apresentam em maior proporção conforme informa o fabricante.

O mesmo procedimento de caracterização foi utilizado para o $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$. Os espectros obtidos podem ser observados na Figura 14a-b.



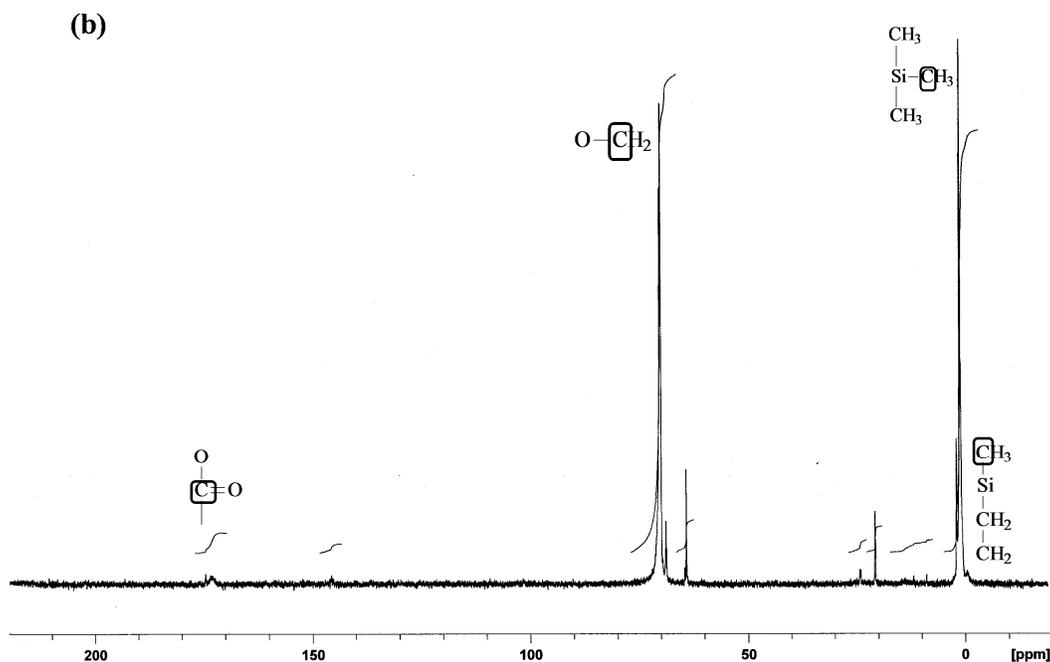


Figura 14. Espectros de ressonância magnética nuclear: (a) de hidrogênio (^1H) na frequência de 300 MHz e (b) de carbono (^{13}C) na frequência 125 MHz.

De acordo com o fabricante o componente principal do $\text{M}(\text{D}_{18}\text{D}'_3\text{E}_{18}\text{Ac})\text{M}$ é o poli (dimetilsiloxano-co-3-óxido de etilenopropilsiloxano) acetato terminal, visto que se encontra com um teor superior a 60% em composição. Através desta informação e dos espectros de RMN pode-se então determinar a estrutura do componente principal do surfatante com o seu valor aproximado de grau de etoxilação e grupos $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})$, conforme mostrado na Figura 15.

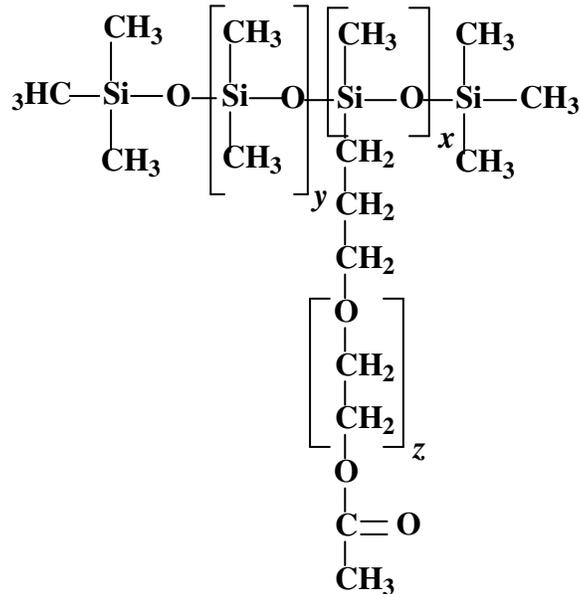


Figura 15. Estrutura do (dimetil, metil (polietileno óxido acetato-terminal) siloxano componente principal do $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$

Com base nos valores obtidos a partir da integração dos picos de RMN, os valores de x , y e z para o surfatante são três, dezoito e dezoito unidades, respectivamente.

4.3 Sistema $M(D'_7E_7OH)M/D4/Água$

Uma visão geral do sistema formado por $M(D'_7E_7OH)M$, D4 e água a 25°C é descrita nesta seção. Para uma melhor discussão e compreensão, posteriormente divide-se estes resultados de acordo com as regiões formadas, ou seja, fases isotrópicas e anisotrópicas. A Figura16 apresenta o diagrama final caracterizado. Formaram-se regiões em que se observam sistemas monofásicos, transparentes e isotrópicos. Essas amostras são líquidas e se concentram em regiões opostas do diagrama. Uma destas regiões é rica em água e a princípio foi caracterizada como sendo uma microemulsão de óleo-

em-água (L_1) e a outra região, rica em óleo, poderia inicialmente ser um sistema formado por uma microemulsão de água-em-óleo (L_2) ou ainda uma microemulsão bicontínua (L_3). Cada região foi analisada separadamente e o tratamento realizado para a caracterização da fase, que será detalhado posteriormente, verificou a presença de uma região L_1 e uma L_3 para esse sistema.

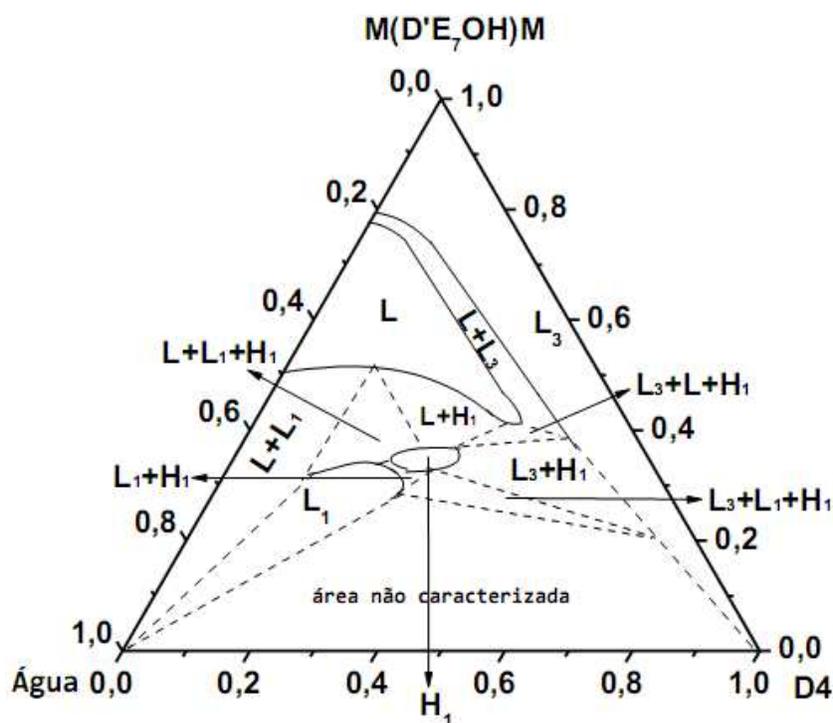


Figura 16. Diagrama de fases ternário do sistema constituído por $M(D'E_7OH)M/D_4/$ água a $25^\circ C$. L_1 (microemulsão O/A) e L_3 (microemulsão bicontínua); L (fase lamelar), H_1 (fase hexagonal normal) e sistemas bifásicos ($L+L_3$, $L+L_1$; $L+H_1$; L_1+H_1 e H_1+L_3) e trifásicos (L_1+L+H_1 e $L_1+H_1+L_3$).

Medidas de SAXS foram realizadas com amostras representativas do diagrama, o que permitiu identificar diversas estruturas agregadas. Observou-se uma riqueza de estruturas líquido-cristalinas, na forma de lamelas (L) e

estruturas hexagonais (H), compatíveis com outros resultados disponíveis na literatura [24,25]. As demais regiões apresentadas no diagrama são formadas por sistemas bifásicos ($L+L_1$, L_1+H_1 , $L+H_1$, L_3+H_1 e $L+L_3$) em que duas das fases descritas anteriormente coexistem ou ainda sistemas trifásicos ($L+L_1+H_1$, $L_3+L_1+H_1$ e L_3+L+H_1) representados por regiões triangulares no diagrama, em que três fases encontram-se em equilíbrio.

As regiões formadas por estruturas lamelares (L) e hexagonais (H), a olho nu são sistemas transparentes e por meio de polarizadores cruzados podemos observar a birrefringência das amostras, com padrões diferentes para cada tipo de estrutura formada. Exemplos típicos dos padrões de birrefringência e isotropia observados nas amostras são mostrados na Figura 17.

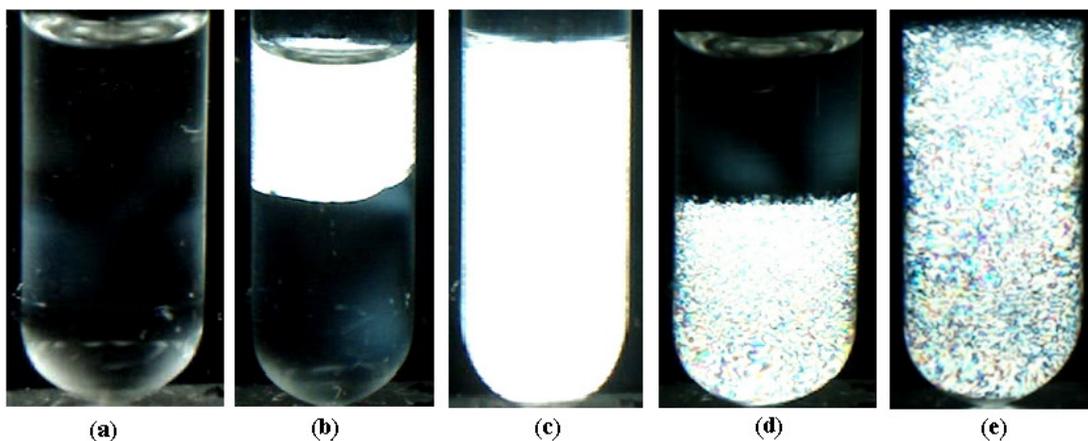


Figura 17. *Fotografias referentes às amostras do sistema $M(D'E_7OH)M/D4$ /água observadas sob luz polarizada. (a) microemulsão (isotrópica); (b) Lamela (anisotrópico) e microemulsão; (c) Lamela; (d) microemulsão e fase hexagonal (anisotrópica); e (e) fase hexagonal.*

Esse tipo de caracterização foi utilizado como identificação prévia das estruturas formadas, visto que os padrões de birrefringência das amostras

lamelares e hexagonais são bem diferentes. Entretanto a confirmação do tipo de estrutura formada foi realizada por medidas de SAXS.

Observa-se uma semelhança entre estes resultados ao se comparar esse sistema com o apresentado por Li *et al.* [24,25] que é constituído por octametilciclotetrassiloxano (D4), água e surfatantes trissiloxanos $M(D'E_n)M$, denominação que é igualmente representada como descrito na parte experimental (seção 3.1). Li *et al.* realizaram um estudo para surfatantes com diferentes graus de etoxilação (E_6 , E_{10} e E_{12}). A presença de uma região de microemulsão do tipo L_1 na parte inferior do diagrama de fases que se observa naquele trabalho é bem próxima ao apresentado pelo sistema formado por $M(D'E_6)M$ tanto em D4 como em D5 (decametiltetrasiloxano).

Uma apresentação mais detalhada destes dados será mostrada a seguir, como mencionado no início desta seção os dados serão apresentados pelos tipos de fases formas, isotrópicas e anisotrópicas.

4.3.1 Fases isotrópicas

4.3.1.1 Microemulsão óleo-em-água

Ainda no diagrama da Figura 16, evidenciou-se a formação de sistemas monofásicos opticamente isotrópicos. Neste caso compostos por gotas de óleo em um meio contínuo aquoso, ou seja, formando uma microemulsão de óleo-em-água (L_1). O primeiro teste realizado nesta região foi a adição de corantes específicos, solúveis na fase oleosa (amarelo de metila) e aquosa (azul de metileno). Neste caso a solubilização de ambos corantes confirma que estas fases coexistem formando um único sistema, tais como sistemas microemulsionados. Medidas de SAXS foram efetuadas com amostras representativas dessas regiões, obtendo-se perfis de espalhamento distintos,

segundo as interações intergotículas observadas em cada domínio. A posição desta fase no diagrama, em uma região rica em água, serviu também como evidência de que se tratava de uma fase L_1 . A Figura 18 mostra perfis típicos das amostras que compõem essa região de microemulsão.

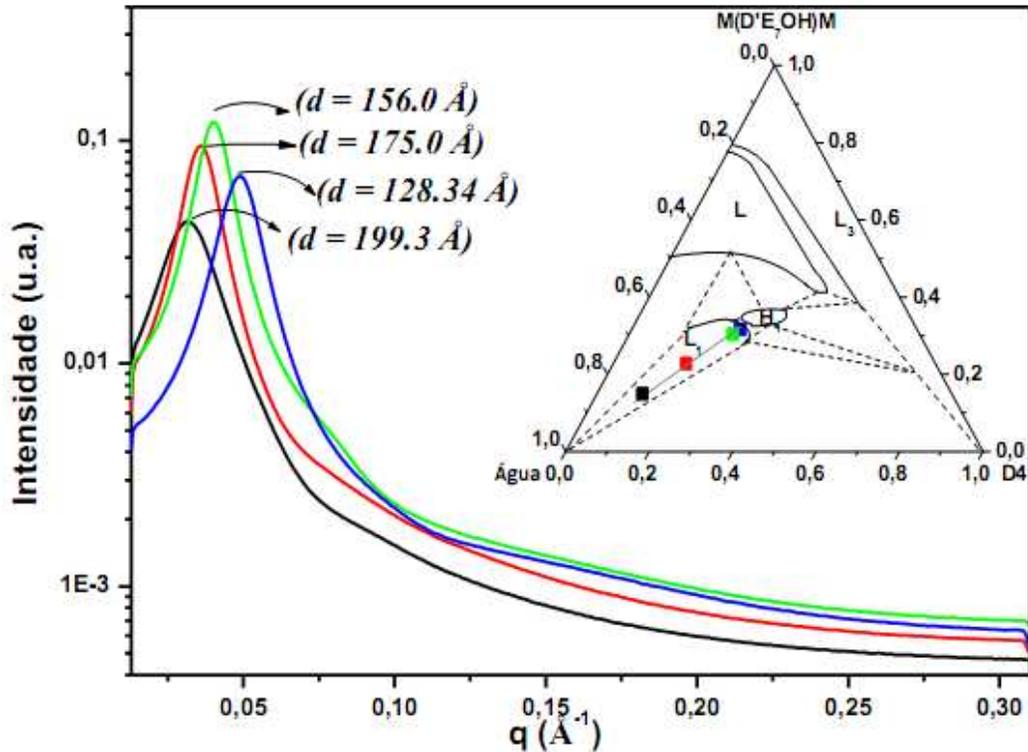


Figura 18. Espectros de SAXS de microemulsões óleo-em-água (L_1) constituídas por $M(D'E_7OH)M/D4/$ água a $25^\circ C$ com o correspondente diagrama identificando a linha de diluição das amostras analisadas. Percentagem de água em massa: (—) 74,4%, (—) 58,8%, (—) 44,6% e (—) 42,4%.

De forma geral, analisando os dados obtidos para amostras com concentrações de água em uma faixa de 42 a 74 % em massa, observa-se que nesta fase L_1 os espectros de SAXS para cada amostra apresentaram em

baixos valores de q um único pico de correlação que muda a posição do seu máximo à medida que aumentamos a concentração de água. Estas amostras apresentam picos de correlação estreitos, ou seja, a distância entre os centros espalhadores é bem definida. Essa distância entre os centros das gotículas, calculada pela fórmula $d=2\pi/q$, aumenta com o aumento da quantidade da fase contínua adicionada ao sistema a uma razão constante de surfatante/óleo para todos os sistemas analisados nesta região. Essa mudança na distância entre os centros espalhadores varia 128 Å para amostras com 42,4% de água a 199 Å para amostras com 74,4% de água. Ajustando as curvas de SAXS para esferas dispersas usando o programa SASfit (ver seção 3.4) o valor estimado obtido para os raios das gotas é por volta de 14 Å, que é consistente com o comprimento estimado para a cadeia hidrofóbica do surfatante (aproximadamente 10 Å, como será bem mais discutido na seção 4.3.2 desta parte de resultados).

4.3.1.2 *Microemulsão bicontínua*

A segunda região isotrópica analisada é formada por um sistema de microemulsões bicontínuas (L_3). Esses sistemas contêm redes dinâmicas entrelaçadas de óleo e água, com monocamadas de surfatantes na interface e apresentam inúmeras aplicações biológicas e industriais. Neste trabalho essa região ocupa uma parte do diagrama que compreende todo o eixo M(D'E₇OH)M/D4.

Estas amostras são isotrópicas e transparentes. Neste caso algumas amostras com variação na quantidade de D4 foram avaliadas por experimentos reológicos para obtenção de sua viscosidade. Esta análise foi realizada em uma linha de diluição de D4 com a razão M(D'E₇OH)M/água constante.

Como resultado observou-se que as viscosidades das amostras variam de 58,4 mPa.s para uma amostra com 9,4% em massa de D4 a 19,1 mPa.s para uma amostra com 62,0 % em massa de D4. Essa diminuição da viscosidade com o aumento da concentração do óleo é esperado, visto que quanto menor a concentração de óleo no sistema, maior a quantidade de surfatante, o que contribui para o aumento da viscosidade. A adição de D4 ao sistema “dilui” a estrutura diminuindo a viscosidade (ver Anexo D). Este resultado é concordante com os obtidos por medidas de SAXS.

Os dados obtidos para estas amostras foram tratados utilizando também o SASfit e ajustados para o modelo de Teubner-Strey que fornece informações sobre o comprimento de correlação (ξ) e o domínio de periodicidade (d). O comprimento de correlação varia de 4,1nm para uma amostra com 9,1 % em massa do óleo e chega a 1,8 nm para a amostra com 62,0% em massa de D4. Essa diminuição é coerente, visto que o ξ corresponde à camada hidrofílica do sistema. Já o domínio de periodicidade sofre uma variação de 4,0 nm (4,7 a 8,7 nm) para amostras na mesma composição mencionada anteriormente (Anexo D).

Avaliou-se também a influência da água nas microemulsões bicontínuas. O ponto de partida para esta análise são amostras com ausência de água, ou seja, na linha que corresponde ao sistema binário M(D'E₇OH)M/D4. A partir dessa amostra foram adicionadas gradativamente pequenas quantidades de água (0,2 g) ao sistema. A presença desta região formada por microemulsões bicontínuas foi observada em até cerca de 20 % em massa de água, em altas concentrações de surfatante. A dificuldade em dissolver água em óleo de silicona, devido à sua baixa energia coesiva, tornou a incorporação de 20% em massa de água um resultado muito interessante.

A caracterização também foi realizada usando medidas de SAXS. Os dados obtidos em uma linha com variação na concentração de água foram utilizados para aplicação do modelo de Teubner-Strey e não foi observada nenhuma discrepância dos dados (pontos no gráfico) ao modelo (linhas) como mostrado na Figura 19, no qual a linha de diluição das amostras analisadas encontra-se inserido no diagrama ao lado. A composição para cada amostra desta linha de diluição é apresentada no Anexo E.

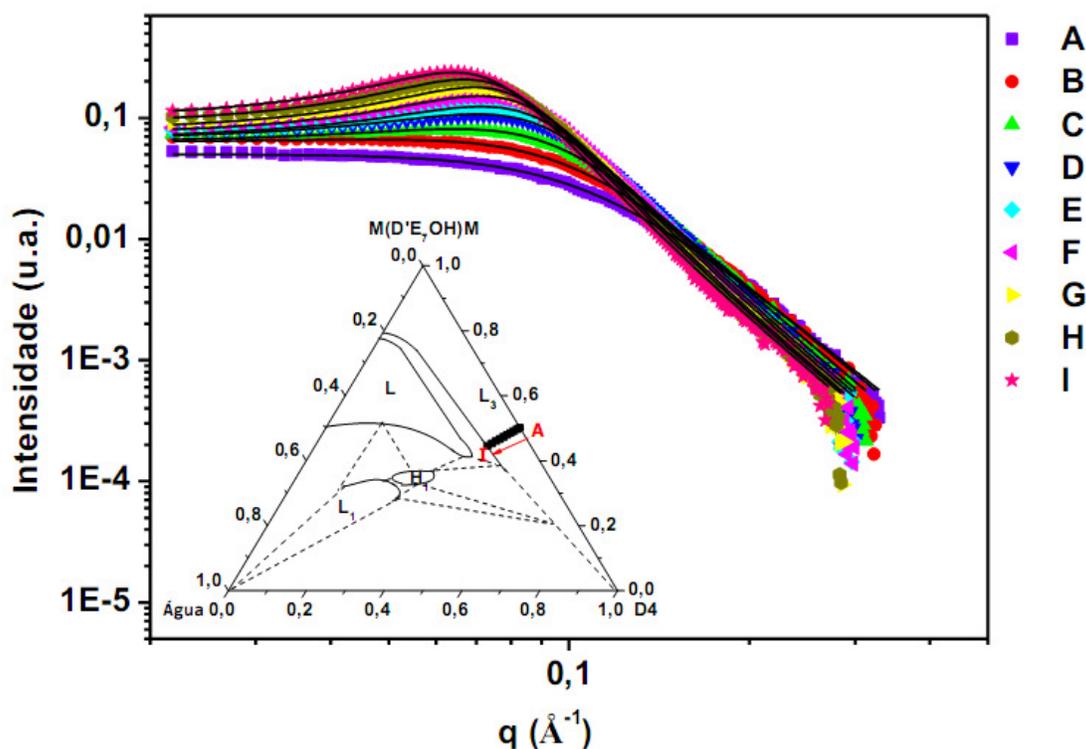


Figura 19. Espectros de SAXS de microemulsões bicontínuas (L_3) ao longo de uma linha de diluição da água constituída por $M(D'E_7OH)M/D4/$ água a $25^\circ C$, com o correspondente diagrama identificando a linha de diluição das amostras analisadas (A-I). As linhas contínuas no gráfico representam o ajuste teórico realizado e os pontos os dados experimentais.

Na análise dessas curvas, em uma faixa de altos valores de q , observou-se em algumas amostras uma dependência angular de aproximadamente q^{-4} (Anexo E) que é atribuída a interfaces internas bem definidas formadas por uma monocamada de surfatante e consistente com o tipo de estrutura identificada, ou seja, microemulsões bicontínuas [76,79].

He *et al.*[19] observaram esse tipo de estrutura para sistemas binários formados por água e surfatantes trissiloxanos em função da temperatura, entretanto nenhuma análise mais detalhada foi realizada. Informações relevantes como comprimento de correlação (ξ) e domínio de periodicidade (d), podem ser obtidas a partir da aplicação do modelo (Ver equações na seção 3.4). A Figura 20 mostra o gráfico com a variação da escala de comprimentos das microemulsões em função da fração mássica da parte hidrofílica (ϕ_h) que corresponde à água e ao grupo etoxilado do surfatante.

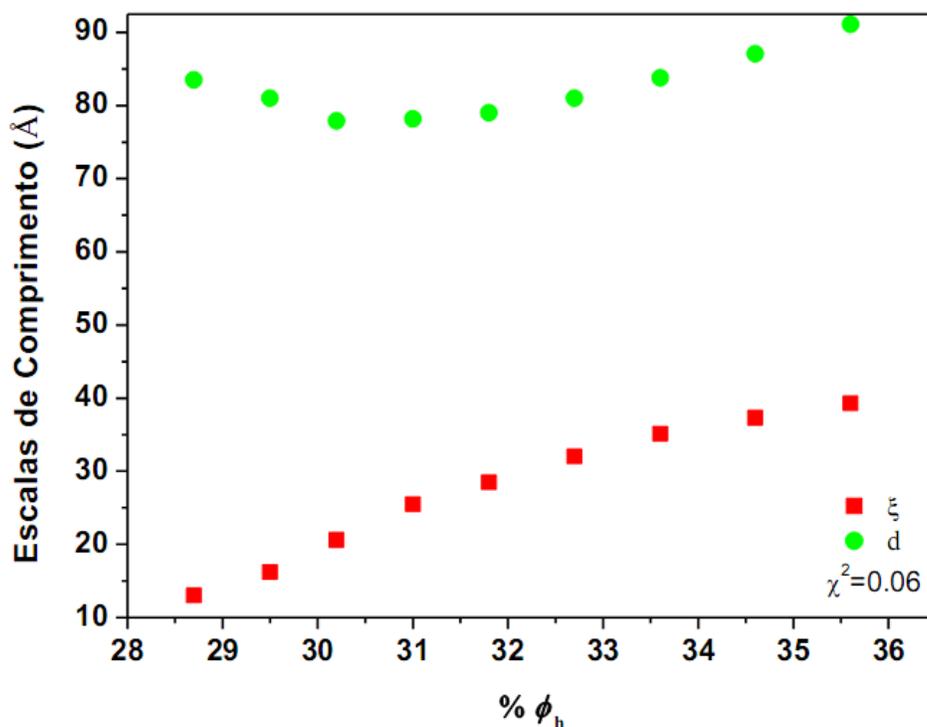


Figura 20. Escalas de comprimento versus fração mássica da parte hidrofílica (ϕ_h) das microemulsões bicontínuas para o sistema formado por $M(D'E_7OH)M/D4$ /água a 25°C. ■ Comprimento de correlação (ξ) e ● domínio de periodicidade (d).

Observou-se a partir da Figura 20 que o comprimento de correlação, que representa o grau de rigidez da interface, aumenta com o aumento da ϕ_h com uma variação de 26 Å. Já o domínio de periodicidade apresenta uma pequena variação de 78 a 91 Å. É importante observar que em microemulsões bicontínuas típicas o valor do ξ deve ser menor que o d , refletindo sua perda de ordem à longa distância, como se observa neste caso. O aumento do valor de ξ/d com a concentração de surfatante, bem como a tendência de ξ/d ao valor unitário ($\xi/d \rightarrow 1$) indica que com o aumento da ϕ_h os domínios das microemulsões tornam-se mais correlacionados, o que é esperado, pois a adição de um pouco mais de água leva à formação da fase lamelar que é uma

estrutura mais organizada. O valor de χ^2 que representa a precisão relativa de cada ajuste realizado encontra-se entre 0,06 seu valor baixo indica um bom ajuste dos dados ao modelo.

O efeito da temperatura para esse sistema foi avaliado utilizando-se a técnica de ^2H RMN. O desdobramento quadrupolar é um dos parâmetros importantes fornecidos pela técnica de RMN. Neste trabalho essa técnica foi utilizada para observar a transição de fases de uma amostra em função da temperatura, pelo momento quadrupolar que interagem com gradientes de campos elétricos. A interação quadrupolar elétrica é relacionada à quebra de degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que $\frac{1}{2}$. Quando o núcleo tem simetria (spin 0 ou $\frac{1}{2}$) o momento quadrupolar é igual a zero, ou seja, o espectro de deutério gerado mostrará um singlete referente a um sistema isotrópico. Quando é maior que $\frac{1}{2}$ existe uma distribuição não uniforme de carga no núcleo, gerando um momento de quadrupolo diferente de zero. O espectro de deutério neste caso irá gerar um dublete referente a uma amostra anisotrópica.

Para o experimento utilizando ^2H RMN selecionou-se uma amostra na região da microemulsão bicontínua (Figura 21). Como descrito anteriormente a microemulsão bicontínua é um sistema isotrópico. Os espectros de ^2H RMN desta fase a 25° e 20°C apresentou uma interação quadrupolar cuja soma vetorial dos gradientes de campo elétrico é igual a zero, resultando em um espectro com um único pico estreito central (singlete). Já a 17 e 15 °C a amostra é um sistema em que a fase isotrópica coexiste com a anisotrópica. Como resultado, o espectro obtido apresenta um pico central devido à fase isotrópica e dois picos igualmente espaçados do pico central com o devido desdobramento quadrupolar cuja interação é diferente de zero [83,84].

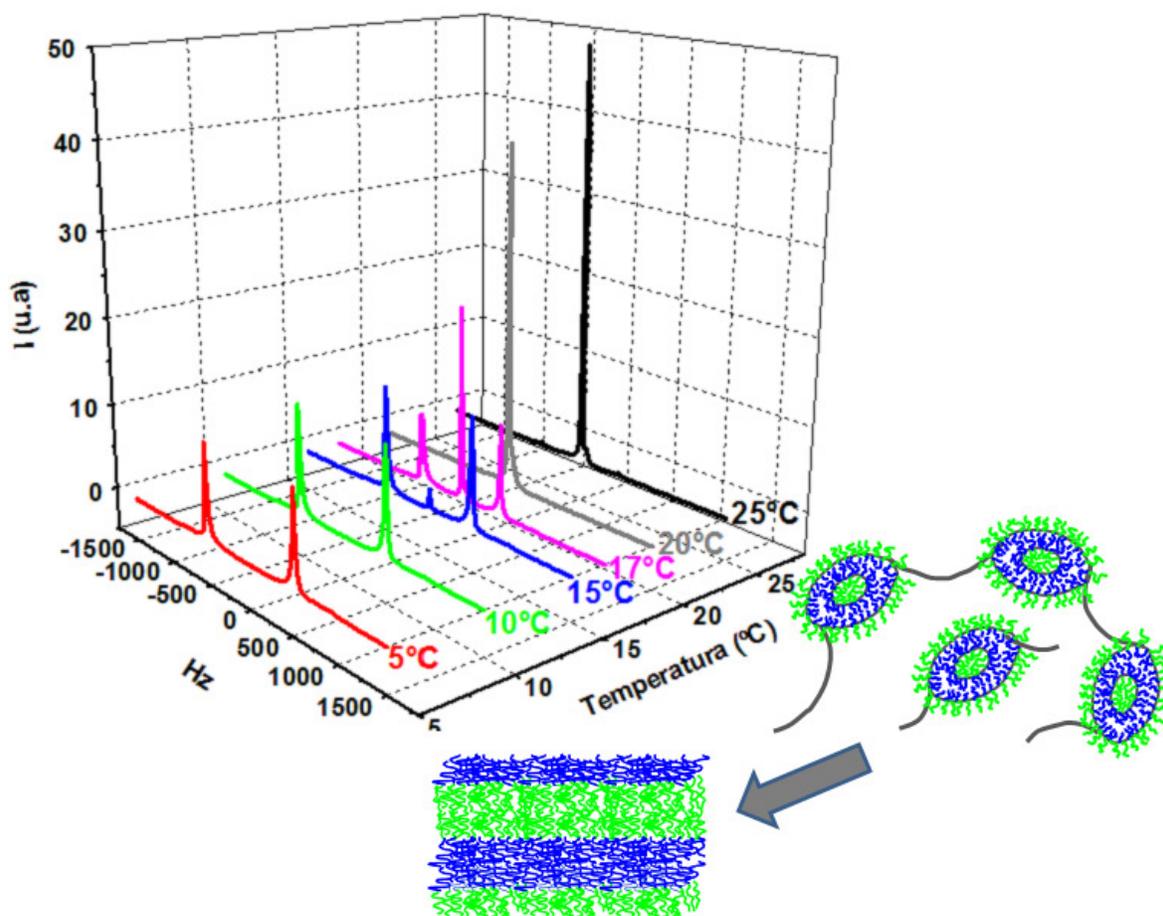


Figura 21. Efeito da temperatura em uma amostra de microemulsão bicontínua do sistema $M(D'E_7OH)M/D4/$ água mostrando a transição de fases de bicontínua para lamelar. Composição da amostra (% massa): 18,6% de água, 5,7% de D4 e 75,7% de $M(D'E_7OH)M$ utilizando a técnica de 2H RMN. Variação de temperatura (—) 25°C, (—) 20°C, (—) 17°C, (—) 15°C, (—) 10°C e (—) 5°C.

À medida que ocorre a diminuição da temperatura, a contribuição da fase isotrópica vai diminuindo até o momento em que os espectros apresentam apenas a característica de um sistema anisotrópico. Essa transição de fases ocorre entre as temperaturas de 15 e 10°C, visto que a 10°C e a 5°C os espectros obtidos apresentam somente os picos do desdobramento quadrupolar

caracterizando a anisotropia da amostra. A influência da temperatura sobre o sistema também foi avaliada por SAXS a fim de confirmarmos qual fase era formada com a diminuição da temperatura, sendo possível caracterizá-la como lamelar (Figura 22).

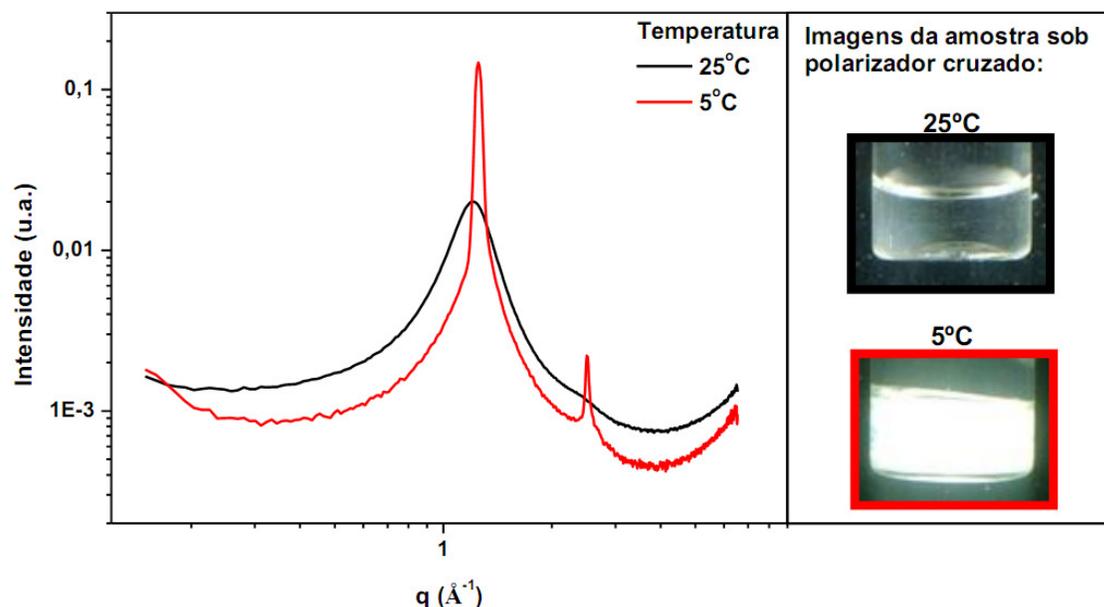


Figura 22. Curvas de SAXS da amostra cuja composição é 18,6% de água, 5,7% de D4 e 75,7 de $M(D'E_7OH)M$ e suas respectivas imagens sob polarizadores cruzados a ($-$) 25°C e ($-$) 5°C .

A Figura 22 mostra as imagens de uma amostra do sistema $M(D'E_7OH)M/D4/\text{água}$ (composição: 18,6% de água, 5,7% de D4 e 75,7% de $M(D'E_7OH)M$) sob polarizadores cruzados e seus respectivos espectros na fase inicial bicontínua (25°C) e a sua mudança de estrutura devido à diminuição da temperatura formando a fase lamelar (5°C). A descrição da fase lamelar será apresentada na seção posterior que retrata as fases anisotrópicas. O tipo de fase formada e a influência da temperatura para o sistema é algo esperado por se tratar de um surfatante não iônico. Neste caso a diminuição da

temperatura de 25°C para 5°C aumenta o grau de hidratação dos grupos EO, ou seja, existe um aumento do número de mols de água por área de grupo polar devido à interação água-óxido de etileno ser mais favorável em baixas temperaturas. A curvatura da estrutura formada pelo surfatante também é afetada pela temperatura e a estrutura formada é alterada mudando da microemulsão bicontínua (baixa curvatura) para uma fase lamelar (curvatura nula).

4.3.2 Fases anisotrópicas

No diagrama da Figura 16, também existem regiões monofásicas contendo estruturas líquido-cristalinas puras: a extensa região L corresponde à existência de fases lamelares, e a pequena região H_1 define pontos em que estruturas hexagonais são formadas.

Estas estruturas são identificadas pela posição relativa dos picos de difração que no caso da estrutura lamelar é 1, $\sqrt{4}$ e para a fase hexagonal é expressa como 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$. Os dados SAXS das estruturas líquido-cristalinas do tipo lamelar e hexagonal são semelhantes, e geralmente apresentam um pico inicial intenso, seguido de picos menores localizados em pontos discretos e determinados dentro da faixa do vetor de onda (q). A Figura 23 apresenta dois perfis típicos de amostras líquido cristalinas lamelar (Figura 23a) e hexagonal (Figura 23b), com indicações dos picos característicos de cada estrutura (q_i).

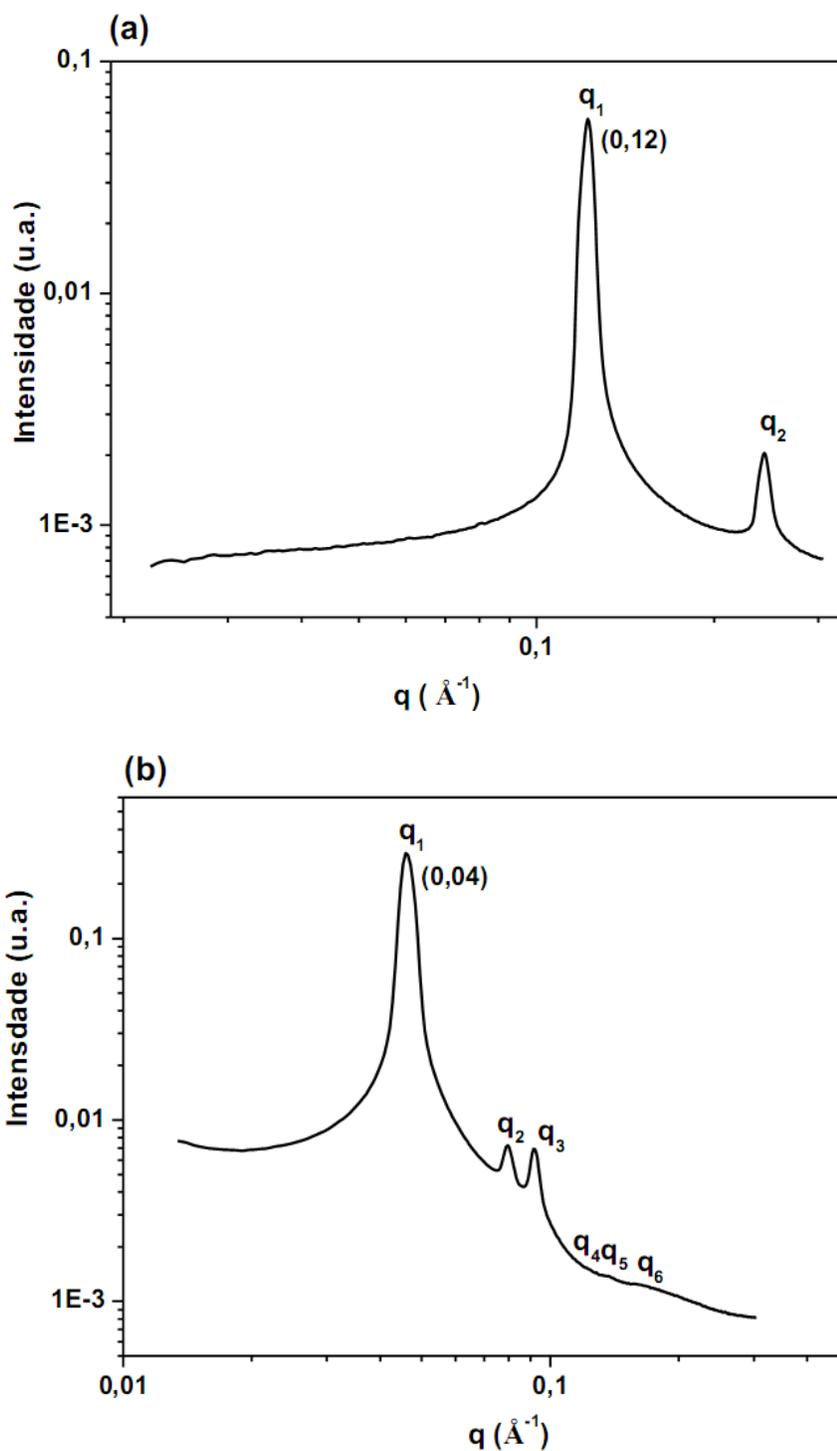


Figura 23. Curvas de SAXS para amostras do sistema $M(D'E_7OH)M/D4/\acute{a}gua$; Composição das amostras (% massa): (a) 5,24% D4, 69,81% $M(D'E_7OH)M$ e 24,95% $\acute{a}gua$; (b) 39,69% D4, 29,96% $M(D'E_7OH)M$ e 30,35% $\acute{a}gua$.

A próxima etapa, já identificadas as fases líquido-cristalinas no diagrama de fases, é o cálculo de alguns parâmetros. Para a estrutura lamelar pode-se calcular a distância de repetição (d_L), a espessura da fase hidrofóbica da lamela (d_o) referente às cadeias *SiO* do surfatante e óleo e a espessura da fase hidrofílica (d_a) (Ver seção 3.4). O intumescimento da bicamada pode ser observado com a adição de água. Em uma faixa que possui de 18 a cerca de 40% em massa de água a d_L varia de 50 a 64Å, a espessura da fase aquosa (d_a) varia de 11 a 25Å e como esperado o valor da d_o permanece praticamente constante ($d_o = 39Å$).

Antes de efetuarmos os cálculos dos parâmetros para a fase hexagonal é importante identificar qual o tipo de fase presente neste sistema, se uma estrutura normal (O/A) ou reversa (A/O). Neste caso o tipo de fase hexagonal formada é identificado como normal devido à sua proximidade com a microemulsão óleo-em-água (região discutida na seção 4.3.1.1) e em função de suas mudanças com alterações na temperatura. A fase hexagonal ao ser submetida a uma temperatura de aproximadamente 7°C muda de uma amostra anisotrópica (fase hexagonal) para uma fase isotrópica (microemulsão O/A). Neste sistema em que o surfatante utilizado é não-iônico esse comportamento de mudança de fase em função da diminuição da temperatura é esperado devido à maior interação entre os grupos etoxilados e a água favorecendo a formação de estruturas com maior curvatura. É importante ressaltar que se a estrutura hexagonal fosse reversa (H_2) o resfriamento levaria à formação de uma bicamada de menor curvatura, ou seja, uma fase lamelar.

Apesar de poucos pontos, compondo uma pequena região do diagrama, parâmetros como o raio da micela cilíndrica (r_o), o parâmetro de cela (a_H) e distância entre os planos de difração (d_H), foram calculados para a estrutura hexagonal a partir dos espectros de SAXS. Valores de 119Å, 137Å e 58Å,

foram obtidos para d_H , a_H e r_o , respectivamente. Em se tratando deste sistema, observa-se que os valores calculados para estes parâmetros variam muito pouco, provavelmente pela grande restrição de dados ocasionada pelo pequeno tamanho da região.

Apesar desta limitação, as informações obtidas permitem concluir que todo o óleo adicionado ao sistema encontra-se no interior dos cilindros (r_o). Essa conclusão tem como base o cálculo das ligações que compõem a estrutura do surfatante. Considerando a distância entre as ligações de Si-O, O-C e C-C como sendo respectivamente de 1.64 Å, 1.43 Å e 1.54 Å, o valor estimado considerando a cadeia estendida do grupo hidrofóbico do surfatante (SiO) é aproximadamente 10Å. Como o r_o apresenta valor de 58Å e a cadeia hidrofóbica estendida tem o comprimento de 10Å os 48Å restante são referentes ao D4 que se encontra no interior do cilindro que compõe a fase hexagonal.

Essas regiões também foram identificadas por Hill *et al.* [85], com a predominância da fase lamelar em todos os sistemas avaliados por ele. Uma comparação dos sistemas obtidos por Hill *et al.* é a ausência da fase cúbica para o resultado adquirido neste trabalho.

Observa-se uma semelhança entre estes resultados ao se comparar esse sistema com o apresentado por Li *et al.* [24,25] que é constituído por octametilciclotetrassiloxano (D4), água e surfatantes trissiloxanos. Li *et al.* realizaram um estudo para surfatantes com diferentes graus de etoxilação. O resultado obtido neste trabalho é bem próximo ao apresentado pelo M(D'E₆)M tanto em D4 como em D5 (Figura 24).

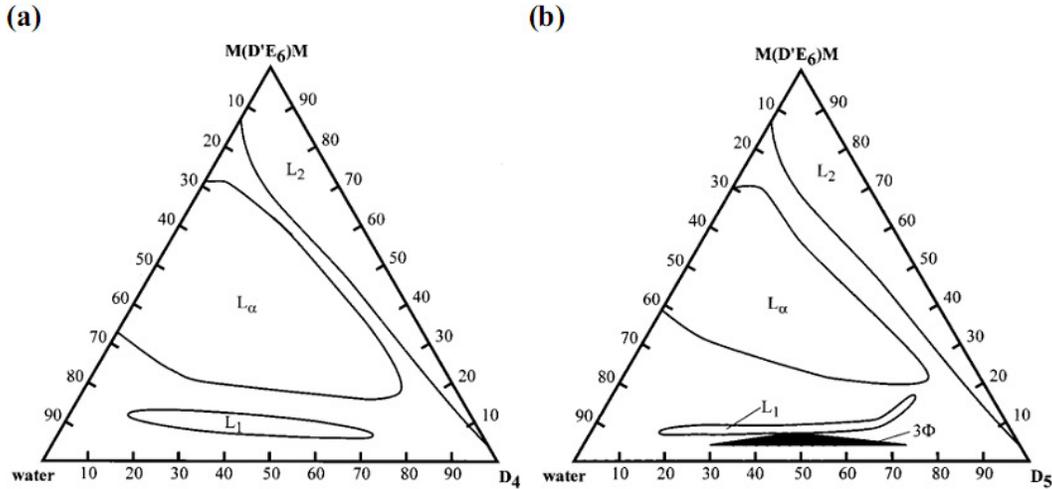


Figura 24. Diagrama de fases do sistema $M(D'E_6)M/\text{água}$ e (a) D_4 ou (b) D_5 a 20°C obtido por Li *et al.*. Retirado da referência 25.

Pode-se observar a partir dos resultados obtidos Li *et al.* a presença de duas regiões de microemulsão visualizado para ambos os sistemas ocupando aproximadamente a mesma área, ou seja, L_1 na região inferior do diagrama e L_2 que se estende ao longo do eixo surfatante/óleo, que no nosso trabalho foi caracterizado como sendo uma microemulsão bicontínua. A presença de uma grande região de fase lamelar também é condizente com os nossos resultados. Apesar da indicação no diagrama como uma fase L_2 , para o sistema binário $M(D'E_n)M/\text{água}$ ($n=5-10$) uma fase L_3 é identificada entre uma região de média a baixa concentração de surfatante. É importante observar que nenhum tratamento ou detalhamento desta fase é descrito no trabalho de Li *et al.* e que de acordo com esta informação a fase L_3 formada é rica em água, apresentando um comportamento totalmente contrário ao resultado obtidos neste trabalho.

4.4 Sistema M(D'E₇OH)M/MD₁₅M/Água

Os resultados apresentados a partir desta seção estão relacionados ao diagrama de fases formado com a sílica linear (MD₁₅M). O primeiro experimento realizado foi à construção do diagrama binário para o sistema água e o surfatante M(D'E₇OH)M (Figura 25). Observa-se que em uma grande quantidade de surfatante (acima de 80%) tem-se a formação de uma região transparente e isotrópica, característico de sistemas micelares ou de sistemas bicontínuos, como descrito anteriormente. Neste caso pode-se tratar de uma microemulsão bicontínua (L₃), visto que estes dois componentes estão presentes também no estudo descrito anteriormente com o óleo cíclico (D4), contudo a adição do óleo altera esta fase como será mostrado a seguir.

A próxima região é formada por uma fase lamelar (L) em equilíbrio com L₃. A região em que a fase lamelar é observada sozinha encontra-se em uma faixa de 50-77% de surfatante. Posteriormente há a formação de um sistema bifásico de L e L₁. É esperada a presença de uma fase formada apenas por micelas normais (L₁), entretanto, neste diagrama binário ela não foi identificada. A seqüência destas estruturas é concordante com o previsto pelo parâmetro de empacotamento crítico, descrito na seção 1.1.2 da Introdução [14,16].

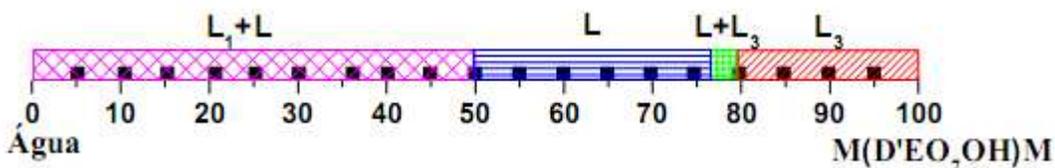


Figura 25 Diagrama binário do sistema $M(D'E_7OH)M/\text{Água}$ a 25°C formado por regiões L_3 (microemulsão bicontínua), $L+L_3$ (lamelar +microemulsão bicontínua), L (lamelar), $L+L_1$ (lamelar+microemulsão de óleo-em-água). (■) amostras constituídas de $M(D'E_7OH)M/\text{Água}$.

Adicionando-se ao sistema binário à sílica linear $MD_{15}M$ o que se obtém é um diagrama ternário. Foram preparadas várias amostras dentro do diagrama com a finalidade de observar a formação das fases por estes constituintes (Figura 26a). No topo do diagrama (vértice do surfatante), de modo geral o que se evidenciou foi à exígua presença da fase lamelar observada no sistema binário água/ $M(D'E_7OH)M$, sendo difícil a identificação de pontos em que ela se encontrava individualmente e em equilíbrio com outras fases (Figura 26b).

Para quase todas as amostras preparadas no diagrama têm-se a formação de sistemas bifásicos, constituídos por uma fase em excesso (água ou $MD_{15}M$) e uma fase formada por microemulsões (água-em-óleo ou óleo-em-água). A partir da adição do $MD_{15}M$ ao sistema considera-se a formação de sistemas microemulsionados, tais como L_1 e L_2 . Uma evidência de que não se trata mais de uma microemulsão do tipo L_3 é a dificuldade em formar sistemas organizados como fases lamelares. A composição das fases depende de qual região do diagrama elas se encontram, por exemplo, em regiões em que se tem uma maior concentração de água, têm-se a formação de microemulsões do tipo óleo-em-água, e vice-versa. A partir desta observação foram preparadas

amostras variando a concentração de água e óleo, a fim de se observar a evolução do sistema, por exemplo, a incorporação de água ao óleo, que é um dos objetivos deste trabalho.

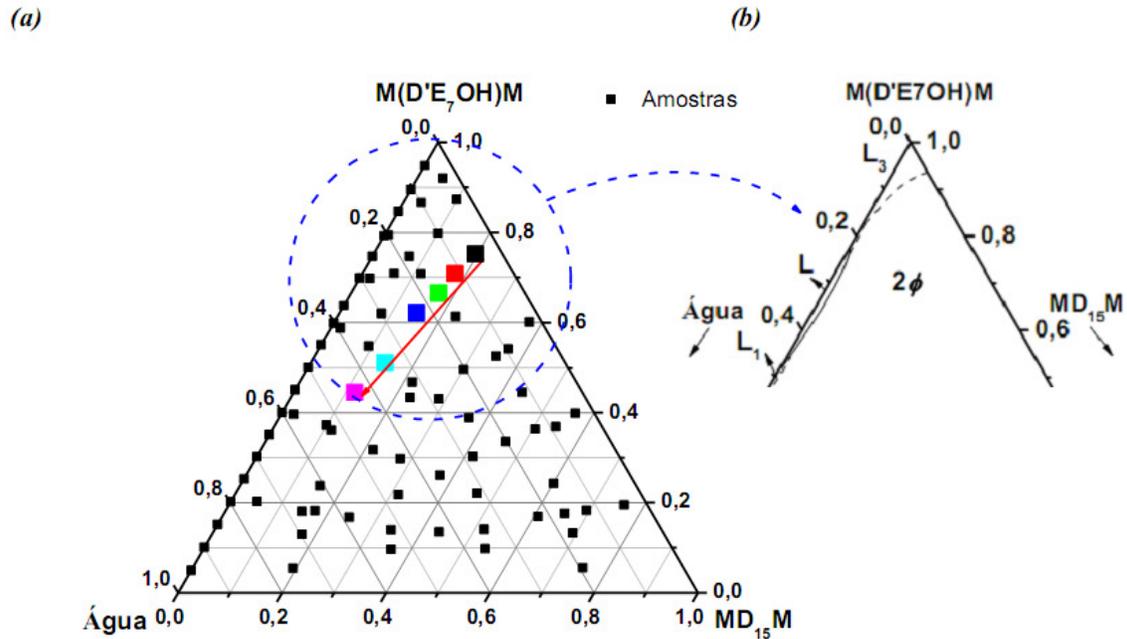


Figura 26. (a) Representação das amostras (■) que compõe o diagrama de fases composto por M(D'E₇OH)M/MD₁₅M/Água a 25°C. (—) Linha referente aos espectros de SAXS da Fig.27 e (b) Diagrama de fases ternário parcial para o sistema formado por M(D'E₇OH)M/MD₁₅M/Água a 25°C. L (fase lamelar), L₁(microemulsão de água-em-óleo) e L₃ (microemulsão bicontínua).

Pelo aspecto visual o que se observa com aumento na concentração da água é que a fase superior do sistema vai diminuindo em relação ao volume e que a fase inferior vai aumentando gradativamente. Essa variação de volume em função da concentração é típica de sistemas do tipo Winsor para microemulsões. Neste caso trata-se de um sistema do tipo Winsor I, em que se

tem uma preferência de solubilidade do surfatante na fase aquosa que forma microemulsões óleo-em-água. A fase aquosa rica em surfatante coexiste com a fase óleo que apresenta pequenas concentrações de surfatante como monômeros [14]. Com a adição dos corantes amarelo de metila (solúvel no óleo) e o azul de metileno (solúvel na água) pôde-se caracterizar as fases como sendo a fase superior óleo (MD₁₅M) e a fase inferior microemulsão óleo-em-água, visto que conseguimos solubilizar ambos os corantes na fase inferior, caracterizando uma solução.

Os resultados obtidos por SAXS das fases inferiores (Figura 27) apresentam picos de correlação em faixas de baixos valores de q que mudam sua forma e posição à medida que se aumenta a concentração de água. A amostra que contém uma menor quantidade de água, 5,3% em massa, apresenta o maior valor de q , ou seja, menor distância entre os centros das gotículas da microemulsão, cerca de 43 Å, e quanto maior o volume de água, por exemplo, a amostra com 34,4% em massa maior a distância entre os centros da gotícula (78 Å). Isto é esperado, visto que a água é a fase contínua deste sistema.

Observa-se ainda que a partir da amostra com cerca de 43,9% em massa de água o espectro já não apresenta mais pico de correlação, este fato pode estar relacionado a dois fatores. A pequena quantidade de radiação espalhada ou ainda a baixa concentração de óleo ao sistema, não sendo possível detectar o contraste entre as fases. Desta amostra em diante observa-se que o sistema já se encontra muito diluído de modo que não se obtém mais correlação entre as posições dos centros espalhadores.3

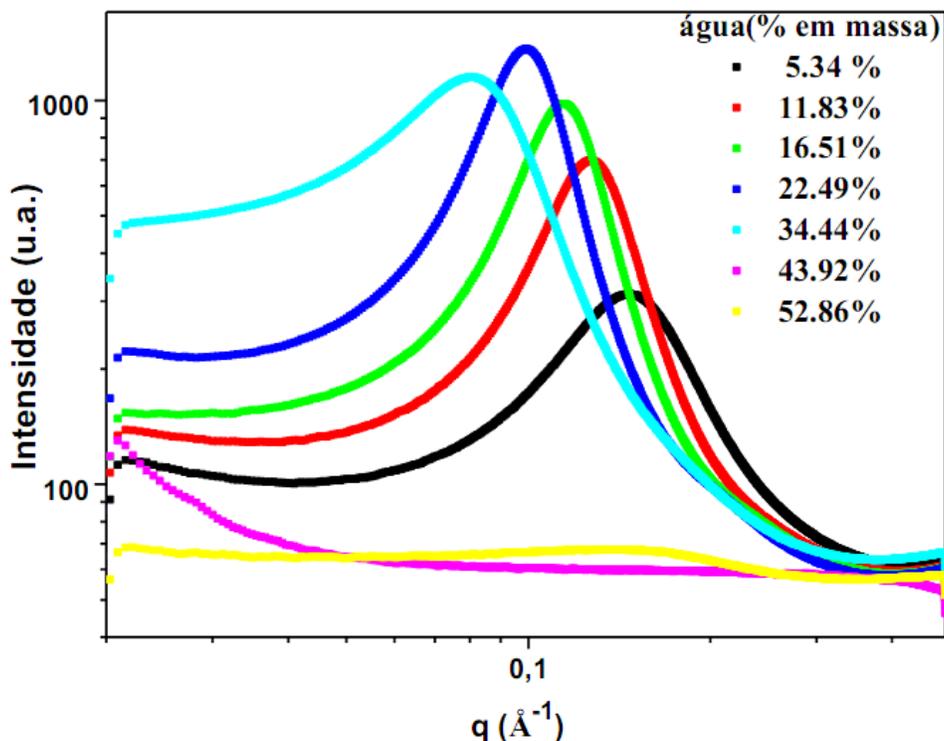


Figura 27. Espectros de SAXS do sistema composto por $M(D'E_7OH)M/MD_{15}M/\text{Água}$ a 25°C . Amostras com variação da quantidade de água identificadas na Figura 26a, fase inferior que representa uma microemulsão de óleo-em-água.

Comportamento semelhante é observado ao acompanharmos amostras em que aumentamos apenas a concentração de óleo, entretanto o sistema formado neste caso é uma microemulsão do tipo Winsor II, onde se tem a formação de microemulsões água-em-óleo coexistindo com um excesso de água. A região de três fases coexistindo (água-microemulsão-óleo) não foi identificada no diagrama, embora segundo o modelo de Winsor ela deva existir na transição dos sistemas citados anteriormente.

Em relação às fases líquido-cristalinas, observa-se que uma exígua fase lamelar é identificada em altas concentrações de surfatante, observada com maior evidência no sistema binário água/ $M(D'E_7OH)M$. Neste sistema

ternário torna-se difícil a obtenção de amostras em que a fase lamelar encontra-se individual ou em equilíbrio com outras fases, o que pode ser atribuído à presença do óleo linear.

Finalizando o estudo com o surfatante M(D'E₇OH)M e fazendo uma comparação entre os sistemas formados com os dois diferentes óleos de silicona (cíclico-D4 e linear-MD₁₅M), observa-se que de acordo com os resultados obtidos, e mostrados nas seções 4.3 e 4.4 o sistema formado com o D4 para o mesmo surfatante tem maior facilidade em formar mesofases como fases lamelares e hexagonais. Por outro lado os sistemas preparados com o MD₁₅M formam regiões tão pequenas que foi difícil a identificação no experimento do diagrama ternário, mas que, no entanto é observado mais claramente no diagrama binário. Este resultado pode estar relacionado à estrutura química do óleo de silicona. O óleo linear tem maior flexibilidade em sua cadeia quando comparado ao óleo cíclico, e isso poderia ocasionar uma dificuldade em formar sistemas mais organizados. Este resultado não é concordante com Li *et al.* que observaram que o M(D'E₁₂)M em um óleo linear, não só forma microemulsões e fases líquido cristalinas (cúbicas e hexagonais), como estas fases apresentam-se em regiões maiores que no óleo cíclico.

Em um estudo com trissiloxanos equivalentes, com diferentes graus de etoxilação (EO₁₀ a EO₆) Li *et al.* observaram também que em relação a formação de microemulsão, estes surfatantes em temperatura ambiente e em misturas com óleos de silicona de baixa massa molar exibem comportamento do tipo Winsor de acordo com a seqüência que vai de I, III e II e o tipo formado está relacionado a diminuição de grupo EO_n do surfatante.

4.5 Sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/\text{Água}$

O mesmo procedimento de análise utilizado para o sistema composto pelo $M(D'E_7OH)M$, empregando o óleo de silicona linear ($M(D'E_{12})M$) foi realizado para o sistema formado com $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$. A Figura 28 apresenta o diagrama de fases para o sistema composto por água, $M(D'E_{12})M$ e $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ a 25°C . De forma geral o que se observa neste sistema é a presença de pequenas regiões monofásicas, mas que em sua maioria é formado por regiões bifásicas e trifásicas. Sob luz polarizada observam-se alguns sistemas isotrópicos e anisotrópicos, neste último caso com padrões de birrefringência ainda não observado para os sistemas avaliados anteriormente.

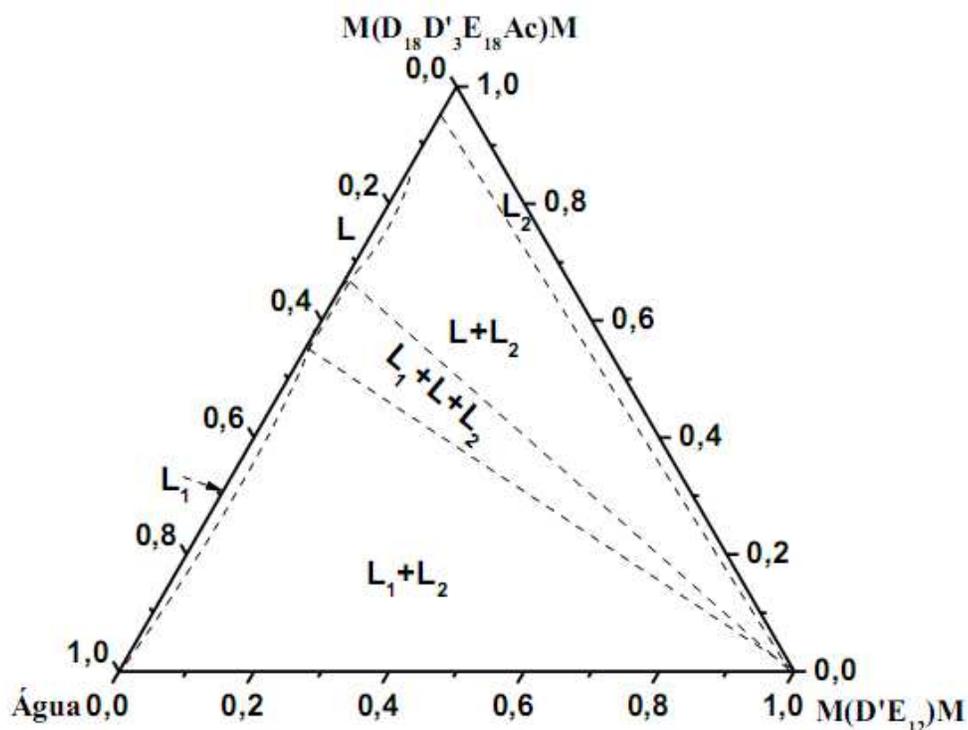


Figura 28. Diagrama de fases ternário do sistema constituído por $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/\text{Água}$ a 25°C . L_1 (microemulsão O/A), L_2 (microemulsão A/O) e L (fase lamelar).

É importante observar que algumas regiões formadas por uma única fase e que estão delimitadas no diagrama não foram identificadas experimentalmente, mas elas devem estar presentes no diagrama por encontrar-se em equilíbrio com outras fases. Um exemplo disso é a formação de pequenas regiões de microemulsão do tipo óleo-em-água (L_1) em uma região rica em água e a microemulsão água-em-óleo (L_2) em uma região rica em surfatante. Essas amostras são sistemas monofásicos, transparentes e opticamente isotrópicos, consistentes com microemulsões. Testes com adição de corantes solúveis na fase oleosa ou aquosa e a posição em que se encontram no diagrama confirmam que se trata de regiões L_1 e L_2 .

De forma geral o que se observa tanto para L_1 como para L_2 é que os perfis das curvas são semelhantes aos obtidos para microemulsões de outros sistemas estudados neste trabalho, como pode ser visto nas Figuras 18 e 27, e de onde se pode obter a distância entre os centros das gotículas. Como a quantidade de amostras em que se obtém apenas essa fase é muito restrita essa região não foi investigada, mas pelo espectro obtido da Figura 29 observa-se que a distância média de um centro a outra da gotícula é de 87Å .

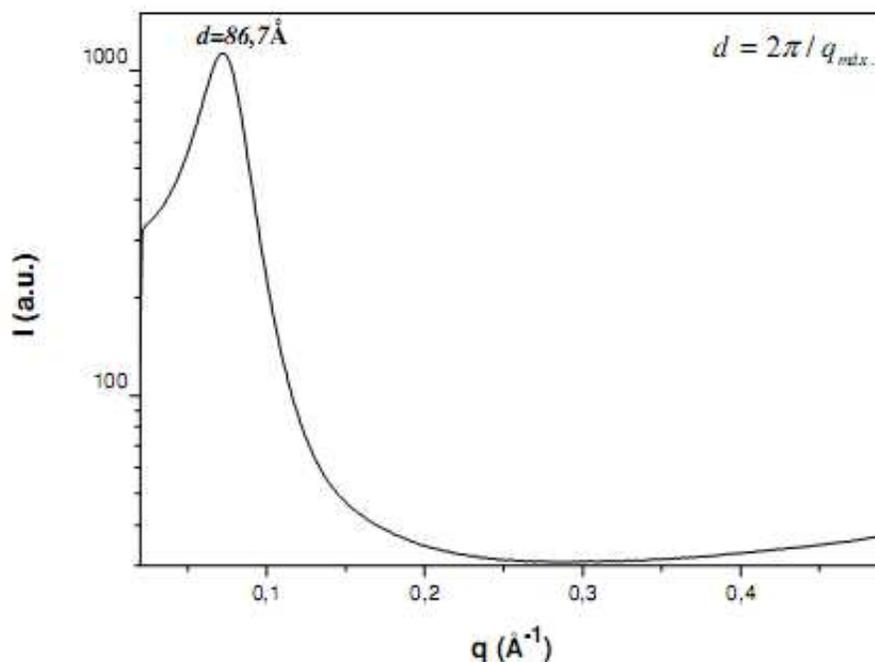


Figura 29. Espectros de SAXS mostrando o perfil para uma microemulsão água-em-óleo (L_2) constituídas por $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/Água$ a 25° .

No diagrama da Figura 28, também existe uma pequena região monofásica contendo estruturas líquido-cristalinas puras, a exemplo da região lamelar. Foi encontrada uma dificuldade em identificar essa fase isoladamente, entretanto na presença da fase L_2 ela é facilmente encontrada. Sua identificação é realizada pela posição relativa dos picos de difração que no caso da estrutura lamelar é $1, \sqrt{4}, \sqrt{9}$. A Figura 30 apresenta o perfil típico de amostras líquido cristalinas do tipo lamelar, com indicações dos picos característicos de cada estrutura (q_i).

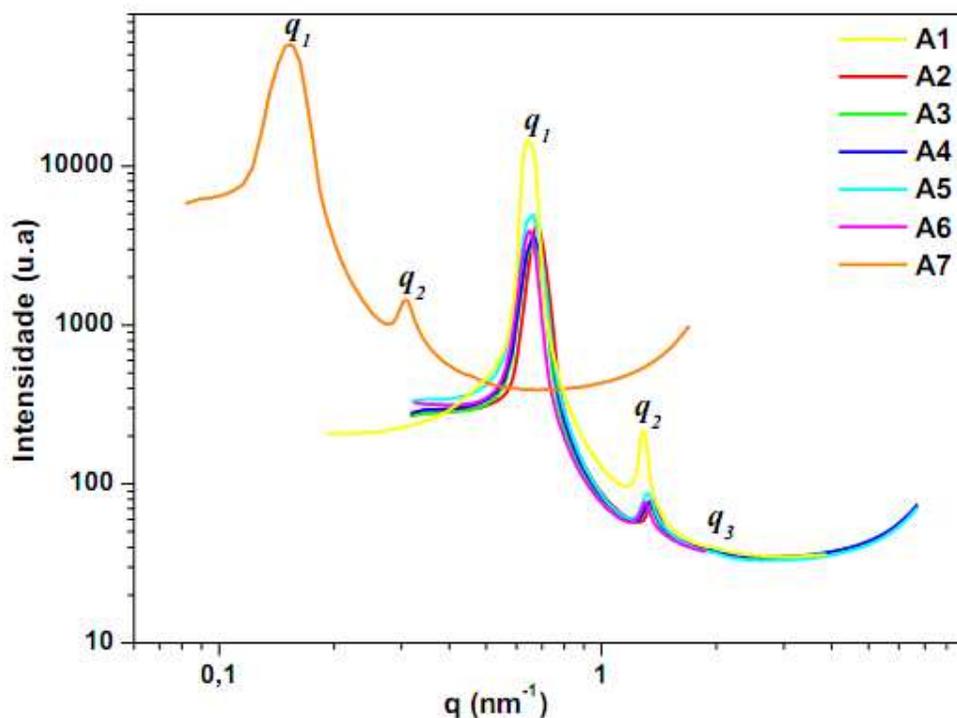


Figura 30. Espectros de SAXS de amostras da fase lamelar (L) para o sistema constituído por $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/\text{Água}$ a 25°C . Amostras com variação na concentração $M(D'E_{12})M$, com a razão de $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/\text{Água}$ constante. (—) A1, (—) A2, (—) A3, (—) A4, (—) A5, (—) A6 e (—) A7.

Observa-se que para as amostras em uma linha de diluição do óleo, com a razão água/surfatante constante (Ver diagrama e composição no Anexo F) a distância de repetição varia muito pouco, de 97 a 92 Å, com o aumento da concentração de $M(D'E_{12})M$. A exceção é a amostra com maior quantidade de óleo ($M(D'E_{12})M$), ou seja, A7 (75,4% em massa). Essa amostra possui uma distância bem superior (430 Å) que as apresentadas pelas outras amostras nessa região. Outros parâmetros calculados encontram-se na Tabela F1 do Anexo F.

4.6 Sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/\text{Água}$

Nesta seção será apresentado o estudo com o $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$, entretanto aqui a fase oleosa empregada é o óleo de silicona cíclico (D4), já estudado com o surfatante $M(D'E_7OH)M$ (seção 4.3). A Figura 31 mostra o diagrama de fases ternário obtido para o sistema composto de $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/\text{Água}$. Assim como ocorreu no estudo com o óleo linear $M(D'E_{12})M$, neste diagrama é também difícil localizar regiões formadas por uma única fase líquido-cristalina. Contudo estas fases estão presentes, pois se encontram em equilíbrio com outras fases.

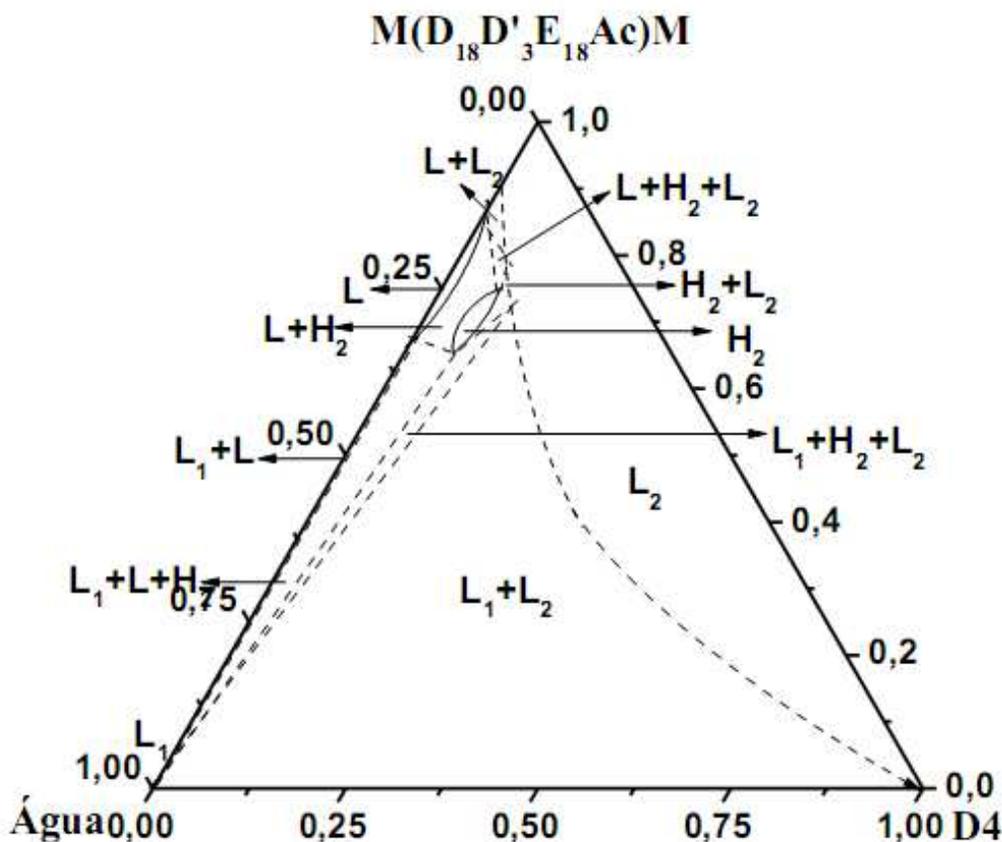


Figura 31. Diagrama de fases ternário do sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/\text{Água}$ a 25°C . L_1 (microemulsão O/A) e L_2 (microemulsão A/O); L (fase lamelar) e H_2 (hexagonal reversa).

Foram identificadas neste diagrama fases isotrópicas como microemulsões de água-em-óleo e óleo-em-água: estas amostras apresentam uma grande variação de viscosidade que vai da mais fluida para uma amostra bem viscosa, próximo de um gel. Essa análise de viscosidade foi realizada de modo visual em função do escoamento ou não da amostra. Essa viscosidade aumenta em função da concentração de água na fase L_2 , chegando a um gel (não escoar) na composição 24,97; 25,06 e 49,97 % em massa de água, D4 e $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$, respectivamente. Com a mudança de fase essa viscosidade é reduzida. Essas amostras muito viscosas foram cuidadosamente estudadas, pois acreditava-se que se tratavam de uma fase cúbica, por ser transparente visualmente e sob luz polarizada ser isotrópica. No entanto os resultados obtidos por SAXS mostraram apenas perfis de espalhamento semelhantes à microemulsões (L_1 e L_2) ou ainda microemulsões bicontínuas.

Neste caso esta região foi caracterizada como microemulsão de água-em-óleo. As curvas de SAXS apresentam perfis semelhantes aos sistemas anteriores já caracterizados como microemulsões, como mostrado nas Figuras 32 e 33. Os espectros de SAXS das amostras, em linhas de diluição tanto do óleo (D4) quanto do surfatante ($M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$) na região de microemulsão L_2 nos mostram que a posição e a forma dos picos de correlação mudam com composição dos componentes, sendo esta mudança mais evidente para a variação na concentração do surfatante. O diagrama para uma melhor visualização da região em que as amostras foram analisadas, juntamente com suas composições, é encontrado no Anexo G.

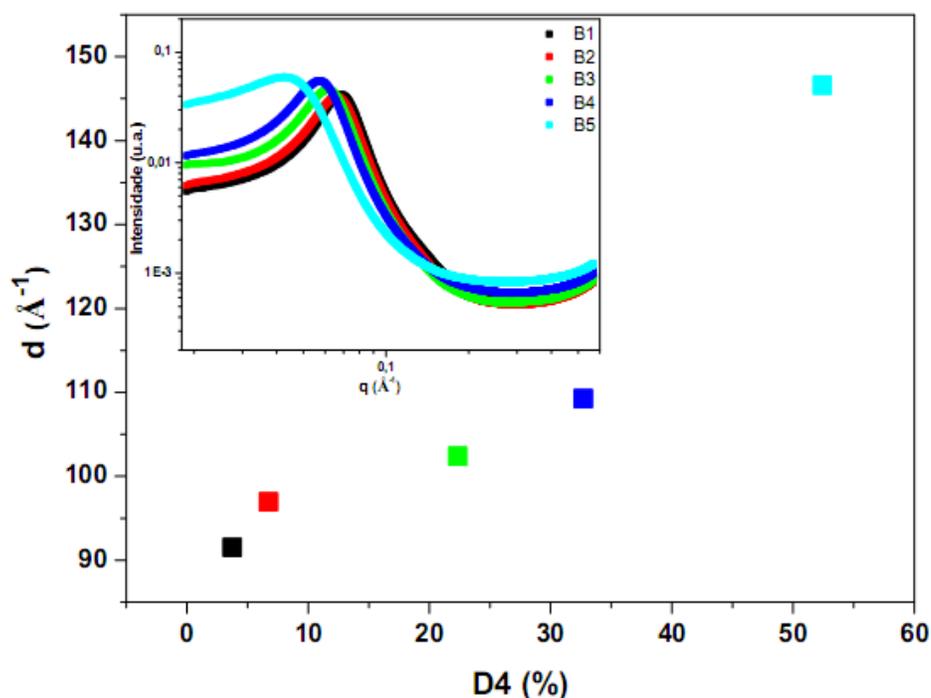


Figura 32. Gráfico da distância entre os centros espalhadores em função da concentração de D4 com seus respectivos espectros de SAXS. Amostras (■)B1, (■)B2, (■)B3, (■)B4 e (■)B5. Ver composição no Anexo G.

A Figura 32 mostra a variação da distância entre os centros das gotas de água em função da concentração de fase oleosa (D4). Em uma linha de diluição do óleo em que a razão $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/\text{água}$ é constante, a distância entre os centros espalhadores aumenta cerca de 55\AA com o aumento de 48% em massa de D4 ao sistema. Este aumento está relacionado ao fato do óleo ser a fase contínua no sistema então em maior concentração há um afastamento das gotas provocando uma maior distância de correlação.

Um comportamento contrário da distância entre os centros das gotas de água é observado quando a variação está relacionada à mudança de composição de surfatante, como é mostrado na Figura 33.

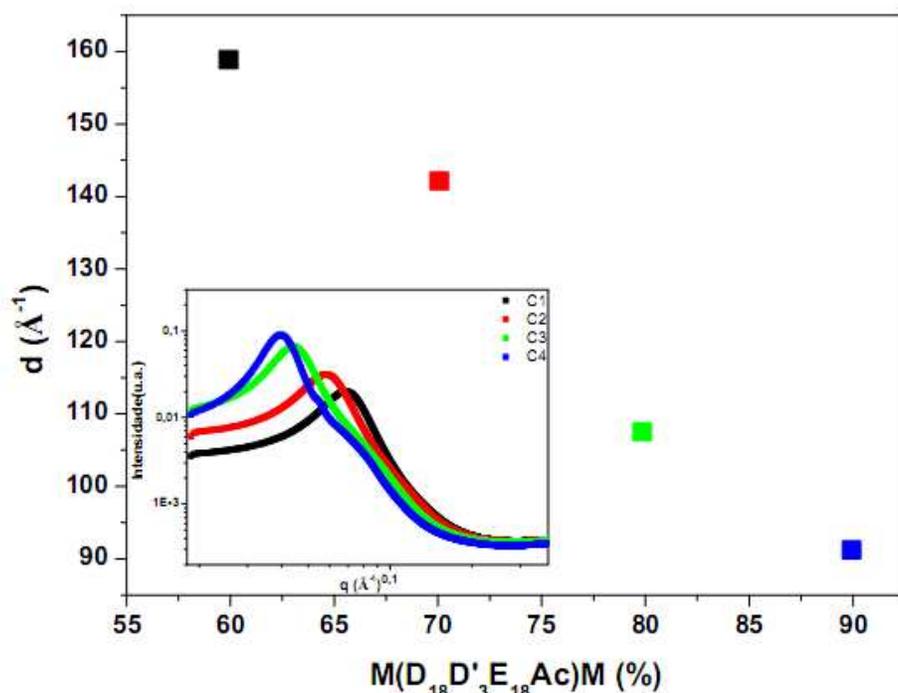
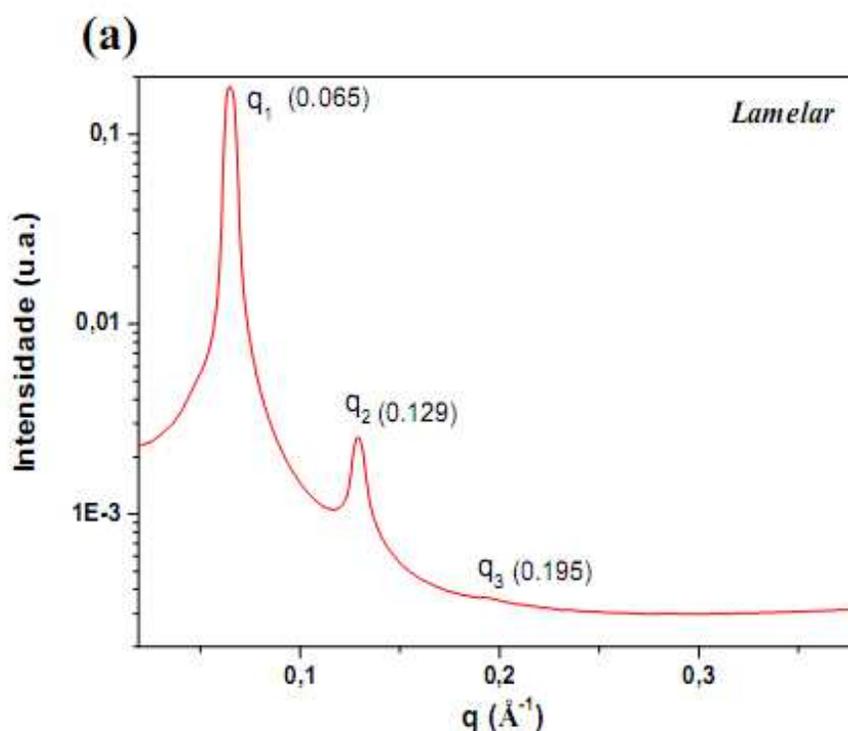


Figura 33. Gráfico da distância entre os centros espalhadores em função da concentração de surfatante $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ com seus respectivos espectros de SAXS. Amostras (■)C1, (■)C2, (■)C3 e (■)C4. Ver composição das amostras no Anexo G.

Os resultados obtidos na linha de diluição do surfatante mostram que à medida que se aumenta a sua concentração, por exemplo, de 60 para 90% em massa de $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ a distância de correlação diminui de 159Å para 91Å (Figura 33). Neste caso o aumento da concentração de surfatante, à razão de D4/Água constante, favorece a formação de mais gotas no sistema, que em um mesmo volume proporciona uma distância menor entre as mesmas.

Fases líquido-cristalinas, caracterizadas a partir de medidas de SAXS, que ocupam regiões muito pequenas no diagrama também foram identificadas. Uma estreita região que se encontra em uma faixa de concentração de 75 a 95% em massa de $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ no eixo binário

M(D₁₈D'₃E₁₈Ac)M/Água, foi identificada como sendo uma fase lamelar (L). Espectros de SAXS mostram que uma pequena quantidade de óleo (1% em massa) adicionada à fase lamelar (Figura 34a) induz à formação de um sistema bifásico em que a estrutura lamelar e hexagonal coexistem (Figura 34b). Em uma concentração de cerca de 5% em massa de D4 uma única fase hexagonal (H) é então formada (Figura 34c). Em uma linha de diluição da água, a fase lamelar que se encontra em equilíbrio com outra mesofase possui a espessura da camada hidrofóbica (d_o) praticamente constante com valores próximos a 50Å. Já a adição de 15% em massa de água ocasiona um aumento de 20Å na distância de repetição da lamela que nessa região possui valores que variam de 91 a 115Å.



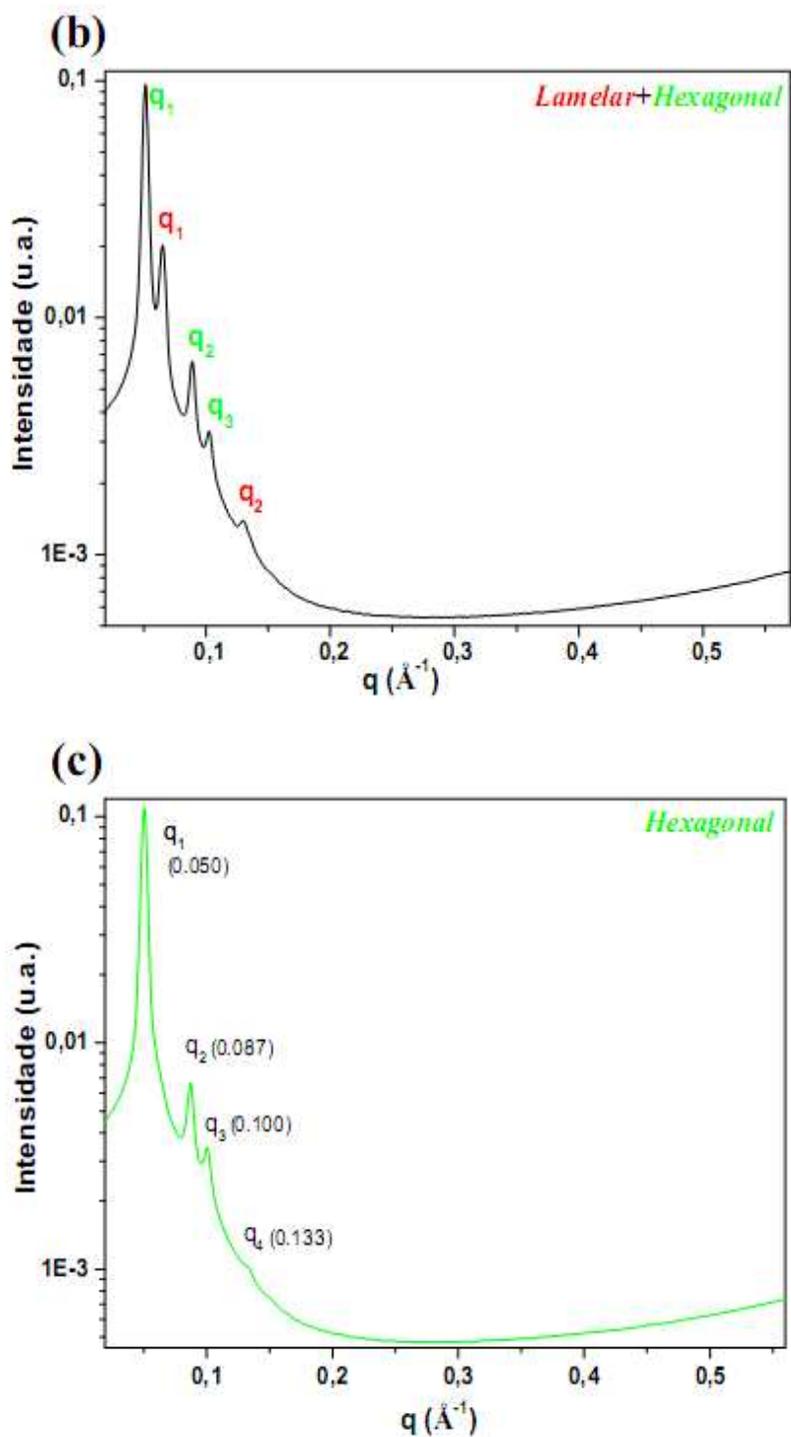


Figura 34. Espectros de SAXS do sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/\text{Água}$ a 25°C (amostras transparentes, birrefringentes, extremamente viscosas): (a) fase lamelar, (b) fase lamelar coexistindo com a fase hexagonal e (c) fase hexagonal

Uma região identificada neste diagrama e que não foi observada no sistema com óleo linear (seção 4.5) foi à formação de uma fase hexagonal reversa (H_2). Esta fase foi considerada como uma fase inversa pela ordem de organização das moléculas segundo o parâmetro de empacotamento crítico (CPP), que prevê a geometria dos agregados formados, neste caso a estrutura lamelar/hexagonal água-em-óleo/microemulsão água-em-óleo. Outra forma de caracterização desta fase foi realizada pela mudança de temperatura. A amostra foi então aquecida e observou-se a transição da fase anisotrópica (hexagonal) para a fase isotrópica (microemulsão).

Informações obtidas a partir dos dados de SAXS para a estrutura hexagonal foram extraídas de sistemas bifásicos em que esta fase encontrava-se em equilíbrio com outra, devido à limitação de pontos em que a fase hexagonal é identificada isoladamente. De modo geral, em uma linha de diluição da água, a distância entre os planos de difração (d_H), parâmetro de cela (a_H) e raio da micela cilíndrica (r_a) apresentam valores na faixa de 122 a 161 Å, 141 a 186 Å e 53 a 63 Å, respectivamente. As outras regiões representadas no diagrama correspondem às fases citadas anteriormente em equilíbrio entre si formando sistemas bifásicos e trifásicos.

4.7 Nanoemulsões

As primeiras nanoemulsões obtidas neste trabalho são formadas a partir do sistema M(D'E₇OH)M/D4/Água que foi caracterizado e descrito anteriormente na seção 4.3. A iniciativa em desenvolver esta etapa do trabalho está relacionada ao fato de já ter caracterizadas, em uma vasta região do diagrama, fases que apresentam curvatura baixa ou nula como as microemulsões bicontínuas ou fases lamelares. O objetivo é utilizar amostras

que compõe estas regiões para formar nanoemulsões de água-em-óleo ou óleo-em-água utilizando o método EPI (ver seção 1.2 da Introdução). A escolha por utilizar um método de baixa energia e que não envolva mudança de temperatura (PIT) deve-se a dois fatores muito importantes: o primeiro é utilizar o conhecimento sobre as propriedades físico químicas do sistema e o segundo é fazer uso de um método de baixo custo que possa ser amplamente empregado na indústria e afins.

O início do estudo dar-se-á com o preparo das amostras que compõe o diagrama de fases M(D'E₇OH)M/D4/Água e que posteriormente serão diluídas com água, a fim de formar nanoemulsões de óleo-em-água, até o ponto que neste trabalho será designado de **A** (Ver Figura 8), cuja concentração em porcentagem mássica é 2,5 % de surfatante; 2,5% de óleo e 95% de água. Esta composição final foi escolhida em função de testes realizados anteriormente. Inicialmente o propósito era formar nanoemulsões com uma maior concentração de óleo, mas não se obteve bons resultados sendo a concentração no ponto **A** a de melhor êxito. Após o preparo, as amostras foram avaliadas de modo visual e as que se mantinham “estáveis” por um dia eram analisadas pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), para se obter o raio hidrodinâmico das gotas

Visualmente, após a diluição com água, as amostras apresentaram um aspecto levemente azulado com viscosidade próxima da água, mesmo para as amostras que originalmente faziam parte da região formada pela fase lamelar, que inicialmente são mais viscosas. O que se observa a princípio é que amostras com razão M(D'E₇OH)M/D4 maior, ou seja, que apresentam mais surfatante em porcentagem mássica formam nanoemulsões mais estáveis. Este resultado pode estar relacionado à maior área interfacial criada e a menor tensão interfacial, resultando em gotas de menor tamanho e menor índice de

polidispersão. A linha de diluição da água com razão $M(D'E_7OH)M/D_4$ próxima de 1,5 e 4,0 levou à formação de nanoemulsões com r_h de 23 nm, com PDI menor que 0,02. Entretanto estas amostras possuem uma grande concentração de surfatante e linhas de diluição com menor razão surfatante/óleo (aproximadamente 0,5 e 1) foram também avaliadas.

Sistemas preparados com linhas de diluição com a razão $M(D'E_7OH)M/D_4$ inferior a 1, não se mantêm estáveis cineticamente nem por um dia. Deste modo não foram avaliados por DLS. A Figura 35 mostra valores do raio hidrodinâmico em função do tempo, confirmando a estabilidade de duas amostras com razão $M(D'E_7OH)M/D_4$ igual a 1. A partir destes dados pode-se observar que as amostras N1 e N2 apresentam raio hidrodinâmico (r_h) na faixa de 26 a 40 nm até o sétimo dia de análise com um índice de polidispersidade (PDI) inferior a 0,2. Entre o sétimo e o décimo segundo dia de preparo da amostra há um aumento considerável no tamanho das gotas, este aumento médio da r_h poderia estar relacionado ao processo de coalescência ou *Ostwald ripening*. O *Ostwald ripening* não será considerado, pois o óleo de silicona é praticamente insolúvel na água impedindo que este processo ocorra. No entanto para que o mecanismo de coalescência aconteça é necessário apenas que ocorra o afinamento e ruptura do filme interfacial ocasionando a posterior separação de fases. O que provavelmente deve estar ocorrendo neste caso.

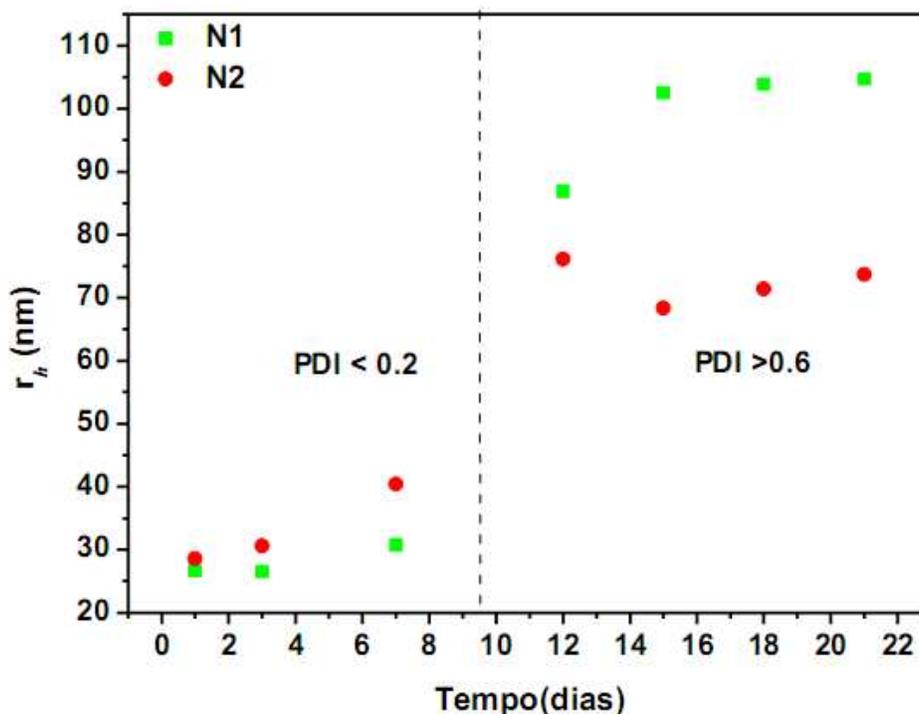


Figura 35. Gráfico de variação do raio hidrodinâmico, r_h , em função tempo (dias) das amostras (■) N1 composição inicial da amostras 0% de água, 49.8% de D4 e 50.2% de $M(D'E_7OH)M$, e (●) N2 composição inicial da amostras 10.2% de água, 45.1% de D4 e 44.7% de $M(D'E_7OH)M$. PDI corresponde ao índice de polidispersidade das amostras.

Após essa elevação brusca no tamanho do r_h , que é responsável também pela mudança do PDI para valores acima de 0,6, não é observado nenhum aumento mais acentuado do raio. A amostra N1 apresenta apenas uma pequena variação nos primeiros dias após a mudança, entre o décimo segundo e décimo sexto dia, com uma variação máxima de 18nm até o período de estudo (21 dias). Ainda em relação às amostras N1 e N2 o raio de giro (r_g) de ambas foi obtido a partir de medidas de SAXS. Os espectros são apresentados na Figura 36.

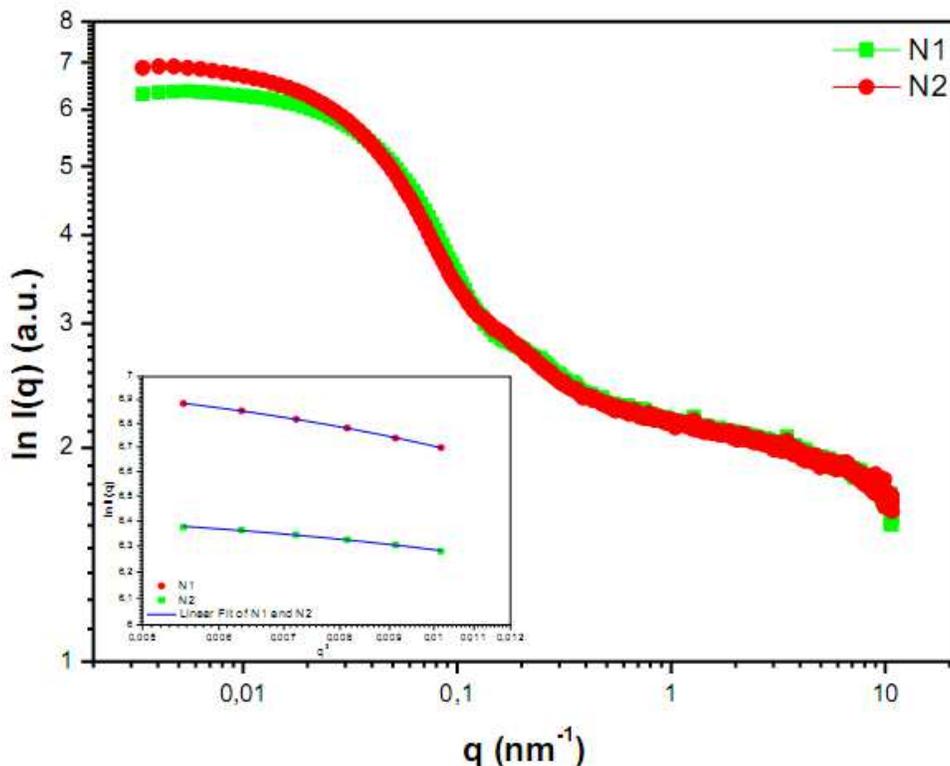


Figura 36. Espectro de SAXS das amostras N1 e N2 do sistema formado por $M(D'E_7OH)M/D4/Água$ (ver composição legenda da Figura 35) com seus respectivos plots de Guinier inseridos.

Como mencionado na seção experimental o raio de giro é obtido a partir do coeficiente angular da reta. Este coeficiente angular é resultado de um ajuste realizado em uma faixa com baixos valores de q e é igualado a $-\frac{1}{3}R_g^2$. Desta forma, os raios de giro obtidos encontram-se entre 7,8 e 11,0 nm, e considerando a pequena quantidade de óleo que compõe estas amostras este valor é aceitável e consistente com análises de gotas de óleo na forma esférica. Acredita-se deste modo que a diferença entre o r_h e r_g (20-30 nm) pode estar relacionada à hidratação dos grupos EO do surfatante. No caso das nanoemulsões avaliamos também o seu preparo e suas características com o D5 (decametilciclopentassiloxano). O uso do D5 neste estudo está relacionado

ao fato de ele compor grande parte dos cremes, protetores solar, condicionador, reparador de pontas, ou seja, está presente em inúmeros produtos. Conhecer o comportamento deste composto favorece ainda mais o seu uso e torna a nanoemulsão um novo meio de aplicação para o mesmo.

O emprego do D5 como fase oleosa mostra um comportamento semelhante às nanoemulsões obtidas com o D4. O r_h das amostras tem um valor entre 23 e 44 nm no período de 6 dias, mantendo-se cineticamente estável. Posteriormente ao sexto dia essas amostras aumentam o tamanho do r_h para até 100 nm com um PDI muito elevado (aproximadamente 1). Os valores de r_h , r_g e os gráficos construídos em função destas informações encontram-se no Anexo H. A grande semelhança nos resultados obtidos com nanoemulsões contendo os óleos D4 e D5 pode estar relacionada ao fato, já comentado anteriormente, que a presença de apenas um grupo $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ao óleo não afeta muito o comportamento dos constituintes na formação das fases do sistema.

Por outro lado, ao acrescentar mais um surfatante ao sistema como o dodecilsulfato de sódio (SDS), nota-se uma diferença significativa. A presença do SDS contribui dando uma melhor estabilidade ao sistema. Essa maior estabilidade deve estar relacionada à sua adsorção na interface contribuindo ainda mais na redução da tensão interfacial e à presença de carga negativa sobre as gotas de óleo, acrescentando um componente de repulsão eletrostática que diminui a coalescência. O SDS dirige-se à interface intercalando-se entre uma molécula e outra do surfatante siliconado. A presença do $\text{M}(\text{D}'\text{E}_7\text{OH})\text{M}$ entre as moléculas de SDS reduz a repulsão entre as cargas tornando o filme mais denso, aumentando a estabilidade ao rompimento e à coalescência das gotas.

O início deste estudo está em observar se a presença do SDS ao sistema formaria em uma mesma composição a fase já identificada no diagrama de fases formado por somente M(D'E₇OH)M/D4/Água. Deste modo várias proporções de M(D'E₇OH)M:SDS ao sistema foram avaliadas. A proporção 1:0,02 de M(D'E₇OH)M:SDS foi a que apresentou o comportamento semelhante às fases já caracterizadas no diagrama da Figura 16. A diluição destas amostras até o ponto A, no entanto mostrou um aspecto transparente diferente das amostras sem SDS, que já após a diluição encontravam-se com uma aparência levemente azulada. Este aspecto azulado era observado após um ou dois dias do preparo. O raio hidrodinâmico destas amostras em função do tempo foi avaliado através do DLS e é apresentado em forma de gráfico pela Figura 37.

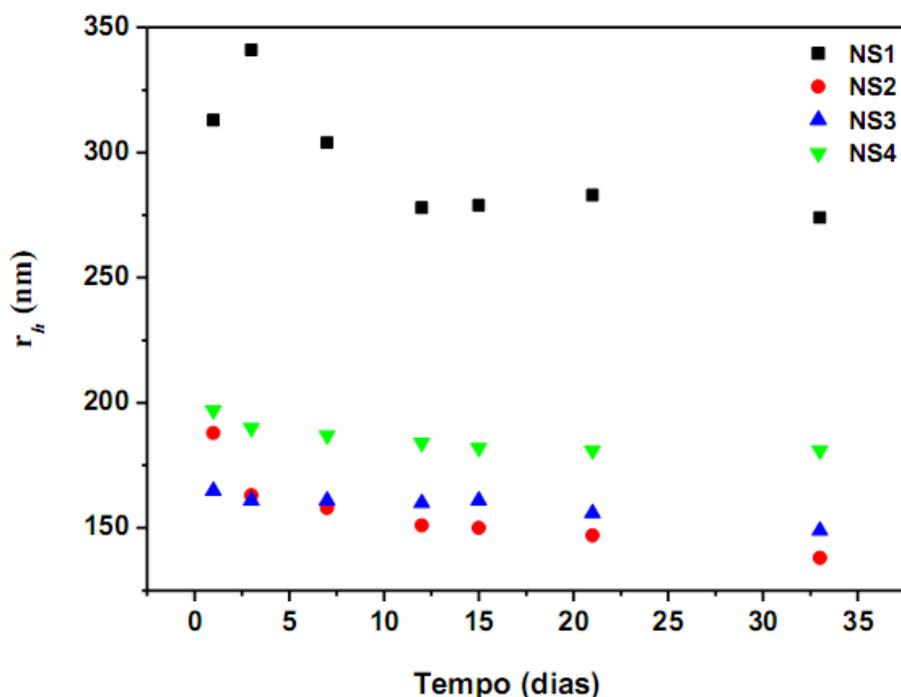


Figura 37. Gráfico de r_h em função tempo (dias) das amostras (■) NS1, (●)NS2, (▲)NS3 e (▼)NS4 do sistema formado por M(D'E₇OH)M-SDS/D4/Água. Ver composição inicial da amostras no Anexo H. PDI <0,1.

A presença do SDS aumenta consideravelmente o valor do r_h das amostras conforme mostrado acima. A amostra que inicialmente era uma fase lamelar (NS1) apresenta r_h 100 nm acima dos valores das nanoemulsões que eram inicialmente microemulsões bicontínuas (NS2, NS3 e NS4). Estas últimas apresentam o valor máximo do raio entre 150 e 200 nm. O índice de polidispersidade destas amostras é também muito pequeno ($PDI < 0,1$) e elas apresentam uma estabilidade cinética muito superior às nanoemulsões que não contêm SDS em suas formulações, mantendo-se estável a no mínimo o dobro do tempo das outras amostras. Já quanto ao raio de giro, obtido a partir da análise de Guinier das curvas de SAXS, este se mantém praticamente constante para as amostras avaliadas, com valor próximo a 30 nm.

O mesmo procedimento acima, de diluir amostras em água, foi aplicado na tentativa de formar nanoemulsões utilizando o sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$. Entretanto nanoemulsões neste caso não foram formadas. Este resultado contribui na afirmação de que as fases formadas com este tipo de surfatante são reversas (microemulsão ou fase hexagonal de água-em-óleo) e que a aplicação de baixa energia para o preparo de nanoemulsões a partir desta fase é insuficiente. A diluição destas amostras para ambos os sistemas $(D'E_7OH)M/D4/Água$ e $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$ com o óleo (D4) não apresentaram os resultados esperados, ou seja, não houve a formação de nanoemulsões de água-em-óleo, portanto foram desprezados neste estudo.

5 Discussão

Os sistemas ternários cujos diagramas de fases foram apresentados acima são formados por água, um surfatante siliconado e um óleo de silicona. Misturas de óleos de silicona e seus surfatantes estão presentes em várias formulações cosméticas, em geral porque surfatantes à base de hidrocarbonetos possuem um comportamento ineficiente devido à sua incompatibilidade físico-química entre as partes alquil e silicona [18]. Com relação a estes sistemas contendo silicona, optou-se por comparar o comportamento auto-associativo de dois surfatantes (com os balanços hidrofílico-hidrofóbico diferentes) e dois óleos de silicona (um cíclico e um linear, que são representantes dos mais comumente usados fluidos de silicona). Como uma conclusão geral, observou-se que as características dos surfatantes afetam sua auto-associação e que estes apresentam um comportamento, em geral, semelhante a outros surfatantes não-iônicos.

Comparando os diagramas de fases obtidos com esses óleos observou-se que: para o óleo cíclico uma extensa região com fases líquido-cristalinas é identificada. Com o surfatante menor e com maior HLB, M(D'E₇OH)M, uma grande região de fase lamelar é observada próximo a uma região, também significativa, caracterizada como uma microemulsão bicontínua (L₃, que pode ser retratada como uma rede 3D de bicamadas contínuas) e uma região menor identificada como um arranjo hexagonal de micelas cilíndricas. Este sistema é ainda capaz de formar pequenos agregados de surfatante (micelas normais na fase L₁), que eventualmente crescem assimetricamente e se empacotam para formar uma fase hexagonal.

Ainda para este sistema, em altas concentrações de surfatante e óleo, bicamadas de surfatantes prevalecem e formam uma extensa região de fase

lamelar, que é capaz de intumescer devido à incorporação de mais água e óleo, e que eventualmente em uma maior concentração de surfatante e óleo, torna-se um sistema bicontínuo. A posição destas fases no diagrama concorda também com o que se observou para outros surfatantes etoxilados menores como, por exemplo, surfatantes alquil com pequenas cadeias etoxiladas [86]. A predominância dos agregados formados por bicamadas sugere que o parâmetro de empacotamento do surfatante assemelha-se ao de uma molécula cilíndrica. Na verdade, estimativas das frações volumétricas das partes hidrofóbica (silicona) e hidrofílica (etoxilados) deste surfatante, obtidas a partir de sua massa molar, indicam que a parte hidrofóbica corresponde a 80% do volume da parte hidrofílica, confirmando a tendência que favorece a formação de agregados de baixa curvatura.

Para o surfatante, $M(D_{18}D'_3E_{18}AC)M$, a estimativa é que a parte hidrofóbica corresponde a aproximadamente duas vezes o volume de parte hidrofílica. Seguindo o raciocínio acima, isto sugere que o CPP do surfatante é semelhante a uma molécula na forma de um cone truncado invertido, ou seja, agregados com curvatura reversa devem ser favoravelmente formados por este surfatante. Comparando os diagramas de fases formados pelos surfatantes $M(D'_7E_7OH)M$ e $M(D_{18}D'_3E_{18}AC)M$ (Figuras 16 e 31, respectivamente) com o óleo cíclico D4, observa-se que o surfatante maior e mais hidrofóbico, apresenta uma predominante formação de microemulsões de água-em-óleo (L_2), apenas uma limitada região de fase hexagonal reversa e uma fase lamelar muito estreita. A fase aquosa que aparece em algumas regiões em equilíbrio com as outras fases é, muito provavelmente, quase água pura, por causa da insignificante solubilidade aquosa dos compostos siliconados. Este surfatante sendo mais hidrofóbico que o $M(D'_7E_7OH)M$ concorda com a predominância de curvaturas negativas e confirma mais uma vez que o comportamento geral

do surfatante está em concordância com os padrões observados para outros, por exemplo, surfatantes alquil etoxilados [86].

He *et al.* avaliaram surfatantes trissiloxanos polietoxilados em meio aquoso e um comportamento semelhante ao obtido neste trabalho foi observado. Apesar de não ter sido avaliado a influência da adição de óleo ao sistema, o que difere de nosso estudo, eles observaram que estes surfatantes tem comportamento semelhante aos surfatantes hidrocarbonetos polietoxilados (C_mE_n) sendo as estruturas formadas altamente influenciadas pelo tamanho do grupo E_n (Ver Figura 38).

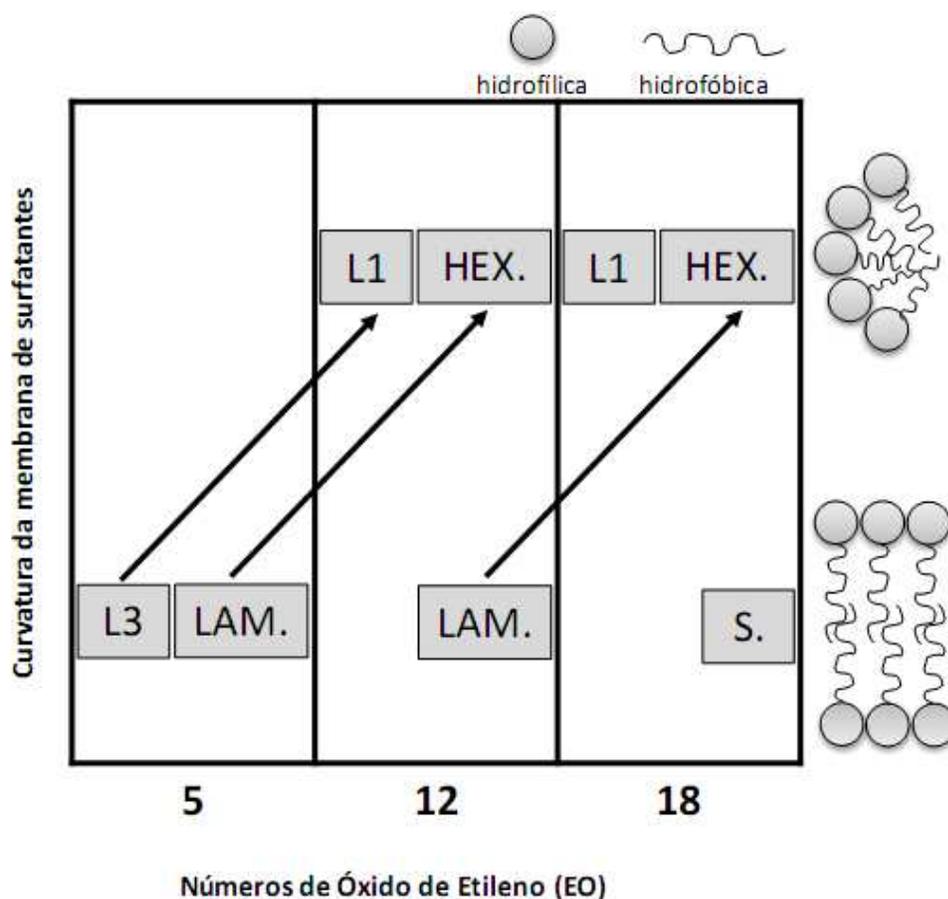


Figura 38. Ilustração esquemática das microestruturas formadas por $M(D'E_n)M$ em água como uma função do tamanho da cabeça EO (grupo hidrofílico). Adaptado da referência 19.

Observa-se então que quanto maior o grau de etoxilação, maior a hidrofiliçidade e conseqüentemente maior a curvatura das microestruturas compostas pelos surfatantes, sendo favorável a formação de fases normais (óleo-em-água). A presença de fases de microemulsão bicontínua e lamelar pode ser observada para surfatantes de cadeias curtas, como formado também pelo surfatante M(D'E₇OH)M. A ausência destas fases para surfatante de cadeias longas, a exemplo do M(D'E₁₂)M também é mostrado durante a discussão que He *et al.* apresentam.

Diferenças ainda mais expressivas são observadas para o efeito da estrutura química dos óleos de silicona sobre suas propriedades de auto-associação. Pode-se citar entre as principais diferenças a ausência de mesofases organizadas para ambos os surfatantes com o óleo linear que é um dos mais comumente usado em formulações cosméticas, lubrificantes, isolantes, entre outros com restrições apenas na área farmacêutica.

Em relação a estudos com diferentes óleos, Li *et al.* investigaram diagramas de fases de misturas de surfatantes siliconados com dois óleos cíclicos, diferindo-se apenas por um grupo OSi(CH₃)₂, ou seja, do octa para o decametilciclopentassiloxano. Como resultados, observaram que um mesmo surfatante apresenta praticamente o mesmo comportamento nesses diferentes óleos. Isto sugere que a grande diferença no comportamento auto-associativo do surfatante pode está relacionado à maior flexibilidade apresentada pelos óleos lineares. Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, este óleo linear, que é mais flexível, desfavorece a formação de fases mais organizadas (mesofases), ou seja, pode até haver agregação na forma de microemulsões normal ou reversa, fases L₁ ou L₂, mas estes agregados não continuam com o processo de agregação para formar mesofases.

Este resultado é oposto ao relatado por Li *et al.*. Segundo aqueles autores em um estudo com o surfatante $M(D'E_{12})M$ em um óleo cíclico (D5) e um linear (MD_2M) eles observaram que regiões de mesofases são substancialmente maiores nos diagramas formados pelo óleo linear. (Figura 39)

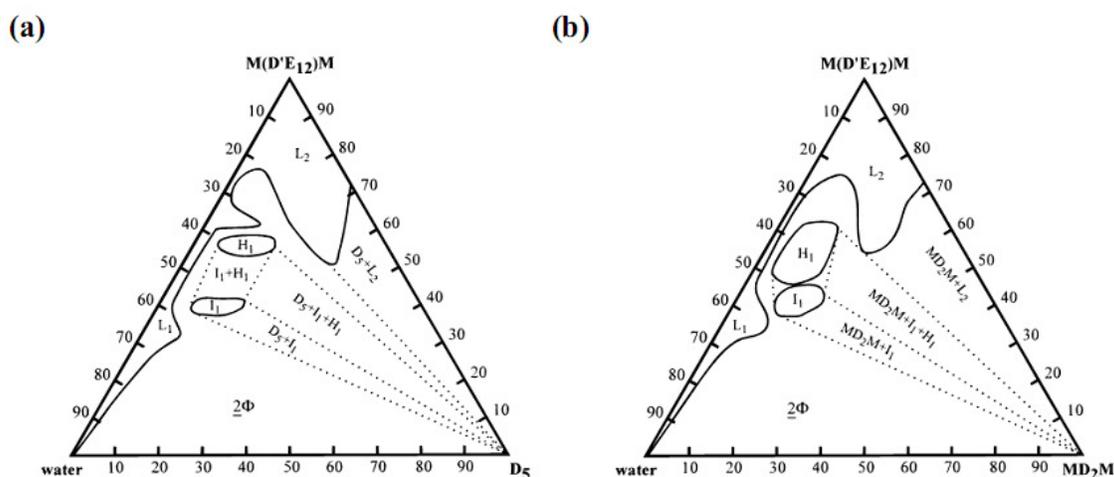


Figura 39. Diagrama de fases para os sistemas constituídos com Água/ $M(D'E_{12})M$ e (a) D_5 e (b) MD_2M a $20^\circ C$. Retirado da referência 24.

Estes autores justificam também que o óleo linear MD_2M é formado por moléculas curtas e muito flexíveis enquanto que o D_4 tem a estrutura química de um anel relativamente rígido. Atribuem também a essa maior flexibilidade a capacidade de formar fases líquido-cristalinas, conclusão contrária à deste trabalho. Ainda concluem que por D_5 ser uma molécula maior que D_4 seu comportamento apresenta resultados próximos ao MD_2M . É importante lembrar que embora o óleo linear utilizado em ambos os trabalhos se trate de um PDMS estes são óleos que apresentam massas molares diferentes, o óleo deles é formado por uma pequena cadeia de silanos- $M(D_2M)$ e o nosso possui uma cadeia de $SiO(CH_3)_2$ sete vezes maior.

A caracterização destes diagramas ainda possibilitou um estudo para o desenvolvimento de um sistema de nanoemulsão, amplamente usado tanto na indústria cosmética, como agroquímica, entre outras aplicações. Isto é possível conhecendo-se o comportamento destes componentes e sabendo-se que em certas concentrações eles formam fases que possibilitam a obtenção de um sistema metaestável formado por pequenas gotas, ou seja, nanoemulsões.

A identificação de fases como microemulsões bicontínuas e fases lamelares nos diagramas obtidos e o conhecimento sobre as propriedades físico químicas do sistema possibilitaram a obtenção das nanoemulsões utilizando um método de baixa energia, por exemplo, com simples agitação magnética ou manual.

Nanoemulsões de óleo-em-água foram obtidas apenas pela diluição do sistema com água, conhecido como método EPI (descrito na seção 1.2 da Introdução). Esse método pode ter início na fase formada por microemulsões, por exemplo, de água-em-óleo e, com a adição sucessiva de mais água ao sistema tem-se a inversão da fase. (Ver Figura 38) A mudança está na inversão espontânea na curvatura do filme de surfatante, mudando o meio contínuo de óleo para água.

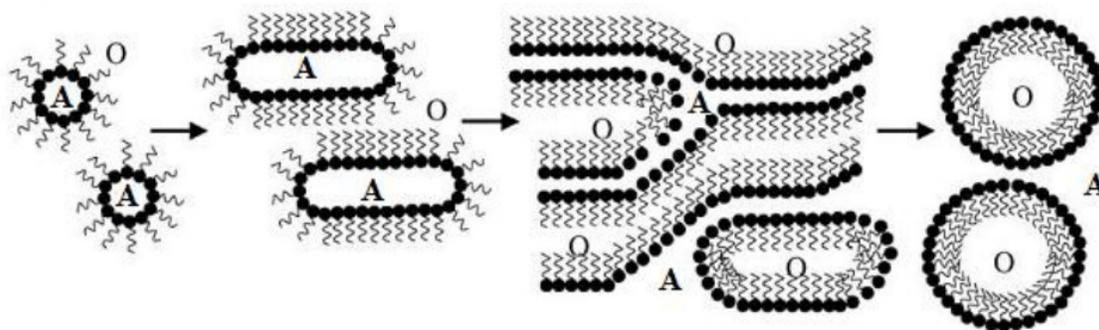


Figura 40. Esquema do procedimento de formação de nanoemulsões através do método EPI. Adaptado da referência 38.

No presente trabalho, a formação das nanoemulsões iniciou-se a partir das fases formadas pelas microemulsões bicontínuas e lamelar, já caracterizadas anteriormente. Nestas fases a curvatura do filme interfacial formado pelos surfatante é nula e a tensão interfacial é mínima, o que facilita a formação de pequenas gotas apenas com a aplicação de baixa energia. A estabilidade cinética obtida neste trabalho para as nanoemulsões de água-em-óleo também é considerável ao compararmos com algumas nanoemulsões [60,61], em especial as nanoemulsões no qual foi adicionado SDS ao sistema.

Em 2004 Usón *et al.*[87] descreveram pela primeira vez a formação de nanoemulsões de W/O pelo método de baixa energia formadas a partir de regiões multifásicas e fases lamelares, mostrando o quão importante é para obtenção de gotículas diminutas que estas fases sejam ou iniciais ou intermediárias para a formação das nanoemulsões. Neste trabalho, embora tenha sido testada a formação de nanoemulsões de W/O a partir das microemulsões bicontínuas e mesofase lamelar, não se obteve bons resultados, visto que não se conseguiu formar essa dispersão. A formação de nanoemulsões de O/W utilizando o método de baixa energia vem sendo estudada por muitos anos, mas não são encontrados estudos com os constituintes avaliados neste trabalho. A obtenção deste sistema é algo inovador visto que seus constituintes são muito utilizados nas indústrias, como citado no começo deste trabalho. A possibilidade de uso deste sistema em aplicações agroquímicas que não requer uma alta estabilidade, como a diluição de pesticidas e fertilizantes, dá a este trabalho uma aplicação prática e que ganha uma grande importância neste contexto.

6 Conclusões

Dois surfatantes e dois óleos de silicona (linear- MD₁₅M e cíclico-D4) foram utilizados com o objetivo principal de estudar a incorporação máxima de água no óleo através da construção de diagramas de fases. Para ambos os sistemas foi possível observar a incorporação de água, a partir da formação de regiões de microemulsão água-em-óleo ou microemulsão bicontínua.

Em relação a sistemas isotrópicos microemulsões de água-em-óleo foram identificadas com predominância no óleo de silicona cíclico (D4) com incorporação máxima de aproximadamente 20% de água para os dois surfatantes (M(D'E₇OH)M e M(D₁₈D'₃E₁₈AC)M). Embora com maior dificuldade, esse mesmo sistema é identificado também utilizando o óleo de silicona linear - MD₁₅M, entretanto este incorpora água em regiões com proporções menores. Já quanto a sistemas anisotrópicos o diagrama formado por (M(D'E₇OH)M /Água/D4 a região predominante é a fase lamelar.

Foi observada também a presença de pequenas regiões de mesofases hexagonais nos diagramas formados pelo óleo cíclico (D4) tanto para o surfatante (M(D'E₇OH)M quanto para o M(D₁₈D'₃E₁₈AC)M). A formação das fases normais ou reversas está relacionada à estrutura do surfatante de acordo com o previsto pelo parâmetro de empacotamento crítico (CPP). O surfatante (M(D'E₇OH)M apresenta uma parte apolar aproximadamente igual em massa molar da parte polar (apolar=0,8xpolar), isso favorece a formação de estruturas de curvatura zero. No caso do surfatante M(D₁₈D'₃E₁₈AC)M a parte apolar é aproximadamente 2 vezes a polar (apolar=2xpolar) o que beneficia a formação de fases reversas segundo o CPP. De certa forma os resultados obtidos são concordantes com a forma de empacotamento previsto pelo parâmetro, mas observa-se que nestes diagramas o tipo de óleo ou algo

contido nele (impurezas) pode estar interferindo nas estruturas e na proporção das fases formadas.

Nanoemulsões de óleo-em-água, formadas por surfatantes e óleos a base de silicona com uma estabilidade cinética de sete dias foram obtidas. Nanoemulsões com r_h de 26,5 a 40,4 nm e r_g entre 7,8 e 11,0 nm foram formadas. Merece destaque a formação de nanoemulsões com alta estabilidade cinética, um mês, ao adicionar o SDS ao sistema. Estas nanoemulsões apresentam r_h de 150-300 nm e baixo índice de polidispersão ($< 0,1$). Este resultado é interessante no que diz respeito à facilidade em formar sistemas em escala nanométrica, muito utilizados no campo industrial, a partir de estruturas de baixa curvatura empregando métodos de baixa energia que favorecem o desenvolvimento de pesquisas e aplicações das mesmas.

7 Referências

- [1] Kipping, F. S., Lloyd, L. L., *J. Chem. Soc., Trans.*, **1901**, 79, 449-459.
- [2] Hardman, B., Torkelson, A., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, J.I. Kroschwitz (Ed.) John Wiley & Sons, Inc, New York, vol 15, **1991**.
- [3] Voronkov, M. G.; Milileshevich, V. P.; Yuzhelevich, Y. A. *The Siloxane Bond*; Consultants Bureau: New York, **1978**.
- [4] O'Lenick Jr., Anthony J.; *J. Surf. Deterg.l*, **2000**, 3, 229-236.
- [5] Fleute-Schlachter, I.; Feldmann-Krane, G. *Silicone Surfactants*, Chapter 17 do *Novel Surfactants Preparation, Applications, and Biodegradability (Surfactant Science Series. V.114)*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc. **2003**.
- [6] Somasundaran, P.; Mehta, S.C.; Purohit, P.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 128-130, 103.
- [7] Clarson, S.J.; Semlyer, J.A.; *Siloxane Polymers*, PRT Prentice Hall, New Jersey, **1993**.
- [8] Divornic, P. R.; Lenz, R.W., *Macromolecules*, **1992**, 25, 3769-3778.
- [9] Yilgor, I.; McGrath, J. E. In *Adv. Polym. Sci*; Springer-Verlag: New York, Vol. 86, pp 1-86, **1988**.
- [10] <http://www.abiquim.org.br/silicones/default.asp> acessado em 20 de abril de 2011.
- [11] Mehta, S. C., Somasundaran, P.; *Langmuir*, **2008**, 4558-4563.
- [12] Okawa, T., JP2007308615-A, **2008**.
- [13] Hloucha, M., Bedrunka, D., Traeger, A., Striepling, G., Doering, T.; DE102004057406-A, **2006**.
- [14] Jönsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, **1998**.
- [15] Laughlin, R.G., *The aqueous phase behavior of surfactants*, Academic Press, London, **1994**.
- [16] Evans, D. F.; Wennerström, H.; *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*; VHC: New York, **1998**.
- [17] Myers, D. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. New York, **1999**.
- [18] Hill, R. M. *Siloxane Surfactant* Chapter 1 do *Silicone Surfactants (Surfactant Science Series. V.86)*, Marcel Dekker, Inc. **1999**.
- [19] He, M.; Hill, M.; Lin, Z.; Scriven, L.E.; Davis, H.T.; *J. Phys. Chem.*; 8820-8834; **1993**.
- [20] Kunieda, H.; John, A. C.; Uchiyama, H.; Nakamura, K.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 294-299.

-
- [21] Owen, M. J.; *Surface chemistry and applications*. In Siloxane Polymers; Clarson, S.J., Semlyen, J. A., Eds.; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1993**; 309.
- [22] Hill, R. M.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 255-261
- [23] Rosevear, J. W.; Siciliano, M.; Dobkowski, B. J.; Dasgupta, B. R.; Huang, L.; US Patent 7,172,754, **2007**.
- [24] Li, X.; Washenberger, R. M.; Scriven, L. E.; Davis, H. T.; Hill, R. M.; *Langmuir*, **1999**, 2265-2277.
- [25] Li, X.; Washenberger, R. M.; Scriven, L. E.; Davis, H. T.; Hill, R. M.; *Langmuir*, **1999**, 2278-2289.
- [26] Kunieda, H.; Uddin, H.; Horii, M.; Furukawa, H.; Harashima, A.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 5419-5426.
- [27] Kunieda, H.; Uddin, H.; Furukawa, H.; Harashima, A.; *Macromolecules*, **2001**, 9093-9099.
- [28] Kunieda, H.; Taoka, H.; Iwanaga, T.; Harashima, A.; *Langmuir*, **1998**, *14*, 5113-5120.
- [29] Uddin, H.; Rodriguez, Z.; Watanabe, K.; Lopez-Quintela, A.; Kato, T.; Furukawa, H.; Harashima, A.; *C Langmuir*, **2001**, *17*, 5169-5175.
- [30] Hill, R.M.; He, M.; Davis, H. T.; Scriven, L. E.; *Langmuir*, **1994**, 1724-1734.
- [31] Walderhaug, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 9821-9827.
- [32] Walderhaug, H.; Knudsen, K. D.; *Langmuir*, **2008**, 10637-10645.
- [33] Sharma, S. C.; Tsuchuya, K.; Sakai, K.; Sakai, H.; Abe, M.; Miyahara, R.; *J. Oleo Sci.*, **2008**, 669-673.
- [34] Sharma, S. C.; Tsuchuya, K.; Sakai, K.; Sakai, H.; Abe, M.; Komura, S.; Sakamoto, K.; Miyahara, R.; *Langmuir*, **2008**, 7658-7662.
- [35] Yan, Y.; Hoffmann, H.; Drechsler, M.; Talmon, Y.; Makarsky, E.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5621-5626.
- [36] Wang, G.; Qu, W.; Du, Z.; Cao, Q.; Li, Q.; *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 3811-3818.
- [37] Solé, I.; Maestro, A.; González, C.; Solans, C.; Gutiérrez, J. M.; *Langmuir*, **2006**, 8326-8332.
- [38] Pey, C. M.; Maestro, A.; Solé, I.; Gonzalés, C.; Solans, C.; Gutiérrez, J. M.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2006**, 288, 144-150.
- [39] Fernandez, P.; André, V.; Rieger, J.; Kühmle, A.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, 251, 53-58.
- [40] Capek, I.; *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *107*, 125-155.
- [41] Tadros, T. F.; Izquierdo, P.; Esquena, J. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 108-109, 303-318.
- [42] Forgiarini, A.; Esquena, J.; González, C.; Solans, C.; *Langmuir*, **2001**, *17*, 2076-2083.
-

-
- [43] Mason, T. G.; Wilking, J. N.; Meleson, K.; Chang, C. B.; Graves, S. M., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, 18, R635-R666.
- [44] Solans, C.; Izquierdo, P.; Nolla, J.; Garcia-Celma, M.; *J.Curr. Opin.Colloid Interface Sci.*, **2005**, 10, 102-110.
- [45] Vibhor, K.; Srivastava, A.; Gautam, K.; Deeleep, R. J.; *Colloid Interface Sci.*, **2006**, 304, 214-221.
- [46] Marcel, B.J. and Meinders, T., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 108-109, 119-126.
- [47] Liu, W.; Sun, D.; Li, C.; Liu, Q.; Xu, J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 303, 557-563.
- [48] Izquierdo, P., Feng, J., Esquena, J., et al., *Colloid Inteface Sci.*, **2005**, 285, 388-394.
- [49] Thakur, R.K., Villette, C., Aubry, J.M., Delaplace, G., *Colloids Surf. A*, **2008**, 315, 285-293.
- [50] Salager, J.L.; Forgiarini, A.; Marquez, L.; Pena, A.; Pizzino, A.; Rodriguez, M. P.; Gonzalez, M. R.; *Adv. Colloid Interface Sci*, **2004**, 259, 108-109.
- [51] Sajjadi, J. L. Jahanzad, F.; Yianneskis, M.; *Colloids Surf. A*, **2004**, 240, 149-155.
- [52] Sajjadi, S.; *Curr. Opin.Colloid Interface Sci*, 2006, 61, 3009-3017.
- [53] Simonnet, J.; L'OREAL, **1997-321887**, (EP780114-A1).
- [54] Simonnet, J.; Richart, P.; L'OREAL, **1997-321888**, (EP780115-A1).
- [55] Baker, J. R.; Ciotti, M.; Flack, M. R.; Hamouda, T.; Sutcliffe, J. A.; NANOBIO CORP, **2009-Q24639**, (WO2009129470-A2).
- [56] Kim, J. M., IPSE COSMETIC LTD, 2006-555153/57 (KR2005078683-A)
- [57] Graves, S.; Meleson, K.; Wilking, J.; Lin, M. Y.; Mason, T. G.; *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 134703(1)-134703(6).
- [58] Porras, M.; Solans, C.; González, C.; Martínez, A.; Guinart, A.; Gutiérrez, J. M.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, 249, 115–118.
- [59] Porras, M.; Solans, C.; González, C.; Gutiérrez, J. M.; *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2008**, 324, 181–188.
- [60] Wang, L.; Mutch, K. J.; Eastoe, J.; Heenan, R. K.; Dong, J.; *Langmuir*, **2008**, 24, 6092-6099.
- [61] Wang, L.; Tabor, R.; Eastoe, J.; Li, X.; Heenanc, J.; Dong, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 9772–9778.
- [62] Peng, L.-C.; Liu, C.-H.; Kwan, C.-C.; Huang, K.-F.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, 370, 136–142.
- [63] Bilbao-Sainz, C.; Avena-Bustillos, R. J.; Wood, D. F.; Williams, T. G.; McHugh, T. H.; *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58, 11932–11938.
-

-
- [64] Rao, J.; McClements, D. J.; *J. Agric. Food Chem.* **2010**, 58, 7059–7066.
- [65] McClements, D. J.; *Soft Matter*, **2011**, 7, 2297–2316.
- [66] Vandamme, T. F.; Anton, N.; *Int. J. Nanomedicine* **2010**, 5, 867–873.
- [67] Galindo-Alvarez, J.; Boyd, D.; Marchal, P.; Tribet, C.; Perrin, P.; Marie-Bégué, E.; Durand, A.; Sadtler, V.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2011**, 374, 134–141.
- [68] Lin, Y.; Alexandridis, P.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 10845–10853
- [69] Schmitt, T. M.; *Analysis of surfactants*; Marcel Dekker, Inc. New York; v.40, **1992**.
- [70] <http://www.lnls.br/sLista-9/Linhas-de-Luz.aspx> acessado em 20 de abril de 2011.
- [71] Glatter, O.; Kratky, O.; *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press INC., London, **1982**.
- [72] Kunieda, H.; Uddin, H.; Horii, M.; Furukawa, H.; Harashima, A.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 5419–5426.
- [73] Kunieda, H.; Uddin, H.; Furukawa, H.; Harashima, A.; *Macromolecules*, **2001**, 9093–9099.
- [74] Uddin, H.; Rodriguez, Z.; Watanabe, K.; Lopez-Quintela, A.; Kato, T.; Furukawa, H.; Harashima, A.; *C J. Phys. Chem. B*, **2001**, 5169–5175.
- [75] Bernardes, J. S.; Norrman, J.; Piculell, L.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 23433–23442.
- [76] Teubner, M.; Strey, R.; *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 3195–3200.
- [77] Kohlbrecher, J.; *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data.* **2009**, 90.
<http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>
- [78] Figueiredo Neto, A. M.; Salinas, S. R. A. *The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties*, Oxford University Press Inc. New York, **2005**.
- [79] Roe, R. J.; *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science*, Oxford University Press Inc. New York, **2000**.
- [80] Teraoka, I.; *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2002**.
- [81] Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B.; *Macromolecules* **1995**, 28, 7700–7710.
- [82] Holmqvist, P.; Alexandridis, P.; Lindman, B.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1149–1158.
- [83] Grant, D. M.; Harris, R. K.; *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance-Historical Perspectives*, John Wiley & Sons, Inc v. 1, **1996**.
- [84] Firouzi, A.; Atef, F.; Oertli, A. G.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3596–3610.

-
- [85] Hill, R.M.; *Ternary phase behavior of mixtures of siloxane surfactants, silicone oils, and water*. In *Silicone Surfactants*; Hill, R.M., Ed.; Surfactant Science Series, Vol. 86; Marcel Dekker: New York, **1999**, 313–348.
- [86] Dong, R.; Hao, J.; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4978–5022.
- [87] Usón, N.; Garcia, M. J.; Solans, C.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, 250, 415–421.

8 Anexos

8.1 Anexo A

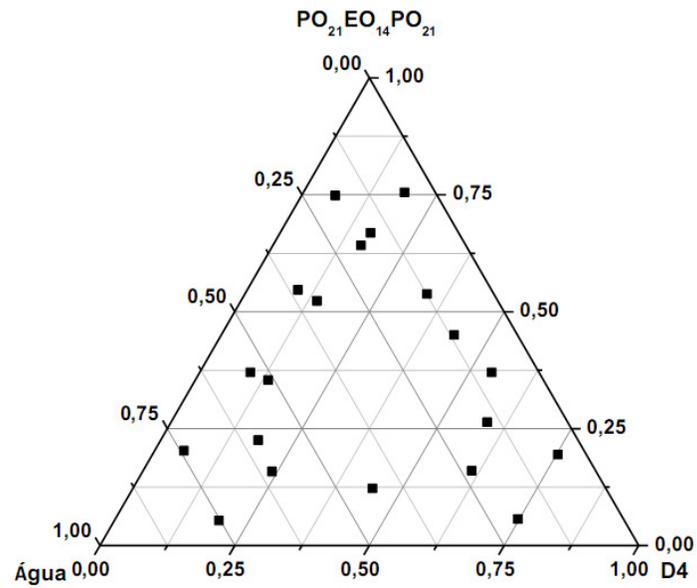


Figura A 1. Outras amostras preparadas para o diagrama de fases do sistema composto por Água/D4/ $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$

ANEXO A(Continuação)

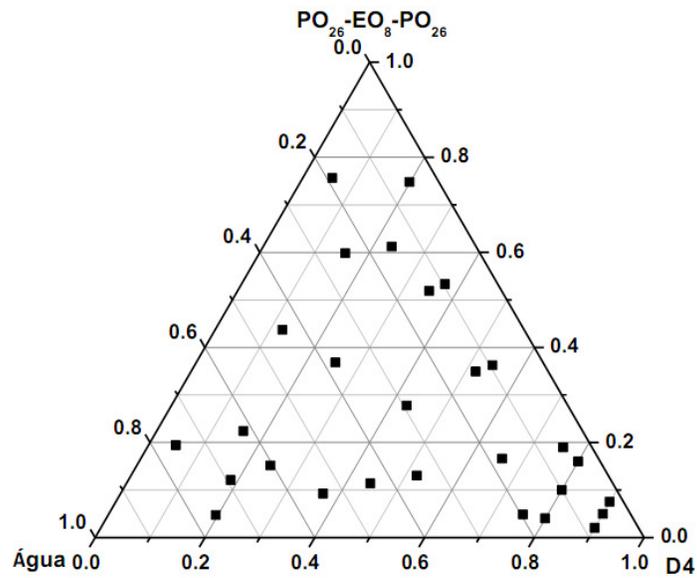


Figura A 2 Outras amostras preparadas para o diagrama de fases do sistema composto por Água/D4/ PO₂₆EO₈PO₂₆

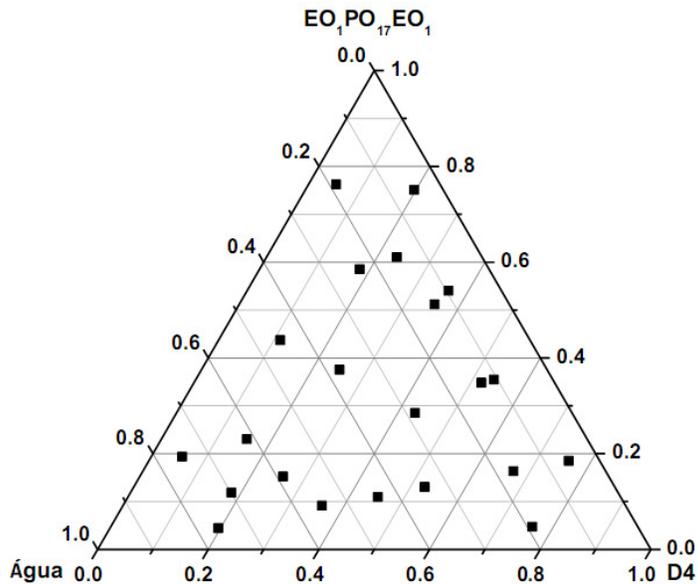


Figura A 3 Outras amostras preparadas para o diagrama de fases do sistema composto por Água/D4/ EO₁PO₁₇EO₁

8.2 Anexo B

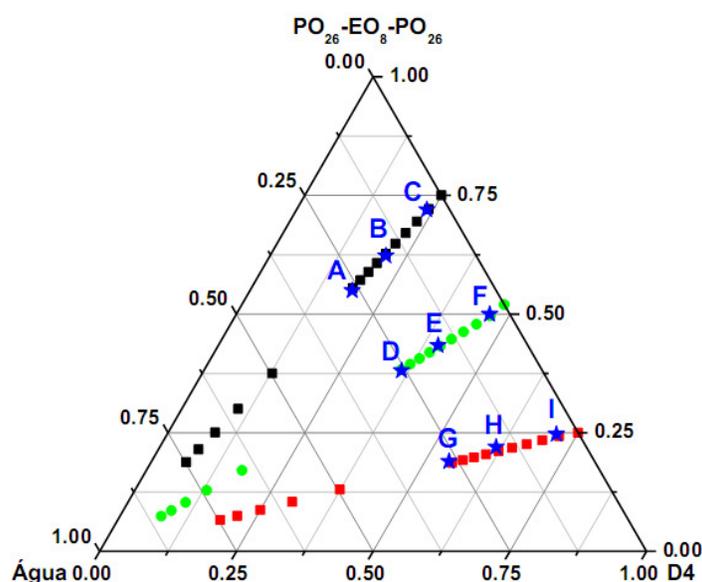


Figura B 1 Diagrama de fases do sistema composto por Água/D4/ $PO_{26}EO_8PO_{26}$ com a identificação das amostras analisadas por medidas Karl Fischer.

Tabela B 1 Composição e medidas da quantidade de água na fase superior ($\phi_{superior}$) para o sistema Água/D4/ $PO_{26}EO_8PO_{26}$

Amostras	Composição			$\phi_{superior}$
	Água (%)	D4(%)	$PO_{26}EO_8PO_{26}$ (%)	Água (%)*
A	26,30	18,76	54,94	0,81
B	16,46	21,22	62,32	0,32
C	4,18	23,83	71,99	0,37
D	25,72	36,20	38,08	0,27
E	16,39	40,21	43,40	0,11
F	3,66	46,34	50,00	0,32
G	26,64	54,40	18,96	0,16
H	16,50	61,56	21,95	0,36
I	4,09	71,21	24,70	0,25

*porcentagem de água na fase superior determinada por Karl Fischer

ANEXO B(Continuação)

Tabela B 2 *Características das amostras analisadas pelo método de Karl Fischer do sistema Água/D4/ PO₂₆EO₈PO₂₆*

Amostras	Características do sistema*
A	3φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
B	3φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
C	2φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
D	3φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
E	3φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
F	2φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
G	3φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
H	3φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas
I	2φ, ambas isotrópicas, transparentes e pouco viscosas

**Aspecto visual e sob luz polarizada*

8.3 Anexo C

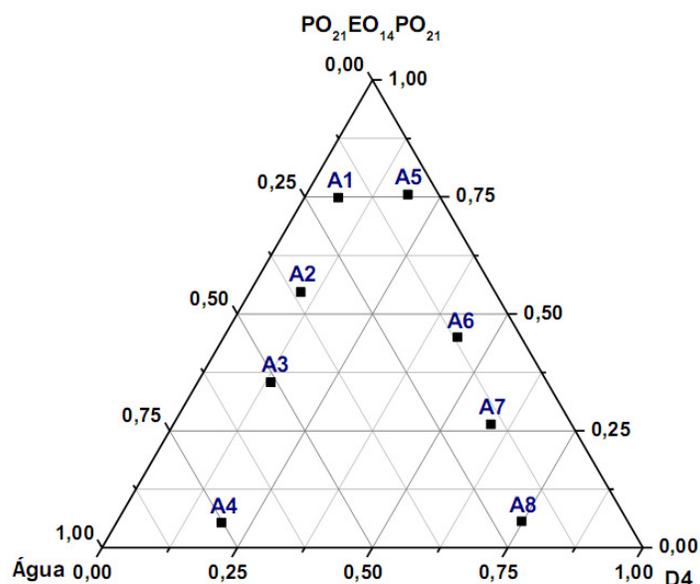


Figura C 1 Diagrama de fases do sistema composto por Água/D4/ $PO_{21}EO_{14}PO_{21}$ com a identificação das amostras analisadas por medidas de SAXS.

Tabela C 1 Composição, distância entre os centros das gotículas (d) e características das amostras do sistema Água/D4/ $PO_{26}EO_8PO_{26}$ analisadas por SAXS.

Amostras	Composição			d (nm)	Características do sistema*
	Água (%)	D4 (%)	$PO_{21}EO_{14}PO_{21}$ (%)		
A1	18,90	6,25	74,85	6,8	2 ϕ , ambas isotrópicas, transparente e pouco viscosas
A2	35,90	9,41	54,68	8,5	
A3	51,10	13,57	35,33	-	
A4	75,20	19,45	5,35	-	
A5	5,68	18,81	75,51	4,5	
A6	11,74	43,27	44,99	6,6	
A7	14,92	58,76	26,32	6,6	
A8	19,62	74,77	5,61	-	

*Aspecto visual e sob luz polarizada

8.4 Anexo D

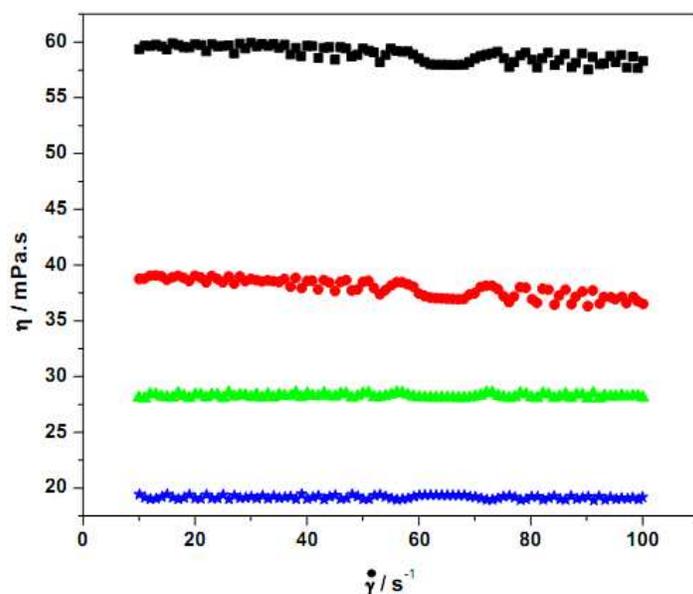


Figura D 1 Curvas de fluxo do sistema $M(D'E_7OH)M/D4$ /água para obtenção da viscosidade em função da concentração de surfatante.

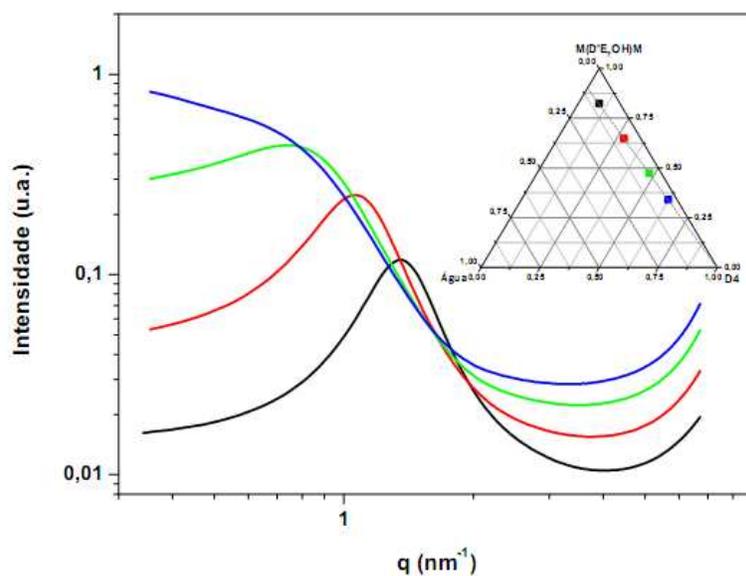


Figura D 2 Espectros de SAXS de microemulsões bicontínuas (L_3) constituídas por $M(D'E_7OH)M/D4$ /água a 25°C com o correspondente diagrama identificando a linha de diluição das amostras analisadas. Amostras X (—), Y (—), Z (—) e W (—).

ANEXO D (Continuação)

Tabela D 1 *Composição e viscosidade das amostras de microemulsões bicontínuas (L₃) constituídas por M(D'E₇OH)M/D4/água a 25°C.*

Amostras	Água (%)	D4(%)	M(D'E₇OH)M (%)	η (mPa.s)
X	8,77	9,14	82,09	58,4
Y	7,08	27,96	64,96	36,4
Z	5,30	47,13	47,56	28,6
W	3,84	62,00	34,17	19,1

8.5 Anexo E

Tabela E 1 Indicação das amostras referente à linha de diluição da água para o sistema composto por M(D'E₇OH)M/D4/água a 25°C mostrado na Figura 15 dos Resultados (seção 4.3.1.2)

Amostras	Água (%)	D4 (%)	M(D'E ₇ OH)M (%)
A	0,00	49,87	50,13
B	1,05	49,34	49,61
C	2,11	48,81	49,07
D	3,22	48,26	48,52
E	4,36	47,69	47,95
F	5,59	47,08	47,33
G	6,87	46,44	46,69
H	8,22	45,77	46,01
I	11,09	44,34	44,58

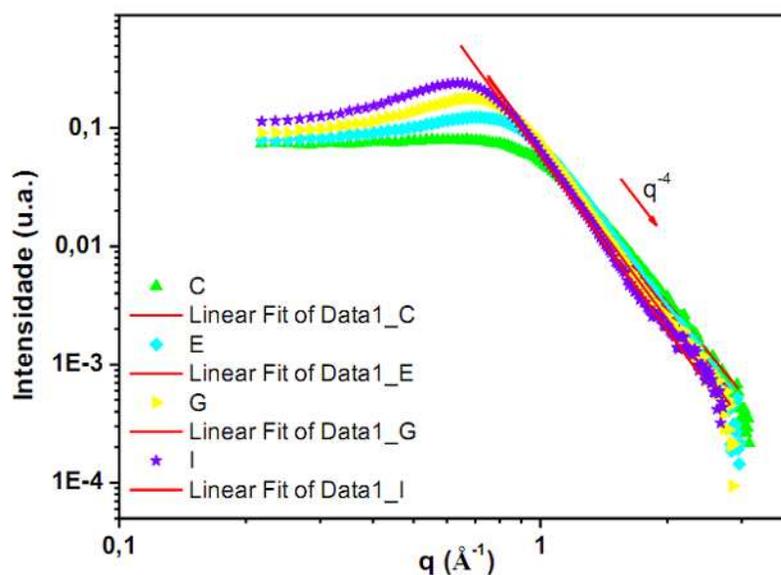


Figura E 1 Dependência angular de aproximadamente q^{-4} em altos valores de q para as amostras citadas acima (C, E, G e I).

ANEXO E (Continuação)

Tabela E 2 Resultados obtidos a partir de ajuste das curvas de SAXS ao modelo de Teubner-Strey.

Amostra	Fase Hidrofílica (%)	ξ (Å)	d (Å)	χ^2
A	28,7	13,0	83,5	0,060
B	29,5	16,2	81,0	0,062
C	30,2	20,6	77,9	0,064
D	31,0	25,5	78,2	0,066
E	31,8	28,5	79,0	0,066
F	32,7	32,0	81,0	0,067
G	33,6	35,1	83,8	0,067
H	34,6	37,3	87,1	0,068
I	35,6	39,3	91,1	0,068

8.6 Anexo F

Tabela F 1. Composição (percentagem em massa) dos componentes que formam o sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/Água$ a $25^\circ C$.

Amostras	Representação	Água (%)	$M(D'E_{12})M$ (%)	$M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ (%)
A1*	—	5,26	0,00	94,74
A2	—	16,20	16,00	67,80
A3	—	16,08	23,10	60,82
A4	—	13,19	34,53	52,28
A5	—	11,29	44,34	44,36
A6	—	9,37	53,93	36,70
A7	—	5,20	75,43	19,37

*Binário $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/Água$

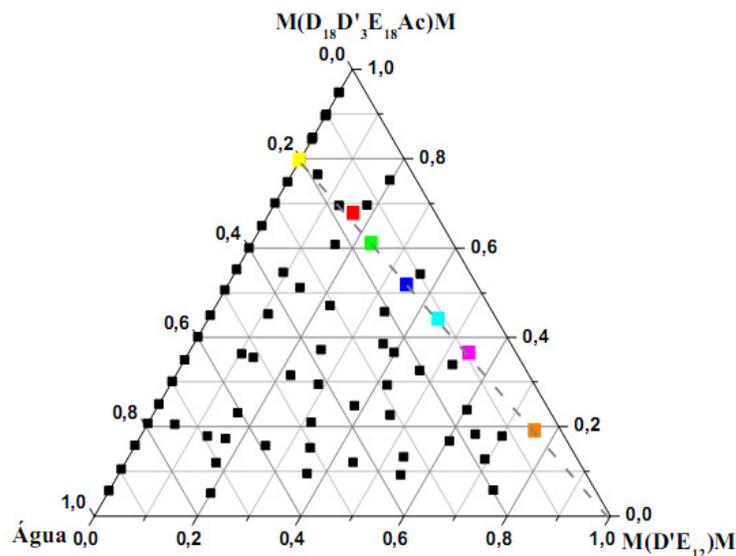


Figura F 1. Diagrama de fases do sistema constituído por $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/M(D'E_{12})M/Água$ a $25^\circ C$ com indicação das amostras que compõe a Figura 30 do texto.

8.7 Anexo G

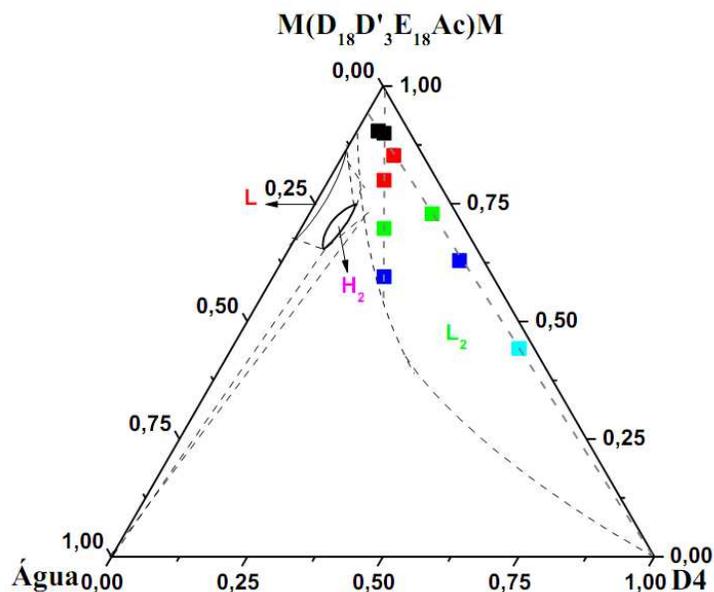


Figura G 1. Diagrama de fases do sistema constituído por $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$ a $25^\circ C$ com indicação das amostras que compõe a Figura 32 e 33 do texto. As composições encontram-se na Tabela G1 e G2.

Tabela G 1 Composição (percentagem em massa) dos componentes que formam o sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$ a $25^\circ C$. Amostras referentes à Figura 25 do texto.

Amostras	Representação	Água (%)	$M(D'_3E_{12})M$ (%)	$M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ (%)
B1	■	3,72	90,47	5,81
B2	■	9,09	85,72	5,19
B3	■	22,36	73,12	4,52
B4	■	32,54	63,11	4,35
B5	■	52,49	44,37	3,14

ANEXO G (Continuação)

Tabela G 2. *Composição (percentagem em massa) dos componentes que formam o sistema $M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M/D4/Água$ a $25^\circ C$. Amostras referentes à Figura 26 do texto.*

Amostras	Representação	Água (%)	$M(D'_3E_{12})M$ (%)	$M(D_{18}D'_3E_{18}Ac)M$ (%)
C1	■	5,03	5,04	89,93
C2	■	10,12	10,08	79,80
C3	■	14,86	15,14	70,01
C4	■	20,00	20,20	59,81

8.8 Anexo H

Tabela H 1. Tabela com a composição inicial em % mássica das amostras N3 e N4 do sistema formado por M(D'E₇OH)M/D5/Água e os seus respectivos raios de giro, obtidos a partir do programa SASFit.

Amostras	Água (%)	D5 (%)	M(D'E ₇ OH)M (%)	r_g (nm)
N3	0,00	49,76	50,24	7,3
N4	10,19	45,14	44,67	5,2

Composição em %mássica

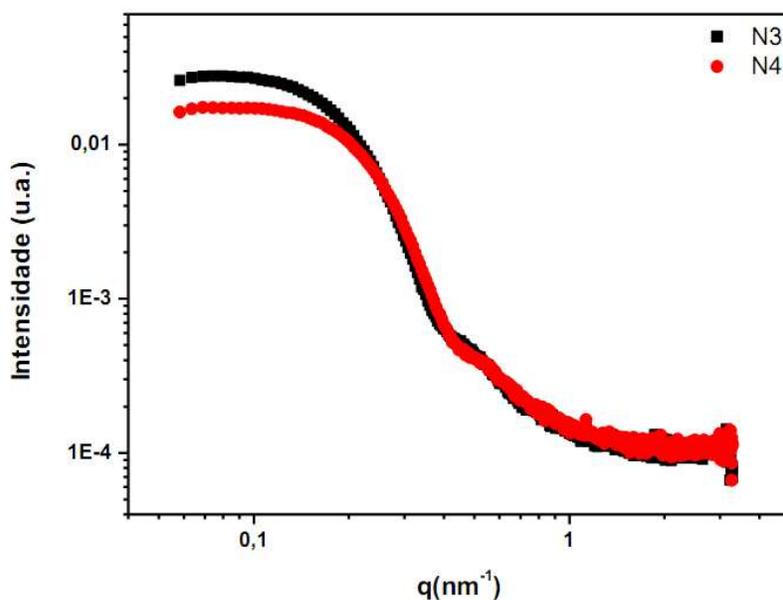


Figura H 1. Espectros de SAXS das amostras N3 e N4 do sistema formado por M(D'E₇OH)M/D5/Água a 25°C cujas composições encontram-se na Tabela H1.

ANEXO H (Continuação)

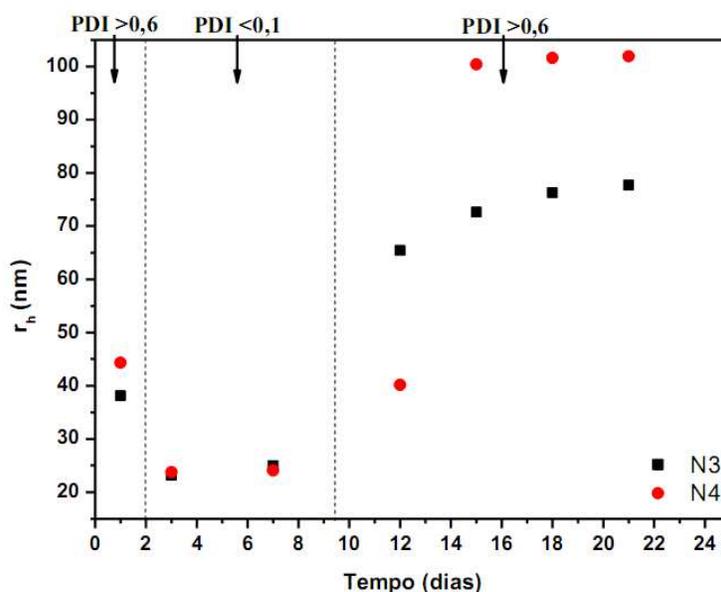


Figura H 2. Gráfico de r_h em função tempo (dias) das amostras (■) N3 e (●) N4 cuja composição inicial encontra-se na Tabela H1. PDI corresponde ao índice de polidispersidade das amostras.

Tabela H 2. Tabela com a composição inicial em % mássica das amostras NS1, NS2, NS3 e NS4 do sistema formado por M(D'E₇OH)M-SDS/D4/Água e os seus respectivos raios de giro, obtidos a partir do programa SASFit.

Amostras	Água (%)	D4 (%)	M(D'E ₇ OH)M/SDS (%)	r_g (nm)
NS1	28,76	3,24	68,00	30,7
NS2	8,61	11,80	79,59	30,5
NS3	0,00	40,06	59,94	30,2
NS4	0,00	19,98	80,02	31,0

Composição em %mássica

ANEXO H (Continuação)

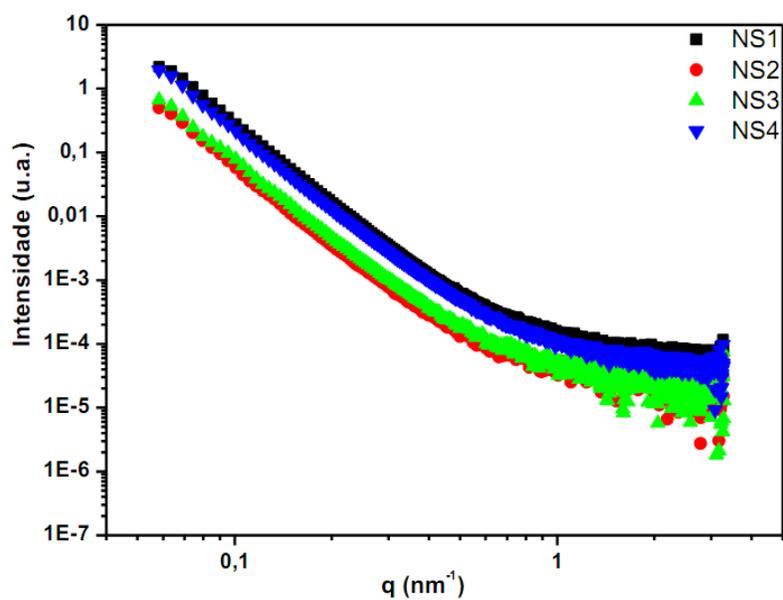


Figura H 3. Espectros de SAXS das amostras N3 e N4 do sistema formado por $M(D'E_7OH)M/D5/\text{Água}$ a 25°C cujas composições encontram-se na Tabela H1.