UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE MICELAS EM CRISTAIS LÍQUIDOS
LIOTRÓPICOS TIPO I - ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS - X
E OUTRAS TÉCNICAS.

Antonio Martins Figueiredo Neto

Tese de doutoramento apresentada
ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, sob a orientação
da Profa. Lia Queiroz do Amaral.

São Paulo
1981

Aos meus pais,
a Ana Maria e
ao João.

AGRADECIMENTOS

Expresso meus mais sinceros agradecimentos à Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral pela segura e competente orientação a este trabalho, bem como à sua amizade que se estende além dos limites do campo profissional.

À Profa. Dra. Cecília de Alvarenga Freire Pimentel, minha primeira professora no IFUSP e iniciadora na vida científica no Instituto de Energia Atômica, pelas valiosas discussões no decorrer do trabalho e amizade.

Tanto à Lia quanto à Cecília pela minha aceitação no Grupo de Cristalografia, em épocas turbulentas, bem como por todo o esforço dispensado na minha contratação no Instituto de Física.

Ao Prof. Dr. José Atílio Vanin e Dra. Vera Regina Paoli do Grupo de RMN do IQUSP pelas discussões e à Vera principalmente pelo gentil preparo das mesofases LK estudadas neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Sesso da Faculdade de Medicina da USP no tocante à utilização do equipamento de "freeze etching" e obtenção das réplicas.

Ao Prof. Victor Abou Nehmi pelo auxílio na obtenção dos resultados de calorimetria diferencial de varredura, bem como ao pessoal técnico e científico do CAQUI (IPT) pela utilização do equipamento.

À Profa. Dra. Iris L. Torriani pelas discussões havidas e cessão do programa de computador de cálculo da função de Patterson.

Ao Prof. Dr. Silvío Roberto de Azevedo Salinas e Prof. Carlos S. O. Yokoi pelas discussões referentes ao balanço de forças intermicelares.

Em geral aos professores do Instituto de Física da USP aos quais devo muito pela minha formação profissional.

Aos físicos Wagner de Rossi pelo auxílio na tomada de dados deste trabalho e Roberto Gerigk pelo preparo da mesofase LK_b.

Ao bolsista Carlos Alberto M. de Carvalho pelo valioso auxílio na feitura dos programas de computador utilizados, bem como ao pessoal técnico do Centro de Computação Eletrônica da USP pela presteza no processamento dos programas.

Ao Sr. Haruhiko Murakawa pela dedicação, principalmente no que toca a feitura das fotografias apresentadas na te
se.

Ao Sr. Geraldo, fotógrafo do IFUSP pelas ampli
ações das fotografias do modelo das cadeias carbônicas.

Aos bibliotecários Vera Alice F. de Moraes e Carlos Roberto Alves pela gentileza constante no atendimento a mim
dispensado.

À Smta. Nancy pela feitura dos desenhos e ao Engo. Marcio Cunha do IPT pelas facilidades na obtenção das cópi
as xerográficas reduzidas das figuras.

À Smta. Rita Lavinia Torriani pela paciência e ex
celente datilografia.

Ao pessoal técnico e administrativo do IFUSP que que
contribuíram significativamente para a realização deste traba
lho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro dispensado no iní
cio deste trabalho.

A Ana Maria, companheira e amiga que muito auxi
liou nesses anos de convivência e aos meus pais que sempre me
incentivaram e aos quais dedico este trabalho.

Finalmente ao meu filho Toio do qual muitas vezes
tive de me ausentar durante a realização deste trabalho.

RESUMO

Foram estudadas as seguintes mesofases liotrôpicas tipo I, que se orientam espontaneamente em presença de campo magnético, com o eixo de simetria paralelo ao campo: laurato de potássio/KCl/H₂O e decilsulfato de césio/CsNO₃/H₂O; foi estudada também a mesofase liotrôpica laurato de potássio/H₂O, que não apresenta a propriedade de orientação magnética espontânea. Foram utilizadas as técnicas da difração de raios-X em alto e baixo ângulos e, de forma acessória, microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura e criofratura ("freeze etching").

As mesofases foram acondicionadas em diferentes tipos de porta-amostras com e sem tratamento químico de superfície, submetidas a campos magnético e elétrico, bem como a variações de temperatura. Esse estudo possibilitou a identificação da geometria das unidades difratoras, confirmando o modelo de micelas cilíndricas, para o tipo I, bem como forneceu evidências da influência dos efeitos de superfície e da formação de agregados de micelas com dimensões variadas, que originam os padrões de difração. Foi confirmada a coexistência das fases hexagonal infinita e tipo I em equilíbrio termodinâmico.

Foi construído um modelo de agregados de micelas ajustado aos resultados experimentais do espalhamento de raios-X. A formação desses agregados pode ser explicada pelo balanço das interações atrativa de van der Waals, repulsiva coulombiana e de volume excluído, esta última a partir de considerações sobre a solvatação das micelas de anfifílico no meio aquoso.

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I-1. Considerações Gerais	1
I-2. Cristais Líquidos Termotrópicos	4
I-3. Cristais Líquidos "Convencionais"	7
I-3.1. Estruturas Liotrópicas "Convencionais"	8
I-3.2. Aspectos Estruturais e Dinâmicos das Micelas	14
I-4. Cristais Líquidos Liotrópicos "nemáticos"	18
I-4.1. Considerações Iniciais	18
I-4.2. Estruturas Liotrópicas nemáticas	22
I-4.3. Considerações Adicionais	26
I-5. Objetivos do Trabalho	30
CAPÍTULO II - INTERAÇÃO DOS RAIOS-X COM A MATÉRIA	34
II-1. Considerações Iniciais	34
II-2. Espalhamento de Raios-X por um elétron..	36
II-3. Espalhamento de Raios-X por Cristais ...	39
II-4. Espalhamento de Raios-X por Estruturas Bidimensionais	48
II-5. Espalhamento de Partícula Única	51
II-6. Espalhamento produzido por Partículas Cilíndricas Idênticas; Determinação das Dimensões das Partículas	55
II-7. Espalhamento produzido por um Conjunto de Cilindros Idênticos em Arranjo Hexago nal	58
II-7.1. Considerações Gerais sobre o Modelo...	58
II-7.2. Construção da Função Intensidade Espa lhada por um Cilindro	60
II-7.3. Construção da Função Intensidade Espa lhada por um Conjunto de Cilindros...	63

	Pág.
CAPÍTULO III - INTERAÇÃO ENTRE ELETRÓLITOS CILÍNDRICOS IMERSOS EM UM BANHO IÔNICO	66
III-1. Considerações Gerais	66
III-2. Interação Repulsiva Coulombiana	76
III-2.1. Cálculo do Potencial Eletrostático...	76
III-2.2. Cálculo da Força Repulsiva	82
III-3. Interação Atrativa de van der Waals ...	86
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	91
IV-1. Mesofases em Estudo	91
IV-2. Técnicas Experimentais	93
IV-2.1. O Difratômetro de Raios-X de Baixo Ângulo	95
IV-2.2. Técnicas de Apoio	102
IV-3. Acondicionamento das Amostras	106
IV-3.1. Porta-Amostras Utilizados	106
IV-3.2. Tratamento Químico de Superfície	111
IV-4. Sistema de Aquecimento da Amostra	112
IV-5. Sistema de Aplicação de Campo Elétrico..	116
IV-6. Tratamento de Dados	118
CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	123
V-1. Efeito de Superfície-mesofases em diferen <u>tes</u> Porta-Amotras	123
V-2. Mesofase Binária LK_b	130
V-3. Mesofases em Porta-Amostras com Superfí <u>ci</u> cies Quimicamente Tratadas	132
V-4. Medidas de Difração de Raios-X em Alto Ângulo e Conformação das Cadeias Carbô <u>n</u> icas na Micela	136
V-5. Efeito da Orientação Magnética - Confir <u>ma</u> ção do Modelo de Micelas Cilíndricas e Proposta do Modelo de Agregados de Mi <u>cel</u> clas	142

	Pág.
V-6. Resultados de "Freeze-Etching"	150
V-7. Medidas com Aplicação de Campo Elétrico..	153
V-8. Medidas efetuadas com Variação de Temperatura - Coexistência de Fases no Estudo da Mesofase LK	155
V-9. Medidas de Difração de Raios-X com o Detector de Cintilação	160
CAPÍTULO VI - MODELO DE AGREGADOS DE MICELAS	166
VI-1. Construção Teórica da Banda Externa, a partir dos Agregados Micelares	168
VI-1.1. Determinação das Dimensões dos Agregados Micelares, a partir da Largura na Meia Altura da Banda Externa	168
VI-1.2. Determinação do Raio da Micela e Análise das Constantes (K1) e (K2)	171
VI-1.3. Ajuste da Constante (K2)	176
VI-1.4. Construção da Função Intensidade Difratada Teórica $I_D(H)$ e Ajuste do Parâmetro da Rede Hexagonal	183
VI-1.5. Estudo Comparativo da Largura do Pico Associado ao Plano d_{100} com as Previsões de Scherrer e Warren	189
VI-2. Construção Teórica da Banda Interna a partir dos Agregados Micelares	193
VI-3. Construção da Função de Patterson a partir da Curva de Intensidade Difratada Corrigida	212
CAPÍTULO VII - NATUREZA DA INTERAÇÃO MICELAR	219
VII-1. Considerações Gerais	219
VII-2. Interação Repulsiva Coulombiana	220
VII-3. Interação Atrativa de van der Waals....	226
VII-4. Balanço de Forças	227

	Pág.
VII-5. Considerações sobre a Nucleação Micelar	232
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES	240
APÊNDICE I - PROGRAMAS DE COMPUTADOR UTILIZADOS	246
BIBLIOGRAFIA	257
ABSTRACT	266

I-1. Considerações Gerais

O diagrama de fases de uma substância é função da temperatura, pressão e de outras variáveis como campos eletromagnéticos e, no caso de misturas, a concentração de seus componentes.

Em muitas substâncias, principalmente as orgânicas, são observadas fases intermediárias entre a sólida e a líquida isotrópica, conhecidas como mesofases (PR-75), (BR-77).

As várias transições de fase envolvidas podem ser, do ponto de vista termodinâmico, de primeira ou de segunda ordem (BR-72).

Nas mesofases, os constituintes das substâncias podem apresentar ordem translacional, orientacional ou ambas; a forma anisotrópica da molécula é fundamental na definição da ordem orientacional da mesofase (PR-75).

As mesofases que apresentam um ordenamento tridimensional próprio de uma rede cristalina, no entanto com desordem rotacional, são conhecidas como cristais plásticos ou mesofases cristalinas desordenadas (PR-75). A maioria dessas substâncias é composta de moléculas na forma de glóbulos (FI-78), para as quais a barreira à rotação é mais facilmente vencida com a elevação da temperatura em comparação com a energia necessária para a ruptura da rede cristalina (PR-75).

As mesofases sem ordem posicional em três dimensões, e que apresentam ordem orientacional, são conhecidas como cristais líquidos ou mesofases fluidas ordenadas (PR-75). A maioria das substâncias que apresentam esse tipo de comportamento possui moléculas alongadas. Além da ordem orientacional pode

ser observada também certo grau de ordem translacional em algumas mesofases (Fl-81). A denominação de cristal líquido para essas mesofases advém do fato de elas possuírem propriedades próprias de um líquido, como a fluidez, e propriedades próprias dos cristais, como o ordenamento molecular. Os cristais líquidos apresentam anisotropia óptica e birrefringência, exibindo padrões ópticos característicos quando colocados entre dois polarizadores lineares de eixos perpendiculares.

As substâncias líquido cristalinas são divididas em duas categorias, de acordo com o parâmetro principal responsável pela transição do sólido às mesofases.

Mesofases obtidas por aquecimento da substância sólida são denominadas termotrópicas. Os parâmetros relevantes no diagrama de fase dessas substâncias são a temperatura e pressão. Os materiais que apresentam essa característica são em sua maioria substâncias orgânicas constituídas de moléculas alongadas (PR-75). Essas substâncias são largamente utilizadas na confecção de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão. Mesofases obtidas pela mistura de um sólido, que apresenta propriedades anfifílicas, com outras substâncias, sendo pelo menos uma delas um solvente, são denominadas liotrópicas (EK-75). Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fase em uma mesofase liotrópica são a temperatura e a concentração relativa dos componentes (EK-75).

A característica básica das moléculas de um anfifílico é possuir duas regiões bem definidas com características eletrostáticas diversas. Nessas moléculas podem ser identificadas regiões constituídas por grupos hidrofílicos ou seja, grupos polares de solubilização alta em solventes polares (como, por exemplo, a água), bem como grupos lipofílicos, i.e., apolares de alta solubilidade em solventes apolares (como, por exem

plo, os solventes orgânicos).

Devido a essa solubilização diferenciada da mesma molécula, quando a substância anfifílica é colocada em presença de um solvente há uma distribuição não homogênea dos componentes da mistura de modo a favorecer o contato entre regiões de características semelhantes (EK-75). Dessa forma, se, por exemplo, o solvente for a água, a partir de uma determinada concentração de anfifílico, chamada concentração micelar crítica (EK-75), estruturas de moléculas anfifílicas são formadas de modo a excluir a região lipofílica do contato com o solvente polar. Essas estruturas de anfifílico são denominadas micelas. Para baixas concentrações de soluto, mas suficientes para a formação das micelas, o sistema se caracteriza por uma distribuição aleatória das micelas, sendo a mesofase líquido-isotrópica. Com o aumento da concentração do soluto, surgem estruturas micelares ordenadas com variados tipos de simetria em uma, duas, ou em até três dimensões (EK-75). A interação soluto-solvente é a principal responsável pelo surgimento das propriedades líquido-cristalinas dessas substâncias. Estudos recentes indicaram que substâncias com características liotrópicas participam de uma série de processos biológicos vitais (BR-79), aumentando significativamente o interesse em se estudar essas mesofases.

A determinação das estruturas das mesofases termotrópicas e liotrópicas tem sido feita predominantemente por meio da técnica de difração de raios-X em alto e baixo ângulo, o que possibilita a identificação de distâncias características até dezenas e centenas de ângstrons (CH-75), (AZ-80), (LU-58), (LU-60), (LU-68), (HU-60), (HU-67). O espalhamento de nêutrons em baixo ângulo também tem sido utilizado (CA-79), (CA-80).

A microscopia óptica de luz polarizada (SA-77),

é largamente utilizada no estudo dessas mesofases fornecendo informações quanto à sua textura, deformações e ordem estrutural bem como a birrefringência e axialidade.

I-2. Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados segundo a ordem de suas moléculas em três grupos (PR - 75), (BR-77): os nemáticos, os colestéricos e os esméticos.

Nos nemáticos, as moléculas apresentam ordem orientacional, i.e., seus eixos maiores se alinham preferencialmente ao longo de uma direção privilegiada no espaço, a aquela do diretor de fase ou eixo de simetria do cristal (Figura (I-1a)). No entanto, os centros de massa das diversas moléculas são dispostos aleatoriamente no espaço sem guardar ordem translacional definida. Essa ausência de ordem translacional de longo alcance confere um caráter fluido a esse tipo de mesofase (PR-75).

Um arranjo molecular que apresenta ordem colestérica é apresentado na Figura (I-1b). As moléculas se organizam localmente em planos nos quais a ordem nemática é observada. No entanto, em uma escala maior, observa-se uma mudança na direção do diretor da fase que, mantendo-se em um mesmo plano, descreve uma hélice (PR-75). A ausência de ordem translacional também confere razoável fluidez a essas mesofases. Um nemático pode ser classificado como um colestérico de passo da hélice infinito, i.e., um caso particular da ordem colestérica. Historicamente a denominação colestérica foi conferida a esse tipo de mesofase pois os primeiros materiais estudados que apresentaram tal ordem foram os esteres de colesterol. Mesofases colestéricas apresentam dicroísmo por variação de temperatura (BR-72), possuindo larga aplicação tecnológica principalmente

FIGURA I-1 - Esquema de estruturas característicos dos cristais líquidos termotrópicos. As linhas representam as moléculas e o vetor $\vec{n}$ o diretor da fase. (a) fase nemática; (b) fase colestérica; (c) fase esmética.

na construção de sensores de temperatura e pressão e filtros ópticos. Esse fato é devido a variações no passo da hélice provocadas por variações de temperatura e pressão.

Nos cristais líquidos esméticos as moléculas são arranjadas em camadas, i.e., com um grau de ordem translacional. Devido a esse ordenamento, as mesofases esméticas são mais viscosas do que as colestéricas e as nemáticas (PR-75). Nas camadas, os eixos moleculares se orientam preferencialmente ao longo de uma única direção. Na Figura (I-1c) é apresentado o esquema de um tipo de mesofase esmética. São conhecidos cerca de dez tipos de mesofases que apresentam ordem esmética (BR-77), variando o ângulo entre o eixo molecular e as camadas, bem como, o grau de ordem dentro da camada.

Foi proposto por de Vries (FA-74) a existência de grupos cibotáticos nas fases nemáticas próximo da transição nemático-esmético; nesses grupos já começaria a existir uma correlação entre os centros de gravidade das moléculas.

Uma importante propriedade dos termotrópicos, que por sinal amplia seu espectro de utilidade tecnológica, é a orientação de suas moléculas por interação com a superfície sobre a qual a mesofase é colocada. Estudos recentes nesse campo procuram relacionar a tensão superficial crítica da superfície com a tensão superficial do cristal líquido de modo a lançar as bases de uma teoria que explique o fenômeno conhecido até então de maneira totalmente fenomenológica e empírica (UC-80).

Mesofases termotrópicas nemáticas se orientam espontaneamente sob a ação de campos elétricos (EK-75) e magnéticos (PR-75), (GE-74). A orientação elétrica apresentada por essas mesofases se deve fundamentalmente a existência de um momento de dipolo elétrico não nulo nas suas moléculas, orientável por ação do campo (EK-75). A orientação magnética resulta da propriedade de anisotropia da susceptibilidade diamagnética das moléculas, principalmente anéis aromáticos. Mesofases termotrópicas esméticas não se orientam espontaneamente por ação de campo magnético, sendo necessário em primeiro lugar levá-la até a fase nemática e na presença do campo voltar à fase esmética (LU-73), (ME-73).

Existem teorias bem estabelecidas que fornecem resultados bastante razoáveis quanto ao comportamento termodinâmico dos termotrópicos. Por exemplo, a teoria molecular dos nemáticos considera a existência da mesofase como basicamente um fenômeno de ordem-desordem (WO-74). Define-se um parâmetro ordem e a partir dele se calcula a energia potencial orientacional. Dessa forma pode ser calculada toda a termodinâmica da mesofase.

Os resultados obtidos por meio dessa abordagem fenomenológica são equivalentes aos obtidos por meio da teoria de campo médio de Maier e Saupe (WO-74).

As teorias moleculares fornecem muito bons resultados no estudo das transições de fase nos cristais líquidos termotrópicos, no entanto, existe uma série de fenômenos envolvendo a resposta das mesofases nemáticas a perturbações externas, cuja aplicação daquelas teorias não é imediata (SH-75). Na descrição desses fenômenos de larga escala, é conveniente considerar-se a mesofase como um meio contínuo anisotrópico que possui uma série de constantes elásticas (SH-75). A teoria elástica contínua para os cristais líquidos tem sido usada com bastante sucesso na explicação do fenômeno de orientação por ação de campos magnético e elétrico (SH-75).

I-3. Cristais Líquidos Liotrópicos "Convencionais"

O comportamento das mesofases liotrópicas em presença de um campo magnético é bastante peculiar de modo que é conveniente subdividi-las em dois grandes grupos: aquelas nas quais não ocorre um fenômeno de orientação micelar espontânea produzida pelo campo magnético, denominadas "convencionais" e as que apresentam orientação espontânea em presença do campo, denominadas "nemáticas".

Esse fenômeno de orientação tem sido atribuído à anisotropia de susceptibilidade diamagnética das cadeias carbônicas (FU-79), (AM-79), (CH-79), (AM-81), que favorece o alinhamento destas perpendicularmente ao campo magnético.

No grupo das "convencionais" encontramos a totalidade das mesofases binárias compostas de anfifílico de hidrocarbonetos e água, bem como algumas mesofases ternárias com

postas de lipídeo-água-álcool (ou outro lipídeo). Novos tipos de mesofases liotrópicas têm sido preparadas recentemente com moléculas sintetizadas, nas quais a região polar possui um íon metálico - os anelídeos (MA-80).

Não há uma orientação micelar espontânea, no entanto, sofrendo um tratamento térmico no qual a sua temperatura é elevada e diminuída na presença do campo magnético, a orientação micelar é verificada (FU-80).

I-3.1. Estruturas Liotrópicas "Convencionais"

Devido às dimensões dos arranjos micelares, as difrações de raios-X características desse ordenamento são encontradas na região de pequenos ângulos, enquanto que na região de altos ângulos são encontradas as difrações características do ordenamento dos grupos lipofílicos internos às micelas e dos grupos hidrofílicos localizados em sua superfície.

As estruturas micelares, pelas suas dimensões, se comportam como monocristalites que, se não orientados, fornecem figuras de difração de raios-X em forma de anéis e se orientados, desde arcos até pontos.

A interpretação dos resultados de difração foi feita a partir da hipótese fundamental de que há uma distribuição homogênea de micelas de anfifílico no solvente (LU-60), (LU-68). Com essa hipótese associada ao conhecimento dos volumes específicos parciais do lipídeo e do solvente, a concentração em peso e volume do lipídeo, torna-se possível determinar (LU-68) as características do arranjo micelar, como por exemplo, a espessura das bicamadas, raios de cilindros (ou esferas) e superfície por grupo hidrofílico na superfície da micela.

Um diagrama de fases característico de um sistema binário apresenta três regiões distintas. Na Figura (I-2) é apresentado o diagrama de fases da mesofase laurato de potássio/água, obtido por McBain e colaboradores (EK-75). Para temperaturas elevadas, acima de T_i a mistura é líquido-isotrópica.

FIGURA I-2 - Diagrama de fases da mesofase binária laurato de potássio/água (LK_p). Mc Bain e colaboradores (EK-75)

Para temperaturas baixas, abaixo da curva T_c a mistura exibe as fases conhecidas como gel ou coagel, nas quais as cadeias carbônicas estão em configuração estendida. A fase é bastante viscosa e um estudo bastante completo a seu respeito foi desenvolvido em 1966 por Vicent e colaboradores (VI-66), (VI-66a), (VI-66b), utilizando difração de raios-X.

Entre as curvas T_c e T_i se localiza a região de existência das mesofases liotrópicas líquido cristalinas.

As estruturas comumente encontradas nessas mesofases são a lamelar (ou nítida) e a hexagonal (ou mediana H_α).

A estrutura lamelar é caracterizada por um arranjo das moléculas de anfifílico em bicamadas extensas de modo a excluir o solvente, por exemplo a água, da região hidrofílica.

lítica. Um esquema dessa estrutura é apresentado na Figura (I-3a). A estrutura apresenta ordem em uma dimensão.

O diagrama de raios-X característico da estrutura lamelar (ou nítida) possui uma série de raias finas com espaçamentos de Bragg guardando entre si as relações: $1; 1/2; 1/3; 1/4$. Em altos ângulos, o diagrama apresenta as bandas características das cadeias carbônicas e da água (LU-60).

Na estrutura hexagonal, as micelas em forma de cilindros extensos se organizam com seus eixos paralelos em arranjo hexagonal apresentando, assim, periodicidade em duas dimensões. Na Figura (I-3b) essa estrutura é esquematizada de modo que a superfície dos cilindros seja composta pelos grupos hidrofílicos (em contato com o solvente - água) e o interior do cilindro seja constituído das partes lipofílicas das moléculas.

Os espaçamentos de Bragg guardam as relações: $1; 1/\sqrt{3}; 1/\sqrt{4}; 1/\sqrt{7}$, característico de um arranjo hexagonal de cilindros longos. Em alto ângulo são observadas também as bandas das cadeias carbônicas e da água (LU-60).

Além dessas, foram identificadas várias outras estruturas líquido cristalinas como a hexagonal complexa, cúbica, mediana deformada, retangular e fases reversas (LU-60), (LU-66), (LU-68).

A estrutura hexagonal complexa é constituída basicamente de uma bicamada fechada de modo a formar uma coroa cilíndrica de material lipofílico revestida interna e externamente pelos grupos hidrofílicos. As coroas são agrupadas em arranjo hexagonal com o solvente ocupando a região inter coroas e a região interna a elas (Figura (I-3c)).

Tem sido observadas estruturas cúbicas, portanto, com periodicidade em três dimensões e opticamente isotrópicas; a essas estruturas foram inicialmente associadas micelas

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA I-3 - Estruturas características dos cristais líquidos liotrópicos. (a) lamelar; (b) hexagonal; (c) mediana- H_Q ; (c) hexagonal complexa (corte perpendicular ao eixo dos cilindros) e (d) hexagonal reversa (corte perpendicular ao eixo dos cilindros).

esféricas (LU-60) que, no entanto, parecem pouco prováveis na fase líquido cristalina (LU-66).

A estrutura hexagonal deformada aproxima-se da ortorômbica e os cilindros teriam secção elíptica (LU-60).

Na fase retangular, a seção dos cilindros passa a ser a de um retângulo, localizados em uma cela ortorômbica e as raia observadas no diagrama de raios-X correspondem a espaçamentos de Bragg que guardam as relações: a , b , $2a$, $2b$, $3a$, $3b$; onde a e b dependem da natureza do anfifílico.

Quando a concentração de anfifílico é muito elevada estruturas reversas em relação às apresentadas acima podem ser formadas. Nesse caso, por exemplo, uma micela cilíndrica seria estruturada com os grupos lipofílicos localizados externamente ao cilindro e a água sendo envolvida pelos grupos hidrofílicos. Na Figura (I-3d) é apresentado um esquema dessa mesofase.

Quanto às mesofase liotrópicas formadas pela mistura de três componentes, as mais comuns são as formadas a partir das fases binárias com a adição de um terceiro componente, em geral um álcool ou outro lipídeo (EK-75).

Na Figura (I-4) é apresentado um diagrama de fases de uma mesofase ternária composta de butirato de potássio/ octan-1-ol/água (EK-75).

A região descrita pelo símbolo L_1 representa uma fase líquida isotrópica com micelas do tipo normal (não reversa); a região representada por L_2 corresponde a uma fase líquida isotrópica com micelas reversas e a região descrita por GEL representa a fase gel da mistura. Dessa forma, variando-se a concentração de cada componente da mesofase (para uma determinada temperatura que no exemplo das Figuras (I-4) é 25°C) pode-se encontrar desde as fases L_1 , L_2 e GEL isoladas até re

FIGURA I-4 - Diagrama de fases da mesofase ternária butirato de potássio/octan-1-ol/água (EK-75)

giões de coexistência de dois ou até três estruturas diferentes em equilíbrio termodinâmico.

Não apenas essas três estruturas são encontradas em compostos ternários. Estruturas cúbicas, hexagonais, lamelares dos tipos normal e reversa também são bastante comuns. Além delas, estruturas lamelares onduladas e estruturas lamelares constituídas de monocamadas de anfifílico são encontradas tanto em compostos ternários quanto binários e quaternários (EK-75).

A adição de um terceiro componente a um sistema binário pode, inclusive, possibilitar o surgimento de uma fase não observada no sistema binário, bem como modificar o intervalo de existência de uma determinada estrutura em função da temperatura (EK-75).

I-3.2. Aspectos Estruturais e Dinâmicos das Micelas

Um dos pontos fundamentais no que diz respeito aos aspectos estruturais e dinâmicos das micelas em mesofases liotrópicas é o estado de ordenamento das cadeias carbônicas.

Nas fases gel e coagel, as cadeias carbônicas apresentam alto grau de ordenamento posicional, organizando-se paralelamente umas as outras formando um arranjo hexagonal possuindo, no entanto, liberdade de rotação em torno de seu eixo longitudinal (VI-66), (VI-66a), (VI-66b).

Na região das fases líquido cristalinas o diagrama de raios-X em altos ângulos (para todas as mesofases) apresenta uma banda difusa com espaçamento de Bragg característico de $4,5\text{\AA}$, idêntico ao observado em sistemas de hidrocarbonetos líquidos (LU-60), (LU-68). Luzzati e colaboradores (LU-60)

interpretaram essa evidência experimental como indicadora da estrutura caótica das cadeias carbônicas no interior das micelas. Essa hipótese de distribuição caótica tem recebido sérias críticas (AM-81); no entanto, há concordância na literatura quanto ao fato das cadeias não se encontrarem em configuração estendida, existindo um certo número de ligações na configuração "gauche".

Husson e colaboradores (HU-60) desenvolveram um importante estudo sistemático dos sistemas binários anfifílico-água incluindo anfifílicos aniônicos, catiônicos e não iônicos, no que toca principalmente às variações nos parâmetros estruturais das mesofases em função da concentração de anfifílico. Dentre as conclusões desse estudo sobressai a dependência inversa entre a superfície por grupo hidrofílico (S) e a concentração de anfifílico nas fases lamelares; nas fases hexagonais e gel S é praticamente independente da concentração de lipídeo. Analisam também, o parâmetro característico das dimensões das estruturas de anfifílico (no caso da lamelar a espessura da bicamada e no caso dos cilindros, o seu diâmetro) em função da concentração de anfifílico, concluindo haver uma pequena variação desses parâmetros no intervalo de concentração estudado. Esse ponto indica que as variações de composição na mesofase binária dentro de uma mesma fase (ou lamelar ou hexagonal) correspondem a distâncias maiores ou menores entre as unidades estruturais básicas (lamelas ou cilindros).

A adição de um anfifílico (álcool ou lipídeo) a um sistema binário anfifílico/água acarreta um aumento no raio das micelas cilíndricas (no caso das fases hexagonais) ou um aumento na espessura da lamela (no caso das estruturas lamelares) (EK-75).

Esse fato é interpretado como sendo devido à localização dessas moléculas na estrutura micelar de forma se

melhante a de uma molécula do anfifílico principal (EK-75). Esta hipótese é confirmada pelo fato da solubilidade dos álcoois de cadeia longa na mistura água/anfifílico ser relativamente baixa até a concentração micelar crítica, aumentando para concentrações crescentes.

As condições de estabilidade dos sistemas ternários são governadas basicamente pelas interações entre os grupos polares do anfifílico, entre os grupos polares do aditivo (álcool) e entre as moléculas de água, bem como das interações cruzadas entre uma espécie e as demais (EK-75).

A ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido largamente utilizada no estudo dos processos dinâmicos característicos das liomesofases (CH-73a).

Resultados de ressonância magnética pulsada em mesofases de dodecanoato de potássio-água (fase lamelar e cúbica), indicaram a ocorrência de difusões moleculares nas superfícies das micelas, acompanhadas por rápidas deformações das cadeias carbônicas (CH-71). Quanto à água ligada as micelas, água de solvatação, seus estudos revelaram um processo de rápida reorientação das moléculas de água ao se difundirem ao longo da superfície micelar, bem como indicaram que as regiões aquosa e parafínica da mesofase apresentam um comportamento dinâmico bastante correlacionado (CH-73). Com relação aos movimentos próprios das cadeias carbônicas nas micelas, além da difusão molecular como um todo, com o grupo hidrofílico permanecendo na superfície micelar, foram identificados movimentos dos tipos flexão, torsão e rotações isoméricas (CH-73a). Experiências de ressonância magnética de deuterons (RMD) nas quais o deuteron é colocado em posição substitucional aos hidrogênios da cadeia carbônica possibilitaram a obtenção do perfil de ordem da cadeia que dá uma medida do seu grau de or

dem nos diversos segmentos. Um resultado típico obtido para a mesofase de laurato de potássio-água nas fases lamelar e hexagonal para diferentes valores da superfície disponível por grupo hidrofílico (determinada por difração de raios-X) mostrou que quanto maior essa superfície, menor a ordem da cadeia carbônica (ME-75).

A água, nas mesofases, não cumpre o papel de apenas um meio de dispersão inerte, podendo envolver-se diretamente em interações do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo ou mesmo por meio de pontes de hidrogênio com os grupos hidrofílicos (EK-75).

Essa interação é fundamental para a estabilidade da estrutura da mesofase e conforme veremos no decorrer do trabalho, o seu papel não se restringe a apenas um tipo de mesofase liotrópica mas de um modo geral a todas elas.

Dessa forma há uma certa quantidade de água ligada às micelas (água de solvatação) e um restante que pode ser denominada de água livre, ou não ligada diretamente às micelas. A água ligada pode ser considerada como pertencente à própria micela, sendo observado inclusive que uma micela pode ligar bem mais moléculas de água do que as efetivamente necessárias à hidratação dos grupos hidrofílicos (EK-75).

No caso específico da fase gel diluída, estudos efetuados por Vicent e colaboradores (VI-66), (VI-66a) e (VI-66b) revelaram que mesmo a distância interlamelar não era modificada com a diluição maior da fase, a partir de uma determinada concentração. Isso evidencia sobremaneira um processo de segregação de água de uma região da mesofase para outras, implicando em uma distribuição não homogênea das estruturas de anfifílico em água na presença de água em excesso.

Do ponto de vista teórico, o desenvolvimento

observado, em comparação aos cristais líquidos termotrópicos, é realmente bastante recente, principalmente no tocante ao processo envolvido nas transições entre as mesofases. Priest (PR-80) desenvolveu com relativo sucesso uma teoria fenomenológica aplicada a bicamadas de fosfolipídeos de um e dois componentes, obtendo o diagrama de fases da mistura em excelente acordo com os resultados experimentais.

As mesofases termotrópicas esméticas possuem certa similaridade com as liotrópicas lamelares, devido à existência de camadas; entretanto, as esméticas possuem maior grau de ordem dentro da camada e entre elas. Por sua vez, os liotrópicos formados por micelas cilíndricas têm em comum com os nemáticos um elemento estrutural com simetria cilíndrica; porém, as micelas cilíndricas apresentam maior grau de ordem em seu empacotamento no plano perpendicular ao seu eixo.

I-4. Cristais Líquidos Liotrópicos "Nemáticos"

I-4.1. Considerações Iniciais

No início da década de 60 Saupe e Englert (SA-63) publicaram um trabalho a respeito da orientação de pequenas moléculas de soluto em cristais líquidos termotrópicos para experiências de ressonância magnética nuclear. As moléculas de cristal líquido serviam como matriz de orientação para as moléculas do soluto em estudo.

No entanto, a baixa solubilidade de certas substâncias nos termotrópicos praticamente restringia a utilização da técnica a uma restrita quantidade de moléculas do soluto.

As características hidrofílica e lipofílica presentes ao mesmo tempo nas mesofases liotrópicas as aponta

vam como excelentes matrizes de orientação tanto para solutos polares quanto apolares.

As mesofases liotrópicas binárias e ternárias dos tipos discutidos no item anterior não apresentam a propriedade de orientação espontânea (num período de alguns dias) na presença de campo magnético e no intervalo de temperatura de 20°C e 35°C (FO-81), provavelmente devido a forças de natureza viscosa bastante intensas próprias da estrutura da mesofase com ordem a longo alcance.

Lawson e Flautt (LA-67), (BL-69) no final da década de 60 descreveram uma experiência na qual obtiveram uma mesofase liotrópica composta de decil sulfato de sódio/decanol/água/sulfato de sódio, que apresentava a propriedade de se orientar espontaneamente (ainda que com tempos de relaxação muito superiores aos das fases nemáticas termotrópicas), a temperatura ambiente na presença de um campo magnético.

Devido ao fato de que os termotrópicos utilizados na orientação de solutos eram nemáticos, essa designação foi estendida a essa nova categoria de cristais liotrópicos sem, no entanto, qualquer outra justificativa de natureza fundamental quanto às características da mesofase (LA-67), (FO-81).

A fase estudada por Lawson e Flautt apresentava orientação magnética de modo que o seu diretor, i.e., a direção preferencial da mesofase alinhada, era perpendicular ao campo magnético. O diretor da fase confunde-se com seu eixo óptico uma vez que essa é a direção de isotropia do sistema anisotrópico; em relação a ela tanto o raio ordinário quanto o extraordinário se propagam com a mesma velocidade (SU-79).

O interesse específico em se estudar as próprias mesofases, não apenas explorando seu potencial enquanto matriz de orientação para experiências de ressonância magnética

nuclear RMN, cresceu significativamente principalmente no que diz respeito às similaridades (e diferenças) em comparação com as fases liotrópicas convencionais.

Muitas mesofases "nemáticas" com diferentes substâncias e composições foram desenvolvidas principalmente por Reeves e colaboradores. Uma revisão bastante completa dessas mesofases foi feita por Forrest e Reeves em recente publicação (FO-81). Essas mesofases possuem frequentemente um eletrólito contendo também, no mínimo, 50% de água.

Experiências de RMN com a mesofase descrita por Lawson e Flautt com e sem a adição de sulfato de sódio e com substituição do decilsulfato de sódio pelos de lítio e césio foram efetuados por Chen e Reeves (CH-72), (CH-74) relacionando os processos observados na dinâmica de formação da mesofase com os presentes em sistemas biológicos.

Radley e colaboradores (RA-76) estudando a mesofase ternária de decilsulfato de sódio/decanol/D₂O por substituição do sódio por Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺ e C₂H₅NH₃⁺ em proporções variáveis mas mantendo as frações molares de detergente, decanol e água, identificaram dois tipos de mesofase com comportamento bastante característicos na presença de campo magnético. Um conjunto de mesofases apresentou comportamento similar ao descrito por Lawson e Flautt, ou seja, orientava-se espontaneamente com o diretor perpendicular ao campo magnético, sendo designadas mesofases tipo II (RA-76). Um outro conjunto, no entanto, se orientava com o diretor paralelo ao campo magnético, sendo designadas mesofases tipo I (RA-76). Quanto ao tempo necessário à orientação, verificou-se que as tipo II respondiam mais rapidamente ao campo magnético. Espectros de RMN obtidos com mesofases sofrendo um processo de "spinning" em torno de uma direção perpendicular ao campo magnético indicaram que as do

tipo II permaneciam orientadas durante a experiência enquanto que as tipo I perdiam a orientação (RA-76). Transições de fase entre os dois tipos (I e II) bem como coexistência de fases foram observadas por trocas do contra-íon e variações de temperatura da mesofase (RA-76).

Quanto à estrutura dessas mesofases, pouco poderia ser concluído a partir desses resultados. O fenômeno de orientação magnética das suas unidades estruturais indicava apenas que havia nelas uma anisotropia de susceptibilidade diamagnética $\Delta\chi$ não nula. $\Delta\chi$ é definida como a diferença entre a susceptibilidade diamagnética na direção paralela ao campo magnético aplicado e a susceptibilidade diamagnética na direção perpendicular a ele. Dessa forma, as mesofases tipo I apresentavam $\Delta\chi > 0$ e os tipo II $\Delta\chi < 0$ (FU-79).

A microscopia óptica de luz polarizada, associada aos espectros de RMN, foi utilizada por Saupe e colaboradores no estudo dessas mesofases. Devido à birrefringência apresentada pelas fases (SA-77), propriedade também presente nos cristais liotrópicos convencionais bem como nos termotrópicos, a observação da textura óptica possibilitou uma caracterização da sua estrutura. Radley e Saupe classificaram as novas mesofases como nemáticas a partir de sua textura óptica (RA-78). Os padrões ópticos observados nessas mesofases possibilitaram a identificação de sua uniaxialidade (SA-77); as mesofases do tipo II apresentam anisotropia óptica positiva e as do tipo I, anisotropia óptica negativa (YU-80).

A adição de um elemento opticamente ativo a algumas mesofases nemáticas induz uma transição para uma fase colestérica, caracterizada também pela textura óptica observada (RA-78).

Muito embora as texturas observadas por mi

croscopia óptica de luz polarizada nos nemáticos termotrópicos e nestas mesofases liotrópicas sejam bastante similares, existem diferenças fundamentais entre os dois tipos de cristais líquidos de modo que a teoria elástica contínua, utilizada para os termotrópicos, não possa ser diretamente aplicada aos liotrópicos (AM-81). Dentre essas diferenças podem ser citadas os tempos de relaxação envolvidos no processo de orientação (ou perda da orientação residual) por ação de campos externos (AM-81) bem como a formação de agregados micelares (no caso dos liotrópicos que se orientam espontaneamente por ação de campo magnético) (FI-81), (AM-80).

I-4.2. Estruturas Liotrópicas "Nemáticas"

Estudos de difração de raios-X em baixo ângulo da mesofase tipo II de decilsulfato de sódio/decanol/água / sulfato de sódio efetuada por Tavares e Amaral (TA-78)(AM-78a e b) (AM-79) possibilitaram a determinação da estrutura da fase. A figura de difração característica é composta de uma banda difusa correspondendo a distâncias características da ordem de $120\text{\AA}$ e uma linha bem mais estreita na região de $40\text{\AA}$. A partir de resultados com amostras orientadas foi proposto um modelo de micelas planas finitas em forma de plaquetas formadas por uma bicamada de detergente imersas em água. A distância entre as micelas seria da ordem de $100\text{\AA}$, $38\text{\AA}$ para a espessura da bicamada e dimensões no plano da plaqueta maiores do que $1000\text{\AA}$. Foi observado também por Tavares e Amaral (TA-78), (AM-78ab), (AM-79) o efeito de orientação micelar devido às paredes dos porta amostras utilizados (com diâmetros de 0,7 e 2,0mm) concluindo que os capilares de quartzo de 0,7mm exerciam um efeito bastante intenso no sentido de orientar as micelas da mesofase de decilsulfato de sódio.

Fujiwara (FU-78) também discute o efeito de superfície estudando a velocidade de orientação das micelas em função do diâmetro (no intervalo de 1,3mm e 9,07mm) e do material dos porta-amostras cilíndricos. Uma surpreendente conclusão de seu trabalho foi que, quanto menor o diâmetro do tubo, maior a velocidade de orientação da mesofase.

Para as mesofases tipo I foi proposto que as unidades estruturais básicas fossem do tipo cilíndrico (FU-79), a partir de considerações sobre a anisotropia diamagnética das cadeias carbônicas.

Charvolin, Levelut e Samulski (CH-79), utilizando as técnicas de espalhamento de raios-X (com uma câmara de Laue), microscopia óptica de luz polarizada e RMN estudaram a mesofase de decilsulfato de sódio dos tipos I e II. Foram obtidos diagramas de raios-X de amostras orientadas por campo magnético e a partir delas concluem que a unidade estrutural das mesofases tipo II são elipsoides oblatos de espessura da bicamada de $20\text{\AA}$ e diâmetro médio de $65\text{\AA}$ (CH-79). Para as mesofases tipo I a unidade estrutural seria um elipsoide prolato longo de diâmetro médio igual a $26\text{\AA}$ (CH-79). O estudo efetuado na região de altos ângulos revelou que as cadeias carbônicas estavam preferencialmente perpendiculares à direção do campo magnético (CH-79). Os resultados obtidos por Charvolin e colaboradores no que diz respeito a determinação da estrutura das fases a partir de difração utilizando uma câmara de Laue (com a qual não é possível a observação da difração na região de $100\text{\AA}$), não nos parecem conclusivos e uma análise crítica desses resultados, no que toca especificamente à estrutura do tipo I, é feita nos Capítulos seguintes deste trabalho.

O modelo de micelas cilíndricas foi confirmado no sistema laurato de potássio/ $\text{KCl}/\text{H}_2\text{O}$, tipo I, a partir dos re

sultados de difração de raios-X, com amostras orientadas por ação de campo magnético (FI-81). Esses resultados, porém, indicam que também para o tipo I, os efeitos de superfície são fundamentais, não apenas no que diz respeito à orientação micelar, mas também quanto a mudanças estruturais. As figuras de difração obtidas com as mesofases tipo I são similares às do tipo II, obtidas por Amaral e Tavares (AM-79), (TA-78), apresentando duas bandas características.

Ainda com relação à estrutura das mesofases, Söderman e colaboradores (SO-80) utilizando a técnica de RMN concluíram que as micelas na mesofase tipo I possuíam a forma de cilindros longos de comprimento aproximado de $2 \times 10^4 \text{Å}$ e as micelas do tipo II seriam agregados lamelares.

Os resultados de Charvolin e Söderman vêm ao encontro do modelo proposto por Tavares e Amaral (AM-78), (AM-79), (TA-78) para as micelas das fases tipo II bem como da proposição feita por Fujiwara e Reeves (FU-79) a respeito da estrutura das fases tipo I, segundo a qual as micelas possuíam a forma de cilindros de comprimento finito porém bastante extensos.

Utilizando-se o espalhamento de luz em mesofases do tipo II, foram observadas distâncias de repetição no intervalo de $9 \mu\text{m}$ a $19 \mu\text{m}$, sendo interpretadas como características das dimensões das plaquetas no plano perpendicular ao diretor (diâmetro médio das plaquetas) ou provenientes de um arranjo de micelas empacotadas formando super estruturas (IS-79). No entanto, Charvolin e Hendriks sugerem uma interpretação diferente para os resultados obtidos do espalhamento de luz em termos de uma distribuição angular periódica dos diretores, correspondendo a padrões coerentes de origem hidrodinâmica (CH-80).

A partir dos resultados acumulados obtidos pe

las diversas técnicas de investigação, Fujiwara e Reeves propuseram uma classificação para as mesofases liotrópicas nemáticas como: tipo I CM, para as mesofases que apresentam $\Delta\chi > 0$ e micelas com a forma de cilindros finitos e tipo II DM, para as mesofases que apresentam $\Delta\chi < 0$ e micelas com a forma de discos finitos (FU-80). Estudos de RMN foram feitos em misturas binárias (detergente/água) e ternárias (detergente/água/eletrolito) com variação da quantidade de água e da temperatura (FU-80). Foram observadas regiões do diagrama de fases da mistura ternária nas quais havia a coexistência (portanto em equilíbrio termodinâmico) de uma fase tipo I CM com uma fase H_α identificada como sendo hexagonal infinita (fase mediana) (FU-80). De forma análoga, foram observadas regiões do diagrama de fases nas quais coexistem uma fase tipo II DM com uma fase L_α identificada como sendo lamelar infinita (ou nítida) (FU-80). As fases L_α e H_α em equilíbrio orientam-se muito lentamente em presença do campo magnético, com as características das fases tipo II DM e tipo I CM respectivamente (FU-80).

A classificação das novas mesofases em tipo I ($\Delta\chi > 0$) e tipo II ($\Delta\chi < 0$) não é totalmente geral pois ela abstrai a forma da unidade estrutural da fase, i.e., a forma da micela. A introdução na fase de moléculas ou átomos cujas propriedades magnéticas sejam predominantes e opostas em relação ao diamagnetismo observado nas cadeias carbônicas, pode fazer com que uma mesma estrutura micelar apresente $\Delta\chi$ maior ou menor que zero (RA-78a), (HO-79), (BO-81). Esse fato mostra que não se deve inferir diretamente a forma da unidade estrutural a partir do comportamento magnético (sinal de $\Delta\chi$).

Saupe e colaboradores utilizando as técnicas de RMN e microscopia óptica têm estudado transições de fase com variações de temperatura em mesofases liotrópicas (YU-80), (YU-80a).

A terminologia usada por Saupe e colaboradores difere daquela proposta por Reeves e colaboradores (FU-80), classificando as fases nemáticas com micelas na forma de cilindros por N_C e na forma de lamelas por N_L (YU-80). As fases colestéricas são designadas por Ch_C e Ch_L , cujos índices c e L correspondem aos das fases nemáticas que as originaram (YU-80).

A hipótese implícita de distribuição homogênea das micelas na água começou a ser questionada a partir da interpretação de resultados de difração de raios-X em baixo ângulo. Amaral e Tavares (AM-80) estudando a mesofase tipo II de decilsulfato de sódio, constataram uma forte variação na intensidade relativa das duas bandas características com a espessura da amostra. Esses resultados foram interpretados admitindo-se que, em algumas regiões, as plaquetas se agregavam formando agregados lamelares, intercalados por regiões aquosas.

Os estudos de Amaral e colaboradores, principalmente no que se refere ao processo de segregação da água não ligada às micelas, revelaram ser este um processo fundamental para a existência das mesofases liotrópicas que se orientam em campo magnético. Estudos de difração de raios-X com as mesofases tipo I de laurato de potássio/cloreto de potássio/água e de cilsulfato de cézio/nitrato de cézio/água evidenciaram o mesmo processo de segregação de água presente (FI-81), constituindo a base do presente trabalho.

I-4.3. Considerações Adicionais

A presença do eletrólito é de fundamental importância na existência das mesofases tipo I e II. Um estudo sistemático de mesofases binárias e ternárias às quais era adicionado o eletrólito, utilizando a técnica de RMN, mostrou que

o efeito deste era profundo, mesmo em concentrações extremamente baixas. Por exemplo, uma mesofase de decilsulfato de sódio/decanol/água do tipo I, apresentava uma transição de fase para o tipo II com menos de 1% em peso do eletrólito (CH-77). A adição de eletrólito em um composto binário anfifílico-água tinha o efeito de estender a região mesomórfica para concentrações maiores de água (CH-77).

Novos tipos de mesofases tem sido obtidas recentemente, principalmente as que apresentam estruturas colestéricas (AC-80a), (FO-81), (PA-81).

Liebert e Martinet (LI-79), obtiveram um ferro fluido, ou uma fase ferronematoliotrópica, a partir da dispersão de um coloide magnético (Fe_3O_4) na mesofase tipo II de decilsulfato de sódio. Essa incorporação de magnetita permitiu uma diminuição de um fator 10^3 no campo magnético necessário à orientação da fase.

Uma característica geral das mesofases até então estudadas, é a uniaxialidade das mesofases nemáticas liotrópicas. Uma primeira verificação da existência de uma fase nemática biaxial foi feita por YU e Saupe (YU-80a), estudando o diagrama de fases do composto ternário laurato de potássio/1-decanol/ D_2O .

Medidas de resistividade em mesofases orientadas foram efetuadas recentemente por Photinos, Yu e Saupe (PH-80) com a mistura ternária de cloreto de decilamonio/cloreto de amônio/água. Essa mesofase apresenta uma fase nemática para temperaturas entre 41°C e 61°C , abaixo de 41°C uma fase lamelar (nítida) e acima de 61°C isotrópica (PH-80). A resistividade medida apresentou uma queda com o aumento da temperatura e nas fases nemática e nítida era anisotrópica, sendo maior na direção do diretor da fase (PH-80).

O perfil de ordem das cadeias carbônicas das micelas foi obtido a partir de estudos de RMN em amostras deuteradas. Foram identificados movimentos de rotação da cadeia ao longo de seu eixo, rotações do tipo "trans gauche" em segmentos, oscilações da molécula como um todo, difusões rápidas do anfifílico ao longo da micela com o grupo hidrofílico ancorado na superfície micelar e movimentos de entra e sai na micela (FU-76).

Forrest e Reeves (FO-80) estudando os movimentos das micelas em mesofases na região do diagrama de fases onde coexistem L_α e tipo II DM bem como H_α e tipo I CM concluíram que o parâmetro de ordem obtido a partir do perfil de ordem das mesofases nemáticas é menor do que o observado para as fases H_α e L_α ; atribuíram esse efeito fundamentalmente às oscilações das micelas finitas como um todo. A hipótese de agregados micelares próprios das mesofases nemáticas, i.e., a hipótese de segregação da água intersticial com formação dos agregados não foi considerada na interpretação desses resultados.

Reeves e colaboradores têm analisado resultados de RMN a partir da hipótese de que é possível separar os movimentos da micela como um todo (AC-80), (FO-80b), (FU-80a), (FO-81a). Além desse aspecto, a configuração das cadeias carbônicas associada ao tipo de ancoramento do grupo hidrofílico tem sido estudada (FO-80c), (HE-81), (FO-81b). As moléculas de água que envolvem as micelas, água de solvatação, aparentemente estão ligadas entre si por pontes de hidrogênio, localizando-se principalmente em torno dos cátions (contra-íons) e dos grupos hidrofílicos ionizados (HE-79).

O tipo de ancoramento dos grupos hidrofílicos na interface, i.e., sua correlação com os demais grupos micelares bem como com os contra-íons e a água de solvatação, pode

exercer um efeito restritivo bastante intenso aos movimentos das cadeias carbônicas no interior da micela. Grupos carboxílicos apresentam esse efeito restritivo significativamente mais intenso do que o grupo trimetilamonio (RE-79). Levantamentos dos perfis de ordem das cadeias carbônicas do detergente da mesofase de brometo de hexadeciltrimetilamonio em comparação com os perfis das cadeias de membranas de fosfolipídeos incorporados à ela indicaram que o ordenamento destes não é devido preferencialmente às moléculas do detergente a sua volta, mas principalmente regido pelo tipo de ancoramento do grupo hidrofílico à superfície micelar (FO-79).

Com base no modelo proposto para as mesofases tipo II, uma série de estudos envolvendo a interface hidrofóbica-hidrofílica das micelas puderam ser efetuados. A composição isotópica D_2O/H_2O em uma mesofase tipo II de tetrafluoroborato de decilamonio/tetrafluoroborato de amonio/água apresentou uma transição estrutural na interface para aproximadamente 14% de D_2O em H_2O (porcentagem molar) (FU-79a). Essa transição está ligada a formas diferentes de ancoramento das moléculas de água (bem como do contra-íon) na interface.

Quanto ao empacotamento das cadeias carbônicas no interior de micelas pouco se sabe além dos movimentos próprios de cada cadeia obtidos das medidas dos perfis de ordem por RMN. Esse problema se torna particularmente interessante em mesofases com micelas cilíndricas e esféricas. Cabane, utilizando a técnica de RMN mediu as interações magnéticas dipolares entre os núcleos das moléculas do anfifílico e contra-íons paramagnéticos adsorvidos na superfície das micelas (CA-81) para soluções micelares de decilsulfato de sódio, cloretos de cobalto e manganês e D_2O . Essa solução apresenta micelas esféricas e seus resultados indicam que a conformação das cadeias car

bônicas está longe da configuração radial, sugerindo uma distribuição de densidade praticamente constante no interior da micela (CA-81). Dessa forma, as cadeias tenderiam a se alinhar paralelamente à superfície da micela (CA-81). Além desta, são obtidas importantes informações a respeito da interface micelar, identificando duas regiões, uma delas contendo os grupos polares hidratados e a segunda contendo os grupos CH_2 da cadeia também hidratados (CA-81).

I-5. Objetivos do Trabalho

Este trabalho dá continuidade à linha de pesquisa implantada por Amaral e colaboradores (AM-78a e b) (AM-79) (AM-80), (TA-78), de investigação das mesofases liotrópicas no grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP.

O trabalho desenvolvido por Tavares e Amaral (TA-78), (AM-79) no que toca à determinação da estrutura das mesofases tipo II, bem como a proposição da hipótese de distribuição não homogênea de micelas de anfifílico em água (AM - 80), foram suficientes para a determinação da estrutura daquelas mesofases, sendo verificada também a significativa influência da superfície do porta-amostras no processo de orientação e agregação micelar.

Em relação às do tipo I, os resultados de RMN, em conjunto com considerações a respeito da anisotropia de susceptibilidade diamagnética das cadeias carbônicas (FU-79), sugeriam a forma de micelas cilíndricas finitas para aquela mesofase.

No entanto, uma confirmação do modelo proposto necessitaria de experiência de difração de raios-X, como as realizadas para as do tipo II.

Os resultados obtidos por Charvolin e colaboradores (CH-79) utilizando essa técnica em amostras orientadas não nos parecem conclusivos, basicamente por não ser considerado o efeito de orientação devido à superfície dos porta - amostras, bem como devido ao não acesso, em sua experiência, à região de pequenos ângulos (foi utilizada uma câmara de Laue na qual essa região é inacessível).

Dessa forma, mesmo a geometria da micela carecia de um estudo por meio da difração de raios-X em baixo ângulo.

Essa técnica é particularmente indicada no estudo das mesofases liotrópicas devido às dimensões dos arranjos micelares da ordem de 10 a 1000⁰Å aproximadamente em comparação com o comprimento de onda dos raios-X (a linha K_α⁰ do Cu possui $\lambda \sim 1,5\text{Å}$).

Além da geometria das micelas, o arranjo estrutural próprio da mesofase não era conhecido até então, i.e., como a hipótese da segregação de água seria aplicada às mesofases tipo I, bem como o tipo de balanço de forças responsável pela agregação.

Algumas das forças de interação intermicelar são as mesmas presentes nas interações entre partículas coloidais (VE-48), bem como entre os constituintes de sistemas biológicos (BR-73). O balanço entre forças de natureza atrativa de van der Waals e repulsiva coulombiana é frequentemente estudado no equilíbrio de sistemas coloidais e membranas biológicas.

Menções já haviam sido feitas (EK-75), (BR-73) quanto à utilização dessa abordagem às interações intermicelares em cristais líquidos liotrópicos, porém nenhum tratamento quantitativo foi efetuado.

Este trabalho se propõe ao estudo de mesofases liotrópicas tipo I por difração de raios-X e outras técnicas com respeito aos seguintes pontos:

(a) estudo do efeito de superfície no estado de orientação e agregação das micelas;

(b) confirmação do modelo de micelas cilíndricas e confronto com os resultados obtidos anteriormente;

(c) verificação da formação de agregados micelares em várias situações experimentais;

(d) estudo com variação da temperatura visando a comprovação de coexistência de fases proposta por Fujiwara e Reeves (FU-80);

(e) esclarecer os mecanismos de interação intermicelar e entre as micelas e a superfície do porta-amostras.

Para tanto, foram estudadas as mesofases tipo I de laurato de potássio/ KCl/H_2O ; decilsulfato de césio/nitrato de césio/água e a mesofase binária laurato de potássio/ H_2O nas seguintes situações experimentais:

(i) amostras acondicionadas em porta-amostras de diferentes dimensões e geometrias com superfícies tratadas quimicamente e sem o tratamento;

(ii) amostras orientadas sob a ação de campos magnético e elétrico;

(iii) amostras submetidas a variação de temperatura.

Além da técnica de difração de raios-X foram utilizadas outras técnicas de apoio como a microscopia óptica de luz polarizada, a técnica de criofratura ("freeze etching") e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Parte dos resultados apresentados nesta tese constam da publicação (FI-81).

No Capítulo II é apresentada uma revisão da teoria básica da interação dos raios-X com a matéria finalizando com as expressões teóricas para o espalhamento devido a um conjunto de cilindros idênticos em arranjo hexagonal.

No Capítulo III é descrita a interação entre dois eletrólitos cilíndricos imersos em um banho iônico com base no balanço das forças repulsiva de natureza coulombiana e atrativa do tipo van der Waals.

No Capítulo IV é descrita a parte experimental incluindo as composições das mesofases estudadas, as técnicas experimentais utilizadas, os sistemas de acondicionamento das amostras, os sistemas de aplicação de campo elétrico e variação de temperatura da amostra bem como o tratamento de dados.

No Capítulo V são apresentados os resultados experimentais e é feita a sua discussão no que diz respeito à confirmação do modelo de micelas cilíndricas, as evidências de formação de agregados micelares e estado de conformação das cadeias carbônicas.

No Capítulo VI, é feita uma análise quantitativa da curva de espalhamento de raios-X em baixo ângulo comparando-se os resultados experimentais com cálculos teóricos obtidos por meio do modelo de agregados.

No Capítulo VII é analisada a natureza da interação intermicelar incluindo o balanço de forças atrativa de van der Waals, repulsiva coulombiana e as forças de solvatação.

No Capítulo VIII são apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras.

CAPÍTULO II - INTERAÇÃO DOS RAIOS-X COM A MATÉRIA

II-1. Considerações Iniciais

O século XX, principalmente nos seus primeiros anos, foi marcado por um vertiginoso avanço no que diz respeito à compreensão e formulação do problema da interação dos raios-X com a matéria. É certo que o avanço não se deu apenas nesse ponto específico, sendo sentido em praticamente todas as ciências naturais. Esse período apresentou uma concentração de brilhantes cientistas principalmente na Europa, que conseguiu sintetizar uma quantidade muito grande de informação acumulada até então e formular proposições básicas que até hoje ocupam lugar de destaque nas ciências.

A compreensão atual que temos da interação dos raios-X com a matéria, podemos dizer, parte das experiências de J.J. Thomson na Inglaterra e C. Röntgen na Alemanha, no final do século XIX. Este último, por suas experiências relativas à produção de raios-X e sua detecção ganhou o primeiro prêmio Nobel em Física em 1901.

Da interação havida entre outros dois físicos alemães, P.P. Ewald, que estudava espalhamento de luz por cristais e M. von Laue, este último, observando similaridades entre o trabalho de Ewald e os resultados de Röntgen, concluiu que se o raio-X fosse uma radiação eletromagnética de comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas, esse arranjo de átomos poderia se comportar como uma rede de difração para eles.

Experiências de espalhamento realizadas com cristais de sulfato de cobre puderam então ser explicadas pela

teoria proposta por Laue, o que lhe valeu o prêmio Nobel de 1914. Ewald, por sua vez, introduziu o conceito de espaço recíproco no tratamento do problema da difração.

Contemporâneos a von Laue, os ingleses W.H. Bragg e W.L.Bragg estudaram a ionização de gases causada pelos raios-X. Até então eram fervorosos defensores da teoria que considerava os raios-X como partículas. No entanto, o jovem W.L.Bragg, estudando a interação de raios-X com cristais de ZnS, bem como analisando os resultados de von Laue, propõe uma descrição alternativa ao fenômeno: supõe agora que os raios-X, entendidos como ondas, são refletidos por planos de átomos. Esses planos agiriam como espelhos microscópicos refletores. Suas experiências com cristais de NaCl, incluindo a construção de espectrômetros de raios-X para medidas de intensidade espalhada também lhe valeram o prêmio Nobel de 1915 (AZ-68); (BR-79a).

Estavam assim lançadas as sólidas bases para a teoria da interação dos raios-X com a matéria.

Neste capítulo consideraremos o feixe de raios X incidente no centro espalhador como sendo monocromático e unidirecional.

A teoria aqui discutida constitui a teoria cinemática do espalhamento de raios-X.

Na teoria cinemática não são levadas em conta as interações entre a onda incidente e a onda espalhada, o que é particularmente importante no caso de cristais perfeitos com alta absorção. Quando esse tipo de informação é essencial, a teoria cinemática é abandonada e recai-se na teoria dinâmica, na qual a onda incidente e a refletida formam um sistema acoplado e leva-se em conta a contribuição da onda difratada ao

campo elétrico dentro do cristal (BR-81). A teoria dinâmica é particularmente indicada no estudo de defeitos em estruturas cristalinas altamente ordenadas, enquanto que a teoria cinemática fornece bons resultados no limite de pequenos cristais ou cristais imperfeitos (BR-81). Em nosso caso, é perfeitamente válida a aplicação da teoria cinemática com a correção usual do fator de absorção.

II-2. Espalhamento de Raios-X por um Elétron

O estudo do espalhamento de uma radiação eletromagnética por um elétron livre, de carga e e massa m , é feito considerando-se basicamente duas situações, nas quais o momento da radiação eletromagnética é comparada com o momento do elétron após a interação (JA-75).

Consideremos primeiramente a situação na qual o momento da radiação eletromagnética seja muito pequeno, de modo que a partícula interagente adquira movimento não relativístico. O elétron acelerado pela interação com a onda emitirá radiação eletromagnética de mesma frequência da incidente de modo que o fenômeno possa ser considerado como um espalhamento coerente ou espalhamento Thomson (AZ-68).

A intensidade espalhada por um elétron I_e a uma certa distância r deste, pode ser escrita como (WO-70), (AZ-68):

$$I_e = I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{II-1})$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, 2θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e a do feixe espalhado e c a velocidade da luz.

A dependência em m^{-2} da intensidade espalhada já indica que, no caso de um átomo, a interação básica entre este e os raios-X dar-se-á fundamentalmente com os elétrons.

Uma característica importante desse espalhamento, além do fato da não modificação da frequência da radiação, é que há uma polarização parcial do feixe incidente (GU-56), (AZ-68), (JA-75).

A expressão de Thomson é válida para baixas frequências da radiação incidente, onde o momento da radiação possa ser desprezado. Quando $(\frac{h\omega}{c})$ for comparável a (mc) , efeitos outros ocorrem que encontram sua explicação na eletrodinâmica quântica onde o campo eletromagnético é quantizado surgindo o conceito de fótons (JA-75). (Aqui $\hbar$ representa a constante de Planck h dividida por 2π e ω a frequência angular da radiação). Neste espalhamento, o elétron de recuo carrega uma parcela não desprezível da energia do fóton de modo a produzir uma variação na frequência deste. É conhecido como espalhamento Compton ou incoerente. Utilizando a cinemática relativística no problema de dois corpos obtêm-se para a variação do comprimento de onda λ do foton (JA-75), (WO-70), (AZ-69):

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos 2\theta) \quad (\text{II-2})$$

Como não há uma relação constante entre as fases dos fótons incidente e espalhado, esse espalhamento não contribui para a difração, que é um fenômeno essencialmente de interferência (GU-55); corresponde a um espalhamento difuso sempre presente, tor

nando-se mais significativo quanto maior o ângulo de espalhamento (AZ-68), (GU-55).

No caso do espalhamento por elétrons de um átomo, eles não são livres, mas sim estão ligados em estados bem definidos de energia. No entanto, o átomo como um todo pode sofrer um recuo pela interação da radiação eletromagnética com seus elétrons.

Os elétrons do átomo podem ser descritos por uma função de onda e a partir dela pode-se definir uma função densidade volumétrica de carga ρ (WO-70). Sendo $\vec{S}_0$ o versor no sentido do feixe incidente e $\vec{S}$ o versor no sentido do feixe espalhado, define-se o vetor de espalhamento $\vec{s}$ como:

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} ; s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{II-3})$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação.

Sendo A_e a amplitude da onda espalhada coerentemente por um elétron pontual e A a amplitude da onda espalhada coerentemente pelo átomo, define-se o fator de espalhamento atômico f por meio da relação (WO-70), (AZ-68), (GU-55):

$$f = \frac{A}{A_e} = \frac{1}{e} \int \rho e^{i\vec{H} \cdot \vec{r}} dv \quad (\text{II-4})$$

integrado em todo o espaço. Aqui $\vec{H} = 2\pi \vec{s}$.

Nesta discussão, admitiremos que os elétrons dos átomos estão praticamente livres, de modo que o espalhamento de raios-X se dê fundamentalmente segundo o tratamento do tipo Thomson (AZ-68). Na verdade os elétrons estão ligados

no núcleo por forças que variam de acordo com a intensidade do campo eletrostático nuclear e os seus estados quânticos. Uma vez que a força exercida pelo campo exterior (da radiação) seja maior do que as forças de ligação a hipótese é razoável. Fora dessa aproximação, quando a frequência da radiação se aproxima da frequência natural do elétron em um orbital, podem ocorrer fenômenos de ressonância conhecidos por dispersão anômala (AZ-68), que não serão considerados neste cálculo.

A intensidade espalhada I pode ser obtida a partir da amplitude da onda espalhada:

$$I = AA^* = |A|^2 = f^2 I_e \quad (\text{II-5})$$

onde A^* é o complexo conjugado de A e I_e corresponde à intensidade espalhada por um elétron.

II-3. Espalhamento de Raios-X por Cristais

Não serão levados em conta neste tratamento o espalhamento incoerente e as reflexões múltiplas.

O espalhamento Compton para pequenos ângulos não constitui uma contribuição fundamental (GU-55) e quanto ao espalhamento múltiplo, sua contribuição depende sobremaneira da geometria da amostra em estudo. Schelten e Schmatz (SC-78) obtiveram expressões analíticas para as correções devidas a esse efeito.

A absorção de raios-X sempre presente em maior ou menor grau no processo de interação de raios-X com a matéria

ria pode ser levada em conta utilizando-se o fator de correção usual $e^{-\mu x}$, sendo μ o coeficiente de absorção linear e x a distância percorrida pelos raios-X no material.

Essas correções à curva de intensidade medida experimentalmente são fundamentais quando se objetiva uma análise da intensidade em termos absolutos.

Consideremos primeiramente um conjunto composto de N átomos espalhadores localizados em posições fixas do espaço definidas pelo vetor posição $\vec{r}_n$ em relação a uma origem arbitrária.

A amplitude de espalhamento do conjunto de átomos pode ser escrita como (AZ-68), (CU-56):

$$A(\vec{H}) = A_e \sum_{n=1}^N f_n e^{i \vec{H} \cdot \vec{r}_n} \quad (\text{II-6})$$

onde f_n é o fator de espalhamento de um átomo.

A expressão (II-6) pode ser generalizada (GU-55) observando que o fator de espalhamento f_n de um átomo é uma "medida" da amplitude espalhada pelo átomo em termos da amplitude espalhada por um elétron. Assim, se for definida uma função $\rho(\vec{r})$ como sendo a densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$, $\rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$ representa o fator de espalhamento referente ao volume $d^3\vec{r}$, assim, a expressão (II-6) pode ser escrita como:

$$A(\vec{H}) = \frac{A_e}{e} \int \rho(\vec{r}) e^{i \vec{H} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{II-7})$$

onde e é a carga do elétron.

A expressão (II-7) é análoga à (II-4); na primeira, ρ representa a densidade de um átomo integrada no volume atômico e na segunda, estendida ao conjunto de átomos.

Dessa forma, a amplitude espalhada é a transformada de Fourier da densidade eletrônica, sendo o inverso também verdadeiro.

Vê-se, portanto, que não podemos obter ρ a partir da intensidade medida, sendo necessário o conhecimento da amplitude, que difere da intensidade, por uma fase desconhecida: esse é o problema central na determinação de estruturas por difração de raios-X.

A intensidade espalhada pelo conjunto de N átomos será dada pela expressão (II-5), de modo que GU(-56):

$$\begin{aligned} I_N(\vec{H}) &= A^*(\vec{H}) \cdot A(\vec{H}) \\ &= I_e \int \rho(\vec{u}) e^{-i\vec{H} \cdot \vec{u}} d^3u \cdot \int \rho(\vec{u}') e^{i\vec{H} \cdot \vec{u}'} d^3u' \\ &= I_e \int P(\vec{x}) e^{i\vec{H} \cdot \vec{x}} d^3x \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

onde $\vec{x} = \vec{u} - \vec{u}'$.

A função $P(\vec{x})$ é a chamada função de Patterson do sistema espalhador definida por

$$P(\vec{x}) = \int \rho(\vec{u}) \rho(\vec{x} + \vec{u}) d^3u \quad (\text{II-9})$$

A expressão (II-8) indica que a intensidade espalhada é a transformada de Fourier da função de Patterson, sendo o inverso também verdadeiro:

$$P(\vec{x}) = I_e^{-1} \int I_N(\vec{H}) e^{-i\vec{H} \cdot \vec{x}} d^3\vec{H} \quad (\text{II-10})$$

A expressão (II-9) fornece o significado físico da função $P(\vec{x})$. É uma "convolução" de duas funções que representam a densidade eletrônica do conjunto de N átomos, estando uma delas deslocada em relação a outra, por um vetor $\vec{x}$. Os picos observados na função $P(\vec{x})$ devem ser interpretados como distâncias de repetição características do arranjo dos N átomos (AZ-68). A utilidade desse formalismo reside no fato de podermos calcular $P(\vec{x})$ não por intermédio da expressão (II-9) mas sim utilizando a intensidade espalhada medida experimentalmente $I(\vec{H})$, calculando-se a sua transformada de Fourier (expressão (II-10)).

A expressão (II-10) em uma dimensão pode ser reescrita como:

$$P(x) = I_e^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} I_N(H) \cos(Hx) dH \quad (\text{II-11})$$

uma vez que a integral em seno se anula no intervalo de integração (AZ-68).

Um tratamento essencialmente semelhante no que toca à obtenção de uma função que forneça distâncias de separação características entre espalhadores é dispensado aos cris

tais líquidos termotrópicos nemáticos. Nesse tratamento, obtêm-se as funções de distribuição cilíndricas $Z(x)$ a partir das intensidades medidas experimentalmente $I_N(\vec{H})$ (FA-74), onde $\vec{H}$ é o vetor no plano equatorial do espaço recíproco para simetria cilíndrica. A variável x corresponde à distância entre dois átomos ou moléculas, no caso de simetria esférica (ou entre dois átomos ou moléculas em projeção no plano equatorial do espaço real, no caso de simetria cilíndrica). Define-se a função $i(\vec{H})$ em termos da função $I_N(\vec{H})$, do espalhamento Compton $C(\vec{H})$ e do fator de espalhamento médio dos espalhadores $f(\vec{H})$, no caso da unidade espalhadora considerada no cálculo de $Z(H)$ ser o átomo, (FA-74):

$$i(\vec{H}) = \frac{I_N(\vec{H}) - [f^2(\vec{H}) + C(\vec{H})]}{f^2(\vec{H})}$$

e sendo Z_m o número médio de átomos por $\text{\AA}^2$ (ou o número médio de centros de massa moleculares por $\text{\AA}^2$), obtém-se para a função $Z(x)$, (FA-74):

$$2\pi x Z(x) = 2\pi x Z_m + 4\pi^2 x \int_0^\infty i(\vec{H}) J_0(Hx) H dH$$

onde J_0 é a função de Bessel de ordem zero.

A função de $Z(x)$ fornece a informação da disposição atômica da mesofase, sem se ater à estrutura molecular, bastando para tanto que se calcule a função $i(\vec{H})$ a partir da intensidade medida experimentalmente no plano equatorial

e do fator de espalhamento atômico médio $f(\vec{H})$ e do espalhamento Compton $C(\vec{H})$ (FA-74).

A função $Z(x)$ calculada a partir desse $i(\vec{H})$ fornece a probabilidade de se encontrar dois átomos distantes x um do outro em projeção no plano equatorial do espaço real, pertencentes ou não à mesma molécula.

Uma outra possibilidade é calcular-se a função de distribuição cilíndrica para os eixos moleculares, bastando para tanto conhecermos o fator de espalhamento médio das moléculas no plano equatorial do espaço recíproco (FA-74). A função $Z(x)$ obtida com esse procedimento fornece diretamente o padrão de distribuição dos centros moleculares em projeção no plano equatorial do espaço real.

No caso de um cristal onde os átomos estão arranjados em posições que obedecem a uma determinada periodicidade, as diversas contribuições à fase da onda espalhada são tais que somente em algumas direções muito bem definidas o feixe difratado é esperado. Essas direções se ligam às distâncias interplanares do cristal d e ao comprimento de ordem λ dos raios-X incidentes por meio da lei de Bragg (GU-56):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II-12})$$

onde n (inteiro) é a ordem de difração.

Já que a estrutura de um arranjo cristalino é uma característica única sua, em termos da posição dos átomos e também sua natureza, é útil definir-se o fator de estrutura F da cela unitária (GU-56), (AZ-68) como:

$$\Gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_e} = \sum_{n=1}^N f_n e^{i\vec{l} \cdot \vec{r}_n} \quad (\text{II-13})$$

onde N é o número de átomos na cela unitária posicionados em $\vec{r}_n$, cada átomo com seu fator de espalhamento atômico f_n .

O conceito de espaço recíproco introduzido por Ewald (AZ-68) é particularmente útil nesta situação. Define-se o vetor no espaço recíproco $\vec{\sigma}_{hkl}$ como:

$$\vec{\sigma}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad (\text{II-14})$$

onde $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são os versores nesse espaço e h , k e l são índices de Miler do plano difrator. Cada ponto do espaço recíproco caracterizado pelo vetor $\vec{\sigma}_{hkl}$ corresponde a um plano difrator de índices (h,k,l) . $\vec{\sigma}_{hkl}$ tem a direção normal ao plano (h,k,l) e módulo igual ao inverso da sua distância interplana.

M.von Laue mostrou que (AZ-68) a condição de interferência máxima construtiva é obtida quando as projeções do vetor de espalhamento $\vec{s}$ sobre os versores da rede direta ($\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$) forem respectivamente h , k e l . Isso equivale a representar $\vec{s}$ como um vetor da rede recíproca, ou dito de outra forma, quando o vetor de espalhamento $\vec{s}$ coincide com um vetor da rede recíproca, a condição de interferência máxima construtiva entre as ondas espalhadas é satisfeita e temos a difração. Pode-se mostrar (AZ-68) que as condições de Laue são equivalentes à lei de Bragg.

A expressão (II-13) pode então ser reescrita

introduzindo-se o vetor $\vec{\sigma}_{hkl}$ obtendo-se

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (\text{II-15})$$

onde $\vec{r}_n \equiv (x_n, y_n, z_n)$.

A intensidade total difratada pelo plano (h,k,l) será proporcional ao módulo ao quadrado do fator de estrutura (AZ-68).

Consideremos um conjunto constituído de N unidades difratoras idênticas (átomos, moléculas, células unitárias, partículas), cada qual com um fator de estrutura designado por $F(\vec{s})$. A intensidade espalhada por esse conjunto $I_N(\vec{s})$, não havendo interferência entre as diferentes ondas espalhadas será NF_e^2 . No entanto, se houver interferência entre as ondas espalhadas pelas diversas unidades, a intensidade espalhada será $I(\vec{s})$, diferente de $I_N(\vec{s})$. Define-se a função de interferência FIF($\vec{s}$) como sendo o quociente entre $I(\vec{s})$ e $I_N(\vec{s})$ (GU-56):

$$\text{FIF}(\vec{s}) = \frac{I(\vec{s})}{NI_e F^2} \quad (\text{II-16})$$

Dessa forma, a intensidade espalhada por um conjunto de N unidades difratoras idênticas é proporcional ao produto do fator de estrutura ao quadrado pela função de interferência (GU-56):

$$I(\vec{s}) = NI_e F^2 \text{FIF} \quad (\text{II-17})$$

No caso do espalhamento totalmente incoerente por parte dos N objetos, FIF é igual a unidade.

Além da posição angular do pico de difração 2θ sua largura na meia altura $\Delta(2\theta)$ fornece a informação referente ao número de planos difratores responsáveis por aquele pico. É uma medida do alcance da ordem interatômica. Em 1918 Scherrer obteve para cristalites cúbicos uma relação entre a largura na meia altura do pico e a dimensão média de um cristalite D na direção normal aos planos difratores, escrita como (AZ-68), (GU-56):

$$\Delta(2\theta) = \frac{0,94 \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II-18})$$

Em 1926, Laue admite uma forma particular para a intensidade espalhada, obtendo uma expressão semelhante à de Scherrer (AZ-68), onde o fator 0,94 é substituído pela unidade. A dimensão D pode ser interpretada como γ vezes a distância interplanar d_{hkl} . Assim, dentro de um erro 10%, a expressão de Laue é considerada satisfatória (AZ-68):

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II-19})$$

Nesse formalismo, o cristal é suposto constituído de cristalites perfeitos, i.e., há ordem total em cada um deles. A expressão de Scherrer fornece o número de planos difratores necessários para se obter o padrão de difração com aquela particular largura de linha. Dessa forma, pode-se ter uma idéia bastante razoável das dimensões do cristalite responsável por aquela difração.

Quanto à variação no fator multiplicativo que na expressão (II-18) vale 0,94 e na (II-19) vale 1 Azaroff (AZ-68) fornece um intervalo que se estende de 0,89 a 1,39. A utilização da unidade como fator multiplicativo fornece uma precisão na melhor das hipóteses de 10% (já que o limite inferior é aproximadamente 0,9). No entanto, como as condições impostas na obtenção da expressão de Scherrer quanto à forma do pico de difração e a própria definição da largura na meia altura são bastante particulares, ela deve ser encarada como uma primeira abordagem para o problema, fornecendo muitas vezes resultados bastante satisfatórios. Essa expressão é largamente utilizada no estudo de tamanhos de grãos de partículas, principalmente utilizando-se a técnica de Debye-Scherrer (GU-56).

Apesar do alargamento do pico de difração devido ao número finito de planos difratadores, a intensidade difratada continua sendo calculada a partir da expressão (II-17), ou seja, não há uma diminuição da intensidade $I(\vec{s})$ provocada pelo alargamento da curva, mas sim um aumento da intensidade integrada total.

II-4. Espalhamento de Raios-X por Estruturas Bidimensionais

Estruturas que possuem ordem posicional em duas dimensões são encontradas com relativa abundância na natureza. Estruturas biológicas (BR-73) e cristais líquidos (LI-78) constituem alguns exemplos desses sistemas.

Dentre os possíveis arranjos bidimensionais de centros espalhados, fixaremos nossa atenção em particular no arranjo hexagonal.

Sendo a o parâmetro da rede hexagonal i.e., a distância entre centros espalhadores, o espaçamento d entre os planos $(h,k,0)$ pode ser escrito como (CU-56):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \quad (\text{II-20})$$

Dessa forma, obtém-se para os três primeiros planos difratadores $(h,k,0)$:

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad (1,0,0) \quad d_{100} &= \frac{\sqrt{3}}{2} a \\ \text{(ii)} \quad (1,1,0) \quad d_{110} &= \frac{1}{2} a \\ \text{(iii)} \quad (2,0,0) \quad d_{200} &= \frac{\sqrt{3}}{4} a \end{aligned} \quad (\text{II-21})$$

No caso de estruturas bidimensionais compostas por camadas idênticas de átomos igualmente espaçadas entre si no entanto aleatoriamente posicionadas uma em relação às outras, a expressão de Scherrer (II-18) que relaciona a largura do pico de difração com as dimensões do arranjo difrator foi modificada por Warren (WA-41). As camadas atômicas equiespaçadas possuem liberdade de translação sobre seu próprio plano e liberdade de rotação em torno de um eixo perpendicular a elas.

Warren apresenta uma expressão para a intensidade difratada pelo arranjo bidimensional (hk) , obtendo uma expressão semelhante à de Scherrer, no entanto com um fator multiplicativo de 1,84:

$$\Delta(2\theta) = \frac{1,84 \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II-22})$$

onde D é a dimensão da camada em seu próprio plano, i.e., a dimensão na direção perpendicular aos planos difratores (hk).

O fator 1,84 encontrado por Warren pode ser entendido a partir do fato de seu sistema físico ser constituído de camadas equiespaçadas posicionadas aleatoriamente uma em relação às outras. Os planos difratores (h,k) são constituídos por átomos pertencentes às diversas camadas, i.e., o plano (hk) é perpendicular aos planos das camadas. A localização aleatória das camadas entre si reduz a intensidade difratada dos diversos planos na medida em que não há uma correlação posicional entre átomos de camadas diferentes. No caso de um cristal perfeito essa correlação existe e os planos cristalográficos são definidos a partir dessa localização idealizada dos átomos espalhadores. Dessa forma, para se obter um determinado padrão de difração com uma determinada largura do pico, é necessária uma camada de dimensões maiores (1,84 vezes maior do que a prevista por Scherrer para o arranjo não aleatório), na direção perpendicular à família de planos difratores (hk).

Uma comparação entre as expressões de Scherrer e Warren com os resultados experimentais pode dar uma idéia razoável do grau de ordem dos centros espalhadores próprios de um cristalite.

Além do alargamento do pico de difração devido ao número finito de planos cristalográficos. Warren observou um deslocamento da sua posição angular em função daquele parâmetro (WA-41), de modo que:

$$\Delta (\text{sen } \theta) = \frac{0,16\lambda}{D} \quad (\text{II-23})$$

onde 2θ é a posição angular do pico de difração. Esse deslocamento se dá na direção de ângulos maiores, i.e., devido às dimensões finitas do espalhador, o pico de difração é deslocado para ângulos maiores, de uma quantidade definida pela expressão (II-23). Quanto menor a dimensão do espalhador, mais acentuado é o deslocamento do pico.

II-5. Espalhamento de Partícula Única

Trataremos neste item do espalhamento produzido por uma partícula de forma qualquer, considerada como um aglomerado de centros espalhadores, cada um com fator de espalhamento f_n . O vetor posição de cada centro espalhador será designado por $\vec{r}_n$ em relação a uma origem arbitrária.

A expressão (II-13) pode ser utilizada no cálculo da amplitude da radiação espalhada pelo centro espalhador n de modo que:

$$A_n = A_c f_n e^{i\vec{H} \cdot \vec{r}_n} \quad (\text{II-24})$$

e para a amplitude da radiação espalhada por toda a partícula:

$$A(\vec{H}) = A_c \sum_n f_n e^{i\vec{H} \cdot \vec{r}_n} \quad (\text{II-25})$$

A intensidade total espalhada pode ser calculada a partir da expressão (II-5) e vale (GU-55):

$$I(\vec{H}) = \Lambda_c^2(\vec{H}) \left[\sum_k \sum_j f_k f_j \cos(\vec{H} \cdot \vec{r}_{kj}) \right] \quad (\text{II-26})$$

onde $\vec{r}_{kj}$ é o vetor posição do centro j em relação ao k .

Comparando a expressão (II-26) com a (II-13) vemos que o quadrado do fator de estrutura da partícula é representado pela dupla somatória entre colchetes, de modo que:

$$F^2(\vec{H}) = \sum_k \sum_j f_k f_j \cos(\vec{H} \cdot \vec{r}_{kj}) \quad (\text{II-27})$$

Esse cálculo supõe os centros espalhadores fixos em determinadas posições do espaço. Se permitirmos, no entanto, que a partícula possa ser mover, como no caso de suspensões ou emulsões, seu movimento pode ser decomposto em uma componente translacional e outra rotacional. As translações não afetam diretamente a intensidade espalhada (GU-55), de forma que somente as rotações devem ser consideradas no cálculo da intensidade espalhada $\bar{I}(\vec{H})$, (GU-55). A barra sobre o símbolo da intensidade significa que efetivamente calculamos uma intensidade média que traz embutida todos os movimentos realizados pela partícula de modo que:

$$\bar{I}(\vec{H}) = I_c(\vec{H}) \overline{F^2(\vec{H})} \quad (\text{II-28})$$

A função $\overline{F^2(\vec{H})}$ pode ser calculada a partir da expressão (II-27) calculando-se a média da função cosseno em termos das variações na direção do vetor $\vec{r}_{kj}$, cada uma com

igual probabilidade. Esse valor médio pode ser obtido definindo-se um ângulo ψ entre $\vec{H}$ e $\vec{r}_{kj}$ variando de 0 a π radianos (GU-55) de modo que:

$$\overline{\cos(\vec{H} \cdot \vec{r}_{kj})} = \frac{\text{sen } H r_{kj}}{H r_{kj}} \quad (\text{II-29})$$

e para o valor médio do fator de estrutura ao quadrado (expressão (II-27)):

$$\overline{F^2(\vec{H})} = \sum_k \sum_j f_k f_j \frac{\text{sen}(H r_{kj})}{H r_{kj}} \quad (\text{II-30})$$

Analogamente ao efetuado na obtenção da expressão (II-7), a expressão (II-30) pode ser generalizada de modo a permitir a consideração de uma partícula de volume V , definida por uma função densidade eletrônica $\rho(\vec{r}_n)$ de modo que (GU-55):

$$\overline{F^2(\vec{H})} = \int_V \int_V \rho(\vec{r}_k) \rho(\vec{r}_j) \frac{\text{sen}(H r_{kj})}{H r_{kj}} dv_k dv_j \quad (\text{II-31})$$

A função $\overline{F^2(\vec{H})}$ traz em si uma grande quantidade de informações sobre o sistema espalhador, dentre elas (GU-55):

- (i) $\overline{F^2(0)}$ fornece o número total de elétrons da partícula;
- (ii) para valores grandes de H , $\overline{F^2(\vec{H})}$ depende unicamente da superfície externa da partícula espalhadora;
- (iii) a integral no espaço recíproco de $H^2 \overline{F^2(\vec{H})}$ depende do volume da partícula e não de sua forma.

Para valores pequenos de H , a função seno da expressão (II-30) pode ser expandida em série de modo que

$$\overline{F^2(\vec{H})} = \sum_k \sum_j f_k f_j - \frac{H^2}{6} \sum_k \sum_j f_k f_j r_{kj}^2 + \dots \quad (\text{II-32})$$

o primeiro termo da série pode ser escrito como $(\sum_k f_k)^2$ e, definindo-se o centro de cargas da partícula como uma origem a partir da qual os vetores posição dos pontos k e j são tomados, o segundo termo da série pode ser escrito como (GU-55)

$-\frac{H^2}{6} \sum_k f_k \sum_j f_j r_{0k}^2$, onde r_{0k} é o módulo do vetor posição do centro espalhador k em relação ao centro de cargas.

Dessa forma, a expressão (II-32) pode ser escrita como:

$$\overline{F^2(\vec{H})} = \left(\sum_k f_k \right)^2 \left\{ 1 - \frac{H^2}{6} \frac{\sum_k f_k r_{0k}^2}{\sum_k f_k} + \dots \right\} \quad (\text{II-33})$$

Define-se o parâmetro R_o como:

$$R_o^2 = \frac{\sum_k f_k r_{0k}^2}{\sum_k f_k} \quad (\text{II-34})$$

interpretado, por analogia à mecânica clássica, como o raio eletrônico de giro da partícula espalhadora em relação ao seu centro eletrônico de carga.

Assim, para $H \rightarrow 0$ a expressão (II-33) pode ser aproximada por:

$$\overline{F^2(\vec{H})} = \left(\sum_k f_k \right)^2 e^{-\frac{H^2}{3} R_o^2} \quad (\text{II-35})$$

O conceito de raio de giro é particularmente útil quando as partículas espalhadoras são esféricas. Para qualquer outra forma de partícula, muito cuidado deve ser tomado na interpretação do valor de R_o pois partículas de formas diferentes com mesmo raio de giro são totalmente possíveis (GU-55).

II-6. Espalhamento Produzido por Partículas Cilíndricas Idênticas; Determinação das Dimensões das Partículas

Para este cálculo, supõe-se que as partículas espalham independentemente. São cilindros paralelos cuja seção transversal possui raio R e comprimento $2L$, contendo n elétrons de modo que a densidade eletrônica numérica $\sigma(r,z)$ possa ser escrita como (SC-78),

$$\sigma(r,z) = \frac{n}{2LA} Z(z/L) Y(r/R) \quad (\text{II-36})$$

onde r , ϕ e z são os contornos de um ponto do cilindro e

$\Lambda = \pi R^2$. $Z(z/L)$ e $Y(r/R)$ são funções que descrevem a distribuição eletrônica no cilindro, obedecendo as condições de normalização:

$$\frac{1}{L} \int_0^L Z(z/L) dz = \frac{2}{R^2} \int_0^R r Y(r/R) dr = 1$$

(II-37)

$$n = \int_V \sigma(r,z) dv ; \quad V = 2\pi R^2 L$$

Para uma dada orientação de um cilindro, a amplitude de espalhamento pode ser escrita como (GU-55):

$$A(\vec{H}) = A_e \int_V \sigma(r,z) e^{i\vec{H} \cdot \vec{r}} d_v \quad (II-38)$$

conforme a expressão (II-7) do item II.3.

Introduzindo na equação (II-38) a forma explícita de $\sigma(r,z)$ obtêm-se

$$A(\vec{H}) = n A_e A_z(HL \cos \alpha) A_Y(RH \sin \alpha) \quad (II-39)$$

onde

$$A_z(x) = \int_0^1 Z(s) \cos(sx) ds \quad c \quad (II-40)$$

$$A_y(x) = 2 \int_0^1 t y(t) J_0(xt) dt$$

sendo α o ângulo entre o eixo do cilindro (coincidente com o eixo z) e o vetor $\vec{H}$ e $J_0(x)$ a função de Bessel de 1ª. espécie de ordem zero.

A intensidade espalhada média por um cilindro orientado ao acaso pode ser escrita como (SC-78):

$$I(\vec{H}) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \left[A(\vec{H}) \right]^2 \sin \alpha \, d\alpha$$

Se o cilindro estiver orientado com seu eixo perpendicular ao plano definido pelos vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$, $\alpha = \pi/2$ de modo que

$$I(H) = n^2 I_e \left[A_y(HR) \right]^2 \quad (\text{II-41})$$

No entanto, se o cilindro estiver orientado com seu eixo paralelo ao plano definido por $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$ e perpendicular a $\vec{S}_0$ teremos:

$$I(H) = n^2 I_e \left[A_z(\vec{H}L) \right] \quad (\text{II-42})$$

onde

$$\vec{H} = \frac{2\pi \sin 2\theta}{\lambda} \quad \text{e para pequenos ângulos } \vec{H} \approx H, (\text{SC-80}).$$

Utilizando o conceito de raio de giro nas equações (II-41) e (II-42) observamos que no primeiro caso perdemos totalmente a informação referente ao comprimento do cilindro ($\Lambda_y = A_y(HR)$) e no segundo não temos acesso ao raio do

cilindro ($\Lambda_z \equiv \Lambda_z(\text{III})$).

Considerando que cada cilindro espalha independentemente, a intensidade espalhada por um conjunto de cilindros é a superposição das diversas intensidades.

Inúmeros autores (SC-78), (FE-79), (SC_a-78), (VO-76) discutiram o problema do cálculo de $I(\vec{H})$ para um conjunto de cilindros não idênticos caracterizados por uma função distribuição conhecida, havendo na literatura uma descrição detalhada dos seus métodos de resolução. Entretanto, nos ateremos à situação particular descrita neste item, introduzindo agora uma correlação entre os cilindros de modo que estes constituam um arranjo bidimensional (já que $2L \gg R$).

II-7. Espalhamento Produzido por um Conjunto de Cilindros Idênticos em Arranjo Hexagonal

II-7.1. Considerações Gerais sobre o Modelo

Este formalismo, desenvolvido por Oster e Riley (OS-52) em 1952, trata de um sistema constituído por partículas de forma cilíndrica cujas dimensões são muito maiores do que o comprimento de onda da radiação incidente.

Devido à sua geometria, partículas que possuem o comprimento muito maior que o diâmetro apresentam forte correlação orientacional mesmo em soluções diluídas. Essa orientação relativa entre os cilindros, na qual seus eixos são paralelos, facilita sobremaneira a matemática de modo a considerarmos o problema do espalhamento em duas dimensões. Isso equivale a tratar o problema de cilindros de comprimento infinito arranjados paralelamente.

Obviamente, não é apenas o efeito geométrico (interação de volume excluído) que pode ser o responsável pela correlação entre os cilindros, podendo intervir forças de natureza atrativa e repulsiva cujo balanço resulta em distâncias interaxiais definidas.

No cálculo da intensidade espalhada por um cilindro ou conjunto de cilindros, o versor $\vec{S}_0$ é suposto perpendicular ao eixo do cilindro e o espalhamento é observado no plano equatorial, ou seja, o eixo dos cilindros é perpendicular ao plano definido por $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$.

Esse tipo de consideração é usualmente feita nos cálculos de funções de distribuição cilíndricas (conforme discutido no item II.3 para os cristais líquidos termotrópicos nemáticos). Essa aproximação considera que apenas as moléculas cujo eixo maior é posicionado em direções aproximadamente perpendiculares ao vetor de espalhamento $\vec{S}$ contribuem significativamente para a intensidade espalhada. Além dessas funções, a aproximação permite o cálculo de parâmetros de ordem a partir de resultados de difração de raios-X (VR-72). Entretanto, de Vries (VR-72) mostrou ser essa hipótese totalmente injustificada na obtenção das funções de distribuições cilíndricas e na melhor das hipóteses fornece uma idéia do parâmetro de ordem uma vez que muito poucas moléculas, como por exemplo, no caso concreto de um cristal líquido nemático, estão naquelas condições (VR-72).

Entretanto, como não será feita neste trabalho uma análise da intensidade absoluta difratada pela mesofase, admitiremos ainda a hipótese usual por simplicidade do tratamento matemático envolvido.

O formalismo desenvolvido por Oster e Riley

(OS-52) é bastante geral e discute o caso de partículas isoladas com ou sem estrutura interna, agregados de cilindros em posições fixas e sistemas de partículas com localização variável expressa por uma função de distribuição radial. Trataremos basicamente dos dois primeiros casos.

Sistemas com unidades espalhadoras de diferentes geometrias são bastante discutidos na literatura, como por exemplo para sistemas lamelares (o trabalho de Pape e Krautz (PA-78)).

II-7.2. Construção da Função Intensidade Espalhada por um Cilindro

A expressão para a amplitude espalhada normalizada $F(H)$ por um cilindro longo foi construída (OS-52) em analogia ao método utilizado por Debye (DE-30) no cálculo do fator de espalhamento atômico para sistemas de simetria esférica tridimensionais:

$$F(H) = \frac{\int G(r) e^{iHr \cos\alpha} da}{\int G(r) da} \quad (II-43)$$

onde $G(r)da$ é a probabilidade de existir material espalhador no elemento da superfície da , r e α são as coordenadas radial e angular no plano equatorial. O eixo do cilindro está na origem do sistema de coordenadas.

$F(H)$ fornece a amplitude espalhada normalizada por unidade de área do material espalhador.

Para um cilindro maciço de raio R , a função $G(r)$ vale 1 para $0 < r < R$ e zero fora desse intervalo e a amplitude espalhada pode ser escrita como:

$$A(H) = F(H) \int G(r) da = \pi R \frac{2 J_1(HR)}{H} \quad (\text{II-44})$$

onde $J_1(x)$ é a função de Bessel de primeira espécie de ordem um.

Para uma coroa cilíndrica de espessura $(1-c)R$, com $0 < c < 1$, a função $G(r)$ e a amplitude de espalhamento podem ser escritas como:

$$G(r) = \begin{cases} 0, & r > R \text{ e } 0 < r < cR \\ 1, & cR < r < R \end{cases}$$

$$A(H) = 2 \left[HR J_1(HR) - cHR J_1(cHR) \right] \quad (\text{II-45})$$

Para uma casca cilíndrica fina de raio R de material espalhador, a expressão (II-45) no limite de $c \rightarrow 0$ fornece

$$A(H) = 2\pi R J_0(HR) \quad (\text{II-46})$$

A intensidade espalhada em cada caso é calculada a partir do módulo ao quadrado da função $A(H)$.

No entanto, os sistemas espalhadores reais encontrados na natureza podem ser constituídos de combinações dos casos até aqui tratados, ou seja, consideremos um cilin

dro maciço constituído de dois tipos de material espalhador dispostos homogeneamente de duas maneiras diferentes.

(a) material 1, existente no intervalo $0 < r < cR$

material 2, existente no intervalo $cR < r < R$

(b) material 1, existente no intervalo $0 < r < R$

material 2, existente numa fina casca de raio $r = R$

A amplitude espalhada por um sistema como esse é a soma das amplitudes espalhadas por seus constituintes, pesados com fatores multiplicativos K_1 e K_2 que informam sobre a eficiência do respectivo material no que diz respeito ao espalhamento. Esse fator está ligado à densidade eletrônica do material de modo que quanto maior a densidade eletrônica (em relação ao meio circundante), maior será a intensidade espalhada devida ao material.

Com essas considerações e utilizando as relações (II-44), (II-45) e (II-46) obtemos respectivamente:

$$(a) \quad A(H) = (K_1) \pi R c \frac{2 J_1(HcR)}{H} + 2(K_2) \left[HR J_1(HR) - cHR J_1(cHR) \right] \quad (II-47)$$

$$(b) \quad A(H) = (K_1) \pi R \frac{2 J_1(HR)}{H} + (K_2) 2\pi R J_0(HR) \quad (II-48)$$

e para a intensidade espalhada por um cilindro

$$I(H) = |A(H)|^2 \quad (II-49)$$

II-7.3. Construção da Função Intensidade Espalhada por um Conjunto de Cilindros

Neste cálculo, consideramos um conjunto de cilindros longos arranjados paralelamente com seus eixos perpendiculares ao plano definido pelos vetores $\vec{S}_0$ e $\vec{S}$.

Em analogia ao modelo proposto por Debye (DE-15) para gases poliatômicos, Oster e Riley (OS-52) propuseram para a intensidade espalhada normalizada por um conjunto de N cilindros, cada um com amplitude normalizada $F(HR)$:

$$\frac{1}{N^2} F^2(HR) = \sum_p^N \sum_q^N e^{iHS_{pq} \cos \alpha} \quad (II-50)$$

onde S_{pq} é a distância interaxial entre os cilindros p e q.

Se todas as orientações dos cilindros em torno de seus eixos são igualmente prováveis, cada termo da equação (II-50) pode ser integrado em α no intervalo $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ de modo a retirar essa dependência angular da intensidade normalizada obtém-se (OS-52):

$$\frac{1}{N^2} F^2(HR) = \sum_p^N \sum_q^N J_0(HS_{pq}) \quad (II-51)$$

A equação (II-51), comparada com a expressão (II-17), pode ser interpretada como o produto de duas funções, uma delas característica do arranjo de cilindros espalhadores e outra característica do espalhamento de um único cilindro. A

função $F^2(HR)$ representa a intensidade espalhada normalizada por um único cilindro. A dupla somatória depende apenas do particular arranjo de cilindros no qual estamos interessados, sendo assim, a função de interferência do arranjo. O arranjo é introduzido na função de interferência pela distância interaxial S_{pq} . No caso do arranjo hexagonal, de N cilindros, as distâncias S_{pq} podem ser obtidas geometricamente e o fator de estrutura é calculado imediatamente.

Para os dois casos descritos no item anterior, com o auxílio das equações (II-47), (II-48), (II-49) e (II-51), a densidade difratada por um arranjo hexagonal de N cilindros pode ser escrita como:

$$(a) \quad I(H) = \frac{1}{N^2} \left\{ (K1) \pi R c \frac{2 J_1(HRc)}{H} + (K2) 2 \left[HR J_1(HR) - cHR J_1(cHR) \right] \right\}^2$$

(II-52)

$$\cdot \sum_p^N \sum_q^N J_0(H S_{pq}) \quad S_{pq} \rightarrow \text{do arranjo hexagonal}$$

$$(b) \quad I(H) = \frac{1}{N^2} \left\{ (K1) \pi R \frac{2 J_1(HR)}{H} + (K2) 2 \pi R J_0(HR) \right\}^2 \sum_p^N \sum_q^N J_0(H S_{pq})$$

(II-53)

$$S_{pq} \rightarrow \text{do arranjo hexagonal}$$

A função de interferência, como função de H e S_{pq} , apresenta máximos para certos valores de H dependendo do arranjo de partículas considerado. No caso do arranjo hexagonal, quanto maior o número de cilindros, mais os máximos se

aproximam das distâncias interplanares características daquele arranjo. Não só a posição do pico é sensível ao número de cilindros, mas também sua largura, sendo que arranjos mais extensos originam picos mais estreitos. A dependência da largura do pico com o número de planos difratores pode ser facilmente verificada por meio de uma inspeção das expressões (II-19) e (II-22) de Scherrer e Warren respectivamente. No caso de arranjos de dimensão da ordem de $1000 \text{ \AA}$, os picos de difração são estreitos e não deslocados de sua posição angular obtida pela lei de Bragg (GU-55).

A abordagem adotada aqui na obtenção da intensidade espalhada $I(H)$ é usualmente feita na interpretação dos resultados da difração de raios-X em cristais líquidos liotrópicos na fase mediana (ou hexagonal). Luzzati e colaboradores desenvolveram expressões semelhantes às (II-47) e (II-48), (LU-60), (HU-60), (HU-67) para mesofases liotrópicas binárias.

Husson e colaboradores (HU-60), estudando mesofases binárias de anfifílico/água supõe para o cilindro um modelo no qual a região hidrofílica de alta densidade eletrônica está concentrada em uma casca cilíndrica. A constante (K_2) era ajustada com resultados experimentais da difração de raios-X, sendo (K_1) igualado à unidade.

Em um trabalho posterior (HU-67), estudando a fase hexagonal da liolecitina, adotou o modelo de coroa cilíndrica para a região hidrofílica, sendo as densidades eletrônicas da água, região hidrofílica e lipofílica, calculadas a partir dos volumes específicos parciais dos vários componentes da mesofase. Nesse trabalho, a função $A(H)$ é obtida por meio de uma soma conveniente de contribuições de cilindros maciços (expressão (II-44)), não a partir da composição das expressões (II-44) e (II-46).

CAPÍTULO III - INTERAÇÃO ENTRE ELETRÓLITOS CILINDRICOS IMERSOS EM UM BANHO IÔNICO

III-1. Considerações Gerais

Entre as teorias que descrevem a termodinâmica de soluções de eletrólitos fortes, a de Debye-Hückel tem sido utilizada com relativo sucesso em muitos sistemas reais.

A solução eletrolítica é descrita por uma função contínua $\rho(\vec{r})$ que representa a densidade volumétrica de cargas num ponto de vetor posição $\vec{r}$ (MC-76). Os íons, supostos esféricos e homogêneos, se distribuem em um meio contínuo de constante dielétrica conhecida.

A teoria parte da equação de Poisson, na qual é inserida em uma forma conveniente a função densidade volumétrica de cargas e, utilizando-se a aproximação de campo médio no cálculo da força em um íon devido ao restante dos íons do banho, obtém-se a equação não linear de Poisson-Boltzmann (MC-76).

Uma segunda aproximação usualmente feita é a linearização da equação de Poisson-Boltzmann, simplificando significativamente o problema e, mesmo em alguns casos, tornando-se necessária para a sua solução (OL-75).

Essas aproximações são razoáveis se a força iônica do meio, definida como $I = \frac{1}{2} \sum_i \rho_i z_i^2$, onde ρ_i é a concentração do íon e z_i a sua carga em relação à carga do elétron, for pequena. No limite de baixas concentrações, soluções muito diluídas, a teoria de Debye-Hückel fornece resultados satisfatórios (BR-73), (OL-75), (MC-76). Pode-se mostrar (MC-76), (MA-69 a,b,c), (ON-33), (FO-27) que, no limite de so

luções diluídas aquelas aproximações são totalmente justificadas, não se constituindo, na verdade, em aproximações. Assim, a equação linearizada se torna exata.

O intervalo de forças iônicas razoáveis para a aplicação da equação linearizada não é fixo, dependendo bastante do problema tratado. Alguns autores (MC-76) chegam a colocar 0,01M (M = molar ou moles de íons por litro da solução) como limite superior da força iônica.

Kirkwood e Poirier (KI-54) chegaram a demonstrar teoricamente que mesmo a equação não linear só é rigorosamente válida no limite em que a linearização é possível.

Entretanto, mesmo para sistemas de força iônica não baixa, a equação não linear tem sido utilizada com relativo sucesso. Um problema que se coloca imediatamente é o de como resolver essa equação. Mesmo para sistemas de alta simetria, como no caso de íons esféricos, a solução é obtida por métodos numéricos (OL-75), (AR-69), (GU-59), (GA-71), sendo que, para sistemas de menor simetria o tratamento se torna extremamente complexo.

Em 1950 Mayer (MA-50) formulou uma teoria para soluções eletrolíticas a partir de sua teoria de expansão de aglomerados para gases não ideais, com a qual obteve uma primeira correção para a lei limite de Debye-Hückel.

Durante a década de 60, principalmente em sua segunda metade, surgiram teorias essencialmente exatas para soluções eletrolíticas de concentrações até maiores do que 2M (RA-70), (RA-72), (OL-75). Nesses modelos, os íons imersos em um meio de constante dielétrica conhecida são tratados como esferas com a carga concentrada em seu centro. As dificuldades do tratamento matemático desses modelos praticamente res

tringiram sua aplicação a eletrólitos esféricos.

A teoria de Debye-Hückel, em sua forma primeira, útil no tratamento de soluções eletrolíticas, possui uma limitada aplicação na química de coloides (VE-48). Alguns refinamentos, no que diz respeito principalmente ao tamanho finito dos íons, são necessários a uma descrição mais real dos sistemas coloidais (VE-48).

A teoria clássica de Derjaguin, London, Verwey e Overbeek (D.L.V.O.) para a estabilidade coloidal, na qual as distâncias de equilíbrio entre as camadas das partículas coloidais são obtidas a partir de um balanço de forças atrativa (do tipo van der Waals) e repulsiva (Coulombiana), tem sido largamente utilizada no estudo de sistemas biológicos (BR-73). Essas partículas podem, muitas vezes, apresentar ordem em uma, duas ou mesmo três dimensões.

Nessa teoria, a força repulsiva é de origem eletrostática e advém do fato de a partícula coloidal possuir uma carga líquida não nula, devido à dissociação de grupos ionizáveis em sua superfície e/ou adsorção de íons da solução. Essa carga líquida é blindada pelo acúmulo de íons à sua volta, como no caso da teoria de Debye-Hückel (BR-73). A agitação térmica faz com que haja uma dupla camada iônica em torno da partícula (BR-73). Próximo à superfície da partícula se localiza a chamada camada de Stern, na qual o tamanho finito dos íons de blindagem é levada em conta (VE-48). Nela, a mobilidade dos íons é bastante reduzida. A segunda, denominada camada de Gouy é constituída por uma distribuição espacial de cargas de blindagem que se estende da camada de Stern até o infinito, na qual a mobilidade iônica é maior (VE-48).

A teoria (D.L.V.O.) tem sido aplicada no proble

ma da estabilidade de coloides de forma plana e esférica em meios eletrolíticos com relativo sucesso (BR-73). Entretanto, no que diz respeito à partículas de simetria cilíndrica, a quantidade de sistemas estudados é bem mais restrita.

Fuoss e colaboradores (FU-51), estudaram um sistema composto por uma partícula de simetria cilíndrica e comprimento infinito imersa em um meio constituído de um número de contra-íons tal que a eletroneutralidade do sistema fosse observada. A formulação matemática desenvolvida supõe que a função distribuição dos contra-íons possa ser expressa em termos de um fator de Boltzmann, obtendo a equação não linear de Poisson-Boltzmann. Nesse tratamento os íons são considerados puntiformes. Seus resultados, no que diz respeito à distribuição dos contra-íons, pode ser resumida nas seguintes conclusões: suponhamos que a carga do cilindro seja aumentada a partir do valor zero (obviamente a concentração de contra-íons deve manter a eletroneutralidade do sistema), para cargas pequenas, o potencial no cilindro é praticamente o mesmo se os contra-íons não existissem e a distribuição destes é praticamente homogênea; com o aumento da carga, há uma aglutinação de contra-íons na vizinhança do cilindro e a concentração iônica a grandes distâncias dele é diminuída; finalmente, no limite de alta carga superficial, praticamente todos os contra-íons se localizam na superfície do cilindro (FU-51).

Hill em 1955 calculou a energia livre eletrostática de macromoléculas cilíndricas (ácidos nucleicos) em soluções eletrolíticas (HI-55). Considerou primeiramente o problema colocado para uma geometria esférica das moléculas, estendendo seus resultados para a simetria cilíndrica. Nesse trabalho o espaço é dividido em três regiões para o cálculo do potencial eletrostático, supondo que os contra-íons sejam esfe

ras de raio finito. Na região interna ao cilindro, bem como em uma coroa que o envolve, de espessura igual ao raio dos contra-íons, vale a equação de Laplace e na região externa à coroa vale a equação linearizada de Poisson-Boltzmann (HI-55). É suposta densidade de carga constante na superfície do cilindro (HI-55).

O potencial assim obtido é utilizado no cálculo da energia livre eletrostática na hidrólise da ATP bem como na síntese do DNA (HI-55).

Em publicação posterior Karasz e Hill (KA-62) modificam o tratamento adotado por Hill anteriormente (HI-55) considerando uma distribuição discreta de cargas na superfície do cilindro. As expressões derivadas a partir dessa consideração adicional para a energia livre eletrostática são extremamente complexas. Não são apresentados valores numéricos que possibilitariam uma comparação entre essa nova abordagem e a anterior.

Sparnaay em 1959 trata o problema da interação entre duas partículas coloidais de forma cilíndrica em geometrias nas quais os eixos moleculares são paralelos e perpendiculares entre si (SP-59). É utilizada a teoria clássica do D.L.V.O, balanceando a repulsão eletrostática com a atração do tipo van der Waals. Sparnaay faz uma interessante discussão a respeito das camadas de Stern e Gouy concluindo ser a segunda a principal responsável pelas propriedades de estabilidade da solução coloidal (SP-59). No cálculo do potencial eletrostático em um ponto exterior a um cilindro, considera que estes possuam uma densidade superficial de carga constante e resolve a equação linearizada de Poisson-Boltzmann. O resultado obtido é comparado com a solução numérica da equação não linear, verificando que a aproximação se torna pior, na

medida em que a força iônica aumenta. Entretanto, ao tratar do problema de dois cilindros utiliza a aproximação de Debye-Hückel (SP-59), devido às dificuldades matemáticas.

No cálculo da componente atrativa da força entre os cilindros, é feito o cálculo da força de van der Waals por superposição das interações atrativas entre pares interagentes em cada cilindro (SP-59). Entretanto, o potencial atrativo é deixado em função de uma constante ajustável (constante de Hamaker) (SP-59).

As propriedades da estabilidade do sistema coloidal são determinados pela curva de energia potencial total V_T do sistema em função da distância intercilindros. Em geral, V_T apresenta um poço localizado em torno da distância interaxial na situação de estabilidade (SP-59). No entanto, se a concentração de contra-íons é elevada, esse poço tende a desaparecer e o sistema apresenta a propriedade de floculação, i.e., a blindagem é tão acentuada que a força atrativa supera a repulsiva e os cilindros praticamente se tocam (SP-59).

Sparnaay fornece expressões para o cálculo dessas concentrações críticas, onde ocorre a floculação, para sistemas planos paralelos, cilindros paralelos e cilindros cruzados, observando que quanto maior a superfície interagente (planos > cilindros paral. > cilindros perp.) maiores as concentrações limites para a floculação (SP-59). Desta forma, se uma solução coloidal é tal que na distância de máxima aproximação interaxial o potencial $V_{T//}$ para a configuração paralela seja maior do que $K_B T$ (K_B = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta) e que mesmo $(V_{T//} - V_{T\perp})$ seja maior do que $K_B T$, onde $V_{T\perp}$ é o potencial na configuração perpendicular, se a solução for estável haverá uma preferência pela configuração perpendicular, se for instável as posições paralelas serão fa

vorcidas (SP-59). A constante de Hamaker, característica do meio entre as partículas e das superfícies interagentes (GI-72) pode ser diferente para as duas configurações de modo que para uma mesma concentração de contra-íons pode haver uma floculação orientada (SP-59) causada por valores diferentes do potencial atrativo devido às diferenças da constante de Hamaker nas duas configurações.

Mac Gillivray e Winkleman em 1966 (MA-66) discutiram o problema de um cilindro longo carregado uniformemente (fracamente carregado) em um meio eletrolítico, obtendo aproximações assintóticas para a solução da equação não linear de Poisson-Boltzmann. O resultado obtido no limite de baixas concentrações é essencialmente idêntico ao do tratamento de Debye-Hückel (MA-66).

Brenner e Mac Quarrie em 1973 tratando dos sistemas formados pelo vírus do tabaco e pela miosina (BR-73) utiliza a teoria D.L.V.O. entretanto, com algumas modificações em relação ao tratamento dispensado por Sparnaay (SP-59) em sistemas de simetria semelhante.

No tocante à carga superficial das macromoléculas cilíndricas, os tratamentos desenvolvidos até então supunham-na constante e distribuída uniformemente em toda a superfície. Brenner e Mac Quarrie abandonam a hipótese de distribuição de carga uniforme considerando que o potencial na superfície dos cilindros depende da carga superficial e esta, por sua vez, é função desse potencial. A densidade superficial de carga é obtida aplicando-se as condições de contorno na superfície do cilindro de forma auto-consistente (BR-73). As condições de contorno auto consistentes permitem uma descrição do fenômeno de aproximação de dois cilindros com grupos ionizáveis em sua superfície imersos em um banho iônico de

uma forma muito mais realista do que a suposição até então feita de distribuição homogênea de cargas superficiais (BR-73). Uma limitação desse tipo de tratamento é a sua aplicabilidade apenas para sistemas nos quais a constante de dissociação do grupo localizado na superfície dos cilindros é finita e conhecida. Grupos polares que se dissociem totalmente na presença do solvente (como por exemplo, grupos carboxilato de cristais líquidos liotrópicos) ou grupos que, por sua localização específica na estrutura da solução não possuam constantes de dissociação conhecidas estão excluídos desse tratamento. No cálculo do potencial repulsivo é utilizada a equação linearizada de Poisson-Boltzmann (BR-73).

Um outro ponto importante do tratamento é a forma do cálculo da contribuição atrativa do potencial. A interação do tipo van der Waals é obtida a partir da soma dos pares interagentes em cada cilindro, entretanto a constante de Hamaker que, no trabalho de Sparnaay consistia em um parâmetro a ser ajustado, foi considerada um valor da literatura obtido para sistemas simples de hidrocarbonetos e água utilizando-se a teoria de Lifshitz (BR-73).

A teoria de Lifshitz (LI-56) (DZ-61) da interação entre corpos neutros considera a força atrativa existente devida a flutuações do campo eletromagnético, sempre presentes no interior do meio e estendendo-se através de suas fronteiras. Esse campo é devido a flutuações nas posições das partículas carregadas do meio que geram instantaneamente momentos de dipolo elétricos e magnéticos. Essas flutuações locais espontâneas dos campos são substituídas na teoria, por um campo eletromagnético que se estende além do corpo. A correlação entre dois corpos se dá de forma a minimizar a energia de interação, produzindo uma força atrativa.

Até o desenvolvimento da teoria de Lifshitz , na qual a interação de muitos corpos já está embutida no formalismo, as forças atrativas eram calculadas pela superposição das interações entre pares atômicos de cada corpo. A introdução da teoria de Lifshitz na teoria D.L.V.O. feita recentemente (GI-72) (NI-70), mostrou que o tratamento clássico fornece uma informação apenas qualitativa das forças atrativas.

O cálculo do potencial atrativo utilizando-se a teoria de Lifshitz para partículas cilíndricas é ainda um problema em aberto. Brenner e Mac Quarrie (BR-73) propuseram uma combinação das antiga e nova teorias supondo que a forma do potencial possa ser obtida por meio da soma das interações entre pares atômicos dos corpos. A teoria de Lifshitz é introduzida neste cálculo por meio da constante de Hamaker utilizada, obtida com base na teoria mais geral, levando-se em conta a interação de muitos corpos.

Para o estudo das mesofases liotrópicas, adotamos um esquema intermediário entre os desenvolvidos por Sparnaay e Brenner - Mac Quarrie.

Como na superfície dos cilindros existem grupos carboxilato que, na presença de água sofrem dissociação total, o tratamento que impõe a auto consistência na determinação da densidade superficial de cargas (e o potencial repulsivo) não pode ser utilizado diretamente. Dessa forma, o cálculo do potencial repulsivo entre dois cilindros interagentes foi efetuado basicamente de acordo com a hipótese de Sparnaay, ou seja, distribuição de carga constante na superfície do cilindro. Entretanto, no que se refere ao cálculo do potencial atrativo, foi adotado um procedimento semelhante ao de Brenner e Mac Quarrie.

O tratamento desenvolvido nos itens a seguir supõe o sistema mantido à temperatura constante, no entanto, ainda dentro da teoria de Lifshitz, é possível o cálculo da força de van der Waals em função da temperatura (PA-70).

A teoria de D.L.V.O. não considera outros tipos de forças responsáveis pelo equilíbrio coloidal, no entanto, estudos recentes de Horn e Israelachvili (HO-80) demonstraram a existência de uma força devida à estrutura do solvente entre duas superfícies sólidas separadas por solvente orgânico. Essa força é caracterizada por uma oscilação de amplitude decrescente, na medida em que as superfícies se afastam, com periodicidade igual às dimensões moleculares do solvente, possuindo um alcance típico da ordem de 5 a 10 diâmetros moleculares (HO-80). Não existe ainda um tratamento matemático para esse tipo de força na qual a estrutura do meio entre as partículas interagentes é fundamental (HO-80).

No Capítulo VII, onde é discutida a natureza da interação micelar, esse ponto será enfocado no caso das mesofases liotrópicas somado ao balanço das forças repulsiva e atrativa.

A extensão dos resultados a serem obtidos neste capítulo, onde consideramos a interação entre apenas duas partículas, para uma estrutura com ordem uni, bi ou tridimensional, deve ser feita com cuidado. Cálculos da força de van der Waals considerando três cilindros interagentes foram efetuados em 1973 por Smith (SM-73). No entanto, pela própria natureza das forças, esperamos que a interação devida aos primeiros vizinhos seja efetivamente a predominante e que as expressões finais para o balanço de forças nos dêem uma imagem primeira do complexo sistema em estudo.

III-2. Interação Repulsiva Coulombiana

Consideremos dois cilindros idênticos paralelos, imersos em um meio de força iônica conhecida $\underline{I}$. A distância entre os seus eixos é $\underline{D}$, o raio dos cilindros $\underline{R}$ e seu comprimento é $\underline{L} \gg \underline{R}$. Cada cilindro é suposto rígido, cujo material possui constante dielétrica ϵ_i e densidade uniforme. A carga superficial no cilindro é uniforme e homogeneamente distribuída. Sendo S a superfície por grupo ionizável, define-se $\nu = \frac{1}{S}$ como sendo a densidade desses grupos. Os cilindros são colocados em um meio de constante dielétrica $\epsilon \gg \epsilon_i$ e o sistema mantido à temperatura T .

III-2.1. Cálculo do Potencial Eletrostático

Tomemos um dos cilindros interagentes e coloquemos o eixo z do sistema de coordenadas cilíndrico sobre seu eixo. As coordenadas r e θ serão tomadas a partir dessa origem. Como os cilindros são supostos muito longos, a coordenada z é irrelevante no cálculo do potencial e tratamos o problema bidimensionalmente.

Sendo $n(\vec{r})$ a densidade volumétrica de cargas na posição $\vec{r}$, o potencial eletrostático $\psi(\vec{r})$ se relaciona com $n(\vec{r})$ por meio da equação de Poisson.

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} n(\vec{r}) \quad (\text{III-1})$$

O banho iônico é composto de N_j íons da espécie j com carga $z_j e$, onde $(-e)$ é a carga do elétron. Sendo $\rho_j(\vec{r})$ a densidade numérica da espécie j em $\vec{r}$, a equação (III-1)

pode ser reescrita como

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_j \rho_j(\vec{r}) z_j e \quad (\text{III-2})$$

onde $\sum_j$ significa a soma sobre todas as espécies iônicas presentes.

Definamos a quantidade $\omega_j(\vec{r})$ como o trabalho necessário para se trazer o íon do tipo j , do infinito (onde $\psi = 0$) até a posição $\vec{r}$, mantidos todos os outros íons em suas posições e ρ_j a densidade numérica de íons na solução longe dos cilindros interagentes. Dessa forma, é possível relacionar as funções $\rho_j(\vec{r})$ com ρ_j (BR-73_a), (BR-73_b)

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_j e^{-\omega_j(\vec{r})/K_B T} \quad (\text{III-3})$$

onde K_B é a constante de Boltzmann ($\beta = \frac{1}{K_B T}$). Essa forma de escrever a densidade de íons informa sobre a concentração iônica em uma certa posição $\vec{r}$ em relação à razão do trabalho necessário para trazer o íon até essa posição e a energia de agitação térmica.

De acordo com a teoria de Debye-Hückel para eletrólitos (MC-76), o potencial da força média agente no íon em sua trajetória do infinito até a posição $\vec{r}$ é substituído pelo potencial médio no percurso, de modo que:

$$\omega_j(\vec{r}) \approx z_j e \psi(\vec{r}) \quad (\text{III-4})$$

e para a função $\rho_j(\vec{r})$

$$\rho_j(\vec{r}) = \rho_j e^{-z_j e \psi(\vec{r}) / \beta} \quad (\text{III-5})$$

A equação (III-5) introduzida na equação (III-2) fornece a equação não linear de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \sum_j z_j \rho_j e^{-z_j e \psi(\vec{r}) / \beta} \quad (\text{III-6})$$

Se o argumento da exponencial for muito menor do que um, esta pode ser expandida de forma a se obter a equação linearizada de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = K^2 \psi(\vec{r}) \quad (\text{III-7})$$

onde $\frac{1}{K}$ é o comprimento de blindagem de Debye definido como:

$$K^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} \beta \sum_j \rho_j z_j^2 = \frac{8\pi e^2 \beta}{\epsilon} I \quad (\text{III-8})$$

Esse ponto merece algumas considerações. Os demais termos da expansão em série da exponencial são negligenciados desde que a condição imposta ao seu argumento seja satisfeita. Essa condição pode ser expressa em termos da força iônica do meio de modo que forças iônicas baixas (limite de soluções bastante diluídas) correspondem a argumentos da exponencial pequenos. E mais, devido à eletroneutralidade do

meio, os termos que contenham a soma total das cargas do tipo: $\sum_j z_j (\rho_j)^{\ell}$ com ℓ ímpar, não contribuem no cálculo do laplaciano. No entanto, no caso em que estamos particularmente interessados, i.e, grupos ionizáveis na superfície dos cilindros, o argumento da nulidade dos termos devido à eletroneutralidade não é imediatamente válido, pois temos cargas elétricas se deslocando da superfície dos cilindros em direção ao meio eletrolítico, desbalanceando sua neutralidade. Voltaremos a este ponto mais adiante no Capítulo V.

No caso de um único cilindro, a solução da equação (III-7) pode ser escrita como (BR-73b).

$$\psi(\vec{r}_1) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n K_n(Kr_1) \cos(n\theta_1), \quad r_1 > R \quad (\text{III-9})$$

onde $\vec{r}_1 \equiv (r_1, \theta_1)$ é o vetor posição do ponto onde se calcula o potencial no referencial centrado no cilindro e K_n é a função de Bessel modificada de segunda espécie de ordem n .

No caso de 2 cilindros, pelo princípio da superposição (BR-73a)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \{K_n(Kr_1) \cos(n\theta_1) + K_n(Kr_2) \cos(n\theta_2)\} \quad (\text{III-10})$$

$$r_1 > R ; \quad r_2 > R$$

onde $\vec{r}_2 = (r_2, \theta_2)$ são as coordenadas do ponto em relação ao segundo cilindro.

A aproximação de ordem zero para o potencial independe das coordenadas angulares e Brenner demonstrou em

1973 (BR-73a) que, no cálculo da força repulsiva a partir do potencial, a contribuição do termo seguinte da série ($n = 1$) não é significativa a menos que os cilindros praticamente se toquem.

Dessa forma, o potencial (III-10) pode ser escrito na aproximação de ordem zero e já em termos de uma única coordenada $\vec{r} \equiv (r, \theta)$ tomada a partir de um dos cilindros como:

$$\psi^{(0)}(r) = A_0^{(0)} \{ K_0(Kr) + \sum_{n=-\infty}^{\infty} K_n(KD) I_n(Kr) \cos(n\theta) \}, \quad r > R \quad (\text{III-11})$$

onde I_n é a função de Bessel modificada da 1ª. espécie e ordem n .

Neste ponto, estamos aptos a aplicar a condição de contorno para a componente do campo elétrico normal à superfície de um dos cilindros. Essa componente deve sofrer uma descontinuidade devida à presença da densidade superficial de cargas σ . Sendo $\vec{n}$ o versor perpendicular à superfície de um dos cilindros, temos:

$$\vec{n} \cdot (\epsilon \vec{\nabla} \psi - \epsilon_1 \vec{\nabla} \psi_1) = -4 \pi \sigma, \quad r=R \quad (\text{III-12})$$

Se pudermos desprezar a contribuição devida ao interior do cilindro, a relação (III-12) se torna particularmente simples. Estamos interessados em cilindros constituídos de cadeias carbônicas no seu interior e grupos ionizáveis na superfície. O meio que constitui o banho iônico possui água como solvente. A constante dielétrica dos hidrocarbonetos é cerca de 40 vezes menor do que a da água e, mais, no interior de um dos cilindros

carregados na superfície o campo será ligeiramente diferente de zero devido à assimetria da distribuição da carga. Esses dois fatores são suficientes para justificar a simplificação da condição (III-12), de modo que

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi = - \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma, \quad r = R \quad (\text{III-13})$$

A densidade superficial de cargas σ pode ser escrita como:

$$\sigma = - \frac{e}{S} \alpha, \quad (\text{III-14})$$

onde α é o grau de dissociação dos grupos ionizáveis, variando no intervalo $0 \leq \alpha \leq 1$ correspondendo à não ionização e ionização total respectivamente.

Utilizando a expressão (III-11) para o potencial, a condição de contorno (III-13) e o valor da densidade superficial de carga σ (III-14) obtemos a constante $A_o^{(0)}$:

$$A_o^{(0)} = \frac{4\pi e \alpha}{\epsilon S K} \left\{ K_1(KR) - K_0(KD) I_1(KR) \right\}^{-1}, \quad (\text{III-15})$$

A dependência angular presente na equação (III-11) desaparece na medida em que o único termo sobrevivente na somatória em n é $n = 0$.

Dessa forma obtêm-se o potencial eletrostático em função da distância interaxial D .

III-2.2. Cálculo da Força Repulsiva

Seja $G_i(D, \theta_i)$ a energia livre de Gibbs de um dos cilindros por unidade de área. O estado de referência é tomado na situação em que $\alpha = 0$. A energia livre pode ser subdividida em 3 componentes (BR-73b).

G_{i1} : descreve a energia livre dos contra-íons livres, dissociados da superfície.

G_{i2} : é a contribuição eletrostática devida à carga superficial líquida, que inclui a entropia associada com o arranjo configuracional de grupos ionizados e não ionizados;

G_{i3} : inclui a energia livre química associada ao estado de ionização dos grupos ionizáveis.

A contribuição G_{i1} pode ser escrita em termos do potencial químico dos contra-íons na solução μ_{k+} como:

$$G_{i1} = \frac{\alpha}{S} \mu_{k+}, \quad (\text{III-16})$$

A contribuição G_{i3} pode ser escrita em termos da diferença entre os potenciais químicos padrão do grupo polar não ionizado μ_{A-k+}^0 e da parte que permanece na superfície do cilindro μ_{A-}^0 (BR_b-73) como:

$$G_{i3} = \frac{\alpha}{S} (\mu_{A-}^0 - \mu_{A-k+}^0), \quad (\text{III-17})$$

A contribuição eletrostática pode ser escrita como:

$$G_{i2} = G_{el} - T S_m , \quad (III-18)$$

onde G_{el} é o trabalho necessário para construir a superfície com densidade de carga σ , T é a temperatura absoluta e S_m é a entropia configuracional associada ao sistema.

A contribuição G_{el} pode ser escrita como

$$G_{el} = \int_0^{\sigma} \psi_R(\sigma') d\sigma' , \quad (III-19)$$

onde $\psi_R(\sigma')$ é o potencial eletrostático na superfície do cilindro carregado com densidade de carga σ' . A equação linearizada de Poisson-Boltzmann pode ser utilizada no cálculo da integral (BR-73b) de modo que

$$G_{el} = \frac{1}{2} \psi_R \sigma , \quad (III-20)$$

A entropia configuracional advém do fato de podermos combinar os n grupos ionizáveis que o sistema possui (ionizados ou não) em configurações essencialmente equivalentes do ponto de vista energético, com a mesma densidade de carga σ . Sendo S_m a entropia por unidade de área, S'_m a entropia configuracional do sistema temos:

$$S'_m = K_B \ln \Omega(\alpha n, n) , \quad (III-21)$$

onde $\Omega(\alpha n, n)$ é a degenerescência, i.e., o número de maneiras possíveis de se arranjar n sítios com αn carregados, que ad

mitida uma distribuição aleatória pode ser escrita como:

$$\Omega(\alpha n, n) = \binom{n}{\alpha n} = \frac{n!}{(\alpha n)!(n-\alpha n)!} \quad (\text{III-22})$$

Das três contribuições à energia livre $G_i(D, \theta_i)$ notamos que só G_{el} possui uma dependência explícita em $\underline{D}$. Evidentemente isso só é válido em primeira aproximação pois a constante de dissociação $\underline{\alpha}$ que estamos considerando independente de R e θ_i na verdade para distâncias interaxiais $\underline{D}$ da ordem do diâmetro dos cilindros, efetivamente vai apresentar uma anisotropia angular. Dentro das condições iniciais impostas ao problema, i.e., cilindros carregados uniforme e homogeneamente, a condição de $\underline{\alpha}$ constante obviamente já está imposta.

Para o conjunto de dois cilindros, a energia livre total $G(D, \theta_1, \theta_2)$ pode ser escrita como:

$$G(D, \theta_1, \theta_2) = G_1(D, \theta_1) + G_2(D, \theta_2) \quad (\text{III-23})$$

A energia de interação $V(D)$ à distância interaxial $\underline{D}$ é definida como a quantidade de trabalho necessário para se trazer os cilindros da configuração onde $R \rightarrow \infty$ até a configuração final. Sendo $\bar{G}(D)$ a energia livre média (média feita nas variáveis angulares da relação (III-23)) e G_∞ a energia livre de um cilindro na configuração inicial temos:

$$V(D) = \bar{G}(D) - 2 G_\infty \quad (\text{III-24})$$

A força repulsiva por unidade de comprimento $F(D)$ pode então ser calculada

$$F(D) = - 2\pi R \frac{\partial}{\partial D} V(D) \quad (\text{III-25})$$

A única parcela da equação (III-24) que depende de D é $\bar{G}(D)$ e nela somente a contribuição eletrostática G_{el} por intermédio da dependência de ψ_R com a distância interaxial.

Dessa forma, utilizando as expressões (III-25), (III-23), (III-20) e (III-14) obtemos:

$$F(D) = 2\pi R \frac{e \alpha}{S} \frac{\partial}{\partial D} \psi_R \quad (\text{III-26})$$

Utilizando agora a aproximação de ordem zero para o potencial, relações (III-11) e (III-15) obtemos:

$$F(D) = 2\pi R \frac{e \alpha}{S} \left\{ ab + c \right\},$$

$$\text{onde } a = - \frac{4\pi e \alpha}{\epsilon S} I_1(KR) K_1(KD) \{ K_1(KR) - K_0(KD) I_1(KR) \}^{-2}$$

$$b = K_0(KR) + K_0(KD) I_0(KR) \quad (\text{III-27})$$

$$c = -A_0^{(0)} I_0(KR) K K_1(KD)$$

As relações expressas em (III-27) permitem o cálculo de força repulsiva por unidade de comprimento do cilindro conhecidos o grau de dissociação α , a superfície por grupo ionizável S , a constante dielétrica do meio constituente do banho iônico ϵ e o comprimento de blindagem de Debye K . Este último por sua vez, definido pela relação (III-8), é calculado para uma dada temperatura T e força iônica I (definida no item III-1).

III-3. Interação Atrativa de van der Waals

Neste item, de acordo com as considerações gerais já discutidas, será feito o cálculo da força atrativa de van der Waals superpondo as interações entre pares atômicos nos dois cilindros (BR-73).

Sendo r a distância entre centros atômicos e C_6 a constante de interação característica dos átomos, as interações atômicas individuais podem ser escritas como

$$v(R) = -C_6 r^{-6} \quad (\text{III-28})$$

A energia de interação entre os dois cilindros $V_a(D)$ pode então ser escrita como função da distância de separação D pela superposição dessas interações:

$$V_a(D) = -\rho^2 C_6 \int_1 \int_2 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-6} dv_1 dv_2 \quad (\text{III-29})$$

onde ρ é a densidade de átomos em cada cilindro e os índices nas somatórias e vetores posição significam sobre qual dos

cilindros a integração é efetuada.

Brenner (BR-73) contrói $V_{\alpha}(D)$ tomando primeiramente um átomo de um dos cilindros em interação com uma coluna no outro cilindro. Sendo y a distância entre o átomo e a coluna e considerando o cilindro muito longo, obtém para a energia de interação:

$$v_1(y) = - \frac{3\pi}{8} \rho^{1/3} C_6 y^{-5} \quad (\text{III-30})$$

Não levados em conta efeitos de borda, a energia de interação entre duas fileiras de átomos uma em cada cilindro pode ser escrita como:

$$v_2(y) = \rho^{1/3} L v_1(y) = - \frac{3\pi}{8} \rho^{2/3} C_6 L y^{-5} \quad (\text{III-31})$$

i.e., multiplicando-se a energia $v_1(y)$ pelo número de átomos em uma coluna (L é o comprimento dos cilindros $\rho^{1/3}$ é o número de átomos por unidade de comprimento).

O passo seguinte é tornar interagentes uma coluna em um cilindro com todas as possíveis colunas do outro. Sendo $\rho^{2/3}$ o número de átomos por unidade de área, essa energia de interação pode ser escrita como:

$$v_3(\vec{y}_1, D) = \rho^{2/3} \int y_2 d\phi_2 dy_2 v_2(y) \quad (\text{III-32})$$

onde $\vec{y}_1$ é o vetor posição da coluna em um cilindro, $\vec{y}_2$ é o vetor posição do elemento de superfície ($y_2 d\phi_2 dy_2$) no outro

cilindro e y é a distância entre esse elemento e a coluna em $\vec{y}_1$, conforme Figura III-1.

FIGURA III-1 - Seção transversal dos dois cilindros interagentes

A equação (III-32) pode ser escrita como:

$$v_3(\vec{y}_1, D) = - \frac{3\pi}{8} \rho^{4/3} C_6 L \int_0^{2\pi} d\phi_2 \int_0^R dy_2 y_2^{-5} \quad (\text{III-33})$$

A variável y pode ser escrita em termos de y_2 por meio da lei dos cossenos e aqui é feita uma aproximação ao considerar-se ϕ_2 como sendo o ângulo entre $\vec{r}$ e $\vec{y}_2$. Na verdade esse é o ângulo entre a direção que une os dois centros dos cilindros e $\vec{y}_2$. No entanto, para distâncias interaxiais não muito pequenas, essa aproximação é razoável.

Assim, a expressão (III-33) pode ser integrada sem dificuldade e obtém-se

$$v_3(y_1, D) = - \frac{3\pi^2 \rho^{4/3} C_6 I_1}{8} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{R^{2m+2}}{m+1} \left[\frac{\Gamma(5/2 + m)}{\Gamma(5/2) m!} \right]^2 (1/t)^{2m+5} \quad (\text{III-34})$$

onde $\Gamma(x)$ é a função Γ de argumento x .

A energia de interação total $V_a(D)$ é obtida a partir da expressão (III-34) integrada agora sobre o cilindro 1:

$$V_a(D) = \rho^{2/3} \int_1 y_1 d\phi_1 dy_1 v_3(\vec{y}_1, D) \quad (\text{III-35})$$

Introduzindo-se a expressão (III-34) em (III-35), a integral pode ser efetuada e obtemos:

$$V_a(D) = - \frac{2AL}{3D} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma^2(m+n+1/2)}{m! n! (m-1)! (n-1)!} \left(\frac{R}{D}\right)^{2(m+n)} \quad (\text{III-36})$$

onde foi introduzida a constante de Hamaker A que vale

$$A = \pi^2 \rho^2 C_6 \quad (\text{III-37})$$

A força atrativa por unidade de comprimento do cilindro $F_a(D)$ pode ser calculada a partir da expressão (III-36) como:

$$F_a(D) = - \frac{1}{L} \frac{\partial}{\partial D} V_a(D) \quad (\text{III-38})$$

Substituindo a expressão (III-36) em (III-38) obtemos:

$$F_a(D) = - \frac{2A}{3D^2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left[\Gamma^2(m+n+1/2) \right] (2m+2n+1)}{m! n! (m-1)! (n-1)!} \left(\frac{R}{D} \right)^{2(m+n)} \quad (\text{III-39})$$

A expressão (III-39) permite o cálculo da força atrativa de van der Waals entre dois cilindros maciços de raio R , separados pela distância interaxial D , conhecida a constante de Hamaker A . A constante de Hamaker depende do material que compõe o cilindro e do meio onde eles se localizam. O valor de A pode ser obtido para sistemas planares simples segundo o enfoque proposto pela teoria de Lifshitz e então ser introduzido na expressão (III-39) para o cálculo da força atrativa. Será esse o procedimento adotado neste trabalho.

CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL

IV-1. Mesofases em Estudo

Neste trabalho foram estudadas as mesofases liotrópicas do tipo I denominadas LK (laurato de potássio/cloreto de potássio/água) e CDS (decilsulfato de césio/nitrato de césio/água) e a mesofase binária LK_b (laurato de potássio/água) preparadas pelo Grupo de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da U.S.P.

A preparação da mesofase consiste basicamente na mistura dos seus componentes com posterior homogeneização e centrifugação. A birrefringência é verificada por inspeção da mesofase com esta entre dois polarizadores cruzados.

As composições das diversas mesofases utilizadas estão na Tabela IV-1, na qual são fornecidas as composições (em porcentagem) em peso e volume.

O cálculo das porcentagens em volume para as mesofases LK e LK_b , a partir do conhecimento das porcentagens em peso, foi feito segundo o procedimento descrito a seguir:

- (a) água: foi considerado que a densidade da água não foi modificada por estar na presença das micelas de anfifílico (e do sal no caso das ternárias). Foi adotado o valor de $1,0 \text{ g/cm}^3$ para a densidade da água. Dessa forma, o volume ocupado pela massa de água presente na mesofase foi obtido por divisão dessa massa pela sua densidade de maneira trivial.

Componente	Amostra I		Amostra II		Amostra III		Amostra IV	
	% peso	% volume	% peso	% volume	% peso	% volume	% peso	% volume
Laurato de Potássio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{K}^+]$	35,91±0,06	31±2	34,08±0,06	30 ±2	34,49±0,06	31 ±2	33,55±0,06	30 ±1
Cloreto de Potássio KCl	2,51±0,01	0,77±0,04	2,65±0,01	0,81±0,04	2,94±0,01	0,91±0,05	2,29±0,01	0,70±0,04
Água H_2O	62,5 ±0,1	68 ±3	63,3 ±0,1	69 ±3	62,6 ±0,1	68 ±3	64,2 ±0,1	69 ±3

Amostra V		Amostra VI		Amostra VII	
% peso	% volume	% peso	% volume	% peso	% volume
33,95±0,06	31 ±2	33,60±0,06	30 ±1	35,13±0,06	31 ±1
2,80±0,01	0,77±0,04	2,30±0,01	0,70±0,04	2,25±0,01	0,69±0,04
63,3 ± 0,1	68 ±3	64,1 ±0,1	69 ±3	62,6 ±0,1	68 ±3

(a)

Componente	% peso	% volume
Laurato de Potássio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{K}^+]$	38,00±0,06	33±2
Água H_2O	62,0 ±0,1	67±3

(b)

Componente	peso
Decil Sulfato de Césio $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OSO}_3\text{Cs}]$	46,50±0,08
nitrato de césio CsNO_3	3,70±0,01
Água H_2O	49,8 ±0,3

(c)

TABELA IV-1 - Composição das mesofases estudadas: (a) amostra ternária LK; (b) amostra binária LK_b ; (c) amostra ternária CDS.

(b) KCl: considerou-se que todo o sal está dissociado na água. Os raios iônicos do cation (K^+) e do ânion (Cl^-) foram obtidos da literatura (MA-70) sendo $1,33\text{\AA}$ e $1,81\text{\AA}$ respectivamente. Conhecida a massa de um mol do sal e o número de Avogadro, obtivemos o número de íons do sal na mesofase (ou, o que é equivalente, o número de cations e de ânions). Supondo que cada íon seja esférico com os raios fornecidos acima, foi feito o cálculo do volume ocupado por aquela quantidade de íons. Certamente estamos cometendo um erro no cálculo do volume do sal na fase, entretanto, essa quantidade é bastante pequena comparada com as porcentagens em volume da água e do anfifílico. Foi adotado o valor de 74,56g para a massa do mol de KCl (MA-70). Este cálculo equivale a admitir para o sal uma densidade efetiva de $3,6 \text{ g/cm}^3$.

(c) laurato de potássio: a molécula de laurato de potássio $[CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+]$ é composta basicamente por uma cadeia carbônica com 10 segmentos CH_2 , um grupo CH_3 em uma extremidade e um grupo carboxilato (hidrofílico) na outra. Leibner e Jacobus (LE-77) fornecem uma expressão para o volume ocupado por uma cadeia carbônica em configuração estendida, sendo esse valor: $V_{cc} = (27,4 + 26,9 \cdot N_c) \text{\AA}^3$, onde N_c é o número de grupos CH_2 da molécula. O valor de $27,4 \text{\AA}^3$ somando corresponde ao volume do grupo CH_3 . O volume da região hidrofílica

foi calculado supondo que ele fosse constituído de duas esferas de raios $1,58\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ correspondendo ao raio do grupo (COO^-) (AD-59) e $1,33\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ correspondendo ao raio do cátion K^+ (MA-70). O valor $1,58\overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ adotado corresponde ao raio iônico do ácido fórmico (H COO^-), cujos átomos apresentam configuração idêntica à do grupo hidrofílico ionizado (COO^-). Conhecido o número de Avogadro e o peso de um mol de laurato de potássio, podemos obter o número de moléculas presentes na mesofase que, juntamente com o volume de uma molécula fornece o volume do anfifílico na mesofase. Foi adotado o valor de 238,42g para a massa de um mol de laurato de potássio (MA-70).

Este cálculo equivale a admitir para o anfifílico uma densidade efetiva de $1,2 \text{ g/cm}^3$. Este valor é compatível com valores encontrados na literatura para compostos anfifílicos em liomesofases binárias (HU-60), (RE-67) (GA-66).

Quanto a essas determinações de porcentagem em volume de cada componente a partir da porcentagem em peso certamente um erro está sendo cometido em cada uma das hipóteses admitidas. No entanto, os valores obtidos apresentados na Tabela IV-1 estão afetados de um erro avaliado de 5% superior às incertezas obtidas por propagação convencional.

IV-2. Técnicas Experimentais

O estudo das mesofases liotrópicas LK , CDS e LK_b se deu fundamentalmente a partir de resultados de difração de raios-X em baixo ângulo. No entanto, foram utilizadas também outras técnicas experimentais de apoio como a difração de raios-X em geometria de Laue, microscopia óptica e eletrônica e finalmente análise térmica diferencial. Neste ítem discutiremos as técnicas de maneira geral, bem como as características específicas dos arranjos experimentais utilizados. Todas as medidas efetuadas serão apresentadas no Capítulo V.

IV-2.1. O Difratorômetro de Raios-X de Baixo Ângulo

A difração de raios-X em baixo ângulo é particularmente indicada no estudo de estruturas com espaçamentos interplanares da ordem de dezenas ou centenas de vezes as distâncias interatômicas características, bem como, no estudo da dimensão de partículas espalhadoras de até aproximadamente $1000\text{\AA}$. Essa técnica possui vasta aplicação principalmente no estudo de sistemas biológicos, sistemas coloidais, heterogeneidades em metais e cristais líquidos (GU-55), (AZ-80), (LU-68).

Muito embora a difração de raios-X em baixo ângulo possa ser considerada um caso particular da difração em geral do ponto de vista teórico, as condições experimentais necessárias à sua obtenção são bastante peculiares. Essas peculiaridades constam basicamente de um sistema de colimação do feixe incidente e difratado conveniente para que a detecção deste último possa ser feita mesmo para valores de 2θ muito próximos a zero graus, onde se localiza o feixe di-

reto. O difratômetro de raios-X de baixo ângulo é o instrumento que permite essa colimação conveniente do feixe incidente e difratado, bem como a sua detecção. A distância amostra - detector é bem maior no difratômetro de baixo ângulo do que em um difratômetro normal de alto ângulo, Câmara de Laue, ou de Debye-Scherrer sendo tipicamente da ordem de 20 cm.

Neste trabalho utilizamos um difratômetro de raios-X de baixo ângulo da Rigaku-Denki, do Laboratório de Cristalografia do IFUSP. Na Figura IV-1 é mostrado um esquema do difratômetro.

O feixe de raios-X produzido no tubo (T) possui duas geometrias que diferem fundamentalmente em termos da potência emitida por unidade de área. Na geometria linha, o feixe tem sua intensidade concentrada em uma região aproximadamente retangular e na geometria ponto, a intensidade é concentrada em uma região aproximadamente circular.

Utilizamos tubos de Cu de potência 1KW; 1,2KW; 1,5KW e 2,0KW.

Após a sua saída do tubo, o feixe é filtrado por uma película de níquel de 0,018mm de espessura. O níquel reduz em 45% a intensidade da linha K_{α} do espectro de raios - X gerado no tubo e 99,4% a intensidade da linha K_{β} . Utilizamos nos cálculos um valor de comprimento de onda $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ que é uma média ponderada dos comprimentos de onda das linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.

No caso de geometria ponto, a colimação do feixe incidente é feita com duas fendas de secção circular (1a.F e 2a.F) na Figura VI-1). A amostra (A) deve ser posicionada o mais próximo possível da 2a. fenda e a distância da 2a. F ao filme deve ser aproximadamente igual à distância λ_{12} . Em se utili

FIGURA IV-1 - Esquema do Difratorômetro de Raios-X de Baixo ângulo (vista superior)
 $\vec{S}_0$ tem o sentido e direção média do feixe incidente.
 $\vec{S}$ tem o sentido e direção média do feixe espalhado.

zando o detector de cintilação, uma terceira fenda de secção circular (4a. F) é colocada na posição frontal da foto multiplicadora.

No caso da geometria linha, a colimação do feixe incidente é feita com duas fendas de secção retangular fixas e uma terceira, denominada fenda lábios (3a.F) de altura fixa e largura variável (largura aqui significa a dimensão no plano da Figura IV.1). Essa fenda é posicionada o mais próximo possível da 2a. fenda (2a. F) e sua função é reduzir a radiação parasita espalhada nas bordas da 2a. F. Essa fenda não toca o feixe direto para justamente não se tornar ela mesma uma nova fonte de radiação parasita. Como no caso da geometria ponto, a amostra é posicionada o mais próximo possível das fendas 2a. F e 3a.F.

O difratômetro possui um sistema de detecção que utiliza um cristal monocromador de grafite, podendo ser acoplado ao arranjo. Neste trabalho, não foi utilizado o monocromador devido à baixa intensidade espalhada pela amostra.

Foram utilizados na detecção do feixe difratado emulsões fotográficas e detector de cintilação.

A técnica de detecção por meio de emulsões fotográficas consiste basicamente na colocação da película sensível aos raios-X perpendicularmente à direção do feixe incidente, Figura IV.1, seguida da exposição propriamente dita e posterior revelação.

As medidas com o detector são mais indicadas do que as obtidas com filmes, no que toca ao estudo da forma e posição da figura de difração, bem como sua intensidade, desde que esta se localize no plano equatorial. É conveniente um conhecimento prévio do padrão de difração da amostra no plano

perpendicular à direção do feixe incidente, geralmente obtido com emulsões fotográficas, antes da utilização do detector de cintilação. Tanto a figura de difração como a geometria de colimação dos feixes incidentes e espalhado podem dar origem a distorções na curva de difração medida.

Um cuidado experimental que se mostrou de fundamental importância durante o trabalho nas medidas com detector foi o alinhamento do colimador "soller" posicionado entre a amostra e o detector. Esse colimador é constituído basicamente por uma série de placas colimadoras paralelas ao plano equatorial regularmente espaçadas. A dimensão do "soller" ao longo da direção do feixe espalhado é de 36,5mm e nas duas posições extremas são colocadas fendas de secção retangular (fendas linha). O "soller" pode girar em torno de um eixo perpendicular ao plano equatorial e que passa pelo seu centro. O alinhamento das duas fendas com o feixe espalhado é crítico, podendo produzir deformações na curva experimental medida.

A sistemática adotada na obtenção das curvas de difração foi:

- (a) retirada do "soller" do arranjo experimental;
- (b) colocação de uma fenda de secção circular na frente do detector de cintilação;
- (c) antes de cada medida era levantada a curva característica do detector afim de se ajustar a eletrônica (ganho, linha de base e janela);
- (d) antes de cada medida era levantado o perfil do feixe incidente ponto a ponto e medida a radiação de fundo;
- (e) cada ponto da curva era obtido no intervalo de tempo de 2000s, para se obter uma boa estatística;

() as curvas foram obtidas tanto para 20 positivos quanto negativos, para verificação do zero do difratômetro.

A colimação dos feixes incidente e difratado foi efetuada conforme procedimento padrão, revisado por Tavares (TA-78) em sua dissertação de mestrado.

Os resultados obtidos com a geometria ponto são de mais fácil interpretação do que os obtidos com geometria linha. Isto porque nesta última, o padrão de difração obtido é composto da superposição de padrões difratados em geometria ponto ao longo da linha. Conhecido o padrão de difração, muitas vezes é interessante o seu estudo utilizando-se a geometria linha, como por exemplo, no caso de variações da estrutura de uma mesma amostra ao longo de uma direção (detecção por emulsão fotográfica). A geometria linha é particularmente interessante no caso de padrões de difração constituídos de pontos e detecção por meio do detector de cintilação. Nesse caso, a geometria atua no sentido de aumentar a intensidade espalhada, diminuindo o tempo da medida. No caso de figuras de difração constituídas de bandas difusas, essa geometria não é indicada pois há uma modificação tanto da largura quanto da posição dos picos de difração. Existem correções possíveis de serem feitas de forma a se obter a intensidade difratada não distorcida, a partir de uma curva medida em geometria linha (GU-55).

As características das geometrias utilizadas neste trabalho estão contidas na Tabela IV-2.

O feixe incidente na posição da amostra com o difratômetro alinhado na 1ª geometria possui 0,3mm de diâmetro. Com essa geometria foi obtida a maior parte dos resultados experimentais apresentados no Capítulo V

Geometria	Foco	Distância (mm)				Dimensão das fendas (mm)			
		l_{12}	l_{23}	l_{2F}	l_{AF}	1a.F	2a.F	3a.F	4a.F
1a.	Ponto	$224,0 \pm 0,5$	-	$224,0 \pm 0,5$	$185,0 \pm 0,5$	0,5	0,3	-	-
2a.		$224,0 \pm 0,5$	-	-	-	0,5	0,3	-	0,5
3a.		$224,0 \pm 0,5$	-	$159,0 \pm 0,5$	$120,0 \pm 0,5$	0,5	0,3	-	-
4a.	Linha	$224,0 \pm 0,5$	50,0 0,5	-	-	0,5x10	0,3x10	1,04x18,50	0,5
5a.		$224,0 \pm 0,5$	40,0 0,5	$252,0 \pm 0,5$	$180,0 \pm 0,5$	0,5x10	0,3x10	0,50x18,50	-

Obs.: no caso do foco linha, a primeira dimensão das fendas corresponde aquela no plano da Figura IV-1, e a segunda a direção perpendicular.

TABELA IV-2 - Dimensões características das geometrias utilizadas

Neste trabalho não foi utilizada a câmara de vácuo porque esta limita a região de detecção a ângulos bastante pequenos.

IV-2.2. Técnicas de Apoio

Foram efetuadas medidas de difração de raios-X em geometria de Laue no gerador de 1,2kW do laboratório de Cristalografia do IFUSP. Aqui, como no caso do difratômetro de baixo ângulo, foi utilizada a radiação K_{α} do Cu filtrada por meio de um filtro de Ni.

A geometria de Laue possui basicamente um colimador longo de secção circular, substituto da l_a , F e $2a.F$ do baixo ângulo em geometria ponto, que prepara o feixe incidente na amostra. O feixe difratado é detectado em seguida por uma emulsão fotográfica. Esse arranjo é particularmente interessante no estudo de difração em alto ângulo e apresenta ainda a vantagem de diminuir o efeito da atenuação dos raios-X no ar já que o percurso da radiação é bem menor. A Figura IV-2 apresenta um esquema do arranjo.

Foi utilizado um colimador divergente de comprimento $l_c = 6,9\text{cm}$ e secção circular de $0,3\text{mm}$ de diâmetro.

No estudo da difração em alto ângulo foi fixada a distância amostra-filme l_{AF} em 30mm . Essa técnica foi também usada no estudo da mesofase LK submetida a variações de temperatura. Neste caso, l_{AF} foi fixada em $80,5\text{mm}$ e l_{TA} em 90mm ; o feixe na posição da amostra possui $0,7\text{mm}$ de diâmetro.

Além da difração de raios-X em baixo e alto ângulo, as liomesofases foram estudadas quanto a sua textura em um microscópio óptico WILD de luz polarizada. Devido à birrefringência

FIGURA IV-2 - Esquema da Geometria de Laue (vista superior)
 $\vec{S}_0$ tem a direção média do feixe incidente
 $\vec{S}$ tem a direção média do feixe difratado

gência dos cristais estudados a microscopia óptica de luz polarizada (i.e, amostra colocada entre dois polarizadores lineares de eixos de polarização perpendiculares entre si) constitui uma poderosa técnica auxiliar na verificação do estado da amostra (RO-68). Liomesofases orientadas por ação de campos magnéticos, ou sob influência das superfícies dos porta-amostra, ou submetidas à temperaturas diferentes ou mesmo amostras que sofreram algum processo de degradação, apresentam padrões ópticos fundamentalmente diferentes.

A observação óptica sistemática das amostras durante as experiências de difração de raios-X constitui uma prática necessária à própria análise dos resultados daquelas experiências. Ela nos dá confiança em um resultado na medida em que torna possível a verificação de modificações no estado da amostra durante uma experiência, a partir dos padrões ópticos observados. Neste trabalho, a microscopia óptica foi utilizada basicamente com esse enfoque, muito embora essa técnica seja muito mais poderosa, podendo-se obter muito mais informações dos padrões ópticos.

Para a liomesofase LK foram ainda obtidas réplicas pelo processo de "Freeze Etching" analisadas a posteriori por microscopia eletrônica. As réplicas e as micrografias eletrônicas foram obtidas pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Medicina da U.S.P.

A técnica consiste basicamente em se tomar uma pequena quantidade da amostra a uma determinada temperatura e rapidamente levá-la à temperatura do nitrogênio líquido. Em seguida a amostra congelada é colocada no interior de uma câmara evacuada sobre uma plataforma mantida à temperatura próxima do nitrogênio líquido. Essa plataforma possui um circuito elétrico que possibilita um aumento da temperatura do con

junto (incluindo a amostra) durante a experiência. Uma lâmina metálica, também mantida à temperatura do nitrogênio líquido, fratura a amostra deixando a descoberto uma superfície com as rugosidades características da estrutura da amostra. Nesse ponto a amostra está em condições de fornecer uma réplica. No entanto, se desejável, pode-se aquecer um pouco a plataforma, por meio de circuito elétrico, criando-se assim um gradiente de temperatura entre esta e a lâmina, mantida à temperatura do nitrogênio líquido. Colocando-se a lâmina sobre a amostra, sem tocá-la, a diferença de temperatura atua no sentido de trazer água da amostra para a lâmina por sublimação, aumentando o contraste da superfície. Esse processo constitui o "Etching" da superfície. As réplicas são tomadas por vaporização de carbono e platina sobre a superfície fraturada, sendo retiradas posteriormente por imersão da amostra em um solvente. Todo o processo, desde o esfriamento da amostra até a obtenção da réplica é manual. Estas por sua vez, devem ser observadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão. A técnica é particularmente interessante no estudo de estruturas de dimensões da ordem de milhares de ângstrons. Estudos utilizando fases líquido-cristalinas foram recentemente publicados (FO-77). Um problema que surge imediatamente pela própria característica do procedimento experimental é a velocidade de esfriamento da amostra até a temperatura do nitrogênio líquido. No processo espera-se que a estrutura da amostra, a uma determinada temperatura, seja congelada instantaneamente. Na prática, a amostra é primeiro colocada dentro de Freon líquido e depois no interior de um recipiente com nitrogênio líquido. Passados alguns minutos a amostra é transportada para a plataforma e feito o vácuo na câmara. Mais de uma réplica deve ser obtida com amostras diferentes, afim de minimizar a probabilidade do

surgimento de artefatos devido ao procedimento experimental.

A última técnica de apoio utilizada no estudo da liomesofase LK foi a calorimetria diferencial de varredura. O equipamento utilizado pertence ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (CAQUI).

Neste arranjo a amostra (aproximadamente 20mg) é selada em uma cápsula de alumínio e colocada em uma câmara ao lado de uma amostra padrão. O aparelho fornece calor às duas amostras com o intuito de manter nula a diferença de temperatura entre elas. Na medida em que há um processo endoergico ou exoérgico na amostra, o aparelho se incumbe de fornecer calor à que está à temperatura mais baixa e esse processo é registrado por um graficador. A técnica é particularmente interessante no estudo de transições estruturais de fase e estudos de calor específico.

IV-3. Acondicionamento das Amostras

IV-3.1. Porta-Amostras utilizados

No estudo das liomesofases tipo I por difração de raios-X foram utilizados basicamente dois tipos de porta-amostras: capilares e porta-amostras de superfícies planas paralelas.

Os capilares utilizados estão listados a seguir e os seus constituintes básicos constam da Tabela IV-5 (LY-53):

- C1 - capilar de quartzo de 0,3mm de diâmetro
- C2 - capilar de quartzo de 0,5mm de diâmetro
- C3 - capilar de quartzo de 0,7mm de diâmetro
- C4 - capilar de quartzo de 1,5mm de diâmetro
- C5 - capilar de vidro lindemann de 0,7mm de diâmetro

	Pyrex	Lindemann	Quartzo
SiO_2	81,0	-	99
Al_2O_3	2,0	-	-
Fe_2O_3	0,15	-	-
TiO_2	0,05	-	-
CaO	0,3	-	-
MgO	0,2	-	-
Na_2O	4,5	-	-
K_2O	0,1	-	-
B_2O_3	11,4	81,9	-
As_2O_5	0,3	-	-
LiO_2	-	13,7	-
BeO	-	4,4	-

TABELA IV-3 - Componentes principais dos vidros utilizados em porcentagem.

C6 - capilar de vidro pyrex de 2,0mm de diâmetro.

A escolha desses vidros para o trabalho se deve ao fato deles apresentarem baixa atenuação do feixe de raios-X em compara
ção com outros materiais. A espessura das paredes é da ordem de décimos de milímetros e sua altura da ordem de 2cm.

A vedação dos capilares de diâmetro menor ou igual a 0,7mm foi feita em três etapas. Primeiramente é colo
cada uma camada de acrílico auto-polimerizável, minutos após uma segunda camada do mesmo material e em seguida uma camada de araldite super-rápido. Esse procedimento, desenvolvido du
rante o transcorrer do trabalho, se mostrou eficiente, evitan
do perdas de massa da amostra devido à evaporação de água da liomesofase. O acrílico é necessário pois é um material que não interage quimicamente com a amostra. No entanto, este apre
senta baixa aderência ao vidro, sendo necessária a camada de araldite para fixá-lo na posição. O problema da vedação dos capilares é particularmente importante no caso de medidas com variação de temperatura, quando a possibilidade de perda de água se torna maior. Nos capilares de diâmetro maior ou igual a 1,5mm, as três etapas descritas acima são antecedidas pela colocação de um tarugo de teflon que cumpre o papel de um tam
pão, impedindo a penetração do acrílico para o interior do ca
pilar.

Os porta-amostras de superfícies paralelas e secção circular cujo desenho é apresentado na Figura IV-3 fo
ram construídos com aço inox não magnético com janelas de mylar de espessura 0,015mm e níquel de espessura 0,018mm:

P1 - janela de mylar, espessura da amostra 0,7mm

P2 - janela de mylar, espessura da amostra 2,0mm

P3 - janela de níquel, espessura da amostra 0,7mm

P4 - janela de níquel, espessura da amostra 2,0mm

FIGURA IV-3 - Esquema dos porta-amostras de superfícies paralelas.

Esses porta-amostras são constituídos basicamente de três componentes. Uma base com orifício circular com espaçador para o cristal líquido, uma arruela que fixa uma das janelas sob pressão e uma tampa que fixa a segunda janela, também por pressão, por meio de quatro parafusos. A vedação é feita com a própria janela (mylar ou níquel). O níquel mostrou-se muito mais eficiente na vedação do que o mylar. A amostra possui a forma de um tronco de cilindro cujo eixo é colocado na direção do feixe incidente.

Foi utilizado também um porta-amostra de superfície paralela com janela de mica (P5). Consiste basicamente de uma base de aço inoxidável com espaçador de 0,7mm de secção retangular (5mm x 1,5mm), onde é colocada a amostra, em cujos lados foram coladas folhas finas de mica.

A escolha dos materiais componentes dos porta-amostras (base e janelas) foi feita segundo os critérios: o material da base deve ser não reagente com o cristal e o material da janela, além dessa característica, deve ser o mais transparente possível aos raios-X. No caso das janelas metálicas a escolha do níquel se deve não só aos pontos levantados acima, como também ao efeito de filtro que esse material possui em relação à linha K_{β} do Cu. A escolha primeira do material das janelas, no caso dos metais, foi a do Be ($Z = 4$), por ser praticamente transparente aos raios-X. No entanto, devido a dificuldades tanto na obtenção do material quanto no seu próprio manuseio, (dada a sua toxicidade) não pode ser testado. O alumínio ($Z = 13$) foi testado não se mostrando adequado por ter reagido quimicamente com o cristal.

IV-3.2. Tratamento Químico de Superfície

Algumas medidas foram obtidas com capilares de superfícies quimicamente tratadas. Os tratamentos efetuados consistiram nos seguintes processos:

1. Tratamento com solução sulfocrômica: nos capilares C3, C5 e C6. Esse tratamento é efetuado colocando-se a solução sulfocrômica no interior dos capilares por um período de 24 horas e depois submetendo-os à lavagem abundante com água destilada. No processo há deposição de íons Cr^{3+} , $\text{CrO}_4^{=}$, K^+ na superfície que, sem uma lavagem abundante permanecem em seus sítios. Com uma lavagem abundante, a maioria desse depósito iônico é retirado e sobram na superfície do vidro basicamente grupos OH já existentes. O tratamento, dessa forma, constitui em uma limpeza da superfície, retirando toda a matéria orgânica lá existente.

2. Tratamento com hidróxido de sódio (NaOH): no capilar C6. O tratamento é efetuado preparando-se uma solução de NaOH a 10% em volume que é colocada no interior do capilar por alguns dias. Em seguida, o mesmo é lavado abundantemente com uma solução 0,001M de NaOH (em água destilada). Os grupos OH da superfície do vidro são substituídos, no tratamento, por grupos ONa.

3. Tratamento com dimetildiclorosilano (DDS) - $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiCl}_2$: nos capilares C3, C5 e C6. Consiste em se colocar a substância no interior do capilar, agitar por alguns instantes e em seguida retirá-la. Muitas vezes se torna necessária a colocação dos capilares em estufa à temperatura da ordem de 80°C para a retirada de resíduos do interior do capilar. A reação química é bastante eficiente e promove a colocação de grupos CH_3 na superfície.

perfície do vidro. A superfície assim tratada torna-se hidrofóbica devido à presença dos grupos apolares CH_3 .

IV-4. Sistema de Aquecimento da Amostra

Foram projetados e construídos para este trabalho dois sistemas de aquecimento da amostra.

O primeiro deles (F-1) (FI-79) consta basicamente de uma plataforma cilíndrica de nylon sobre a qual é colocado um anel de cobre com sulcos em sua superfície onde é colocada uma resistência Thermocoax tipo LNCI-10 de resistência igual a 1Ω . No centro desse anel é colado um cilindro de latão com uma rosca central onde é colocada a amostra em capilares. Não há contato direto entre a fonte quente e o cristal. Um envólucro cilíndrico de mylar envolve o conjunto a fim de manter a atmosfera em torno da amostra isolada. Como não há contato direto entre a fonte quente e o cristal, característica necessária para se evitar gradientes de temperatura muito grandes ao longo do capilar, esta aquece o ar que é distribuído no interior do envólucro de mylar. Na Figura IV-4 é mostrado o esquema do forno (F-1). O gradiente de temperatura observado ao longo do capilar de aproximadamente 2,5cm de comprimento foi da ordem de $1,5^\circ\text{C}$ para temperaturas por volta de 60°C e $1,0^\circ\text{C}$ para temperaturas próximas à ambiente.

O controle da temperatura é feito automaticamente por meio de um controlador da COEL que comanda o fornecimento de uma corrente à resistência sempre que o termo-par colocado no interior do envólucro de mylar acusar uma temperatura diferente da pré-fixada. Por suas dimensões reduzidas o forno pode ser acoplado a uma cabeça goniométrica e colocado no difratômetro de raios-X. Esse sistema permite a obtenção

FIGURA IV-4 - Esquema do Forno F1.

de figuras de difração de raios-X no intervalo de temperaturas que vai da ambiente até cerca de 60°C com uma precisão de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Um segundo sistema (F-2), mais sofisticado, foi construído com a finalidade de evitar o gradiente de temperatura presente na montagem (F-1).

Neste forno, a fonte quente é levada para fora da envoltória de mylar e o princípio de funcionamento consiste basicamente em se aquecer uma certa massa de ar, fazendo-a em seguida incidir sobre o capilar de maneira a não privilegiar qualquer região deste. A Figura IV-5 mostra um esquema do forno (F-2).

Consiste em uma base isolante de seleron em cujo centro se localiza um cilindro do mesmo material com sistema de fixação da amostra.

A envoltória de mylar possui a forma cilíndrica e as duas hastes de sustentação dessa envoltória são capilares de Cu ao longo dos quais existem uma série de orifícios. O ar é aquecido em uma câmara de aço inoxidável envolvida com isopor onde internamente existe uma resistência de fios finos de níquel-cromo de $44\ \Omega$, sendo introduzido nos capilares de Cu em posições diferentes (ver Figura IV-5). O fluxo de ar é mantido por um compressor convencional. Os orifícios nos capilares não apontam diretamente para o capilar sendo inclinados em relação à direção radial de forma a produzir uma rotação na atmosfera envolvente do capilar. A temperatura é controlada automaticamente pelo controlador COEL cujo termo-par está localizado na saída do ar na câmara de aquecimento. Um segundo termo par, com registrador que possibilita leitura até décimos de grau é colocado no interior da envoltória de mylar. A temperatura desejada é controlada tanto pelo fluxo de ar na câmara

FIGURA VI-5 - Esquema do Forno F2.

quente quanto pela tensão na sua resistência. Esse arranjo possibilitou a tomada de dados no intervalo de temperatura de ambiente até cerca de 60°C com uma precisão da leitura da ordem de 1°C e gradiente ao longo da amostra menor do que $0,5^{\circ}\text{C}$.

A montagem (F-2) também é colocada sobre uma cabeça goniométrica e o conjunto acoplado ao difratômetro de raios-X de baixo ângulo ou ao gerador de 1,2 KW na geometria de Laue.

IV-5. Sistema de Aplicação de Campo Elétrico

Foi projetado e construído para este trabalho um sistema que possibilita a aplicação de campo elétrico em amostras acondicionadas em capilares e pode ser acoplado ao goniômetro do difratômetro de raios-X de baixo ângulo. Na Figura IV-6 é mostrado um esquema do arranjo.

O sistema consiste basicamente em um material isolante elétrico sobre o qual é impresso um circuito de modo a formar na região do capilar uma das placas de um capacitor de placas planas paralelas. A segunda placa do capacitor é impressa sobre a outra lâmina do material isolante. As duas lâminas são coladas a um espaçador do mesmo material isolante e revestidas com mylar aderente. Na parte superior do arranjo encontram-se dois polos a serem conectados a uma fonte de alta tensão. A distância de separação entre as placas é de 0,5cm. Esse arranjo possibilita a aplicação de um campo máximo de 14KV/cm. A amostra é colocada entre as placas do capacitor e as figuras de difração na geometria campo elétrico perpendicular ao feixe de raios-X podem ser obtidas com campo presente. A geometria campo elétrico paralelo ao feixe não pode ser utilizada com campo presente sendo possível apenas o estudo de efeitos

FIGURA IV-6 - Esquema do sistema de aplicação de campo elétrico.

de natureza residual provocados pelo campo elétrico.

IV-6. Tratamento de Dados

A leitura dos filmes foi feita com um nônio da Rigaku-Denki, com uma incerteza própria de 0,01mm por medida.

As posições angulares e larguras das bandas si métricas em relação ao feixe incidente são encontradas medindo se com o nônio as distâncias convenientes sobre o filme e em seguida dividindo-as por duas vezes a distância amostra-filme (l_{AF}):

$$\operatorname{tg} (2\theta) = \frac{\text{distância entre as bandas simétricas}}{2 \cdot l_{AF}} \quad (\text{IV-1})$$

Conhecido o ângulo θ , a expressão de Bragg (II-12) pode ser utilizada no cálculo da distância de repeti ção característica daquela difração.

A utilização da expressão de Bragg na interpre tação dos máximos de difração em termos de distâncias de repe tição características no caso de sistemas que não apresentam ordem a longo alcance deve ser feita com bastante cautela. Ex pressões alternativas, ou melhor, correções à lei de Bragg são feitas dependendo do sistema difrator. Por exemplo, para partí culas compostas de dois pontos muito separados o primeiro máxi mo é obtido utilizando-se a expressão (II-12) com $n=1,23$ (GU-55). No caso de líquidos, onde a distância entre os constituintes é tal que a interação mútua não possa ser desprezada, essa corre ção não pode ser aplicada (GU-55). Outras correções à expres são de Bragg são feitas dependendo do sistema tratado nos quais o valor de n para o primeiro máximo de difração está no inter

valo de 1,17 a 1,23 (TA-78). Como nenhuma das correções existentes pode ser associada diretamente aos cristais líquidos liotrópicos e levando em conta que outras fontes de erro (que discutiremos a seguir) suplantam-nas, admitimos a expressão (II-12) como válida para a mesofase, ampliando a incerteza na determinação dos parâmetros.

No caso das bandas é feita uma série de medidas da mesma posição para, a partir delas, se obter um valor médio daquela posição angular. Devido à difusidade das bandas, a incerteza nas distâncias características foi avaliada como da ordem de 5% do seu valor. No caso de pontos ou linhas finas, cuja posição pode ser melhor definida, a incerteza foi avaliada como sendo da ordem de 1% do valor da distância característica.

Nas figuras de difração com pontos ou linhas que não possuem similar simétrico em relação ao feixe incidente, o centro da figura era determinado por intermédio de outras linhas ou bandas simétricas e, em seguida, a distância do ponto ou linha sem similar simétrica era tomada a partir do centro recém determinado. A única modificação em relação à expressão (IV-1) é a não divisão pelo fator 2.

A propagação de incertezas foi efetuada da forma usual.

Nas medidas feitas com o detector de cintilação as posições das bandas, bem como suas larguras na meia altura, foram determinadas com uma incerteza avaliada de $0,02^{\circ}$.

As curvas experimentais da difração de raios-X nas mesofases foram corrigidas fundamentalmente pela subtração da radiação parasita e da radiação de fundo.

Se $I_m(s)$ a intensidade difratada medida; $I_p(s)$

a intensidade da radiação parasita medidas nas mesmas condições experimentais de $I_m(s)$ sem apenas o cristal líquido (mantido o capilar); BG a radiação de fundo medida sem o feixe incidente; Tr a transmissão da amostra e $I_c(s)$ a intensidade corrigida temos:

$$I_c(s) = (I_m(s) - I_p(s) \cdot Tr) - BG(1-Tr) \quad (IV-2)$$

A transmissão da amostra é definida como sendo a razão entre a intensidade transmitida pela amostra em $2\theta=0^\circ$ e a intensidade do feixe direto.

Essa correção foi aplicada à curva de intensidade espalhada pela mesofase acondicionada no capilar C3 com a qual serão efetuados os ajustes do modelo de nucleação micelar e os cálculos da função de Patterson (Capítulo VI).

Os resultados obtidos com os capilares C6 e C4, como serão utilizados não para a obtenção de larguras dos picos mas apenas na identificação das suas posições angulares, a expressão (IV-2) não foi aplicada. Esse fato se justifica uma vez que a correção descrita pela expressão (IV-2) não modifica a posição angular das bandas pois a radiação parasita $I_p(s)$ medida não apresentou nenhuma estrutura possuindo uma queda monotona do zero graus para angular maiores.

A largura na meia altura da banda externa (na região de $2\theta - 2,0^\circ$) foi obtida a partir da curva $I_c(s)$ subtraindo-se desta a contribuição da banda interna (na região de $2\theta - 1,0^\circ$). A contribuição da banda interna na região de $2\theta - 2,0^\circ$ foi obtida por traço visual.

A resolução experimental foi medida a partir do perfil do feixe incidente (na 2a. geometria), sendo sua lar

FIGURA IV-7 - Perfil do feixe incidente, 2^a geometria, baixo ângulo.

gura na meia altura $(0,20 \pm 0,02)^0$, Figura IV-7.

Supondo que tanto a resolução experimental quanto a curva de difração possam ser representadas por funções gaussianas que, convoluídas, fornecem a intensidade difratada $I_c(s)$ obtém-se (TA-78):

$$\Delta^2(\text{medido}) = \Delta^2(\text{corrigido}) + \Delta^2(\text{resolução}) \quad (\text{IV-3})$$

onde $\Delta(\text{medido})$ é a largura na meia altura da curva de difração $I_c(s)$; $\Delta(\text{corrigido})$ é a largura corrigida e $\Delta(\text{resolução})$ é a largura na meia altura do perfil do feixe incidente medido experimentalmente. Aqui, novamente, a propagação das incertezas foi efetuada de maneira usual.

CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

V-1. Efeito de Superfície - Mesofases em Diferentes Porta-Amostras

Tendo em vista as evidências experimentais sobre o efeito de orientação micelar por meio da superfície no caso dos liotrópicos observados por Tavares (TA-78) e Amaral (AM-79) (AM-80), estudando a mesofase tipo II de decilsulfato de sódio/decanol/sulfato de sódio/água (SDS), foi considerado importante investigar esse tipo de efeito nas mesofases liotrópicas do tipo I.

O efeito de superfície foi estudado variando-se a espessura da amostra bem como o material e geometria dos porta-amostras para as amostras LK e CDS. Foram utilizados capilares de quartzo de 0,3; 0,5; 0,7 e 1,5mm de diâmetro, capilares de vidro lindemann de 0,7mm de diâmetro, capilares de pyrex de 2mm de diâmetro e porta-amostras de placas paralelas de espessura da amostra de 0,7mm com janelas de mica, mylar e níquel e de espessura da amostra de 2mm com janela de mylar e níquel, conforme descrito no item IV-3.

Estas medidas foram efetuadas no difratômetro de raios-X de baixo ângulo, com detecção por emulsão fotográfica. O plano das figuras é perpendicular a $\vec{S}_0$ e a direção equatorial está no plano definido por $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$. No centro das figuras está o obstrutor do feixe direto.

A ordem de apresentação das figuras obedece à seguinte sistemática: primeiramente os resultados obtidos com capilares de quartzo (LK e CDS) em ordem crescente do diâmetro do capilar nas geometrias ponto e linha, em seguida os re

sultados com o capilar de vidro lindemann (LK e CDS), com o capilar de pyrex em geometria ponto e linha e finalmente os resultados com os porta-amostras de placas paralelas em ordem crescente de espessura da amostra

Amostra: LK-II
Geometria: 1a.
Porta-Amostra: C1
Tempo de exposição: 40hs.
Temperatura: 21°C

FIGURA V-1.a

Amostra: CDS
Geometria: 1a.
Porta-Amostra: C1
Tempo de exposição: 65hs
Temperatura: 23°C

FIGURA V-1.b

Amostra: LK-II
Geometria: 1a.
Porta-Amostra: C2
Tempo de exposição: 70hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-1.c

Amostra: LK-I
Geometria: 1a.
Porta-Amostra: C3
Tempo de exposição: 46hs
Temperatura: 21°C

FIGURA V-1.d

Amostra: LK-III
Geometria: 5a.
Porta-Amostra: C4
Tempo de exposição: 24hs
Temperatura: 21°C

FIGURA V-1.e

Amostra: LK-III
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C4
Tempo de exposição: 47hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-1.f

Amostra: CDS
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C5
Tempo de exposição: 134hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-1.g

Amostra: LK-VII
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C5
Tempo de exposição: 60hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-1.h

Amostra: LK-I
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C6
Tempo de exposição: 70hs.
Temperatura: 21°C

FIGURA V-1.i

Amostra: LK-V
Geometria: 5a.
Porta-amostra: C6
Tempo de exposição: 25hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-1.j

Amostra: LK-IV
Geometria: 1a.
Porta-amostra: P3
Tempo de exposição: 42hs.
Temperatura: 20°C

FIGURA V-1.k

Amostra: LK-IV
Geometria: 1a.
Porta-amostra: P5
Tempo de exposição: 50hs.
Temperatura: 18°C

Obs.: Pequena perda de água por evaporação.

FIGURA V-1.l

Amostra: LK-IV
Geometria: 1a.
Porta-amostra: P2
Tempo de exposição: 39hs.
Temperatura: 22°C

Obs.: Pequena perda de água por evaporação.

FIGURA V-1.m

A mesofase LK acondicionada em capilares C3 e C5, Figuras V-1.d e V-1.h, ou em porta-amostras de placas paralelas P1, P3 e P5, Figuras V-1.k e V-1.l, nas quais a espessura da mesofase é de 0,7mm apresentou figuras de difração essencialmente idênticas, compostas por uma banda difusa na região de $2\theta \sim 1^\circ$ (banda interna - BI) e uma outra, menos difusa, na região de $2\theta \sim 2^\circ$ (banda externa - BE). Em termos das distâncias de repetição características, utilizando-se a lei de Bragg, BI se localiza no intervalo de $88 \text{ \AA}$ até aproximadamente $190 \text{ \AA}$ e BE por volta de $42 \text{ \AA}$.

Nos capilares e no porta-amostra P5, que pos

suem uma direção privilegiada no espaço (no caso dos capilares a direção axial e no P5 a direção do lado maior do retângulo), as bandas se localizam preferencialmente na direção perpendicular àquela direção privilegiada. No caso dos porta-amostras P1 e P3, Figura V-1.k, as bandas interna e externa não apresentaram essa orientação preferencial.

A localização e largura das bandas não foi alterada fundamentalmente com esses diferentes porta-amostras.

Em capilares de diâmetro maior do que 0,7mm, capilares C6 (Figura V-1.i) e porta-amostras de placas paralelas P2 e P4 de espessura da amostra igual a 2mm (Figura V-1.m), o padrão de difração apresenta somente a banda interna. A orientação da banda aqui também observa as questões discutidas no caso dos porta-amostras de 0,7mm. Dessa forma, BI aparece preferencialmente orientada na direção perpendicular ao eixo do capilar e nas placas paralelas não apresenta essa orientação preferencial (Figuras V-1.i e V-1.m).

Esses resultados de difração de raios-X são semelhantes aos obtidos com mesofases do tipo II (TA-78), (AM-79), (AM-80) e unicamente com eles não é possível a determinação da estrutura das liomesofases tipo I. A influência do material que constitui os porta-amostras se mostrou menos intensa no processo de orientação das bandas nas mesofases do tipo I aqui estudadas em comparação com as mesofases do tipo II (AM-80), no entanto, a espessura da amostra constitui um parâmetro crítico para ambos os tipos.

Com a finalidade de acentuar o efeito de superfície sobre a liomesofase LK, foram utilizados capilares C1 e C2 de menor diâmetro (Figuras V-1.a e V-1.c). Os padrões de difração obtidos são compostos de pontos na região de BE, pontos e anéis finos para ângulos maiores, cujas dis

tâncias características guardam entre si as relações de um arranjo hexagonal de centros espalhadores. O parâmetro da rede hexagonal calculado a partir das difrações presentes nos filmes (nas reproduções fotográficas apresentadas não são visíveis as difrações da família d_{200}) nas posições angulares $(2,21 \pm 0,01)^\circ$, $(3,82 \pm 0,01)^\circ$ e $(2,18 \pm 0,01)^\circ$, $(3,80 \pm 0,01)^\circ$, $(4,24 \pm 0,01)^\circ$ respectivamente e interpretadas como difrações nas famílias de planos d_{100} , d_{110} , e d_{200} do arranjo hexagonal é de $(46,4 \pm 0,5) \text{ \AA}$ (expressão II-21).

O estreitamento da banda externa, com o surgimento dos pontos de Bragg na medida em que o diâmetro do capilar é diminuído, está associado fundamentalmente ao efeito da superfície sobre a liomesofase. Esse efeito aparentemente se estende a partir da superfície do porta-amostra até cerca de alguns decímetros de milímetro, uma vez que nos capilares C6 de 2mm de diâmetro, BE não é observada nos filmes (Figura V-1.i). No caso dos capilares C1 e C2, amostra LK, o efeito de superfície atuou no sentido de formar estruturas hexagonais na mesofase, também obtidas a partir de outras condições experimentais que são discutidas ao longo deste capítulo.

Quando BE é muito intensa, é possível a ocorrência de uma contribuição devida à radiação branca na posição de BI, uma vez que o feixe incidente não é monocromático. No entanto, essa contribuição deve ser pequena uma vez que foram feitas experiências com diversas espessuras de filtros de níquel (0,018mm até 0,10mm), as quais não apresentaram modificações na razão de intensidades entre as bandas. Além destas, foram efetuadas experiências de difração, variando-se a tensão de aceleração do tubo de raios-X, mudando-se, assim, o limite de menor comprimento de onda do espectro incidente. Não foi observada modificação sensível na posição das bandas para as ten

sões de 30,40 e 50 KV. O fato de a intensidade da banda interna decrescer na medida em que a intensidade da banda externa cresce indica claramente que BI não é fundamentalmente devida à radiação branca (Figuras V-1.d e V-1.i), ainda que exista uma contribuição desta ao padrão observado com a mesofase nos capilares C1 e C2.

A amostra CDS em capilar C5 só apresentou a banda interna (Figura V-1.g). A mesma amostra em capilar de quartzo de 0,3mm de diâmetro (C1) apresentou uma figura de difração com as duas bandas presentes (Figura V-1.b), orientadas ao longo da direção equatorial como no caso da mesofase LK. As bandas correspondem às distâncias características aproximadamente iguais às da LK.

Esse resultado indica que o surgimento de BE é função da interação da amostra com a superfície do porta-amostra e mais, essa interação é característica da particular liomesofase. Mantém-se, ainda, o sentido geral do fenômeno, ou seja, capilares mais finos favorecem o surgimento das estruturas micelares que originam BE.

O efeito de superfície pode ser devido à interação entre os grupos polares localizados nas superfícies das micelas e os grupos localizados na superfície dos porta-amostras, interação do tipo eletrostático. Uma outra possibilidade seria a interação entre a superfície e as moléculas de água existentes no meio intermicelar (superfície hidrofóbica ou hidrofílica).

Admitindo-se o modelo de micelas cilíndricas finitas (FU-79), a orientação equatorial das bandas indica que o diretor da fase e o eixo dos cilindros, se orientam paralelamente à direção privilegiada no espaço (no caso dos capilares, o seu eixo).

As distâncias características correspondentes às duas bandas estariam relacionadas às distâncias entre os eixos dos cilindros e/ou entre agregados de micelas cilíndricas.

Esta interpretação é análoga à interpretação dada a resultados similares obtidos em mesofases tipo II. Para explicar a variação de intensidade relativa entre BI e BE e a diferença entre suas larguras, Amaral (AM-80) formulou a hipótese de que as micelas em forma de plaqueta não estão homogeneamente distribuídas na água, mas que existe formação de agregados lamelares com pouca água no seu interior e que estes agregados são intercalados por regiões aquosas.

Como veremos a seguir, uma formulação análoga será apresentada para as micelas cilíndricas das liomesofases tipo I.

V-2. Mesofase Binária LK_b

Devido ao fato de os resultados de difração de raios-X nas mesofases LK e CDS indicarem a possibilidade da existência de agregados micelares e além do mais, os resultados obtidos com a amostra LK em capilares C1 e C2 indicarem a existência de centros espalhadores arranjados hexagonalmente, se mostrou pertinente um estudo da mesofase liotrópica binária LK_b na região mediana do seu diagrama de fases. Nessa região, a estrutura da fase é hexagonal ($H\alpha$), com as micelas homogeneamente distribuídas em uma matriz de água (conforme discutido no Capítulo I).

O padrão de difração foi obtido no difratômetro de raios-X de baixo ângulo e no centro da figura, além do obstrutor do feixe direto (em escuro) é visto o feixe direto.

A disposição geométrica da figura é a mesma do item anterior.

Amostra: LK_b
 Geometria: 1a.
 Porta amostra: C3
 Tempo de exposição: 46hs.
 Temperatura: 20°C

FIGURA V-2

Os padrões de difração de raios-X em mesofases binárias obtidas por Luzzati e colaboradores (LU-60), (HU-60) são citadas como compostos fundamentalmente de anéis concêntricos característicos de um diagrama de pó. Esses resultados são interpretados como provenientes de uma estrutura composta de domínios micelares com alta ordem em seu interior, no entanto, sem uma correlação orientacional definida entre eles. Assim, o diagrama de raios-X é composto por anéis concêntricos cujas distâncias associadas guardam as relações características do arranjo micelar nos domínios. Nesses trabalhos não é feita menção explícita aos porta-amostras utilizados (LU-60), (HU-60).

O resultado obtido com a mesofase LK_b acondicionada em capilar de quartzo de 0,7mm de diâmetro (Figura V-2) é radicalmente diferente do clássico observado por Luzzati e colaboradores, no que diz respeito ao grau de orientação da amostra. Na região de $2\theta - 2^{\circ}$ são observados pontos de Bragg com simetria característica de um arranjo hexagonal de centros espalhadores, no caso as micelas cilíndricas, com seus eixos paralelos ao feixe incidente. Para ângulos maiores são observados outros anéis finos e pontos, cujas distâncias interplanares guardam entre si as relações próprias de um arranjo hexagonal de espalhadores. A interpretação plena desse padrão de difração é bastante complexa, no entanto pudemos identificar dentre as diversas difrações presentes, as correspondentes às fa

mílias de planos d_{100} , d_{110} e d_{200} , que forneceram o parâmetro da rede de $(46,4 \pm 0,5) \text{ \AA}$. Dessa forma, a atuação da superfície do capilar foi tal que alguns dos domínios descritos por Luzzati não mantiveram sua orientação caótica mas, ao contrário, assumiram uma orientação preferencial com os eixos dos cilindros perpendiculares à superfície. A intensidade mais intensa na direção equatorial indica que outros domínios micelares assumiram orientação com os eixos micelares paralelos ao eixo do capilar (conforme observado nas mesofases liotrópicas LK e CDS em capilares).

Na região angular de $2\theta \sim 1^\circ$ aparecem linhas, possivelmente devidas à radiação branca.

V-3. Mesofases em Porta-Amostras com Superfícies Quimicamente Tratadas

O estudo das mesofases liotrópicas apresentadas nos itens anteriores demonstra a influência da superfície dos porta-amostras na possível formação de agregados micelares, bem como o efeito de orientação dessas estruturas em relação à superfície.

Com o intuito de esclarecer o mecanismo da interação entre a mesofase e a superfície, foram efetuadas medidas de difração de raios-X em baixo ângulo de amostras colocadas em capilares de 0,7mm e 2mm de diâmetro com três tipos de tratamento superficial químico.

Os tratamentos visaram a verificação fundamental de se a interação superficial com a mesofase se dá preferencialmente com a micela propriamente dita (interações eletrostáticas do tipo dipolo-dipolo muito comuns no caso dos cristais líquidos termotrópicos (UC-80)) ou se o meio intermicel

lar atua de forma decisiva no processo em questão.

Os detalhes do tratamento químico bem como o tipo de superfície resultante estão descritos no item IV-3.2.

A disposição geométrica das figuras em relação aos vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$ é idêntica à do item V.1.

Amostra: LK-IV
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C3
Tratamento: $(H_3C)_2SiCl_2$
Tempo de exposição: 26hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-3.a

Amostra: LK-IV
Geometria: 1a.
Porta-Amostra: C3
Tratamento: sol sulfocrômica
Tempo de exposição: 24hs.
Temperatura: 19°C

FIGURA V-3.b

Amostra: LK-V
Geometria: 1a.
Capilar: C6
Tratamento: $(H_3C)_2SiCl_2$
Tempo de exposição: 31hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-3.c

Amostra: IV
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C6
Tratamento: sol sulfocrômica
Tempo de exposição: 24hs.
Temperatura: 25°C

FIGURA V-3.d

Amostra: LK-IV
Geometria: 1a.
Capilar: C6
Tratamento: NaOH
Tempo de exposição: 32hs.
Temperatura: 17°C

FIGURA V-3.e

A mesofase LK em capilares C6 submetidos a tratamento com NaOH (Figura V-3.e) bem como com solução sulfocrômica (Figura V-3.d), apresentou diagramas de difração essencialmente idênticos aos obtidos sem o tratamento. A mesma amostra em capilares C5 e C3 (Figura V-3.b) tratadas com solução sulfocrômica também apresentou diagramas de difração idênticos aos obtidos sem o tratamento.

Como o tratamento efetuado com a solução sulfocrômica é basicamente uma limpeza da superfície, retirando dela qualquer depósito orgânico fica comprovado que não é este depósito o responsável pelo efeito de superfície observado. Em relação ao tratamento com NaOH, uma vez que há a substituição do hidrogênio dos grupos superficiais OH pelo Na, se a interação do tipo dipolar entre a superfície e a micela fosse a principal responsável pelo efeito de superfície deveríamos observar alguma modificação no fenômeno devido ao tratamento. Uma vez que isso não foi verificado, a interação dipolo-dipolo não é a principal responsável pelo efeito de superfície.

No entanto, a mesofase LK em capilares C3 e C5 (Figura V-3.a) tratadas com dimetildiclorosilano (DDS) apresentou um diagrama de raios-X com pontos na posição de BE e outras linhas finas para ângulos maiores do que 2° . As posições angulares dos pontos e linha presentes no filme (na reprodução fotográfica mostrada apenas são vistos os pontos referentes à família d_{100}) são $(2,11 \pm 0,01)^\circ$ e $(3,60 \pm 0,01)^\circ$, correspon

Amostra: LK-IV
 Geometria: 1a.
 Capilar: C6
 Tratamento: NaOH
 Tempo de exposição: 32hs.
 Temperatura: 17°C

FIGURA V-3.e

A mesofase LK em capilares C6 submetidos a tratamento com NaOH (Figura V-3.e) bem como com solução sulfocrômica (Figura V-3.d), apresentou diagramas de difração essencialmente idênticos aos obtidos sem o tratamento. A mesma amostra em capilares C5 e C3 (Figura V-3.b) tratadas com solução sulfocrômica também apresentou diagramas de difração idênticos aos obtidos sem o tratamento.

Como o tratamento efetuado com a solução sulfocrômica é basicamente uma limpeza da superfície, retirando dela qualquer depósito orgânico fica comprovado que não é este depósito o responsável pelo efeito de superfície observado. Em relação ao tratamento com NaOH, uma vez que há a substituição do hidrogênio dos grupos superficiais OH pelo Na, se a interação do tipo dipolar entre a superfície e a micela fosse a principal responsável pelo efeito de superfície deveríamos observar alguma modificação no fenômeno devido ao tratamento. Uma vez que isso não foi verificado, a interação dipolo-dipolo não é a principal responsável pelo efeito de superfície.

No entanto, a mesofase LK em capilares C3 e C5 (Figura V-3.a) tratadas com dimetildiclorosilano (DDS) apresentou um diagrama de raios-X com pontos na posição de BE e outras linhas finas para ângulos maiores do que 2° . As posições angulares dos pontos e linha presentes no filme (na reprodução fotográfica mostrada apenas são vistos os pontos referentes à família d_{100}) são $(2,11 \pm 0,01)^\circ$ e $(3,60 \pm 0,01)^\circ$, correspon

terna e a banda própria das cadeias carbônicas em $s = (4,5 \text{ \AA})^{-1}$, em seguida a da água em direção ao feixe direto. Próximo ao obstrutor do feixe direto pode ser identificada a banda externa sem orientação preferencial.

A banda difusa vista entre a banda externa e a associada às cadeias carbônicas é parcialmente devida à mesofase e parcialmente devida ao capilar. Essa banda, bastante intensa, se estende de aproximadamente $s = (7 \text{ \AA})^{-1}$ até $s = (13 \text{ \AA})^{-1}$. Uma provável origem dessa banda é a difração de raios-X nos grupos hidrofílicos da micela. O início da banda (mais distante do feixe direto) seria proveniente da difração entre grupos primeiros-vizinhos e o final da banda proveniente dos vizinhos mais distantes. O valor de $7 \text{ \AA}$ para distância entre grupos primeiros-vizinhos é compatível com a superfície disponível por grupo hidrofílico fornecida por Husson (HU-60) para o composto binário laurato de potássio/água na fase mediana que é de $52 \text{ \AA}^2$.

A não orientação das bandas características das cadeias carbônicas e dos grupos hidrofílicos (esta em hipótese) indica uma disposição isotrópica destes e daquelas em relação ao feixe direto.

Existe na literatura uma quantidade muito grande de trabalhos nos quais é feito um estudo da região lipofílica dos cristais líquidos liotrópicos do tipo convencional (ME-75) (CH-71) (OL-71), bem como nas mesofases liotrópicas tipos I e II (FU-76) (FU-80), conforme discutido no Capítulo I.

Em sua maioria foram efetuadas a partir de medidas de RMN das quais é obtido o grau de ordem da cadeia carbônica.

Em especial a mesofase LK foi estudada (FU-80) por meio dessa técnica, fornecendo um perfil de ordem da ca

deia carbônica com as seguintes características: o carbono próximo ao grupo hidrofílico ancorado na superfície da micela possui alto ordenamento, os quatro seguintes possuem uma ordem menor do que o anterior, praticamente constante e, a partir do sétimo carbono, há uma queda significativa do parâmetro de ordem na medida em que nos afastamos da superfície micelar. Esse fato sugere que os segmentos de hidrocarboneto mais internos à micela possuem uma maior mobilidade em comparação aos segmentos mais próximos da superfície.

Resultados de difração de raios-X em liomesofases convencionais (LU-60) e liomesofases tipo I e II (CH-79) orientadas sob a ação de campo magnético, revelaram a existência de uma banda fraca com distância característica de $4,5 \text{ \AA}$ identificada como própria da região hidrofílica, por comparação efetuada com a banda característica da parafina existente na mesma posição.

Luzzati e colaboradores (LU-60) concluem de seus resultados experimentais que, para as mesofases liotrópicas convencionais, a organização das cadeias carbônicas no interior das estruturas cilíndricas (infinitas) de anfifílico se aproxima daquela característica da parafina líquida. No entanto, o estudo efetuado por Charvolin (CH-79) com as liomesofases dos tipos I e II sob a ação de campo magnético indica que, nessas fases, sob as suas condições experimentais de medida (amostra orientada), as cadeias carbônicas se orientam preferencialmente na direção perpendicular à interface entre a micela e a água.

Nossos resultados com a amostra LK em capilar C5 em geometria de Laue (Figura V-4) mostram uma banda difusa em $4,5 \text{ \AA}$ característica da região lipofílica. Como pode ser visto na figura, não foi observada uma orientação preferencial

dessa banda. Esse fato sugere uma distribuição das cadeias carbônicas isotrópica em relação ao feixe incidente. Essa distribuição tanto pode ser devida à organização das cadeias no interior das micelas, ou à geometria e orientação das micelas ou à ambas.

Assumindo os valores de $17\text{\AA}$ e $52\text{\AA}^2$ para o raio da micela cilíndrica e para a superfície por grupo hidrofílico respectivamente, valores estes obtidos por Husson e colaboradores (HU-60) para o composto binário laurato de potássio/água na fase mediana (estas hipóteses são discutidas no Capítulo VI), é possível se avaliar o número de moléculas de lipídeo em uma secção reta da micela, sendo esse número da ordem de 17 moléculas.

Uma conformação de cadeia estendida não possibilitaria a acomodação das 17 moléculas em um círculo que representa um corte da micela perpendicular ao seu eixo.

Com a finalidade de se obter uma visão espacial desse corte, foram construídos modelos de moléculas de laurato de potássio em escala (Figura V-4a) com as quais foi possível organizar as cadeias carbônicas de modo a acomodá-las no espaço disponível.

Verificamos que com uma distribuição caótica das cadeias carbônicas não preencheríamos todo o espaço interno disponível, sendo necessário para tanto uma configuração bastante particular da cadeia. A existência de duas "gauches" por molécula, uma no início da cadeia próxima ao grupo hidrofílico e outra no final da cadeia, permitiu a disposição molecular em estrutura do tipo diafragma (Figura V-4b) de maneira que praticamente todo o espaço interior ao corte micelar fosse igualmente ocupado.

Menger (ME-79), utilizando também modelos em

FIGURA V-4.a - Modelo em escala de uma molécula de laurato de potássio. Não estão presentes os átomos de oxigênio e o K^+ do grupo hidrofílico.

FIGURA V-4.b - Conformação do tipo diafragma para as cadeias carbônicas no interior da micela. Corte da micela, na direção perpendicular ao seu eixo, com 14 moléculas do anfifílico.

V-5. Efeito da Orientação Magnética - Confirmação do Modelo de Micelas Cilíndricas e Proposta de Modelo de Agregados de Micelas

Uma vez que a partir dos resultados experimentais obtidos com diversos porta-amostras não foi possível a determinação unívoca da estrutura da micela, foram necessárias medidas de difração de raios-X em amostras orientadas magneticamente.

A opção pelo estudo de orientação magnética residual, na ausência de campo, se deu fundamentalmente pelo interesse em se explorar esse fenômeno próprio dessas mesofases ; além disso havia dificuldades tecnológicas da colocação de um campo magnético no difratômetro de raios-X presente durante as exposições.

As amostras LK e CDS em capilares de 0,7mm de diâmetro (C3 e C5) submetidas a ação de campo magnético de 14KG (campo perpendicular ao eixo do capilar) por vários dias apresentaram padrões ópticos no microscópio de luz polarizada fundamentalmente diferentes dos observados em amostras não orientadas. No entanto, a orientação magnética residual era perdida em questão de poucas horas, o que tornava impeditiva a realização de experiências de difração de raios-X em baixo ângulo, cuja duração média é da ordem de 24hs em nossas condições experimentais. A perda da orientação magnética residual foi observada por meio da técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Dessa forma, o efeito de superfície atuou de forma competitiva com o efeito do campo magnético sobre as micelas, sobrepujando-o.

Com a finalidade de atenuar o efeito de superfície sobre a mesofase, foi utilizado o capilar de 2mm de diâmetro. A amostra LK em capilar C6 foi submetida a ação de cam

pos magnéticos de 2KG e 14KG por alguns dias, com o campo perpendicular ao eixo do capilar. Novamente, como no caso da amostra em capilares de diâmetro menor, o padrão óptico observado era essencialmente diferente do obtido com amostras não orientadas. A orientação residual presente por vários dias permitiu o estudo da liomesofase por meio da técnica de difração de raios-X em baixo ângulo.

Como a agitação mecânica atua contra o efeito de orientação, o transporte da amostra, bem como a sua colocação no difratômetro, foram cuidadosamente efetuados.

Para efeito de comparação, é apresentada também a figura de difração devida a uma amostra não submetida a ação do campo magnético (Figura V-5.a). Os eixos dos capilares foram colocados perpendicularmente ao plano definido por $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$ (Figura IV-1).

As designações $B_{//}$ e $B_{\perp}$ significam orientação residual com feixe de raios-X respectivamente paralelo e perpendicular à direção do campo. O plano das figuras é perpendicular a $\vec{S}_0$ e a direção equatorial está no plano definido por $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$. No centro das figuras aparece o obstrutor do feixe direto.

Amostra: LK-I
Geometria: 1a.
Campo: não aplicado
Porta-amostra: C6
Tempo de exposição: 70hs.
Temperatura: 22°C

FIGURA V-5.a

Amostra: LK-I
Geometria: la.
Campo: B// - residual
Porta-amostra: C6
Tempo de exposição: 48hs.
Temperatura: 22°C

Obs.: Antes da exposição a amostra foi colocada no ímã.

FIGURA V-5.b

Amostra: LK-I
Geometria: la.
Campo: B| - residual
Porta-amostra: C6
Tempo de exposição: 68hs.
Temperatura: 22°C

Obs.: Antes da exposição a amostra foi colocada no ímã.

FIGURA V-5.c

Amostra: LK-I
Geometria: la.
Campo: B| - residual
Porta-amostra: C6
Tempo de exposição: 46hs.
Temperatura: 22°C

Obs.: Medida efetuada em seguida à da figura anterior

FIGURA V-5.d

O padrão de difração na geometria B// apresentou a banda interna difusa sem orientação preferencial (Figura V-5.b) e na geometria B| com orientação meridiana (Figura V-5.c)

Não foram observadas diferenças nos padrões de difração obtidos com mesofases orientadas nos campos de 2KG e 14KG. O único fator relevante no que diz respeito ao grau de orientação das micelas foi o tempo de permanência no ímã. Se houver um campo crítico, abaixo do qual as micelas não apresentam orientação magnética, ele seguramente é menor do que 2KG para a mesofase LK.

Para garantir que o diagrama de raios-X obtido na geometria $B_{//}$ não era devido à amostra desorientada, foram efetuadas duas experiências. Primeiramente a sequência obedeceu à ordem: amostra desorientada - $B_{\perp}$ - $B_{//}$; e em segundo lugar: amostra desorientada - $B_{//}$ - $B_{\perp}$. Foram obtidos resultados idênticos nas duas situações.

Os padrões de difração obtidos indicam a presença de unidades difratoras com simetria cilíndrica, que se orientam com os seus eixos paralelos ao campo magnético, sendo assim consistente com o modelo de micelas cilíndricas proposto anteriormente.

Não foi observada, a partir dos nossos resultados, uma distância de repetição característica entre micelas ao longo do seu eixo de simetria (cilíndrica), significando que o comprimento das micelas deve ser maior do que $500 \text{ \AA}$.

Existe uma forte correlação entre as micelas, verificada no processo de perda da orientação magnética residual e aquisição da orientação devida à superfície do capilar. Padrões de difração obtidos na geometria $B_{\perp}$ em intervalos de tempo consecutivos mostraram que o diretor da fase (eixo de simetria da fase em relação ao qual os eixos dos cilindros se orientam em média) sofre uma rotação lenta e gradual da direção paralela ao campo $\vec{B}$ para a direção do eixo do capilar (Figura V-5.d). Esse fato indica uma movimentação micelar coletiva de uma condição experimental para outra e não uma perda cônica da orientação magnética residual.

A unidade difratora calculada a partir dos diagramas de raios-X apresentados nas Figuras V-5.a + d possui um diâmetro médio de $140 \text{ \AA}$ no plano perpendicular ao campo magnético. O comprimento de uma molécula de laurato de potássio, na qual a cadeia carbônica está em configuração estendi

da, pode ser calculado somando a contribuição da cadeia ao diâmetro avaliado para a região hidrofílica (COO^-K^+). O comprimento de uma cadeia composta de 10 grupos CH_2 e um CH_3 pode ser calculado a partir da expressão fornecida por Leibner e Jacobus (LE-77), obtendo-se o valor de $14,2\text{\AA}$. As dimensões da região hidrofílica calculadas a partir dos valores dos raios iônicos do ácido fórmico ($\text{H} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \nearrow \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$) (AD-59), cujo valor é $1,58\text{\AA}$ e do potássio (K^+) (MA-70), cujo valor é $1,33\text{\AA}$. Dessa forma, uma molécula de laurato de potássio em configuração de cadeia estendida mede cerca de $20\text{\AA}$ o que daria um diâmetro máximo de $40\text{\AA}$ para a micela cilíndrica. Isto porque a água é excluída da região lipofílica interior à micela.

A banda interna centrada em aproximadamente $140\text{\AA}$ não poderia ser devida à distância média entre cilindros homogeneamente distribuídos em uma matriz de água pois, para uma concentração em volume de lipídeo característica das mesofases estudadas, que é de aproximadamente 30%, essa distância média é de $60\text{\AA}$. Raios menores para as micelas imporiam distâncias intermicelares menores, jamais tendendo aos $140\text{\AA}$ obtidas experimentalmente.

A banda observada em $140\text{\AA}$ poderia ser devida a uma configuração classificada por Luzzati (LU-60) como hexagonal complexa, Figura I-2.c, na qual a micela cilíndrica é formada por uma bicamada fechada com a água localizada tanto interna quanto externamente a ela. No entanto, se essa estrutura fosse a responsável pela banda interna, esta deveria ser mais estreita, não tão difusa quanto a observada experimentalmente, e ainda as figuras de difração nas quais além de BI a banda externa está presente permaneceriam inexplicadas.

Nossos resultados, bem como os obtidos por outros autores (CH-79), sugerem uma interpretação diferente para

dendo às distâncias características de $41,9 \text{ \AA}$ e $24,6 \text{ \AA}$ que guardam entre si uma relação de $1/\sqrt{3}$, própria de um arranjo hexagonal de esphadores. O parâmetro da rede obtido a partir dessas difrações é de $(48,8 \pm 0,6) \text{ \AA}$. A banda interna é substituída por traços que apontam na direção dos pontos situados na região de BE. Esses traços podem ser interpretados como provenientes da difração de raios-X em cristalites com orientações bem definidas no espaço. Conforme discutido no item anterior, uma parcela de sua intensidade pode ser devida à radiação branca difratada nas estruturas que originaram os pontos de Bragg.

A mesma amostra em capilar C6 (Figura V-3.c) também tratada com DDS apresentou uma figura de difração onde além de BI presente em algumas direções, existem traços finos idênticos aos obtidos na Figura V-3.a.

As distâncias características observadas com a mesofase LK em capilares C1 e C2 são similares às observadas com a mesma amostra em capilares C3 e C5 tratados com DDS; além da reflexão devida à família d_{100} observamos a proveniente da família d_{110} e o parâmetro da rede hexagonal observado com os capilares C1 e C2 é $2,4 \text{ \AA}$ menor do que o observado com os capilares C3 e C5 tratados com DDS. Essa similaridade indica que o tratamento simulou de maneira eficiente o efeito de superfície acentuado nos capilares C1 e C2.

O tratamento superficial efetuado com DDS origina uma superfície hidrofóbica, com a presença de grupos apolares CH_3 . Esse fato sugere que a interação da superfície com as moléculas de água presentes na mesofase possa ser a responsável pelo surgimento das estruturas micelares que originam os pontos próximos à superfície.

A similaridade dos padrões de difração obser

escala, discute a formação de micelas esféricas comentando que a presença de configurações "gauche" diminui a probabilidade de entrada de água na região hidrofóbica da micela.

Essa necessidade nos pareceu evidente ao construir o modelo do corte micelar, no entanto, com uma distribuição caótica dessas "gauches" e sem uma correlação entre cadeias não foi possível a colocação das 17 moléculas.

A hipótese de distribuição caótica foi também criticada recentemente por Amaral (AM-81), em conexão com o processo de orientação magnética dessas mesofases.

Dessa forma, se no interior da micela deve haver ordenamento das cadeias, os resultados experimentais obtidos em alto ângulo (Figura V-4) nos quais há uma isotropia das cadeias em relação ao feixe direto indicam que essa isotropia deve ser obtida por disposição geométrica das micelas como um todo e não diretamente da disposição caótica destas na micela.

A conformação do tipo diafragma para as cadeias carbônicas no interior das micelas cilíndricas vai ao encontro dos resultados obtidos por Cabane (CA-81) em recente publicação, estudando micelas esféricas em solução aquosa, dos quais conclui por uma distribuição de densidade de grupos hidrocarbonetos no interior da micela praticamente constante em toda ela. Sugere, inclusive, que uma das formas de empacotamento mais prováveis é a curvatura da cadeia acompanhando a superfície micelar (CA-81). O similar dessa curvatura em uma estrutura cilíndrica é a estrutura do tipo diafragma, na qual as moléculas tendem a acompanhar a geometria superficial.

os diagramas de raios-X. Charvolin e colaboradores (CH-79) estudaram as mesofases tipo I e II de decilsulfato de sódio (SDS), utilizando as técnicas de RMN, microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios-X em geometria de Laue com feixe monocromático. Esse arranjo experimental permitiu a observação de figuras de difração no intervalo angular de $2^{\circ} < 2\theta < 20^{\circ}$, onde 2θ é o ângulo de espalhamento. Charvolin obteve figuras de difração de amostras acondicionadas em capilares, sob a ação de campo magnético. Sua experiência, realizada com uma câmara de Laue convencional, pode detectar apenas a banda externa, uma vez que a banda interna se localiza na região de baixo ângulo, inacessível à geometria de Laue. A sua configuração perpendicular (análoga à nossa B_⊥) é obtida em presença de um forte campo magnético e a sua configuração paralela (análoga à nossa B_{//}) é obtida na ausência do campo magnético (orientação magnética residual).

Seus resultados (CH-79) para a mesofase tipo I SDS são qualitativamente similares aos nossos, referindo-se, no entanto, à banda externa (com distância característica da ordem de $40 \text{ \AA}$), enquanto nossos resultados são obtidos na região da banda interna ($190 \rightarrow 90 \text{ \AA}$). Em nosso caso, a banda externa não é observada devido ao uso do capilar C6, que possibilitou a orientação magnética residual por vários dias. Charvolin (CH-79) não discute o problema do efeito de superfície, discutido nos itens V-1, 2 e 3 (a espessura do capilar não é mencionada), nem as dificuldades na obtenção da orientação magnética residual. Acreditamos que ele tenha observado a orientação da banda externa porque utilizou na configuração B_⊥ um forte campo magnético presente durante a exposição. Sua configuração B_{//} se refere à orientação magnética residual e com a nossa experiência relativa aos efeitos competitivos da superfície do capilar

em relação à orientação magnética, se torna duvidoso afirmar como Charvolin e colaboradores o fazem, que nesse caso o feixe de raios-X é paralelo ao diretor da fase. Eles poderiam estar observando uma amostra desorientada, devendo ser verificado o estado da amostra antes e depois da exposição com o microscópio de luz polarizada, o que não é mencionado. Os tempos envolvidos em cada medida não são fornecidos, nem tão pouco o material constituinte do capilar. Poder-se-ia tentar reduzir a duração da experiência, com feixes mais intensos, no entanto, observamos que existe uma dose de radiação limite para a mesofase, a partir da qual esta começa a apresentar defeitos na sua estrutura. Esses defeitos, conforme a dose, chegam a ser visíveis a olho nu, mesmo sem os polarizadores cruzados. No ponto de incidência do feixe há um esbranquecimento da amostra, deixando de ser transparente, como na situação anterior à irradiação.

A partir dos nossos resultados bem como dos obtidos por Charvolin, podemos concluir que dependendo da espessura da amostra, as unidades difratoras cilíndricas apresentam distâncias de repetição em torno de aproximadamente $40\text{\AA}$ ou entre $80\text{-}190\text{\AA}$ (correspondendo às bandas externa e interna).

Charvolin ignorando a banda interna, interpretou a banda externa como a distância média entre micelas homogeneamente distribuídas na água. Essa abordagem do problema deixa em aberto a explicação da banda interna.

A hipótese da distribuição homogênea de lípido em água é comumente adotada no caso dos cristais líquidos liotrópicos convencionais (LU-68); no entanto, ela pode não ser razoável nos cristais líquidos com excesso de água, como os que se orientam espontaneamente na presença de campo magnético.

No caso da mesofase de laurato de potássio/água, existem resultados de raios-X na fase mediana (arranjo hexagonal de estruturas de lipídeos de "comprimento infinito") a 86°C e concentração em peso de lipídeo de 42% (GA-66), que fornecem uma distância interaxial entre cilindros de $42,9\text{\AA}$. A partir dela, e supondo-se distribuição homogênea de micelas na água, obtém-se para o raio dos cilindros um valor da ordem de $15\text{\AA}$, 25% menor do que o calculado para a configuração de cadeia estendida. Como o coeficiente de dilatação linear térmica das cadeias hidrocarbônicas é negativo (HU-60), espera-se que à temperatura ambiente (da ordem de 20°C), o raio do cilindro seja maior do que $15\text{\AA}$.

Assumindo o valor de $15\text{\AA}$ para o raio do cilindro, poderíamos interpretar a banda externa como associada à distância média entre micelas homogeneamente distribuídas na água, no entanto, a banda interna permaneceria inexplicada.

Mesmo os resultados obtidos com a mesofase LK em capilares C1 e C2 (Figuras V-1.a e V-1.c), que apresentaram padrões de difração característicos de um arranjo hexagonal de centros espalhadores com parâmetros da rede igual a $(46,4 \pm 0,5)\text{\AA}$ não poderiam ser explicados com base em uma distribuição homogênea de micelas na água. Com uma concentração em volume de lipídeo de 30% (característica da mesofase LK) e ainda adotando o valor de $15\text{\AA}$ para o raio do cilindro (valor mínimo), esperaríamos uma distância média entre micelas de $48,5\text{\AA}$. Além do mais, a banda interna fraca e aproximadamente isotrópica presente naqueles padrões permaneceria inexplicada.

No entanto, se a hipótese de distribuição homogênea de micelas em água for abandonada, como proposto também para as mesofases tipo II (AM-80), é possível construir-se um modelo no qual os responsáveis pelos padrões de difração obser-

vados sejam agragados micelares hexagonais, de número de agregação (número de micelas que os compõem) variável.

Interpretando a banda externa como proveniente da difração na família de planos d_{100} do arranjo micelar hexagonal, existe uma relação fixa entre o raio do cilindro e a concentração de lipídeo na mesofase. A largura da banda estaria ligada às dimensões desse agregado. A banda interna seria proveniente da distância média entre agregados.

No Capítulo VI o modelo de agregados micelares é desenvolvido e discutido em detalhe.

V-6. Resultados de "Freeze-Etching"

Uma vez que os resultados de difração de raios X indicam a existência de agregados micelares, i.e., não haveria uma distribuição homogênea de anfifílico em água, a técnica de "freeze-etching" foi utilizada com o intuito de verificar a hipótese de segregação de água.

A técnica, descrita no ítem IV-2.2., possibilita a observação de estruturas de dimensões na região dos milhares de ângstrons.

Foram obtidas réplicas de diversas amostras LK inicialmente à temperatura ambiente (por volta de 22°C) por diversas vezes consecutivas.

Nas Figuras V-6.a e V-6.b são apresentadas as imagens das réplicas obtidas, utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão, sem e com o "etching" respectivamente.

As estruturas observadas na Figura V-6.a são compostas basicamente de dois padrões distintos: um deles constituído de estruturas de forma irregular, aproximadamente cir

FIGURA V-6.a - Amostra LK. Imagem obtida por meio de mi
croscopia eletrônica. Amostra sem o "etching". Aumento: 8000 vezes.

FIGURA V-6.b - Amostra LK. Imagem obtida por meio de mi
croscopia eletrônica. Amostra com o "etching" - 1 minuto
to de sublimação (-90°C). Aumento: 8000 vezes.

culares, com uma superfície não rugosa; o segundo constitui uma espécie de matriz de fundo de superfície bastante irregular na qual as outras estruturas estão inseridas.

Feito o "etching", i.e., rebaixando-se a parte aquosa da mesofase para um maior contraste, observa-se na Figura V-6.b uma diminuição na rugosidade do padrão da matriz e o surgimento de uma estrutura sobre os platôs circulares.

As estruturas observadas possuem dimensões da ordem de $4000\text{\AA}$. Outras imagens de posições diferentes da mesma réplica revelaram estruturas tanto circulares, como as observadas na Figura V-6.b, quanto alongadas com relação comprimento-largura de 2 para 1 aproximadamente. Além dessas, estruturas menores também foram observadas em pontos diferenciados da réplica (dimensões da ordem de $1000\text{\AA}$).

As imagens das réplicas observadas por microscopia eletrônica são de difícil interpretação, principalmente no que diz respeito ao reconhecimento dos diferentes planos nos quais as estruturas se localizam relativamente.

No entanto, uma evidência presente em todas as réplicas analisadas tanto com o "etching" quanto sem ele é a separação em duas estruturas que identificamos como sendo características das porções aquosa e anfifílica da mesofase observadas em pontos diferenciados.

A utilização da técnica de "freeze-etching" no estudo das mesofases liotrópicas possui uma série de restrições principalmente no que se refere ao processo de congelamento da amostra, feito manualmente em duas etapas (conforme discutido no item IV-2.2). É bastante difícil se saber exatamente em que região do diagrama de fases da amostra a estrutura será congelada (e portanto com ela será obtida a réplica),

uma vez que esse diagrama possui como um dos parâmetros a temperatura e o resfriamento da amostra não é instantâneo.

V-7. Medidas com Aplicação de Campo Elétrico

A orientação de moléculas em cristais líquidos termotrópicos por ação de campo elétrico é um fenômeno largamente conhecido e estudado na literatura (CH-75).

O efeito do campo elétrico sobre as mesofases liotrópicas, por outro lado, é praticamente desconhecido.

Foram utilizadas amostras LK em capilares de 0,7mm e 2mm de diâmetro, colocadas em uma região de campo elétrico de 12 KV/cm em diferentes intervalos de tempo.

Estes resultados foram obtidos no difratômetro de raios-X de baixo ângulo.

A disposição geométrica das figuras em relação aos vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$ é a mesma do item V-1.

As designações $E_{\perp}$ e $E_{//}$ significam respectivamente campo presente perpendicular ao feixe de raios-X e ao eixo do capilar; orientação residual devido ao campo paralelo ao feixe e perpendicular ao eixo do capilar.

Amostra: LK-I
Geometria: 1a.
Porta-amostra: C6
Campo: $E_{//}$
Tempo de exposição: 48hs.
Temperatura: 23°C

FIGURA V-7.a.

Amostra: LK-I
 Geometria: Ia.
 Porta-amostra: C6
 Campo: $E_{\perp}$
 Tempo de exposição: 51hs
 Temperatura: 23°C

FIGURA V-7.b

A amostra LK em capilares C3 e C5 submetida a ação de campos elétricos (12 KV/cm) não apresentou figuras de difração diferentes das obtidas sem a aplicação do campo nas geometrias $E_{\perp}$ e $E_{//}$.

No entanto, a mesma amostra em capilar C6 submetida a ação de um campo elétrico de 12 KV/cm por 16 dias apresentou em geometria $E_{\perp}$ na região de BI traços discretos indicando o surgimento de cristalites com orientações bem definidas no espaço (Figura V-7.b). Na geometria $E_{//}$ (Figura V-7.a), além dos traços na região de BI, observamos um fraco arco de circunferência estreito na região de BE. Essa difração, presente no filme, não é vizível na reprodução fotográfica mostrada. Aparentemente, o campo elétrico atuou no sentido de orientar os cristalites (agregados) com o diretor em direções bem definidas no espaço, chegando mesmo a favorecer o surgimento de agregados que originam a banda externa (Figura V-7.a), até então não observada em capilares de 2mm de diâmetro.

Depois de cinco dias sem o campo elétrico, o padrão de difração se modificou, apresentando um acréscimo na intensidade dos traços na região de BI em algumas direções e o decréscimo em outras.

A interação entre o campo elétrico e a mesofase não é um problema de tratamento trivial pois além de a água ser um líquido polar, portanto orientável por ação do campo elétrico, há dissolvido o sal (K^+Cl^-) e os contra-íons do anfifílico. A resposta desse meio iônico ao campo elétrico, bem como

diâmetro - Figura V-1.i), em ambos os casos com orientação preferencial ao longo do equador.

Para temperaturas crescentes no intervalo de 30°C a 50°C , capilar de 0,7mm de diâmetro, foi observada uma diminuição da orientação preferencial das bandas interna e externa, Figura V-8.a. Esse efeito se mostrou mais intenso na banda interna do que na externa, sugerindo assim uma desvinculação entre as estruturas que originam BE e BI. A perda da orientação equatorial está provavelmente ligada ao acréscimo da energia de agitação térmica do sistema com o aumento da temperatura. As posições das bandas praticamente não sofreram alterações no processo de aquecimento.

Por volta de 50°C há uma modificação do padrão de difração observado. Na região de BE, além dela própria mais estreita, podem ser vistos pontos, característicos da difração em arranjos micelares bem maiores do que aqueles que originam BE, no entanto, a posição da banda praticamente não se alterou. Os pontos possuem distância característica por volta de $38\text{\AA}$ que, identificada à distância interplanar da família d_{100} do arranjo hexagonal fornece o parâmetro da rede de $44\text{\AA}$ (expressão II-21). O surgimento de pontos na região de BE é acompanhado pela transformação de BI em traços estreitos direcionados para os pontos à medida que aumentamos a temperatura. Na Figura V-8.b é apresentado um padrão de difração obtido à temperatura de aproximadamente 50°C com a mesofase LK em capilar C5, onde um padrão de difração muito próximo ao de um arranjo micelar hexagonal de centros espalhadores (com o eixo c do arranjo hexagonal paralelo ao vetor $\vec{S}_0$) é identificado.

Macroscopicamente, a elevação da temperatura da mesofase LK é acompanhada por uma diminuição da sua fluidez, verificada em tubos de ensaio de aproximadamente 1cm de diâmetro.

as modificações na estabilidade micelar (uma vez que esses íons são fundamentais no balanço das forças intermoleculares, como veremos no Capítulo VII) não são conhecidas. Esses pontos dão bem a dimensão da problemática envolvida nessa linha de pesquisa das mesofases liotrópicas.

V-8. Medidas Efetuadas com Variação de Temperatura - Coexistência de Fases Observada no Estudo da Mesofase LK

Um dos parâmetros importantes do diagrama de fases dos cristais liotrópicos é a temperatura. Diagramas de fase em função da temperatura e da concentração de anfifílico foram estudados por meio de diversas técnicas experimentais, com diversas mesofases liotrópicas convencionais (EK-75).

Não havia, até então, um estudo sistemático de difração de raios-X das mesofases liotrópicas dos tipos I e II em função da temperatura.

Foi estudada a amostra LK em capilares de 0,7mm e 2mm de diâmetro no intervalo de temperaturas de ambiente até cerca de 60°C.

Estas medidas foram obtidas no difratômetro de raios-X de baixo ângulo e no arranjo em geometria de Laue com os fornos F1 e F2.

A disposição geométrica das figuras em relação aos vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$ é idêntica à do item V-1.

Amostra: LK-I
Geometria: la., baixo ângulo
Porta-amostra: C5
Forno: F1
Tempo de exposição: 46hs.
Temperatura: (45±2)°C

FIGURA V-8.a

Medidas efetuadas em geometria de Laue com capilares de quartzo (C3), nas quais além dos pontos a banda externa também é observada com orientação preferencial ao longo do equador (Figura V-8.c), indicam a coexistência das estruturas que originam BE com as superestruturas responsáveis pelos pontos. A uma mesma temperatura, posições diferentes do capilar podem dar origem a padrões de difração diferentes. Uma vez que o gradiente de temperatura medido ao longo do capilar, no caso do forno F2, é da ordem de $0,5^{\circ}\text{C}$, esse fato muito dificilmente seria por ele explicado. Na Figura V-8.d é apresentado um padrão de difração constituído apenas pela banda externa, sem os pontos de Bragg, para a mesofase LK mantida à temperatura de 54°C . Nessa posição, com o aumento da temperatura, os pontos de Bragg foram observado ($T = 60^{\circ}\text{C}$).

Baixando-se a temperatura da amostra os pontos não mais são observados, restando apenas BE e BI (Figura V-8.e), não sendo verificado nenhum efeito residual causado pelo aumento da temperatura (histerese térmica). Foi, dessa forma, verificada a reversibilidade do processo.

O tratamento térmico dispensado à mesofase mostrou ser de fundamental importância no que diz respeito à quantidade de pontos observados no padrão de difração.

O efeito de superfície também mostrou ser de fundamental importância no surgimento das superestruturas. Diagramas de raios-X obtidos com a amostra LK em capilar C6 e geometria de Laue (que não permite o acesso a BI), no intervalo de temperaturas de ambiente até 60°C , não apresentaram os pontos na região de BE. O limite superior do intervalo de temperaturas foi escolhido de modo a ainda estarmos com a mesofase nas suas condições de estabilidade micelar.

A comparação dos padrões de difração obtidos com

Amostra: LK-II
Geometria: la., baixo ângulo
Porta-amostra: C5
Forno: F1
Tempo de exposição: 47hs.
Temperatura: $\sim 50^{\circ}\text{C}$

FIGURA V-8.b

Amostra: LK-III
Geometria: Laue
Porta-amostra: C3
Forno: F2
Tempo de exposição: 4hs.
Temperatura: $(54 \pm 1)^{\circ}\text{C}$

FIGURA V-8.c

Amostra: LK-III
Geometria: Laue
Porta-amostra: C3
Forno: F2
Tempo de exposição: 4hs.
Temperatura: $(54 \pm 1)^{\circ}\text{C}$
Obs.: Outra posição do capilar

FIGURA V-8.d

Amostra: LK-III
Geometria: Laue
Porta-amostra: C3
Forno: F2
Tempo de exposição: 4hs.
Temperatura: $(22 \pm 1)^{\circ}\text{C}$
Obs.: Mesma posição do capilar da Figura V-4.c

FIGURA V-8.e

A amostra LK à temperatura de 22°C apresentou um padrão de difração composto pelas bandas externa e interna (no caso dos capilares de 0,7mm de diâmetro - Figura V-1.d) ou apenas pela banda interna (no caso dos capilares de 2mm de

a mesofase LK por volta da temperatura de 50°C , nas quais os pontos de Bragg são observados (Figura V-8.b) com o padrão de difração obtido com a mesofase LK_b na fase mediana $\text{H}\alpha$ (Figura V-2), sugere uma grande similaridade entre as estruturas que as originam. A estrutura $\text{H}\alpha$ característica da mesofase LK_b na fase mediana é composta por um arranjo micelar hexagonal com ordem a longo alcance. A estrutura característica da mesofase LK à temperatura ambiente, conforme discutida no item anterior, é constituída de agregados micelares em arranjo hexagonal, de dimensões menores, comparadas com aquelas da estrutura $\text{H}\alpha$. Assim, nos diagramas de difração onde tanto os pontos de Bragg como a banda externa são observados, podemos dizer que há uma coexistência das fases $\text{H}\alpha$ e tipo ICM.

Esse resultado foi verificado por Fujiwara e Reeves (FU-80) em recente publicação, na qual identificam sinais de RMN próprios daquelas duas estruturas, coexistindo em equilíbrio termodinâmico, na mesofase LK por volta de 40°C .

O surgimento da fase $\text{H}\alpha$ coexistindo com a fase do tipo ICM pode indicar que, dependendo da condição experimental, a mesofase LK sofre uma transição de fase do tipo ICM para a fase $\text{H}\alpha$. Entretanto, os resultados experimentais não permitem essa conclusão de forma definitiva, permanecendo, assim, como uma possibilidade viável.

Uma técnica possível de ser utilizada com a finalidade de se acompanhar o comportamento térmico da mesofase em termos de processos endo e exoérgicos é a análise térmica diferencial.

Foram efetuadas cinco análises térmico diferenciais com as amostras LK utilizando-se um calorímetro diferencial de varredura no intervalo de temperatura de (-10°C) até 60°C . A técnica, bem como os seus detalhes experimentais, es

tão descritos no ítem IV-2.2. Três delas foram efetuadas com uma velocidade de aquecimento da amostra de $2,5^{\circ}\text{C}$ por minuto e duas com a velocidade de 5°C por minuto.

As experiências com aquecimento rápido apenas revelaram a existência de uma transição de fase da água constituinte da mesofase em 0°C (fusão do gelo), no entanto, as experiências realizadas com a velocidade de aquecimento menor, indicaram uma possível pequena modificação no calor específico da mesofase por volta da temperatura de 50°C . Esse fato se deve a uma variação na inclinação de linha de base do termograma obtido em torno de 50°C . A interpretação unívoca desse resultado é bastante difícil, permanecendo ainda a dúvida relativa à coexistência das fases $H\alpha$ e a característica da fase tipo I a temperaturas menores do que 50°C e a possível transição estrutural de fases naquela região de temperaturas.

V-9. Medidas de Difração de Raios-X com o Detector de Cintilação

O tratamento quantitativo do modelo de agregados micelares a ser discutido no Capítulo VI necessita de curvas de difração de raios-X às quais as expressões teóricas devem ser ajustadas e comparadas. As medidas efetuadas com a técnica de detecção por meio de emulsões fotográficas não é indicada, uma vez que fornece um corte planar do espaço recíproco. Uma possibilidade de se obter uma curva de difração a partir do filme, escolhida uma partícular direção sobre o seu plano, é utilizando-se o microdensitômetro de leitura óptica. No entanto, a granulação do filme faz com que as curvas obtidas por esse método sejam extremamente irregulares. Uma alternativa é a utilização da técnica de detecção por meio do de

detector de cintilação ao longo da direção equatorial. Uma vez que o padrão de difração da amostra já é conhecido, o detector pode ser utilizado com confiabilidade, de acordo com as questões discutidas no Capítulo IV.

Com o difratômetro de baixo ângulo alinhado na 2a. geometria (Tabela IV-2), foram obtidas as curvas de intensidade difratada em função de 2θ , para a amostra LK nos capilares C3 (Figura V-9.a), C4 (Figura V-9.b) e C6 (Figura V-9.c).

As Figuras V-9.a,b,c são curvas de intensidade medidas no plano equatorial, equivalentes às Figuras V-1d,t,i respectivamente, às quais não foram aplicadas ainda as correções discutidas no item IV-6.

A aplicação daquelas correções (expressão IV-3) à curva experimental necessita o conhecimento da transmissão da amostra (T_r), da radiação de fundo (BG) e da radiação parasita (I_p), esta última em função de 2θ .

A radiação parasita medida nas mesmas condições experimentais de $I_m(s)$ - intensidade espalhada pela amostra, excetuando-se apenas o cristal líquido, apresentou uma queda monótona de 2θ próximo ao zero graus até $2\theta \sim 4^\circ$.

A radiação de fundo medida foi de $(0,54 \pm 0,02)$ contagens por segundo.

A medida da transmissão da amostra é feita, geralmente, posicionando o detector em zero graus e medindo-se a intensidade com a amostra e sem a amostra. Um problema que surge imediatamente nessa geometria é que não podemos trabalharmos a situação experimental de obtenção da curva $I_m(s)$ devido a alta intensidade do feixe direto. Duas escolhas podem ser tomadas, ou diminuir a intensidade do feixe ou introduzir filtros de níquel (ou alumínio) para a redução da intensidade inciden

FIGURA V-9.a - Intensidade difratada medida no plano equatorial, em função de 2θ .
Amostra LK-III, porta-amostras C3; temperatura 22°C (baixo ângulo).

FIGURA V-9.b - Intensidade difratada medida no plano equatorial, em função de 2θ .
Amostra LK-III; porta-amostras C4; temperatura 22°C (baixo ângulo).

FIGURA V-9.c - Intensidade difratada medida no plano equatorial, em função de 2θ .
Amostra LK-III; porta-amostras C6; temperatura 22°C (baixo ângulo).

te. Verificamos que o valor de T_r variava drasticamente conforme a condição experimental da medida. Além disso, é bastante crítico o posicionamento do capilar (0,7mm de diâmetro) em relação ao feixe (com diâmetro aproximado de 0,3mm na posição da amostra). A geometria cilíndrica do capilar não é particularmente adequada às medidas de transmissão pois o feixe observa uma amostra de espessura variável, desde o diâmetro do capilar na região central, caindo a zero nas suas bordas.

Essas dificuldades em se obter uma medida confiável de T_r nos levaram a adotar um critério para a correção à curva $I_m(s)$ de modo que determinamos um valor conveniente de T_r que zerasse a intensidade difratada corrigida $I_c(s)$ na região angular entre a caída do espalhamento em zero graus e a subida da BI. Esse valor encontrado para T_r é 0,48.

A curva da intensidade corrigida a partir dos critérios discutidos acima para a curva da Figura V-9.a será utilizada no Capítulo VI na discussão quantitativa do modelo de agregados micelares.

CAPÍTULO VI - MODELO DE AGREGADOS DE MICELAS

As evidências experimentais apresentadas no Capítulo V, em particular os resultados de difração de raios - X obtidos com a mesofase LK em capilares C1, C2, C3 e C5 (estes dois últimos tratados com DDS), indicam que as micelas se arranjam hexagonalmente em agregados. Além disso, no diagrama de fases do composto binário LK_b , em concentrações próximas às da mesofase LK e mesma temperatura, encontra-se a fase mediana ($H\alpha$), na qual as micelas cilíndricas paralelas entre si se localizam nos pontos de uma rede hexagonal bidimensional.

Os resultados de difração de raios-X com a mesofase LK em capilar C6 orientados por ação de campo magnético (ítem V-5) indicaram que a unidade difratora possui simetria cilíndrica, com o seu eixo paralelo ao campo magnético aplicado.

O modelo de agregados micelares proposto no Capítulo V identifica a banda externa como proveniente da difração de raios-X nos agregados e a banda interna como proveniente da distância média entre agregados. Uma vez que os resultados com campo magnético, nos quais apenas a banda interna está presente, indicaram unidades difratoras com simetria cilíndrica, os agregados micelares devem possuir a forma da cela unitária (do arranjo hexagonal), no plano perpendicular aos eixos dos cilindros. A difusão dos agregados na mesofase, bem como a agitação térmica, devem dificultar a formação de estruturas micelares cuja forma não seja a da própria cela unitária. Na Figura VI-1 são apresentadas as estruturas possíveis desses agregados micelares, com número de agregação (número de micelas por agregado) $N = 9; 49$ e 121 .

FIGURA VI-1 - Agregados micelares, corte perpendicular ao eixo dos cilindros. $N=9$, 49 e 121.

VI-1. Construção Teórica da Banda Externa, a partir dos Agregados Micelares

VI-1.1. Determinação das Dimensões dos Agregados Micelares, a partir da Largura na Meia Altura da Banda Externa

Nas Figuras V-9.a,b,c, observamos que há uma diminuição progressiva da banda externa à medida em que o diâmetro do capilar aumenta. No entanto, ainda pode-se notar na região de $2\theta \sim 2^\circ$, mesmo no capilar C6, a presença de BE.

Com base na relação de intensidades entre BI e BE observadas na Figura V-9.c, foi traçada visualmente uma curva sob BE, na curva da intensidade corrigida $I_c(s)$ (Figura VI-2), obtida aplicando-se as correções descritas nos itens IV-6 e V.9.

Conhecidas a largura na meia altura da curva $I_c(s)$ na região da banda externa $[\Delta(\text{medido})]$ e a largura na meia altura do perfil do feixe incidente $[\Delta(\text{resolução}) = (0,20 \pm 0,02)^\circ]$, item IV-6, a expressão IV-3 pode ser utilizada no cálculo da largura na meia altura corrigida da resolução experimental $[\Delta(\text{corrigido})]$.

A principal fonte de erro na determinação dessa largura corrigida é o traçado visual do fundo sob BE. Para tanto, traçamos duas curvas que podem ser consideradas limites para o cálculo da largura na meia altura experimental medida, obtendo uma variação no valor final da largura já corrigida, de aproximadamente 12%. Essa foi a incerteza avaliada adotada. Obtivemos, portanto, para a largura corrigida $(0,17 \pm 0,02)^\circ$.

Na Figura VI-2 é apresentada a curva $I_c(s)$ com os traçados visuais de correção sob BE e na Tabela VI-1 são

FIGURA VI-2 - Intensidade difratada corrigida $I_c(s)$ e traçado visual do fundo sob BE.

fornecidos os valores de posição e larguras da banda externa obtidas com emulsões fotográficas e com o detector de cintilação. Nas medidas com emulsões fotográficas, Δ (medido) foi obtido por leitura direta da largura da banda com o nônio e a resolução experimental considerada a mesma obtida com o detector de cintilação (todas as medidas foram efetuadas na mesma geometria, diferindo apenas quanto à forma de detecção).

Amostra	Porta Amostra	Detector	Posição (Graus)	Largura (Graus)
LK-III	C3	Cintilação	$(2,03 \pm 0,02)$	$(0,17 \pm 0,02)$
LK-I	C3	Emulsão-Foto	$(2,0 \pm 0,1)$	$(0,17 \pm 0,04)$
LK-II	C3	Emulsão-Foto	$(2,0 \pm 0,1)$	$(0,18 \pm 0,04)$
LK-III	C3	Emulsão-Foto	$(2,0 \pm 0,1)$	$(0,17 \pm 0,04)$

TABELA VI-1 - Posições e larguras corrigidas da banda externa - baixo ângulo.

Conhecida a largura na meia altura de $I_c(s)$ na região de BE $[\Delta(\text{corrigido})]$, a expressão de Scherrer (II-19) pode então ser utilizada com a finalidade de se definir as dimensões dos agregados responsáveis por BE.

Na obtenção do número de agregação N foi adotado o seguinte procedimento. Partimos da hipótese de que a distância interplanar característica associada à posição angular de BE correspondia diretamente a d_{100} ; a localização experimental do pico foi efetuada a partir da curva mostrada na Figura VI-2, obtendo-se (em 2θ) o valor de $(2,03 \pm 0,02)^\circ$, sendo o erro avaliado a partir da definição do pico na figura de difração. Por intermédio da expressão de Bragg (II-12), associamos àquele posição angular a distância interplanar de $44\text{\AA}$, identificando inicialmente a d_{100} . Com os valores da posição angular da

banda e sua largura na meia altura (corrigida), a expressão de Scherrer (II-19) pode ser utilizada no cálculo do parâmetro D , associado às dimensões do agregado no plano perpendicular ao eixo dos cilindros. O parâmetro D pode ser interpretado como γ vezes a distância interplanar d_{100} , com a finalidade de se obter uma ordem de grandeza do número de planos necessários para a obtenção da banda com aquela largura. A expressão de Scherrer forneceu o valor de $\gamma_s = 12$. Conforme a geometria proposta para os agregados micelares (Figura VI-1), esse valor equivale a agregados com número de agregação da ordem de 100 micelas.

Distâncias entre agregados com essas dimensões, da ordem de 500Å no plano perpendicular aos eixos das micelas, não seriam observadas, o que nos leva à hipótese de que os agregados que originam BI e BE são diferentes.

VI-1.2. Determinação do Raio da Micela e Análise das Constantes (K1) e (K2)

Um ponto importante no estabelecimento do modelo é a obtenção de um valor razoável para o raio de micela cilíndrica.

Estudos efetuados com compostos binários de laurato de potássio/água (HU-60), no intervalo de concentração em peso do lipídeo de aproximadamente 48% até 60% à temperatura constante (fase mediana), mostraram que o raio da micela cilíndrica e a superfície por grupo hidrofílico S na interface lipídeo/água, calculados a partir do parâmetro da rede hexagonal medido por difração de raios-X e da concentração de lipídeo, eram praticamente independentes dessa concentração. Esse resultado foi obtido considerando-se uma distribuição homogênea de micelas na água (HU-60).

A liomesofase LK possui uma concentração em peso de lipídeo em água de aproximadamente 36%. O diagrama de fases do composto binário laurato de potássio/água (EK-75) apresenta, por volta da temperatura de 20°C, e fronteira entre as regiões da solução micelar isotrópica e da fase mediana (hexagonal), numa concentração de aproximadamente 35% de lipídeo. Existe uma região de ambiguidade quanto à localização da fronteira de fase que vai de 35% até aproximadamente 38%, em termos de concentração de lipídeo. Nessa faixa se situa uma região de coexistência da fase mediana (hexagonal) e solução micelar isotrópica. A mesofase LK (excetuando-se o sal) possui a concentração de lipídeo em água localizada nessa região de coexistência de fases do sistema binário. A diferença fundamental entre a mesofase LK e o composto binário (LK_b) é a adição do sal (KCl). Este, no meio aquoso, é totalmente ionizado, ocupando uma quantidade razoável de moléculas de água nesse processo (por volta de 6 moléculas em uma primeira camada de solvatação e 10 numa segunda, por íon) e, além do mais, seus íons participam do processo de blindagem da micela a ser discutido no Capítulo VII. A adição do eletrólito ao composto binário laurato de potássio/água na região do diagrama de fases na qual coexistem as fases mediana (hexagonal) e micelar isotrópica faz com que surja uma única fase que é a mesofase LK estudada. Conforme discutido no Capítulo V, a similaridade entre os resultados de difração de raios-X na amostra LK_b e na mesofase LK em algumas situações experimentais, bem como as considerações efetuadas acima sobre as duas mesofases, sugere que os raios dos cilindros obtidos para o composto binário de laurato de potássio / água devem fornecer um valor razoável para o raio micelar da mesofase LK. Esse valor, calculado a partir do coeficiente de expansão térmica linear das cadeias carbônicas, igual a $-1,3 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (HU-60) à temperatura de 20°C, é de 16,7Å. Ado

taremos o valor de $17\overset{\circ}{\text{\AA}}$, com um erro estimado de 6%, ou seja $(17\pm 1)\overset{\circ}{\text{\AA}}$.

Quanto à superfície por grupo hidrofílico na interface lipídeo-água, utilizamos o valor fornecido por Hussion e colaboradores (HU-60) para o composto binário laurato de potássio/água à temperatura de 100°C na fase mediana, admitindo um erro de 10% nesse valor para a mesofase LK, ou seja, $(52\pm 5)\overset{\circ}{\text{\AA}}^2$.

O efeito de superfície orienta as micelas preferencialmente com seus eixos paralelos ao eixo do capilar, i. e., na geometria de difração de raios-X por nós utilizada, as micelas estão com seus eixos aproximadamente perpendiculares ao feixe incidente. Dessa forma, as expressões (II-52) e (II-53) desenvolvidas no Capítulo II, que fornecem a intensidade difratada por um conjunto de cilindros infinitos com seus eixos perpendiculares ao feixe incidente, podem ser utilizadas. A difração é observada no plano perpendicular aos eixos das micelas e que contém o feixe incidente. A consideração de micelas infinitas nesse cálculo apenas significa que não temos acesso às dimensões ao longo dos seus eixos, na particular geometria utilizada, o que foi verificado em nossos resultados experimentais com amostras submetidas ou não à ação de campos externos.

As expressões desenvolvidas no Capítulo II consideram o cilindro constituído de um núcleo de um determinado material espalhador e uma coroa cilíndrica de espessura finita ou casca cilíndrica (no limite da espessura da coroa tendendo a zero), formada por um segundo material espalhador.

No caso de uma micela da liomesofase, o núcleo cilíndrico maciço é constituído pelas cadeias carbônicas (região lipofílica) e a coroa (ou casca) é constituída pelos grupos hidrofílicos ancorados na superfície micelar.

As constantes (K1) e (K2) presentes nas expressões (II-52) e (II-53) estão relacionadas à eficiência dos materiais constituintes das duas regiões enquanto espalhadores de raios-X. Como a micela está imersa em uma matriz de água e sal, essa eficiência pode ser medida a partir do contraste de densidade eletrônica de cada região em relação à matriz de água e sal.

A densidade eletrônica da água (com densidade igual a 1g/cm^3) pode ser calculada (AS-76) obtendo-se o valor de 0,33 (elétrons/ $\text{\AA}^3$), valor este coincidente com o calculado por Husson (HU-67) e Tavares (TA-78). Considerando a presença de 0,59M de KCl dissociados na água (concentração característica do sal na mesofase), a partir dos raios iônicos do K^+ e Cl^- supondo distribuição homogênea destes na água, a densidade eletrônica do meio onde a micela está imersa ($\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{KCl}}$) assume o valor de 0,35 (el/ $\text{\AA}^3$).

A densidade eletrônica de uma cadeia carbônica pode ser calculada a partir do volume ocupado por ela na configuração estendida (LE-77) e da sua carga, obtendo-se o valor de 0,28 (el/ $\text{\AA}^3$). Tavares (TA-78) adotou o valor de 0,27 (el/ $\text{\AA}^3$). Husson (HU-67) obteve o valor de 0,275 (el/ $\text{\AA}^3$) utilizando medidas de volume específico parcial dos diversos componentes em compostos binários de lipídeo/água. O valor de 0,28 (el/ $\text{\AA}^3$) foi utilizado nos cálculos a seguir para representar a densidade eletrônica da região lipofílica (ρ_l).

Com relação ao cálculo da densidade eletrônica da região hidrofílica algumas suposições devem ser feitas. Dispõe-se de muito pouca informação sobre a localização do contra-íon (K^+) na superfície da micela, bem como dos graus de liberdade de uma molécula do anfifílico pertencente à micela. Resultados de RMN (FU-76) sugerem a existência de outros graus de liberdade

de para o grupo hidrofílico como a difusão de uma molécula através da micela, com o grupo polar ancorado à superfície, ou mesmo um movimento oscilatório da molécula entrando e saindo da micela. No entanto, essas considerações contêm a idéia da não localização estática de um grupo hidrofílico (e seu contra-íon). Uma experiência de difração de raios-X acaba sendo sensível a uma média dos diversos movimentos que o grupo realiza. Além do mais, cada grupo hidrofílico possui uma superfície disponível de $(52 \pm 5) \text{Å}^2$ ao longo da superfície da micela.

Foi feito o cálculo da densidade eletrônica da região hidrofílica ρ_h supondo duas configurações geométricas limites. Primeiramente considerando-a composta de duas esferas (grupo HCOO^- e K^+) de raios iônicos $1,58 \text{Å}$ (AD59) e $1,33 \text{Å}$ (MA-70), obtendo o valor de $1,45 (e/\text{Å}^3)$. Em segundo lugar, distribuímos uniformemente a carga do grupo HCOO^- e K^+ em um volume de área $(S \pm \Delta S) = (52 \pm 5) \text{Å}^2$ e espessura 3Å . O valor de 3Å foi obtido por meio de uma avaliação da distribuição espacial dos átomos constituintes do grupo hidrofílico. O valor de 3Å para a espessura da coroa hidrofílica localizada na periferia do cilindro equivale a um parâmetro $c = 0,82$ (expressão II-52). Nesse caso, o valor da densidade eletrônica obtida foi $0,27 (e/\text{Å}^3)$. Acreditamos que o valor de $0,27 (e/\text{Å}^3)$ seja o limite inferior para ρ_h e $1,45 (e/\text{Å}^3)$ o limite superior.

As constantes $(K1)$ e $(K2)$ estão ligadas ao contraste de densidade eletrônica entre as duas regiões e a matriz de água e sal. Considerando $(K1)$ igual à unidade $(K2)$ deve representar o fator que indica o quanto o contraste $(\rho_h - \rho_{\text{H}_2\text{O}})$ é superior ao contraste $(\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{KCl}})$. Dessa forma $(K2)$ se localiza no intervalo de 1,2 até 15,7. Esse fator pode ser obtido por ajuste das curvas $I(H)$ às curvas experimentais.

VI-1.3. Ajuste da Constante (K2)

Conforme discutido no Capítulo II, a função $I(H)$ é composta basicamente do produto de duas funções, a função de estrutura de um único cilindro (F^2) e a função de interferência do arranjo micelar (FIF), representada pela dupla somatória dividida por N^2 (expressões II-52) e (II-53).

Quanto maior o número de micelas agregadas, mais a função de interferência se define em termos de apresentar picos de difração nas posições características do arranjo hexagonal. Foram elaborados programas de computador para o cálculo de FIF, F^2 e $I(H)$, cujas listagens constam do Apêndice I. Na Figura VI-3 é apresentada a FIF para um arranjo de 121 micelas. Ne-la pode ser observado, na região de 2θ compreendida no intervalo de $0,1^\circ$ até 1° , o padrão de difração de partícula única, i. e., característico das dimensões do agregado no plano perpendicular ao eixo dos cilindros, bem como as difrações pronunciadas nas regiões de 2θ em torno de 2° e $3,6^\circ$, correspondentes aos planos d_{100} e d_{110} respectivamente.

A largura na meia altura dos picos de difração presentes na função $I(H)$ depende fundamentalmente da função de interferência por intermédio do número de micelas agregadas. Quanto maior esse número, mais estreitos se tornam esses picos. O valor de $N = 121$ foi escolhido por apresentar a largura na meia altura comparável à observada experimentalmente para a banda (BE), corrigida da resolução experimental (Figura VI-2).

A função F^2 contém as características da micela cilíndrica espalhadora, no que diz respeito às suas dimensões no plano perpendicular ao seu eixo e a distribuição geométrica dos materiais espalhadores seus constituintes. Na Figura VI-4 são apresentadas funções F^2 calculadas na geometria de

FIGURA VI-3 - Função de interferência para um agregado de $N = 121$ micelas e função de Debye-Waller.

coroa e casca cilíndricas para o material constituinte da região hidrofílica, com $(K1) = 0,05$ e $(K2) = 1,49$.

As curvas experimentais obtidas com o detector de cintilação para a amostra LK em capilares C3, C4 e C6 (Figuras V-9a,b,c) apresentam na região angular de 2θ por volta de $0,5^\circ$ uma queda monótona da intensidade espalhada em zero graus, com posterior subida na região de BI. Não se observam estruturas nessas curvas com picos provenientes da difração de partícula única. Obviamente, difrações devidas à partícula única na região de 2θ menores do que $0,45^\circ$ e na região de BI podem estar presentes, no entanto, não pudemos resolvê-las experimentalmente.

Adotando-se valores arbitrários para $(K1)$ e $(K2)$, $(K1 < K2)$, fixos o raio da micela e o parâmetro da rede hexagonal, este último em $51\text{\AA}$ (correspondente a d_{100} igual a $44\text{\AA}$), variamos a espessura da coroa obtendo a função $I(H)$ característica.

Definindo-se α como sendo o quociente entre a intensidade teórica no pico devido ao plano d_{100} e a intensidade teórica no pico proveniente da difração de partícula única na região de 2θ em torno de $0,45^\circ$, foi construído um gráfico de α em função da espessura da coroa (Figura VI-5). Verificamos que quanto maior a espessura da coroa, a intensidade do pico proveniente do d_{100} se torna mais intensa em comparação com o pico característico de partícula única.

Husson (HU-60), tratando do sistema binário palmitato de potássio/água (que possui o mesmo grupo hidrofílico e 15 carbonos na cadeia lipofílica) constrói a função F^2 considerando a região hidrofílica concentrada em uma casca de alta densidade eletrônica, obtendo o fator $(K2)=5,8$ por meio de ajuste aos seus resultados experimentais. Nesse ajuste, fo

FIGURA VI-4 - Fator de estrutura de um cilindro na geometria de coroa e casca cilíndricas.

FIGURA VI-5 - Razão entre a intensidade do pico proveniente da difração no plano d_{100} do arranjo hexagonal e a intensidade do pico de partícula única na região de $2\theta = 0,45^\circ$ em função da espessura da coroa hidrofílica.

ram utilizadas três raias obtidas experimentalmente por difração de raios-X.

Aquela consideração não nos parece razoável ser estendida ao sistema ternário LK por duas razões básicas: a primeira, de caráter geral é que considerar a região hidrofílica concentrada em uma casca constitui-se numa aproximação pois o grupo polar constituído de um carbono, 2 oxigênios e o contra-íon, possui um diâmetro médio da ordem de $3\text{\AA}$ (supondo o grupo aproximadamente esférico), o que significa cerca de 18% do valor do raio da micela; em segundo lugar, nossos resultados experimentais, analisados à luz da Figura VI-5, sugerem que a hipótese da coroa cilíndrica é mais adequada devido a não verificação de picos de partícula única na região de $2\theta - 0,45^\circ$.

Quanto a escolha da constante (K2) podemos utilizar a mesma argumentação desenvolvida até aqui com relação à constante α . Não partimos para um ajuste de (K2) devido à presença de apenas uma difração (BE proveniente do plano d_{100}) em nossos diagramas de raios-X diferentemente de Husson (HU-60) que possuía 3 raias estreitas para o ajuste.

Para tanto, fixamos (K1)=1, a espessura da coroa em $3\text{\AA}$ e variamos (K2) no intervalo de 1 até 15. Na Figura VI-6 é apresentada α como função de (K2), onde é verificado que quanto menor (K2) maior a intensidade devida ao d_{100} em comparação com a difração de partícula única em $2\theta - 0,45^\circ$. Adotamos o valor de (K2)=4 considerando-o um limite máximo para essa constante, a partir da qual poderíamos resolver o pico de partícula única, o que não ocorre. Isso significa que sua intensidade é da ordem de 65% da intensidade do pico proveniente do d_{100} .

O valor de (K2)=4 por nós adotado é da ordem do obtido por Husson (HU-60) para o palmitato de potássio (K2=5,8),

FIGURA VI-6 - Razão entre a intensidade do pico proveniente da difração no plano d_{100} do arranjo hexagonal e a intensidade do pico de partícula única na região de $2\theta=0,45^\circ$ em função do parâmetro $K2$.

que possui o mesmo grupo hidrofílico do laurato de potássio.

O valor de $(K_2)=4$ equivale a considerar-se a carga da região hidrofílica de uma molécula de laurato de potássio distribuída num volume de $65,1\text{\AA}^3$. A densidade obtida a partir desse volume para a região hidrofílica, adicionado ao volume da cadeia carbônica em configuração estendida (item IV-1) é de $1,1\text{g/cm}^3$, bastante próxima da densidade efetiva obtida no item IV-1, igual a $1,2\text{g/cm}^3$.

VI-1.4. Construção da Função Intensidade Difrata Teórica $I_D(H)$ e Ajuste do Parâmetro da Rede Hexagonal

A partir das questões discutidas nos itens anteriores, a expressão (II-52) será utilizada no cálculo da intensidade difratada teórica, com os seguintes valores para os parâmetros $R, c, (K_1)$ e (K_2) :

$$R = 17\text{\AA}; \quad c = 0,82; \quad (K_1)=1 \text{ e } (K_2)=4$$

A expressão (II-52) pode ser multiplicada por uma função exponencial que leve em conta o efeito de agitação térmica do sistema, por meio de um fator de Debye-Waller avaliado. Esperamos que a movimentação dos centros espalhadores não seja muito grande. Como a principal contribuição à difração provém da região hidrofílica e esta cumpre um papel de blindagem da região lipofílica, é de se esperar que não haja, pelo menos em temperaturas da ordem da ambiente, uma movimentação dos grupos polares maior do que suas próprias dimensões. Consideramos essa movimentação da ordem de $2\text{\AA}$.

A expressão (II-52), multiplicada pela exponencial característica do fator de Debye-Waller pode ser escrita como:

$$I_D(H) = (F^2) \cdot (FIF) \cdot \exp(-\bar{a}^2 H^2) \quad (VI-1)$$

onde $\bar{a} = \frac{0}{2\lambda}$ e $H = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$.

Como a região angular que estamos interessados está no intervalo (em 2θ) de zero até cerca de 4° , essa correção é praticamente um fator constante. Na Figura VI-3 é apresentada a exponencial de Debye-Waller com o parâmetro $\bar{a}$ acima definido.

Com o valor de $N = 121$ e parâmetro da rede hexagonal de $51\text{\AA}$, foram construídas as curvas de intensidade teórica difratada em função de 2θ . A largura na meia altura da curva teórica para o agregado de $N = 121$ foi de $0,16^\circ$, compatível com os valores obtidos experimentalmente apresentados na Tabela VI-1.

Foram construídas curvas de largura na meia altura do pico de difração associado ao plano d_{100} em função de $\sqrt{N}$, para parâmetros da rede hexagonal a no intervalo de $40\text{\AA}$ até $60\text{\AA}$, verificando-se que aquelas eram praticamente independentes de a nesse intervalo. Na Figura VI-7 é apresentada uma curva de $\Delta(\text{teórico})$ em função de $\sqrt{N}$. A posição angular do pico associado ao d_{100} não é exatamente a prevista pela lei de Bragg devido às dimensões do agregado, o que exige um ajuste do parâmetro da rede de modo a obtermos o pico de difração da curva $I(H)$ na posição angular observada experimentalmente. Na Figura VI-8 é apresentado o gráfico da posição angular do pico em função de $\sqrt{N}$. Para agregados de dimensões da ordem de $1000\text{\AA}$, i.e., $N = 600$, espera-se que o pico referente ao d_{100} localize exatamente na posição angular característica do plano 100. Esse fato pode ser verificado na Figura VI-8.

Adotamos arbitrariamente o valor de $N=121$ para o ajuste do parâmetro a , obtendo-se o valor de $a=49,9\text{\AA}$. Na Fi

FIGURA VI-7 - Largura na meia altura (teórica) da BE em função do número de agregação N .

FIGURA VI-8 - Posição do pico de difração referente à família d_{100} em função do número de agregação.

gura VI-9, é apresentada a curva de I (teórica) em função de 2θ . O erro no parâmetro a foi avaliado segundo os seguintes critérios. Partimos de uma incerteza de 12% na determinação da largura corrigida da banda externa. Essa incerteza transportada para a curva de largura na meia altura do pico associado ao d_{100} em função de $\sqrt{N}$, fornece um intervalo, em termos do número de agregação que se estende de $N = 81$ até $N = 121$.

Transportando esses valores de N para a curva que fornece a posição do pico em função de $\sqrt{N}$ (Figura VI-8) podemos observar que a indefinição da posição do pico em torno de $\sqrt{N} = 10$ dentro do intervalo $9 \leq \sqrt{N} \leq 11$, é da ordem de $0,01^{\circ}$, que em termos de distâncias interplanares corresponde a um erro da ordem de $0,5\text{\AA}$, aproximadamente 1%. Dessa forma, obtemos para o parâmetro da rede hexagonal o valor de $(49,9 \pm 0,5)\text{\AA}$. Esse valor, comparado com o obtido considerando-se que BE corresponde diretamente a d_{100} e utilizando-se a lei de Bragg ($a = 51\text{\AA}$) mostra que, dentro de um erro de 2,2%, aquela abordagem primeira do problema fornece um valor razoável para o parâmetro da rede.

Com os valores do parâmetro da rede e do raio das micelas, pode ser calculada a concentração em volume de lipídeo em água dentro do agregado, obtendo-se o valor de $(0,42 \pm 0,07)$, sendo a incerteza obtida a partir de propagação das incertezas do raio do cilindro e do parâmetro da rede a . A concentração em peso do lipídeo é um pouco superior à mesma em volume, como pode ser verificado na Tabela IV-1. O diagrama de fases do composto binário laurato de potássio/água para temperaturas da ordem de 22°C (EK-75) e concentração em peso do lipídeo da ordem de 45%, indica uma região onde ainda existe a fase mediana (hexagonal "infinita"), muito próxima da fronteira da região gel (ou coagel).

FIGURA VI-9 - Intensidade difratada (teórica) por um agregado de $N=121$.

VI-1.5 - Estudo Comparativo da Largura do Pico Associado ao
Plano d_{100} com as Previsões de Scherrer e Warren

Verificou-se através da discussão efetuada no item VI-1.1 que a expressão (II-19) de Scherrer, que relaciona a largura na meia altura do pico de difração observado com a sua posição angular e as dimensões da partícula ao longo da direção perpendicular à família de planos responsáveis pela difração, forneceu uma estimativa do número de agregação $\underline{N}$ bastante razoável.

A expressão de Warren (II-22), desenvolvida no Capítulo II, certamente forneceria um valor pior do número de agregação $\underline{N}$ uma vez que a estrutura proposta para os agregados, por hipótese, é ordenada. A aleatoriedade discutida por Warren na obtenção de sua expressão não é verificada nos agregados de cilindros longos.

Na Tabela VI-2 são apresentados os valores de largura na meia altura previstos por Scherrer, Warren e os nossos valores teóricos utilizando a expressão (VI-1), para diversos valores de $\underline{N}$. Esses valores se encontram na Figura VI-10.

Os valores de Δ_{Sc} e Δ_{Wa} foram calculados para as posições angulares correspondentes aos picos de difração que obtivemos para os diversos valores de $\underline{N}$ com a função $I(H)$ (expressão (VI-1)), supondo $d_{100} = 43,2\overset{\circ}{\text{Å}}$, obtido a partir do parâmetro da rede hexagonal $a = 49,9\overset{\circ}{\text{Å}}$.

Na Figura (VI-11) é apresentado o produto

$$\delta = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \gamma \cdot d_{100} \cdot \cos\theta}{\lambda} \text{ em função de } \sqrt{N} \text{ para as previsões de Scherrer e Warren, bem como os nossos resultados.}$$

FIGURA VI-10 - Larguras na meia altura (Δ) previstas por Scherrer, Warren e as obtidas neste trabalho, em função do número de agregação N .

FIGURA VI-11 - Comparação entre os parâmetros $\delta = \left[\Delta(2\theta) \cdot \gamma \cdot d_{100} \cdot \cos\theta \right] / \lambda$ segundo o modelo de Scherrer, Warren e o proposto neste trabalho.

N	γ	θ ($^{\circ}$)	$\Delta_{Sc}^{(20)}$	$\Delta_{Wa}^{(20)}$	$\Delta_{nosso}^{(20)}$
9	2	0,9240	1,02	1,88	0,515
16	3	0,9625	0,68	1,25	0,425
25	4	0,9680	0,51	0,94	0,348
36	5	0,9965	0,41	0,75	0,285
49	6	1,0040	0,34	0,63	0,245
81	8	1,0115	0,26	0,47	0,185
121	10	1,0150	0,20	0,38	0,158
625	24	1,0200	0,09	0,16	0,065

TABELA VI-2 - Larguras na meia altura previstas por Scherrer (Δ_{Sc}), Warren (Δ_{Wa}) e as obtidas neste trabalho

Podemos observar que nossos resultados experimentais estão realmente mais próximos de uma descrição via a expressão de Scherrer do que a de Warren.

Um problema que surge imediatamente na obtenção da largura na meia altura da difração proveniente dos planos d_{100} a partir dos padrões de difração fornecidos pela expressão (VI-1) para pequenos valores de $\sqrt{N}$, é que observamos na realidade uma superposição de picos e não apenas o referente à família d_{100} . Esses picos adicionais que aparecem próximos ao principal, são associados à difração de partícula única principalmente. A medida em que o número de agregação aumenta, esses picos são resolvidos e a definição da difração proveniente da família d_{100} é melhor. Para $N > 81$ podemos verificar na Figura VI-11 que o parâmetro δ é praticamente constante, em torno de 0,8.

Conforme discutido no Capítulo II, a análise efetuada por Warren (WA-41) se baseia em um sistema físico cons

tituído de átomos dispostos em camadas idênticas equidistantes, no entanto, posicionados ao acaso, possuindo liberdade de translação nas direções paralelas à camada e liberdade de rotação em torno da direção perpendicular à camada. A partir das expressões derivadas para a difração na rede bidimensional(hk), deriva a expressão (II-22). A localização aleatória das camadas de átomos exige uma dimensão maior das camadas difratoras para se obter uma determinada largura do pico de difração. Como uma das considerações iniciais do nosso modelo de agregados é que o comprimento dos cilindros é muito maior do que o seu raio, a descrição de Warren não se adapta ao modelo.

A discrepância entre o nosso resultado ($\delta = 0,8$) e o da expressão de Scherrer ($\delta = 1$) pode ser analisada considerando-se que mesmo a expressão de Scherrer é uma aproximação, fornecendo valores de δ diferentes conforme o procedimento adotado no estabelecimento da forma da figura de difração e da sua largura na meia altura. Azároff (AZ-68) fornece um intervalo para o parâmetro δ variando de 0,89 até 1,39 aproximadamente. A incerteza no parâmetro δ avaliado por propagação dos erros nos parâmetros utilizados no seu cálculo é de $\pm 0,1$. Dessa forma, o valor de $(0,8 \pm 0,1)$ obtido a partir da expressão (VI-1) pode ser considerado compatível ao resultado previsto pela expressão de Scherrer, dentro de um erro de aproximadamente 10%.

VI-2. Construção Teórica da Banda Interna a partir dos Agregados Micelares

Conforme pode ser verificado na Figura(VI-9), a intensidade espalhada obtida para $N=121$ não possui uma estrutura tal que possibilite a formação da banda interna observada nas Figuras (V-9.a), (V-9.b) e (V-9.c). Mesmo que isso fosse

possível, i.e., supor que uma única estrutura originaria BE e BI, permaneceriam inexplicados os resultados experimentais nos quais só é observada a BI. Esses resultados foram obtidos com capilares C6, Figura (V-5.a→d) e porta-amostras de placas paralelas P2 e P4 (Figura (V-1.m)).

Neste trabalho propomos que a BI é proveniente da difração de raios-X em agregados de menor número de agregação, sendo que a distância média entre agregados origina essa banda.

Os agregados de maior número de agregação que originam BE não contribuem significativamente com a difração na região de BI por basicamente duas razões. Primeiramente essa contribuição poderia provir de um agregado no que toca à difração de partícula única que, como verificamos na Figura (VI-9), não é suficiente para construir a banda, devendo estar sobreposta a ela. Em segundo lugar, a difração característica da distância média entre agregados de $N = 100$ é no mínimo da ordem de $500\text{\AA}$, o que a colocaria na região muito próxima do feixe direto, para $2\theta < 0,2^\circ$, como já foi mencionado.

Dessa forma, não são esses os agregados principais responsáveis por BI.

Partimos da hipótese básica que as micelas constituintes dos agregados de $N = 100$, sua estrutura interna bem como a distância intermicelar determinada naquelas condições (parâmetro da rede hexagonal a) são os mesmos no caso de agregados de N menores. Esses agregados ainda procurariam observar a simetria do arranjo hexagonal.

A banda interna seria proveniente da difração em uma distribuição de agregados micelares (ou mesmo micelas não agregadas) de diversos números de agregação. Na Figura (VI-12) são apresentados agregados de $N=1$ até $N=7$.

FIGURA VI-12 - Corte no plano perpendicular ao eixo dos cilindros dos agregados de número de agregação $N=1, 2, 3, 4$ e 7 .

Na Tabela VI-3 são apresentados os valores de início, fim e largura da BI medidas nas emulsões fotográficas com o nônio e de leitura direta nos gráficos de intensidade difratada experimental em função de 2θ medidas com o detector de cintilação.

A determinação dos números de agregação responsáveis pela BI foi feita a partir dos resultados obtidos com o detector de cintilação para o capilar C6, Figura (V-9c). As correções descritas no item IV-6 não serão aplicadas ao resultado obtido experimentalmente, uma vez que a informação extraída da curva $I_m(s)$ para a obtenção dos N responsáveis pela difração é apenas a sua localização. Não será feito um ajuste de uma curva teórica ao resultado experimental, como no caso da BE. As correções descritas no item IV-6 não modificariam o posicionamento da banda, uma vez que a radiação parasita apresenta uma queda monótona a partir de $2\theta = 0^\circ$ e o (BG) é uma constante. Neste item, portanto, será possível a identificação dos agregados responsáveis por BI comparando a difração característica de um conjunto de agregados de distância de separação média $\bar{x}$ entre eles com a localização de BI. A largura de BI será analisada qualitativamente.

A escolha da Figura (V-9.c) para esse processo de determinação dos N característicos foi necessária devido ao método utilizado, baseado na concentração média de lipídeo (em volume) na mesofase.

A hipótese de segregação de água e formação de agregados micelares faz com que neles, a concentração de lipídeo (em volume) seja superior à concentração média nominal da mesofase. No caso de um capilar de diâmetro menor do que 0,7mm, além dos agregados menores que originam BI, há a formação favorecida de agregados maiores ($N \sim 100$), responsáveis por BE. Em

Amostra	Capilar	Início (2θ) ^o	Final (2θ) ^o	Largura ($\Delta 2\theta$) ^o	Detector	Obs
LK-III	C6	0,60 ± 0,03	1,28 ± 0,06	0,68 ± 0,07	Emulsão Foto	
LK-I	C3	0,55 ± 0,03	1,32 ± 0,07	0,77 ± 0,08	Emulsão Foto	
LK-I	C6	0,47 ± 0,03	0,84 ± 0,04	0,37 ± 0,04	Emulsão Foto	B/
LK-I	C6	0,50 ± 0,03	0,96 ± 0,05	0,46 ± 0,05	Emulsão Foto	B/
LK-I	C6	0,47 ± 0,03	0,78 ± 0,04	0,31 ± 0,04	Emulsão Foto	B/
LK-III	C3	0,60 ± 0,02	1,25 ± 0,02	0,65 ± 0,03	Cintilação	
LK-III	C4	0,55 ± 0,02	1,25 ± 0,02	0,70 ± 0,04	Cintilação	
LK-III	C6	0,55 ± 0,02	1,20 ± 0,02	0,55 ± 0,03	Cintilação	

TABELA VI-3 - Posicionamento e largura da banda interna em medidas utilizando-se emulsões fotográficas e detector de cintilação (baixo ângulo).

capilares de diâmetro maior, há uma diminuição da intensidade de BE acompanhada por um acréscimo na intensidade de BI, chegando mesmo a praticamente se confundir com o fundo (devido a BI e à radiação de fundo) em capilares de diâmetro maior ou igual a 2mm. Nessa situação, esperamos que os agregados responsáveis por BI sejam os mais prováveis existentes na mesofase, ou seja, a figura de difração observada nessas condições experimentais é fundamentalmente devida a eles.

A construção de BI é feita em duas etapas. Primeiramente obtém-se a distância média entre agregados a partir de considerações a respeito da concentração média na mesofase e da concentração em cada agregado e em seguida, são construídas as figuras de difração características do arranjo bidimensional desses agregados.

Consideramos uma rede quadrada colocando em cada vértice um agregado micelar de número de agregação N . O cálculo é feito para cada valor de N separadamente. A rede quadrada foi escolhida por razões de simplicidade do cálculo. Estendemos o conceito de agregado para o valor de $N=1$ inclusive. Na Figura VI-13 é apresentada uma cela unitária dessa rede com agregados de $N=7$.

Como estamos observando a difração no plano perpendicular ao eixo do capilar (efeito de orientação devido à superfície do porta-amostras), colocamos a rede quadrada sobre o plano de espalhamento definido por $\vec{S}$ e $\vec{S}_0$, i.e., os agregados cilíndricos, no modelo, estão paralelos entre si nos vértices da rede e com os eixos perpendiculares ao plano de espalhamento, como na situação descrita no item VI-1 para os agregados de $N = 100$.

A distância média entre agregados é denominada $\bar{x}$ e esperamos uma fraca correlação entre agregados de modo a

FIGURA VI-13 - Cella unitária de uma Rede Bidimensional Quadrada com agregados de $N=7$ em cada um dos vértices.

não favorecer nenhuma direção da rede quadrada pelo posicionamento dos agregados.

A concentração média de lipídeo em volume na mesofase utilizada nos cálculos é de (0,31), característica da mesofase que apresentou os padrões de difração a serem confrontados com a teoria.

A fim de não privilegiar qualquer direção da rede quadrada com o posicionamento dos agregados no cálculo de $\bar{x}$, estes foram substituídos por cilindros infinitos paralelos com um raio efetivo R_{NE} , calculado a partir de uma média aritmética das duas dimensões maior e menor do agregado no plano da rede.

O volume total de lipídeo por unidade de comprimento em uma cela unitária da rede quadrada será

$$V_L = \pi R_{NE}^2 \phi_a \quad (VI-2)$$

onde ϕ_a é a concentração em volume do lipídeo em um agregado e, o volume por unidade de comprimento da cela unitária será

$$V_T = \bar{x}^2 \quad (VI-3)$$

Se os agregados de N pequeno são os principais componentes da mesofase (característica da condição experimental utilizada), a concentração média de lipídeo da mesofase deve ser igual à concentração de lipídeo na cela unitária, portanto:

$$0,31 = \frac{\pi R_{NE}^2 \phi_a}{\bar{x}^2} \quad (VI-4)$$

Na Tabela VI-4 são apresentados os valores de $\bar{\ell}$, R_{NE} e 2θ para agregados de $N=1, 2, 3, 4$ e 7 . $\bar{N}$ é o número total de micelas na cela unitária.

N	$\bar{N}$	R_{NE}^o (Å)	$\bar{\ell}^o$ (Å)	2θ ($^\circ$)
1	4	17 ± 1	54 ± 7	$1,6 \pm 0,4$
2	8	29 ± 4	61 ± 7	$1,4 \pm 0,3$
3	12	39 ± 6	80 ± 9	$1,1 \pm 0,3$
4	16	51 ± 8	106 ± 13	$0,8 \pm 0,2$
7	28	64 ± 9	132 ± 16	$0,7 \pm 0,2$

TABELA VI-4 - Parâmetros característicos do arranjo de agregados que originam BI: R_{NE} = raio efetivo; $\bar{\ell}$ = parâmetro da rede quadrada; 2θ posição angular do pico de difração associado à distância $\bar{\ell}$ obtida por meio da lei de Bragg.

Para todos os casos foi verificada a condição de validade do cálculo acima efetuado onde $\bar{\ell} > 2R_{NE}$.

Os valores obtidos para $\bar{\ell}$ estão no intervalo que se estende de 54Å até cerca de 132Å , ou em 2θ de $1,6^\circ$ até cerca de $0,7^\circ$, cobrindo, portanto, a região de BI.

As incertezas obtidas por propagação a partir da expressão (VI-4) forneceram valores da ordem de 12% do valor de $\bar{\ell}$, sendo a incerteza em 2θ calculada a partir da incerteza em $\bar{\ell}$ com seus valores limites.

Com os valores de $\bar{\ell}$ foram utilizados os programas CONTADOR E BESSEL, listados no Apêndice I para a obtenção da intensidade teórica difratada por uma cela unitária da rede quadrada.

Utilizamos para tanto a mesma expressão (II-52) com as distâncias S_{pq} características do arranjo de "agregados" colocados nos vrtices da cela unitria da rede quadrada.

Com a finalidade de no privilegiar qualquer direo na rede quadrada, os agregados foram colocados de maneira particular nos vrtices da cela conforme mostrado na Figura (VI-14).

Os padres de difraco obtidos esto nas Figuras (VI-15), (VI-16), (VI-17), (VI-18) e (VI-19) para $\bar{N}=4, 8, 12, 16$ e 28 respectivamente, sendo $\bar{N}$ o nmero total de mcelas dos vrtices da rede quadrada.

De maneira anloga ao observado no estudo da BE, h um deslocamento da posio da linha caracterstica da distncia mdia entre agregados devido ao fato do clculo ser efetuado apenas para 4 agregados. Quanto maior o nmero de agregados, mais o pico caracterstico se afinaria e se aproximaria da posio angular caracterstica da distncia interagregados $\bar{\ell}$. Na Tabela VI-5 apresentamos os valores de N , posio angular do pico caracterstico de $\bar{\ell}$ de entrada no programa, a posio angular do pico de sada do programa e o desvio observado. Voltaremos a esse ponto mais adiante.

N	$2\theta_B (^{\circ})$	$2\theta_C (^{\circ})$	Desvio ($\Delta 2\theta^{\circ}$)
1	1,6	1,4	0,2
2	1,4	1,1	0,3
3	1,1	0,8	0,3
4	0,8	0,7	0,1
7	0,7	0,5	0,2

TABELA VI-5 - Posicionamento do pico caracterstico da difraco nos agregados colocados nos vrtices da cela unitria ($2\theta_C^{\circ}$) em comparao com o previsto pela lei de Bragg ($2\theta_B^{\circ}$)

FIGURA VI-14 - Colocação dos agregados na Cella Unitária de modo a não privilegiar qualquer direção da rede $\bar{N}=8$ e 16.

FIGURA VI-15 - Intensidade teórica difratada no plano equatorial em função de 2θ .
Cela unitária da rede quadrada $\bar{N} = 4$.

FIGURA VI-16 - Intensidade teórica difratada no plano equatorial em função de 2θ . Cella unitária da rede quadrada $\bar{N} = 8$.

FIGURA VI-17 - Intensidade teórica difratada no plano equatorial em função de 2θ .
Cela unitária da rede quadrada $\bar{N} = 12$.

FIGURA VI-18 - Intensidade teórica difratada no plano equatorial em função de 2θ .
Cela unitária da rede quadrada $\bar{N} = 16$.

FIGURA VI-19 - Intensidade teórica difratada no plano equatorial em função de 2θ .
Cela unitária da rede quadrada $\bar{N} = 28$.

Observando os padrões de difração para os diversos valores de $\bar{N}$ vemos que os agregados de $\bar{N}$ iguais a 4 e 8 são os que mais contribuem para a região de BI em torno de $1,5^\circ$ (em 2θ), i.e., o final da banda, enquanto que agregados maiores ($\bar{N} \approx 28$) contribuiriam predominantemente na região angular em torno de $0,5^\circ$ (início da banda).

A banda interna seria assim composta pela superposição dos diversos padrões de difração dos vários conjuntos de agregados, cada qual com um peso específico característico da quantidade de agregados de um determinado valor de N (número de agregação).

Os demais picos que aparecem nos padrões de difração nas Figuras (VI-15) + (VI-19) são característicos da difração em cada um dos agregados e a difração de partícula única (de cada micela e cada agregado) sempre presentes. Entretanto, o pico característico da distância interagregados é sistematicamente mais intenso, de forma a garantir que, em uma situação experimental na qual os agregados de $N \sim 100$ não existem em número significativo, só BI é observada.

Na Figura (VI-20) é apresentada a difração obtida experimentalmente Figura (V-9.c) e as posições angulares características dos diversos $\bar{x}$ ($2\theta_B$).

A forma de BI obtida experimentalmente sugere a existência de uma distribuição de agregados de número de agregação pequeno na qual existe uma configuração mais provável ou, de outra forma, um tipo de agregado efetivo que possa melhor representar BI, analogamente à discussão efetuada para BE. Já, o valor de $N=121$ foi escolhido de modo a representar um agregado efetivo que simule uma distribuição de agregados de N em torno de 100. A própria BE pode ser considerada como a su

FIGURA VI-20 - Difração obtida com a mesofase LK, capilar C6, baixo ângulo e detector de cintilação. Na figura estão assinaladas as posições angulares associadas aos $\bar{l}$ por meio da lei de Bragg ($2\theta_B$).

perposição de padrões de difração característicos de diversos agregados de $N \sim 100$.

No caso de BI podemos verificar que o agregado de $N=4$, i.e., a cela unitária do arranjo hexagonal, pela localização de seu pico característico associado a $\bar{\lambda}$, é o que aparentemente existe em maior abundância na mesofase, naquela particular condição experimental.

A partir do desvio observado na posição angular do pico característico de $\bar{\lambda}$ para o arranjo de $\bar{N}=16$, da ordem de 20%, e da Figura (VI-8) que fornece a posição do pico de difração de um agregado em função do número de agregação, podemos avaliar a quantidade de agregados de $N=4$ presentes na mesofase de forma que o pico resultante da difração nesse conjunto reproduza o valor de $2\theta_B$ associado a $\bar{\lambda}$. Esse valor é da ordem de 625 agregados, cada um de $N=4$, o que significa cerca de 2500 micelas. A Figura (VI-8) pode ser utilizada nessa avaliação pois dá uma idéia razoável do desvio angular observado a partir de um conjunto de centros espalhadores num arranjo hexagonal, podendo este ser entendido como uma rede quadrada distorcida. O desvio de cerca de 20% observado na posição angular para a rede quadrada com quatro agregados é da ordem do obtido por extrapolação na Figura (VI-8) para $N=1$.

Quanto à largura da banda, a não existência de uma forte correlação entre os agregados de $N=4$ provavelmente faz com que hajam flutuações nas distâncias entre agregados de forma a alargar a banda. Além dos agregados de $N=4$ devem existir agregados menores (e maiores), no entanto, em menor número, de forma a também contribuir para o alargamento e difusividade da banda.

Os resultados experimentais indicam que não são comuns agregados de tamanho intermediário entre $N = 7$ e agrega

dos de $N \sim 100$, possivelmente devido à agitação térmica, fato este verificado pela caída da banda interna em direção ao feixe incidente.

O próximo passo é estabelecer um modelo para as forças intermicelares de modo a justificar a existência dos agregados bem como a explicar as verificações experimentais discutidas no Capítulo V. Esse aspecto será discutido no Capítulo VII. Entretanto, antes de o abordarmos, vamos discutir o modelo dos agregados micelares a partir de um outro enfoque, i.e., calculando-se a função de Patterson do sistema espalhador e analisando os picos que nela estarão presentes em termos de distâncias de repetição características do arranjo micelar.

VI-3. Construção da Função de Patterson a partir da Curva de Intensidade Difrata Corrigida

Conforme discutido no Capítulo II, a função de Patterson $P(\vec{x})$ do sistema espalhador pode ser calculada a partir da curva de intensidade difratada medida experimentalmente. Mais precisamente, $P(\vec{x})$ é a transformada de Fourier da intensidade difratada (expressão II-10).

Os picos da função $P(\vec{x})$ são interpretados como distâncias de repetição características do arranjo espalhador (AZ-68).

No caso particular em que estamos interessados, i.e., obter distâncias de separação características ao longo de uma direção, a direção equatorial, a expressão (II-11) que fornece a função de Patterson em uma dimensão pode ser utilizada.

A intensidade $I_N(H)$ que aparece naquela expressão corresponde à intensidade difratada corrigida $I_c(s)$.

Foi utilizada no cálculo de $P(x)$ a intensidade

difrata corrigida conforme a expressão (IV-2) de uma amostra LK em capilar de 0,7mm de diâmetro (C3). Esse resultado, apresentado na Figura (VI-2), foi utilizado também no ajuste do parâmetro da rede hexagonal e construção teórica da banda externa. O fato de possuir tanto BI quanto BE possibilita um estudo mais geral das distâncias características de repetição do que um resultado com apenas uma das bandas.

No cálculo de $P(x)$ foi utilizado um programa de computador cedido pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da UNICAMP, no qual foram efetuadas pequenas modificações; uma descrição sucinta do programa, bem como a sua listagem, são apresentadas no Apêndice I.

O programa executa basicamente a soma do produto de duas funções: a função cosseno, de argumento igual a (Hx) pela função $I_c(H)$, onde $H = 2\pi s$.

Dessa forma

$$P(x) = 2 \sum_H I_c(H) \cos (Hx) \quad (VI-5)$$

onde a soma em H é efetuada a partir dos valores de 2θ medidos experimentalmente. O programa fornece a função de Patterson normalizada em relação ao valor $P(x=0)$.

O primeiro resultado obtido, Figura (VI-21), introduzindo-se na somatória todos os valores de $I_c(H)$ medidos, i.e., de $0,35^\circ$ até $3,40^\circ$, forneceu como distâncias de repetição características os valores de $43\text{\AA}$, $86\text{\AA}$, $126\text{\AA}$, $171\text{\AA}$. Observou-se um comportamento oscilatório da função $P(x)$ e as distâncias de repetição são obviamente múltiplos inteiros da primeira, ou seja, distância entre primeiros, segundos, terceiros e quartos vizinhos. No entanto, é notado um comportamento peculiar dos dois primeiros picos sugerindo que o cálculo de

FIGURA VI-2 - Função de Patterson da intensidade difratada corrigida, amostra LK, capilar C3 com I_c no intervalo de $0,35^\circ \leq 2\theta \leq 3,40^\circ$

Patterson não está conseguindo resolver os picos referentes a BE e BI.

Com a finalidade de resolver os picos, foi feito um traçado visual das duas bandas, procurando eliminar as contribuições mútuas. Esse traçado visual acompanhou o mesmo critério utilizado na determinação do fundo devido a BI na região de BE, discutido no item VI-1.

Na Figura (VI-22) é apresentado o resultado do cálculo da Patterson só devida à BI, descontada BE. Nela pode ser visto um pequeno acidente na região de $x \sim 45\text{\AA}$ e um pico bastante largo centrado aproximadamente em $x = 90\text{\AA}$.

Na Figura (VI-23) é apresentado o cálculo da Patterson proveniente apenas da BE, i.e., feito o desconto de BI. Nela pode ser visto agora um comportamento oscilatório típico com intensidades de pico decrescente nas posições $43\text{\AA}$, $86\text{\AA}$, $129\text{\AA}$ e $172\text{\AA}$, que representam distâncias características entre primeiros, segundos, terceiros e quartos vizinhos.

Dessa forma, a Figura (VI-21) pode ser interpretada como uma superposição ponderada das duas Figuras (VI-22) e (VI-23). A ponderação é necessária uma vez que nas três figuras é fornecida a Patterson normalizada. A contribuição do pico largo por volta de $90\text{\AA}$ visto na Figura (VI-22), associada à contribuição oscilatória de BE, provocou o comportamento peculiar do início da Patterson mostrada na Figura (VI-21).

A Patterson proveniente de BE, pela sua melhor definição em relação àquela de BI, indica um ordenamento maior da estrutura que origina BE em comparação com a que origina BI.

A distância de repetição característica obtida na Figura (VI-23) é de $45\text{\AA}$ e, de acordo com o nosso modelo de agregados micelares deve corresponder à distância interplanar da família 100 (d_{100}) do arranjo hexagonal. Sendo $(49,9 \pm 0,5)\text{\AA}$ o

FIGURA VI-22 - Patterson correspondente à banda interna.

FIGURA VI-23 - Patterson correspondente à banda externa.

parâmetro da rede obtido no item VI-1.4, obtemos para d_{100} (expressão (II-21)) o valor de $(43,2 \pm 0,5) \overset{\circ}{\text{Å}}$ onde a incerteza foi propagada de maneira usual. Assim, a distância característica obtida por meio da Patterson de BE coincide, dentro da incerteza avaliada, com o valor obtido no ajuste do parâmetro da rede hexagonal com base no modelo de agregados micelares.

O pico largo observado na Figura (VI-22), centrado em aproximadamente $90 \overset{\circ}{\text{Å}}$, pode ser interpretado com base no modelo, como uma região de distâncias de repetição $\bar{\ell}$ entre agregados de número de agregação pequeno. Na Tabela (VI-4) são fornecidos os valores de $\bar{\ell}$ próprios de $N=1, 2, 3, 4$ e 7 . Esses valores variam de aproximadamente $54 \overset{\circ}{\text{Å}}$ até $132 \overset{\circ}{\text{Å}}$, sendo que para $N=3$ temos $\bar{\ell} = (80 \pm 9) \overset{\circ}{\text{Å}}$ e para $N=4$, $\bar{\ell} = (106 \pm 13) \overset{\circ}{\text{Å}}$.

O resultado da Patterson correspondente a BI confirma o resultado obtido no item VI-2, no qual se concluiu que os agregados cuja contribuição era a principal na construção de BI eram os agregados de $N = 4$.

Dessa forma, o cálculo da Patterson da intensidade difratada corrigida converge para o mesmo ponto básico, ou seja, estruturas distintas são as principais responsáveis por BI e BE e mais, os valores das distâncias de repetição características do arranjo espalhador podem ser explicadas com base em um modelo de agregados micelares como discutido nos itens VI-1 e VI-2.

CAPÍTULO VII - NATUREZA DA INTERAÇÃO MICELAR

VII-1. Considerações Gerais

Uma primeira abordagem para o problema pode ser feita a partir da teoria clássica de D.L.V.O. discutida no Capítulo III.

Nela, o balanço de forças que estabelece uma distância de equilíbrio entre as partículas constituintes do sistema, considera uma força atrativa do tipo de van der Waals e uma repulsiva Coulombiana.

As limitações da teoria, bem como as aproximações necessárias à solução do problema, foram discutidas no Capítulo III.

Primeiramente consideremos o sistema físico característico da mesofase liotrópica em estudo.

As micelas são constituídas basicamente por uma coroa hidrofílica e um tronco de cilindro composto de hidrocarbonetos. A região hidrofílica é, no caso da mesofase LK, um grupo polar ($\text{COO}^- \text{K}^+$) que, na presença de água, é totalmente ionizado, ou seja, há quebra da ligação iônica entre o contra-íon (K^+) e o restante do grupo. Essa ionização é a responsável pelo carregamento eletrostático da superfície da micela a qual gera um potencial eletrostático responsável por pelo menos uma componente da força repulsiva intermicelar.

A micela estando imersa em um meio iônico composto basicamente pelos contra-íons (K^+) da própria micela, ions K^+ e Cl^- do sal dissolvidos em água, sofrem um efeito de blindagem por parte desse meio conforme a teoria de Debye-Hückel.

O interior da micela, composto de hidrocarbônicos

tos, é o responsável pela componente atrativa do balanço de forças.

Além dessas duas forças, podem intervir outras características do meio intermicelar. A coroa hidrofílica em torno da micela deve possuir uma evoltória de moléculas de água, chamada água de solvatação, que pode ter uma atuação fundamental no balanço de forças intermicelar. Além disso, recentemente Horne Israelachvili (HO-80) revelaram a existência de forças de caráter oscilatório espacial entre superfícies sólidas separadas por líquidos orgânicos inertes. Essa periodicidade é comparável ao tamanho das moléculas do líquido (HO-80). Essas forças, que advêm da consideração do meio entre as superfícies não ser contínuo, mas sim com todas as suas granulações características, adquire importância maior na medida em que a distância entre as superfícies diminui. O parâmetro da rede hexagonal obtido no item VI-1.3 $(49,9 \pm 0,5) \text{Å}$, em comparação com o raio micelar $(17 \pm 1) \text{Å}$, deixa por volta de 16Å como distância de separação intermicelar. Uma molécula de água possui um diâmetro aproximado de $2,6 \text{Å}$ (MA-70), o que possibilitaria a existência de aproximadamente 3 camadas de água de solvatação por micela. Voltaremos a esse ponto no item VII-4.

VII-2. Interação Repulsiva Coulombiana

O primeiro passo é a determinação do comprimento de blindagem de Debye (expressão III-8) a partir da força iônica do meio.

Sendo M_g a massa em gramas da substância constituinte da mesofase, M_m a massa molecular da substância e V_l o volume de água na mesofase em litros, a molaridade de cada substância componente da mesofase será

$$\text{Molaridade} = \frac{M_g}{M_m} \cdot \frac{1}{V_l}$$

A molaridade é expressa, dessa forma, em moles da substância por litro do solvente (água), sendo essa unida de denominada molar (M).

Utilizando-se a composição da mesofase LK-III, com a qual foram efetuadas as medidas de difração de raios - X com o detector de cintilação utilizadas na obtenção do parâmetro da rede hexagonal no Capítulo VI, foram obtidas as molaridades: $(55,49 \pm 0,09)M$ para a água, $(0,63 \pm 0,01)M$ para o KCl e $(2,31 \pm 0,01)M$ para o laurato de potássio, sendo as incertezas obtidas por propagação convencional.

O sal, bem como o laurato, em contato com o solvente, sofrem dissociação total, ou seja, há quebra da ligação iônica entre o contra-íon K^+ e o resto da região hidrofílica e entre o K^+ e o Cl^- do sal.

Dessa forma, em primeira aproximação vamos calcular a força iônica do meio levando em conta que os 2,31M de laurato e os 0,63M do sal estejam dissociados.

A força iônica do meio será:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \rho_i z_i^2 \quad (\text{VII-1})$$

onde ρ_i é a concentração em moles por litro da substância i e z_i sua carga (no nosso caso igual a ± 1 conforme o íon), sendo a soma efetuada sobre todas as espécies iônicas. Utilizando a expressão (VII-1) obtemos uma força iônica igual a $(1,79 \pm 0,06)M$.

Essa força iônica tão elevada praticamente torna impeditiva a linearização da equação de Poisson-Boltzmann,

conforme discutido no Capítulo III. No entanto, uma análise do comprimento de blindagem de Debye característico dessa força iônica pode nos auxiliar a contornar essa dificuldade.

A expressão (III-8) fornece o comprimento de Debye conhecidas a temperatura do sistema, a força iônica e a constante dielétrica do meio. Esta última foi tomada como a própria constante dielétrica da água e à temperatura de 25°C obtemos para o comprimento de blindagem de Debye ($1/K$) o valor de $(2,27 \pm 0,04) \overset{\circ}{\text{Å}}$. Conforme a interpretação física desse parâmetro, $1/K$ informa sobre a eficácia da blindagem iônica à micela carregada negativamente (MC-76); vemos que em aproximadamente $2,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$ a micela está praticamente toda envolvida pelos íons K^+ . Esse comprimento é da ordem do comprimento avaliado (MA-70) (AD-59) da ligação do contra-íon ao grupo residual (COO^-), significando que, mesmo quebrada a ligação iônica por intermédio da água, os contra-íons K^+ (tanto do laurato quanto do sal) são trazidos novamente para a vizinhança próxima da superfície micelar, caracterizada pelo comprimento de blindagem de Debye (por volta de $2,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

Esse fato justifica o cálculo da densidade eletrônica do grupo hidrofílico efetuado no item VI-1.2, onde o contra-íon é considerado parte constitutiva do grupo. Em termos da difração dos raios-X o que importa é a presença do íon na região superficial da micela, sem importar, em primeira aproximação, o que o mantém lá.

Com um comprimento de Debye tão pequeno, podemos considerar que existe um grau de ionização efetivo α bastante pequeno, que corresponderia ao sistema micelar praticamente todo blindado pelos contra-íons. Na medida em que α diminui, tendendo a zero, a força iônica também diminui pois uma de suas componentes, que por sinal é a maior, tende a zero. No

limite de $\alpha \rightarrow 0$, a força iônica do meio é igual a 0,63M que já não torna tão drástica a linearização de Poisson-Boltzmann.

Foi desenvolvido um programa de computador, descrito no Apêndice I, que possibilitou o cálculo da força repulsiva por unidade de comprimento da micela, por meio da expressão (III-27) para diversos valores de α (e I), em função da distância de separação interaxial D de um sistema composto de duas micelas paralelas.

Na tabela (VII-1) estão listados os valores da força repulsiva por unidade de comprimento F_R^* para os valores de $\alpha = 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,20; 1$ e na Figura (VII-1) é apresentado o $\ln|F_R^*|$ em função de D .

Obviamente, todas as curvas calculadas a partir da expressão (III-27) para forças iônicas no intervalo de 0,63M até 1,79M fornecem uma visão aproximada do fenômeno, sendo mais distorcida na medida em que a força iônica aumenta. No entanto, o que se pode concluir delas é que na medida em que o comprimento de blindagem de Debye é da ordem do comprimento da ligação iônica entre o K^+ e o (COO^-) , nossa micela pode ser considerada como fracamente carregada eletrostaticamente. Não necessariamente essa anulação da carga elétrica residual na superfície micelar é efetuada pelo contra-íon próprio da molécula de lipídeo, mas espera-se um processo dinâmico e bastante complexo de movimentação iônica em torno da micela de maneira que a ausência de um íon K^+ da região próxima a ela carregando - a negativamente faz com que surja uma força de caráter atrativo sobre os íons K^+ do meio, havendo uma consequente substituição.

F_r^* D (Å) F_r (dinas/cm)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$\alpha = 1$	0,212 $\times 10^2$	0,230 $\times 10$	0,253	0,281 $\times 10^{-1}$	0,213 $\times 10^{-2}$	0,349 $\times 10^{-3}$	0,392 $\times 10^{-4}$	0,441 $\times 10^{-5}$	0,497 $\times 10^{-6}$	0,561 $\times 10^{-7}$	0,635 $\times 10^{-8}$	0,719 $\times 10^{-9}$	0,816 $\times 10^{-10}$
$\alpha = 0,20$	0,219 $\times 10$	0,448	0,942 $\times 10^{-1}$	0,200 $\times 10^{-1}$	0,426 $\times 10^{-2}$	0,911 $\times 10^{-3}$	0,196 $\times 10^{-3}$	0,421 $\times 10^{-4}$	0,909 $\times 10^{-5}$	0,197 $\times 10^{-5}$	0,426 $\times 10^{-6}$	0,924 $\times 10^{-7}$	0,201 $\times 10^{-7}$
$\alpha = 0,15$	0,133 $\times 10$	0,286	0,630 $\times 10^{-1}$	0,140 $\times 10^{-1}$	0,315 $\times 10^{-2}$	0,708 $\times 10^{-3}$	0,160 $\times 10^{-3}$	0,362 $\times 10^{-4}$	0,821 $\times 10^{-5}$	0,187 $\times 10^{-5}$	0,425 $\times 10^{-6}$	0,970 $\times 10^{-7}$	0,220 $\times 10^{-7}$
$\alpha = 0,10$	0,639	0,144	0,333 $\times 10^{-1}$	0,781 $\times 10^{-2}$	0,184 $\times 10^{-2}$	0,435 $\times 10^{-3}$	0,103 $\times 10^{-3}$	0,246 $\times 10^{-4}$	0,586 $\times 10^{-5}$	0,140 $\times 10^{-5}$	0,335 $\times 10^{-6}$	0,804 $\times 10^{-7}$	0,193 $\times 10^{-7}$
$\alpha = 0,05$	0,187	0,463 $\times 10^{-1}$	0,118 $\times 10^{-1}$	0,306 $\times 10^{-2}$	0,796 $\times 10^{-3}$	0,208 $\times 10^{-3}$	0,545 $\times 10^{-4}$	0,143 $\times 10^{-4}$	0,378 $\times 10^{-5}$	0,998 $\times 10^{-6}$	0,264 $\times 10^{-6}$	0,700 $\times 10^{-7}$	0,186 $\times 10^{-7}$
$\alpha = 0,02$	0,299 $\times 10^{-1}$	0,740 $\times 10^{-2}$	0,189 $\times 10^{-2}$	0,489 $\times 10^{-3}$	0,127 $\times 10^{-3}$	0,333 $\times 10^{-4}$	0,873 $\times 10^{-5}$	0,229 $\times 10^{-5}$	0,605 $\times 10^{-6}$	0,160 $\times 10^{-6}$	0,423 $\times 10^{-7}$	0,112 $\times 10^{-7}$	0,297 $\times 10^{-8}$

TABELA VII-1 - Força repulsiva por unidade de comprimento da micela (F_r) em função da distância entre os dois cilindros interagentes (D) para diversos valores do grau de ionização (α).

FIGURA VII-1 - Logarítmo neperiano do módulo das forças atrativa (F_a^*) e repulsiva (F_r^*) por unidade de comprimento da micela, em função da distância interaxial (D).

VII-3. Interação Atrativa de Van Der Waals

Na teoria de D.L.V.O. descrita no Capítulo III a componente atrativa da força entre duas micelas é suposta do tipo van der Waals.

No ítem III-3 foi desenvolvida uma expressão para o cálculo da força atrativa (expressão III-39) entre dois cilindros maciços imersos em um meio contínuo, separados pela distância interaxial D .

A utilização da expressão (III-39) no caso específico da mesofase liotrópica depende apenas da obtenção de um valor razoável para a constante de Hamaker A .

De acordo com a discussão efetuada no Capítulo III, a forma obtida para a força atrativa de van der Waals a partir da soma de pares interagentes é bastante razoável (BR-73), no entanto, a fim de se obter resultados quantitativos com maior grau de confiabilidade é necessária a introdução da teoria de Lifschitz (LI-56), (DZ-61) para a interação entre corpos neutros através da constante de Hamaker.

O sistema micelar no qual estamos interessados é composto basicamente por duas micelas idênticas de eixos paralelos. Descontada a região hidrofílica, responsável pela repulsão eletrostática, consideramos o miolo de hidrocarbonetos o responsável pela interação atrativa. Dessa forma temos dois cilindros de hidrocarbonetos imersos em uma matriz de água e sal.

Estudos efetuados na década de 70 (NI-70), (GI-72) com sistemas constituídos de dois meios semi-infinitos de água separados por uma camada plana de hidrocarboneto, utilizando dados de espectroscopia e a teoria de Lifschitz, obtiveram um intervalo de variação para a constante de Hamaker do

sistema hidrocarboneto-água, que se estende de $3,4$ a $6,8 \times 10^{-14}$ cgr.

Apesar da geometria característica do nosso arranjo ser diferente, esperamos que a constante de Hamaker seja predominantemente uma característica dos materiais que constituem o sistema e não de sua geometria, no caso água e hidrocarbonetos. Dessa forma, o intervalo fornecido para a constante A nos parece razoável de ser aplicado no cálculo da força atrativa entre dois cilindros de hidrocarbonetos na água e sal. Como a porcentagem em peso (ou volume) do sal é bastante pequena, esperamos que o resultado obtido a partir da expressão (III-39) com o intervalo de A fornecido acima nos dê valores confiáveis da força atrativa tipo van der Waals por unidade de comprimento (F_a^*).

Foi elaborado um programa de computador, descrito no Apêndice I, para o cálculo da expressão (III-39). Como aquela expressão possui duas somatórias infinitas, o critério utilizado para terminar cada uma no termo de ordem m (ou n) foi que o incremento devido ao termo $m+1$ (ou $n+1$) fosse menor do que 1%.

Os resultados de F_a^* em função da distância interaxial D para os dois limites da constante de Hamaker constam da Tabela (VII-2), e da Figura (VII-1). Esperamos que a curva característica da atração do tipo van der Waals se localize entre os dois extremos obtidos do intervalo de variação da constante A .

VII-4. Balanco de Forças

Primeiramente consideremos apenas o balanço das forças repulsiva coulombiana (F_r^*) e atrativa de van der Waals (F_w^*).

$ F_a^* $ (dinas/cm) \ D (Å)	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
A=6,8x10 ⁻¹⁴ erg	0,152 x10	0,272	0,859 x10 ⁻¹	0,354 x10 ⁻¹	0,169 x10 ⁻¹	0,901 x10 ⁻²	0,515 x10 ⁻²	0,312 x10 ⁻²	0,198 x10 ⁻²	0,130 x10 ⁻²	0,884 x10 ⁻³	0,615 x10 ⁻³	0,438 x10 ⁻³
A=3,4x10 ⁻¹⁴ erg	0,761	0,136	0,429 x10 ⁻¹	0,177 x10 ⁻¹	0,847 x10 ⁻²	0,450 x10 ⁻²	0,258 x10 ⁻²	0,156 x10 ⁻²	0,990 x10 ⁻³	0,651 x10 ⁻³	0,342 x10 ⁻³	0,308 x10 ⁻³	0,219 x10 ⁻³

TABELA VII-2 - Módulo da força atrativa de van der Waals entre duas micelas cilíndricas por unidade de comprimento $|F_a^*|$ em função da distância interaxial para os limites da constante de Hamaker.

Na Figura (VII-1) podemos observar que para constantes de dissociação α maiores ou iguais a 0,1, i.e., 10%, há uma intersecção entre as curvas características de F_r^* e F_a^* , indicando a existência de um ponto de força total nula entre as micelas. No intervalo de variação de $0,1 \leq \alpha \leq 1$, os pontos de equilíbrio das forças se localizam no intervalo de $50\text{\AA}$ até $58\text{\AA}$ (para $A = 3,4 \times 10^{-14}$ erg) e no intervalo de variação de $0,15 \leq \alpha \leq 1$, os pontos de equilíbrio se localizam no intervalo de $45\text{\AA}$ até $51\text{\AA}$ (para $A = 6,8 \times 10^{-14}$ erg). Fixada a constante de Hamaker, para valores de $\alpha \rightarrow 0$ a distância de equilíbrio diminui até atingir o valor limite do diâmetro do cilindro, correspondente à interação de volume excluído. Dessa forma, o estudo efetuado indica que dificilmente teríamos uma distância de equilíbrio maior do que cerca de $60\text{\AA}$.

Os valores obtidos para F_a^* a partir da teoria descrita no Capítulo III, sintetizada na expressão (III-39), associada à escolha do intervalo da variação da constante de Hamaker, nos parecem confiáveis.

No entanto, quanto aos valores de F_r^* obtidos por meio da equação linearizada de Poisson-Boltzmann para esse intervalo de forças iônicas ($I_{\alpha=0,1} = 0,75M$ até $I_{\alpha=1} = 1,79M$), o grau de confiabilidade não é tão bom. Além do mais, conforme discutimos no ítem VII-2, graus de dissociação menores, próximos de $\alpha = 0$ parecem ser mais condizentes com o sistema constituído pelas duas micelas da mesofase.

Quanto menor o grau de dissociação, menor é a força repulsiva e, para $\alpha \leq 0,1$, não há intersecção entre as curvas, indicando a não existência de um ponto de equilíbrio das duas forças. E quanto menor o α mais confiabilidade passa a ter o resultado obtido com a equação linearizada.

Esse fato indica a necessidade de considera

ções adicionais não presentes no balanço dos dois tipos de força discutidos até aqui, de modo a explicar o valor de $49,9\text{\AA}^0$ medido para o parâmetro da rede hexagonal.

Até este ponto, para α menores do que 0,1 vemos que a força atrativa suplanta a repulsiva de modo que a coalescência de micelas com segregação da água não ligada a elas é esperada, i.e., esperamos a formação de agregados micelares.

O valor de $49,9\text{\AA}^0$ do parâmetro da rede pode ser explicado levando-se em conta a presença de água de solvatação ligada às micelas. A superfície micelar é composta basicamente por grupos hidrofílicos, i.e., grupos que possuem afinidade com a água devido à polaridade de ambos. Além dele, há uma nuvem iônica de blindagem em torno da micela, íons estes que estão solvatados por moléculas de água. Três camadas de água de solvatação de alguma forma ligadas a cada micela (por solvatação direta dos grupos hidrofílicos ou por intermédio dos íons de blindagem) seriam suficientes para contrabalançar a força atrativa do tipo van der Waals, com uma interação de volume excluído. Tudo se passa como se a micela possuísse um raio efetivo de $17\text{\AA}^0$ (dela própria) mais aproximadamente $8\text{\AA}^0$ (contribuição de água solvatada) igual a $25\text{\AA}^0$, de forma a se obter uma distância interaxial da ordem de $50\text{\AA}^0$ devido à atração de van der Waals e ao volume excluído.

Trabalhos recentes efetuado por Horn e Israelachvili (HO-80) em sistemas constituídos por duas superfícies sólidas separadas por líquidos orgânicos inertes mostraram a existência de forças oscilatórias no espaço, de periodicidade comparável ao tamanho das moléculas do líquido. Esse tipo de força não possui ainda um conjunto de verificações experimentais que possibilite, neste momento, um tratamento teórico que

a formalize, no entanto, a sua existência física pode ser considerada comprovada. Essa força é assim criticamente dependente das granulações do meio intermicelar, ao contrário da teoria clássica de van der Waals que supõe o meio contínuo, podendo jogar um importante papel principalmente no caso de separações pequenas entre os interagentes (HO-80). A oscilação espacial da força descrita por Horn e Israelachvili se dá em torno da curva clássica da interação de van der Waals que considera o meio contínuo (HO-80).

A distância de separação entre as superfícies micelares no nosso caso é cerca de $16\text{\AA}$. O diâmetro aproximado de uma molécula de água é da ordem de $2,6\text{\AA}$, de modo que os $16\text{\AA}$ correspondem a aproximadamente 6,7 moléculas de água entre as micelas. Para uma análise completa do balanço de forças, dever-se-ia levar em conta a força oscilatória descrita por Horn e Israelachvili.

Poderíamos supor ainda, que os cálculos efetuados por meio da teoria de Debye-Hückel e da equação de Poisson Boltzmann não fornecem bons resultados para a força repulsiva coulombiana, mesmo no limite de $\alpha \rightarrow 0$. Esta nos parece menos provável devido a uma série de verificações experimentais obtidas para sistemas biológicos com forças iônicas da ordem de $0,1\text{ M}$ (seis vezes menor do que a nossa no limite de $\alpha \rightarrow 0$) bastante próximos das previsões teóricas (BR-73). No entanto, mesmo com as ressalvas à teoria, ela foi suficiente para indicar que os contra-íons estão bastante próximos à superfície micelar de modo a formar uma efetiva blindagem eletrostática e, nesse caso, espera-se que a força repulsiva seja pequena, suplantada em valor absoluto pela força atrativa de van der Waals.

Em sistemas com elevada força iônica o ponto de equilíbrio entre as forças repulsiva e atrativa deixa de exis

tir, i.e., a energia potencial total do sistema não apresenta um poço característico do mínimo de energia, conforme discutido no Capítulo III. Sparnaay em 1959 (SP-59) discute o fenômeno da floculação própria de sistemas coloidais em condições de elevada concentração iônica, i.e., com a blindagem praticamente total das superfícies carregadas eletrostaticamente, resta a componente atrativa que atua no sentido da coalescência das partículas coloidais. A formação dos agregados micelares pode ser descrita como um fenômeno de floculação das micelas em um banho iônico de alta concentração (entre 0,63M até 1,79M de força iônica).

VII-5. Considerações sobre a Nucleação Micelar

Neste item serão revistos os resultados obtidos no estudo das mesofases LK, CDS e LK_b com o enfoque do modelo de agregados micelares e das forças intermicelares que favorecem a floculação (ou coalescência) das micelas.

Primeiramente consideremos os resultados de difração de raios-X nos quais predomina a banda interna. São obtidos em condições experimentais nas quais o efeito de superfície é atenuado (espessura da amostra da ordem de 2mm).

Observando as figuras de difração obtidas com capilar C6 (amostra LK), com e sem a aplicação de campo magnético (Figuras (V-5.a)+(V-5.d), verificamos que nos padrões obtidos de amostras previamente submetidas à ação de campo magnético, a banda (BI) é deslocada para ângulos menores (Tabela VI-3), ou seja, há o favorecimento da formação de agregados de número de agregação N maiores do que 4. Este fato está provavelmente ligado à perda de graus de liberdade da micela por atuação do campo magnético, que age no sentido de tornar os eixos micela-

res paralelos entre si e ao campo. Essa disposição particular de micelas favorece a atuação das forças de coalescência formando os agregados de $N > 4$. A retirada do campo magnético e posterior realinhamento da amostra por efeito de superfície, (Figura V-5.d), mostrou que há uma espécie de histerese, caracterizada pela permanência da banda interna naquela posição angular, com posterior deslocamento seu em direção à posição original. Uma vez que com a perda de graus de liberdade por parte das micelas (o campo magnético as obriga a se alinharem com seus eixos paralelos a ele), observamos a presença de agregados de $N > 4$ em maior número, o modelo de nucleação que pressupõe prioridade à atração de van der Waals e ao volume excluído da água de solvatação pode ser considerado bastante razoável.

Quanto às figuras de difração obtidas com capilares de 0,7mm de diâmetro, além da BI, observamos BE (amostra LK) que, segundo o modelo discutido no Capítulo VI, é proveniente da difração em agregados de número de agregação da ordem de 100 (Figura V-1.d).

A superfície atua de modo a favorecer a nucleação micelar. Aparentemente, as micelas sofrem um processo de ancoramento na superfície novamente restringindo graus de liberdade translacionais e rotacionais seus. Além do mais, os resultados experimentais indicam que esse ancoramento não é aleatório no caso dos capilares, de modo que as micelas se orientam com seus eixos aproximadamente paralelos ao eixo do capilar. Dessa forma, micelas aproximadamente paralelas, com restrições à sua movimentação, podem originar os agregados de $N \sim 100$ próximos à superfície. Os padrões da difração obtidos com porta-amostras de placas paralelas (Figura V-1.e), aparentemente obedecem à mesma dinâmica, com a única diferença de não possuir uma orientação preferencial para os agregados.

Os padrões de difração observados com a mostra LK em capilares C3, C4 e C6 de diâmetro 0,7; 1,5 e 2mm (Figuras (V-9.a), (V-9.b) e (V-9.c)) mostraram um decréscimo da intensidade de BE acompanhado de um acréscimo da intensidade de BI. Mesmo nos capilares de diâmetro maior do que 0,7mm há a formação dos agregados de $N \sim 100$ próximos à superfície (Figuras (V-9.b) e (V-9.c)), no entanto, em número proporcionalmente menor ao dos agregados de N pequeno presentes na mesofase. Desse forma, há uma predominância daqueles de N pequeno na difração dos raios-X.

Quanto à localização de BI nas experiências com amostra LK nos capilares C3, C4 e C6 (Figuras (V-9.a), (V-9.b) e (V-9.c)), verificou-se que havia um deslocamento da banda em direção a 2θ menor com o aumento do diâmetro do capilar (Tabela VI-3). Esse fato sugere que a formação de agregados maiores com $N \sim 100$ é feita às custas de "sementes" de número de agregação maiores do que 4, uma vez que o início da banda interna (2θ pequenos) é constituído, segundo o modelo, da contribuição dos agregados de $N > 4$.

Os padrões de difração obtidos com a mesofase LK em capilares C1 e C2 de 0,3mm e 0,5mm de diâmetro respectivamente (Figuras (V-1.a) e (V-1.c)), nos quais o efeito de superfície é intensificado, forneceram o valor de $(46,4 \pm 0,5)^\circ$ para o parâmetro da rede hexagonal. Esses padrões de difração são compostos de pontos de Bragg na região de $2\theta \sim 2^\circ$ e anéis finos para ângulos maiores. A modificação do parâmetro em comparação aos $(49,9 \pm 0,5)^\circ$ obtido para os agregados que originam BE, por atuação direta da superfície do capilar sobre o cristal líquido, pode ser devido tanto a uma modificação do raio do cilindro, com um acomodamento distinto dos grupos lipofílicos interiores à micela ou a uma compactação micelar maior, mantido o mesmo raio. Com base no modelo que contrabalança van der Waals

e o volume excluído, essa compactação pode ser caracterizada por uma envoltória menor de água de solvatação por micela, da ordem de 2 camadas de água, o que corresponderia aos $12\text{\AA}$ ⁰ de distância entre as superfícies dos cilindros mantido o raio de $17\text{\AA}$ ⁰.

Uma medida da largura dos pontos de Bragg observados naqueles padrões de difração (da ordem da resolução experimental) indica que as estruturas que os originam são significativamente maiores do que aquelas de $N \sim 100$. A Figura (VI-7), que fornece a largura do pico de difração correspondente à família de planos 100, em função de $\sqrt{N}$, pode ser utilizada com a finalidade de fornecer uma ordem de grandeza do número de agregação, obtendo-se $N > 400$ micelas.

Na tentativa de elucidar o mecanismo de interação entre a superfície e o cristal líquido, responsável pela formação das superestruturas com $N > 400$, foram efetuadas as experiências com capilares de 0,7mm de diâmetro, com superfícies quimicamente tratadas. Um resultado semelhante ao observado com a amostra LK nos capilares C1 e C2 foi obtido com essa mesma amostra colocada em capilares tratados com dimetildiclorosilano (DDS), Figura (V-3.a). Foi observado o aparecimento de pontos de Bragg e anéis finos, com distâncias de repetição características de um arranjo hexagonal de centros espalhadores. O parâmetro da rede hexagonal obtido utilizando-se a lei de Bragg é de $(48,8 \pm 0,6)\text{\AA}$ ⁰, bastante próximo ao obtido, com o modelo de agregados micelares, para os agregados de $N \sim 100$ que originam BE.

Conforme discutido no Capítulo IV, o tratamento com DDS promove a colocação de grupos lipofílicos CH_3 na superfície do vidro. Dessa forma, a apolaridade da superfície pode favorecer lá o ancoramento das micelas, com uma maior se

gregação da água. O parâmetro da rede hexagonal obtido nessa situação experimental é, dentro do erro experimental, essencialmente, o mesmo obtido para os agregados de $N \sim 100$ ($49,9 \pm 0,5$) Å e é $2,4$ Å maior do que o obtido na situação experimental dos capilares C1 e C2 ($46,4 \pm 0,5$) Å. Aparentemente, a hidrofobicidade da superfície tratada com DDS força a exclusão da água livre da sua proximidade, favorecendo a nucleação micelar na qual as "sementes" de $N \sim 100$ são crescidas com o acúmulo de micelas em sua volta, sem que ocorra uma modificação fundamental da camada de água de solvatação ligada às micelas.

Um aspecto bastante interessante presente no processo de formação das super estruturas é a sua reorientação em relação à superfície do capilar. A disposição planar dos pontos de Bragg no espaço recíproco indica que há uma tendência desses superagregados a orientar os eixos micelares perpendicularmente à superfície, promovendo o contato do seu interior lipofílico com a superfície de mesma característica. Esse fato não foi observado apenas com a amostra LK, estando presente também de forma evidente no diagrama de difração da amostra binária LK_b em capilar C3, Figura (V-2). Lá pode ser observada na região de BE uma disposição geométrica hexagonal de pontos de Bragg no espaço recíproco, própria de uma distribuição hexagonal de micelas com seus eixos paralelos aos raios-X, no espaço direto.

Quando nos diagramas de difração são observados pontos característicos da formação de agregados de $N > 400$, na região de BI surgem traços estreitos apontando na direção desses pontos.

Esses traços indicam que naquelas condições experimentais onde os pontos são observados e também no caso do capilar C5 tratado com DDS, há uma reorientação do diretor da

fase em direções bem definidas. Aparentemente há um aumento do alcance do efeito de superfície fazendo com que haja uma correlação maior entre os agregados que originam BE e os que originam BI, bem como entre si.

Medidas efetuadas com a amostra LK submetida a campo elétrico Figura(V-7.a) e (V-7.b) em capilares C6 também apresentaram os traços na região de BI e, na condição de campo paralelo ao feixe, além dos traços, observamos o surgimento de um arco tênue na posição de BE. Esse resultado sugere que o campo elétrico atuou no sentido de redirecionar o diretor da fase para direções bem definidas e, na geometria $E_{//}$, também favoreceu o processo de nucleação micelar formando os agregados de $N > 400$.

O processo de nucleação micelar é criticamente dependente não só dos parâmetros externos como campos elêtri - co e magnético e superfície. Além desses fatores, há um característico da liomesofase. A mesofase CDS, conforme mostrado nas Figuras (V-1.b) e (V-1.g), não apresentou a BE nos capilares de 0,7mm, só presente nos capilares mais finos (0,3mm de diâmetro). Essa evidência sugere que, mesmo que o sentido geral do fenômeno de nucleação seja observado, ou seja, capilares mais finos favorecem a formação de agregados micelares maiores, a própria mesofase possui particularidades. Estas podem estar localizadas tanto na região lipofílica (cadeia com 10 carbonos), quanto na região hidrofílica (grupo polar composto de $SO_3^-Cs^+$) quanto, finalmente, no banho iônico ($CsNO_3$ e H_2O). Até o momento as evidências experimentais não nos parecem conclusivas quanto à origem dessa diferença, no entanto, dada a importância observada no estudo da mesofase LK da região hidrofílica e, em se comparando as duas mesofases estudadas (LK e CDS), a maior diferença se localiza nela, esperamos que o grupo polar seja de fundamental importância na compreensão do fenômeno.

Além de todos os fatores discutidos acima que atuam no sentido do favorecimento à floculação, a temperatura da mesofase também deve ser incluída dentre eles.

Conforme discutido no item V-8, o aumento da temperatura da mesofase LK em capilares de 0,7mm de diâmetro promoveu o surgimento das super estruturas, interpretadas como uma coexistência entre duas fases, H_{α} e tipo ICM, ou como uma transição estrutural de fase.

Uma possível explicação para esse fenômeno, no qual o parâmetro da rede hexagonal das duas estruturas difere de $6\text{\AA}$ ($44\text{\AA}$ para a fase H_{α} e $49,9\text{\AA}$ para a tipo ICM), é que com o aumento da temperatura, a maior energia de agitação térmica do sistema pode quebrar as ligações das camadas de água mais distantes das micelas, favorecendo um empacotamento maior devido à força de van der Waals. A agitação térmica obviamente se apresenta de forma diferenciada nos íons solvatados (e moléculas de água ligadas à micela) comparativamente à micela como um todo, devido a brutal diferença de massa entre elas. Assim, para uma mesma temperatura, esperamos uma mobilidade maior da água de solvatação em comparação à mobilidade micelar.

Um outro enfoque pode ser adotado na interpretação do fenômeno observado, com base na contração das cadeias carbônicas com o aumento da temperatura, com consequente diminuição do raio da micela, mantida a camada de água de solvatação. Utilizando-se o coeficiente de dilatação linear térmica fornecido por Husson (HU-60) para a cadeia carbônica ($-1,5 \times 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) e o valor do diâmetro da micela cilíndrica do composto binário laurato de potássio/água na fase mediana ($29,9\text{\AA}$) na temperatura de 100°C obtemos o valor de $16\text{\AA}$ para o raio micelar à 55°C . Essa diferença provocaria uma diminuição de $2\text{\AA}$ no parâmetro da rede, mantida a camada de solvatação não podendo por si só ex

plicar a diferença observada de $6\overset{\circ}{\text{\AA}}$. Dessa forma, os resultados experimentais sugerem que mesmo havendo uma modificação no raio micelar causada pela contração das cadeias carbônicas, modificações na espessura da camada de solvatação intermicelar também devem ocorrer no processo de aquecimento e resfriamento da amostra LK.

O modelo de agregados micelares discutido no Capítulo VI admite como uma de suas hipóteses fundamentais que o parâmetro da rede hexagonal e o raio das micelas sejam os mesmos tanto para os agregados de $N \sim 100$ quanto para os de $N \sim 4$. Isso equivale a considerar iguais o raio do cilindro e as concentrações de lipídeo nos dois tipos de agregados. Por outro lado, conforme discutido anteriormente, em algumas situações experimentais foram observadas modificações no parâmetro da rede. Essas modificações são sistematicamente acompanhadas por uma intensa floculação, i.e., um aumento no número de micelas agregadas (ao invêz de bandas, observamos pontos de Bragg). As evidências experimentais de difração de raios-X indicam que a modificação do parâmetro da rede, associada ao surgimento das super estruturas, é devida à presença de uma fase distinta daquela própria das mesofases tipo ICM, uma fase identificada à H_{α} (fase mediana). A estrutura característica da mesofase tipo ICM seria aquela composta pelos agregados de $N \sim 100$ e $N \sim 4$ (com mesmo parâmetro da rede e raio micelar), que originam BE e BI. A fase H_{α} é caracterizada por um arranjo hexagonal de micelas cilíndricas de grandes dimensões ($N > 400$), com parâmetro de rede variável de acordo com as condições experimentais que o originaram ($44\overset{\circ}{\text{\AA}}$ nas medidas com variação de temperatura; $46,4\overset{\circ}{\text{\AA}}$ nas experiências com os capilares C1 e C2 e $48,8\overset{\circ}{\text{\AA}}$ nas experiências com capilares C3 e C5 tratados com DDS). O surgimento da fase H_{α} em equilíbrio termodinâmico com a fase tipo ICM seria, assim, induzido por condições experimentais particulares como as discutidas no Capítulo V.

CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES

O estudo das mesofases liotrópicas "nemáticas" do tipo I LK e CDS por meio da difração de raios-X e outras técnicas de apoio, possibilitou a identificação da geometria das unidades difratoras, confirmando o modelo de micelas cilíndricas, bem como forneceu evidências da formação de agregados micelares de dimensões variadas, que originam os padrões de difração em diferentes condições experimentais. Resultados obtidos com a mesofase LK submetida a variações de temperatura confirmaram a coexistência das fases H_α e tipo I em equilíbrio termodinâmico. Essas verificações experimentais possibilitaram a construção de um modelo de agregados micelares para o espalhamento de raios-X, ajustado aos resultados experimentais. A formação dos agregados de micelas pode ser explicado pelo balanço das forças atrativa de van der Waals, repulsiva coulombiana e de volume excluído, esta última a partir de considerações sobre a solvatação das micelas de anfifílico no meio aquso.

As principais conclusões deste trabalho são apresentadas a seguir:

(a) Efeito de Superfície

Tanto para a mesofase LK quanto para a CDS, a espessura da amostra constitui um parâmetro crítico no que diz respeito ao padrão de difração observado, composto por uma banda interna (BI ~ 140⁰Å) e uma externa (BE ~ 40⁰Å). Na medida em que a espessura da amostra diminui há um acrêscimo na intensidade de BE, acompanhada por um decrêscimo na intensidade de BI; na situação extrema BE é substituída por reflexões de Bragg características de um arranjo hexagonal de micelas. Para

uma mesma espessura, o efeito de superfície é mais acentuada na amostra LK do que em CDS, provavelmente devido a interações com a região hidrofílica. Nos porta-amostras com uma direção privilegiada no espaço a orientação das bandas é perpendicular a essa direção, indicando que as micelas cilíndricas, se orientam paralelamente a essa direção privilegiada.

O tratamento químico de superfície efetuado com dimetildiclorosilano em capilares (amostra LK), indicou que a hidrofobicidade superficial atuou no sentido de formar estruturas hexagonais extensas.

A superfície atuou no sentido de orientar as micelas de duas maneiras, algumas com seus eixos paralelos ao eixo do capilar e outras com o eixos perpendiculares à superfície.

O efeito de superfície se mostrou intenso não só para as mesofases LK e CDS mas também para o composto binário LK_b (fase mediana)

(b) Conformação das Cadeias Carbônicas

O padrão de difração em alto ângulo obtido com a amostra LK indicou uma distribuição de cadeias carbônicas isotrópica em relação ao feixe incidente, provavelmente devido à disposição geométrica das micelas como um todo. A conformação do tipo diafragma proposta, nas quais as cadeias carbônicas não se distribuem caoticamente no interior micelar, possibilita seu acomodamento, bem como mantem as cadeias hidrocarbônicas no plano perpendicular ao eixo das micelas.

(c) Mesofases orientadas por Campo Magnético

Para capilares de diâmetro 0,7mm o efeito de superfície chega a suplantar a orientação magnética residual em poucas horas. Em capilares de 2mm de diâmetro com ori

entação residual as unidades difratoras apresentaram simetria cilíndrica, com seus eixos paralelos ao campo magnético. A interpretação dos padrões de difração efetuado com base na hipótese de distribuição não homogênea de micelas na água evidenciou a existência de agregados de micelas na mesofase LK. Dessa forma, a simetria cilíndrica observada nos padrões de difração de amostras orientadas, é própria não só das micelas isoladamente, mas também dos agregados micelares. Não foi observada difração característica das dimensões dos agregados ao longo do eixo das micelas, indicando que os cilindros possuem comprimento maior do que $500\text{\AA}$. Interpreta-se BE como proveniente da difração nos agregados e BI da distância média entre agregados.

(d) Resultados de "Freeze Etching"

As micrografias obtidas com a mesofase LK mostraram a existência de duas regiões distintas na mesofase, com dimensões de milhares de ângstrons, indo ao encontro da hipótese de distribuição não homogênea de anfifílico em água.

(e) Mesofases sob a Ação de Campo Elétrico

A mesofase LK em capilares de 0,7mm de diâmetro não apresentou efeitos sensíveis por ação de campo elétrico de 12KV/cm. Em capilares de 2mm de diâmetro o campo atuou no sentido de orientar os cristalites presentes na mesofase em direções bem definidas no espaço, chegando mesmo a favorecer o surgimento dos agregados que originam BE, até então não observada em capilares desse diâmetro.

(f) Coexistência de Fases H_α e tipo I

Foi observada a coexistência de fases H_α e tipo I em amostras LK submetidas à variação de temperatura (capilares de 0,7mm de diâmetro). A fase H_α surge a partir de temperaturas da ordem de 50°C . Foi observada a reversibilidade

do processo e, macroscopicamente, o surgimento da fase H_{α} é acompanhado por uma diminuição na fluidez da mesofase. Em capilares de 2mm de diâmetro não foi observado o surgimento da fase H_{α} até a temperatura de 60°C, indicando que o efeito de superfície, bem como a temperatura, são os principais responsáveis pelo fenômeno. Resultados de calorimetria diferencial de varredura indicaram uma possível modificação no calor específico da amostra por volta da temperatura de 50°C.

(g) Modelo de Agregados Micelares

Foi construído um modelo de agregados de micelas com número de agregação N para o espalhamento de raios X, ajustado às curvas de espalhamento obtidas experimentalmente. O modelo possibilitou a identificação dos agregados micelares que originam BE (com $N \sim 100$) e dos que originam BI (com $N \sim 4$).

Devido às dimensões finitas dos agregados foi observada uma variação na posição angular do pico associado à família de planos d_{100} do arranjo hexagonal em relação àquela prevista pela lei de Bragg. Essa variação é de 2,2% no caso dos agregados de $N \sim 100$. O parâmetro da rede hexagonal obtido por intermédio do ajuste do modelo é $(49,9 \pm 0,5)^{\circ} \text{Å}$. Dentro dos agregados a concentração de lipídeo em volume é 42%, sendo a concentração média da mesofase aproximadamente 30%. De acordo com o modelo, o surgimento de pontos de Bragg corresponde à presença de agregados com $N > 400$.

(h) Natureza da Interação Intermicelar

O balanço das forças atrativa de van der Waals e repulsiva coulombiana (teoria D.L.V.O.) não se mostrou suficiente na explicação do parâmetro da rede hexagonal observado nos agregados micelares. A elevada força iônica do meio atua no sentido de blindar de forma bastante eficiente a micel

la, de modo que a interação atrativa é predominante em relação à repulsão eletrostática, ocorrendo a floculação. São necessárias considerações adicionais, principalmente no que diz respeito à existência de água ligada à micela (água de solvatação), a fim de se obter um valor razoável para a distância intermicelar. Dessa forma, a formação de agregados de micelas decorre das interações de van der Waals (atrativa) e volume excluído, onde o raio efetivo das micelas é aumentado pela presença da água ligada (três camadas).

(i) Generalização dos Resultados

Devido à similaridade entre os resultados obtidos por meio de outras técnicas experimentais, principalmente RMN e microscopia óptica de luz polarizada, para diversas mesofases do tipo I, acreditamos que os resultados obtidos neste trabalho para as mesofases LK e CDS possam ser estendidos às demais no essencial.

Perspectivas Futuras

Este trabalho abre uma série de perspectivas imediatas em relação ao estudo das mesofases liotrópicas tanto convencionais como nemáticas.

Dentre elas podemos citar o efeito de superfície agente na mesofase LK_b , uma vez que mesofases convencionais usualmente fornecem padrões de difração de amostra desorientada.

O estudo de outras mesofases tipo I é fundamental na solidificação do modelo de agregados micelares bem como o estudo das mesofases LK e CDS em outras condições experimentais, como por exemplo, mantidas a temperaturas inferiores à ambiente e com porta-amostras submetidos a outros tipos de tratamento de superfície. Os resultados apresentados neste trabalho atualizam e reforçam a questão do compromisso entre as di

versas variáveis (campos magnético e elétrico, temperatura e superfície) no processo de formação e orientação dos agregados micelares.

Além da difração de raios-X, outras técnicas experimentais utilizadas neste estudo como técnicas de apoio ("freeze etching", calorimetria diferencial de varredura e microscopia óptica de luz polarizada), podem fornecer outras informações profundamente interessantes e elucidativas quanto ao processo de constituição e estabilidade termodinâmica das mesofases liotrópicas.

Do ponto de vista teórico, no que toca à interação intermicelar, o trabalho abre uma perspectiva de utilização das teorias modernas de soluções eletrolíticas para os cristais líquidos liotrópicos (com alta força iônica), bem como das forças de solvatação atuantes na estabilidade do sistema de agregados micelares.

APÊNDICE I

PROGRAMAS DE COMPUTADOR UTILIZADOS

Os programas listados neste Apêndice foram codificados em FORTRAN e ALGOL, processados no Centro de Computação Eletrônica da Universidade de São Paulo com o computador BOURROUGHS - 6700.

1. BESSEL

O programa foi elaborado em duas partes. Na primeira denominada CONTADOR, o programa recebe as coordenadas (no plano) dos eixos micelares dos agregados e calcula as distâncias interaxiais de cada dois cilindros. Fornece o número de vezes que uma mesma distância é encontrada entre dois cilindros e o valor dessa distância. A segunda parte do programa, denominada CAMADA/CILINDRICA, calcula a intensidade difratada pelos agregados micelares (os cilindros são posicionados com os eixos perpendiculares ao plano de espalhamento) cujas distâncias S_{pq} foram calculadas pelo CONTADOR. A listagem apresentada desta parte do programa é referente ao cálculo supondo uma coroa cilíndrica e não uma casca. A modificação de um em relação ao outro é a função F_1 que representa o fator de estrutura de um cilindro.

As variáveis de entrada do CONTADOR são, no caso de um agregado de N ímpar:

- N = número de pontos (eixos micelares);
- M = número de pontos em um dos quadrantes do agregado, excetuando-se as fronteiras e o ponto central;
- NN = número de pontos das fronteiras, excetuando-se o central;

ESC = fator de escala;
 X = abscissa do ponto;
 Y = ordenada do ponto.

No caso de N par, as modificações são absolutamente triviais.

As variáveis de saída são:

K = número total de distâncias interaxiais encontradas;
 D(I) = distância interaxial na posição I
 NUM(I) = número de vezes que aquela distância interaxial foi encontrada;

As variáveis de entrada da CAMADA/CILINDRICA no caso da coroa são:

R = raio da micela;
 CO = comprimento da onda dos raios-X;
 S = parâmetro da rede hexagonal;
 PASSO = incremento da posição angular 2θ ;
 FIM = 2θ máximo;
 N = número de micelas;
 K = corresponde ao K2 da expressão (II-52)
 KP = corresponde ao K1 da expressão (II-52)
 DEBYE = se igual a zero não é feita a correção de Debye;
 A = parâmetro de Debye, corresponde ao $\bar{a}$ na expressão (IV-1);
 TETAO = 2θ inicial;
 L = corresponde ao K do CONTADOR;
 NUM(I) = corresponde ao NUM(I) do CONTADOR;
 D(I) = corresponde ao D(I) do CONTADOR;
 C = $(1-c)R$ é a espessura da coroa.

As variáveis de saída são:

TETA = 2θ em graus
 I = intensidade difratada

DI = distância interplanar em $\text{\AA}$;
F2 = fator de estrutura de um cilindro;
FIF = função de interferência do agregado.

B6700 F O R T R A N C O M P I L A T I O N M A R K 2.9.004

C O N T A D U R

```

DIMENSION X(121),Y(121),D(500),NUM(500)
READ(5,/)M,MM,N,ESC,X,Y

INIC=1;FIM=4;FAT=4;L=2;K=1
9 DO 11=INIC,FIM
  DO 2J=1,N
    A=SQRT((X(I)-X(J))**2+(Y(I)-Y(J))**2)
C  LOOP DA CONTAGEM
    DO 3IND=1,K
      IF(ABS(D(IND)-A).GT.0.01) GO TO 3
      NUM(IND)=NUM(IND)+FAT
    GO TO 2
3    CONTINUE
    K=K+1
    D(K)=A
    NUM(K)=FAT
2  CONTINUE
1  CONTINUE
  L=L+1
  IF(L)4,5,6
4  FAT=2
  GO TO 7
5  FAT=1
7  INIC=FIM+1
  FIM=INIC+MM-1
  MM=1
  GO TO 9
6  WRITE(4,/)K,(NUM(I),D(I)/ESC,I=1,K)

LOCK(4)
STOP
END
002:0055:3 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT

```

```

C R=RAIO DO CILINDRO (ANGSTRON)
C CD=COMPRIMENTO DE ONDA DOS RAIOS=X (ANGSTRON)
C S=PARAMETRO DA REDE HEXAGONAL (ANGSTRONS)
C PASSO=INCREMENTO NA DISTANCIA NO FILME FEIXE DIRETO=PICO (MILIMETROS)
C FIM=DISTANCIA MAXIMA FEIXE DIRETO=PICO (MILIMETROS)
C KP=CONTRASTE DENSIDADE EL. PARAFINA M20
C N=NUMERO DE MICELAS
C R1=RAIO DA REGIAO PARAFINICA
C R2=RAIO DA CASCA DE ALTA DENSIDADE ELETRONICA
C TETA=DOIS TETA, ANGULO DE BRAGG
C I=INTENSIDADE NORMALIZADA
C DI=DISTANCIA INTERPLANAR EM ANGSTRONS
C FIF=FUNCAO DE INTERFERENCIA
C DEBYE=SE=0 NAO E FEITA A CORRECAO, SE DIF. ZERU E FEITA
C A=PARAMETRO LIGADO AO DESLOCAIMENTO MEDIO DO CILINDRO POR EFEITO DE TEMPER.
C TETA0= DOIS TETA INICIAL

```

```

      DIMENSION D(500),NUM(500)
      REAL X,KP
5  READ(5,/,END=2)R,CD,S,PASSO,FIM,N,R1,R2,K,DEBYE,A,TETA0,KP

6  WRITE(6,/)R,CD,S,PASSO,FIM,N,R1,R2,K,DEBYE,A,TETA0,KP

      READ (3,/) L,(NUM(I),D(I),I=1,L)

      A=A*A
      WRITE(6,20)
20  FORMAT(36X,51(" ")/36X,"/      TETA /      I      /      DI      /      F2      /
      * FIF /"/36X,51(" "))
      M=(FIM-TETA0)/PASSO
      TETA=0
      DO 1 I=1,M
      TETA=TETA+PASSO
      X=SIGN(TETA*0.000726646)*12.566371*R/CD
      C=0.82
      F1=2*(X*MMBSJ1(X,J)-C*X*MMBSJ1(C*X,J))/(X**2*(1-C**2))+3.141593*
      *(P**2-R1**2)*K
      FP=KP*6.283185*J1/X*R*MMBSJ1(X/R*R1,J)
      F=FP+FP
      F2=F/F
      Y=X*S/R
      B=0
      DO 3 II=1,L
      B=NUM(II)*MMBSJ0(D(II)*Y,J)+B
3  CONTINUE
      B=B*2/(N*N)
      IF(DEBYE.NE.0) GO TO 8
      WRITE(6,30)TETA,B*6.2831854*R/X*F2,B/F2
      GO TO 1
8  WRITE(6,30)TETA,B*EXP(-X*X/(R*R)*A)*6.2831854*R/X*F2,B/F2
30  FORMAT(36X,"/",>(G9.4,"/"))
1  CONTINUE
      WRITE(6,40)
40  FORMAT(36X,51(" "))
      GO TO 5.

```

```

2 STOP
END

```

```

00210CAF:1 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT A
002100B2:2 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMENT A

```

2. PATTERSON

O programa calcula a função de Patterson do sistema espalhador a partir da transformada de Fourier da intensidade difratada corrigida, expressão (VI-5).

As variáveis de entrada são:

NPLUS1 = número de pontos da função intensidade difratada;
Dx = intervalo do cálculo da Patterson;
D = número de intervalos;
B(I) = ângulo de espalhamento - 2θ em graus;
INT(I) = intensidade difratada.

As variáveis de saída são:

X = distância relativa em $\frac{a}{\sin \theta}$ na função de Patterson;
NORM PAT = função de Patterson normalizada;

O programa foi fornecido pelo Grupo de Cristalografia da UNICAMP; tendo sido feitas algumas modificações a fim de adaptá-lo às necessidades do nosso cálculo.

B6700 F O R T R A N C O M P I L A T I O N M A N K 2.9.

F U N C A / P A T T E R S O N

C CALCULO DA FUNCAO DE PATTERSON

```

REAL INT
DIMENSION R(100),INT(100),BA(100),X(900),CORINT(100),PAT(900),
PATNOR(900)
C S= VETOR DO ESPACO RECIPROCO
READ (5,/)NPLUS1,DX,0

```

```

C NPLUS1= NUMERO DE PONTOS
C DX= INTERVALO DE CALCULO DA PATTERSON
C D= NUMERO DE INTERVALOS
READ (5,/) (B(I),INT(I),I=1,NPLUS1)
C B(I)= ANGULO DE ESPALHAMENTO=DOIS TETA EM GRAUS
C INT(I)= INTENSIDADE ESPALHADA
DO 10 I1=1,NPLUS1
BA(I1)=1.3*SIN(B(I1)*0.0087266463)
10 CORINT(I1)=INT(I1)
M=IFIX((D/DX)+1)
DO 20 J=1,M
X(J)=DX*(J-1)
PAT(J)=0
DO 30 I2=1,NPLUS1
30 PAT(J)=PAT(J)+2*CORINT(I2)*COS(6.283*BA(I2)*X(J))
20 CONTINUE
R=1/PAT(1)
DO 40 J1=1,M
40 PATNOR(J1)=R*PAT(J1)
WRITE (6,3)

3 FORMAT(2(8X,'2TETA',6X,'CORINT',4X,' S ')/)
WRITE (6,4) (B(I3),INT(I3),BA(I3),I3=1,NPLUS1)
4 FORMAT ((2(8X,F4.2,7X,F6.0,5X,EB.2)))
WRITE (6,5)
5 FORMAT (4(9X,'X ANG',3X,'NORM PAT')/)
WRITE (6,6) (X(J2),PATNOR(J2),J2=1,M)
6 FORMAT ((4(9X,F5.1,5X,F6.3)))
STOP
END
0021006D:4 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEM
0021006F:0 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEM

```


3. COULOMB

O programa calcula a força de repulsão Coulombiana por unidade de comprimento entre dois cilindros longos, carregados eletrostaticamente, de acordo com a expressão (III-27).

As variáveis de entrada são:

R = raio da micela cilíndrica;
 S = superfície por grupo hidrofílico;
 K = comprimento de blindagem de Debye;
 E = constante dielétrica do meio;
 INICIO = distância mínima de aproximação interaxial;
 FIM = distância máxima;
 PASSO = incremento na distância interaxial;
 EE = carga do elétron em $ue s$.

As variáveis de saída são:

D = distância interaxial;
 I = força repulsiva por unidade de comprimento.

36700 F U R T R A N C O M P I L A T I O N M A R K 2.9.004 SATURDA

F O R C A / R E P U L S I V A

C S=SUPERFICIE POR CADEIA POLAR
 C R=RAIO DO CILINDRO
 C K=COMPRIMENTO DE BLINDAGEM DE DEBYE
 C E=CONSTANTE DIELETRICA DO MEIO
 C INICIO,FIM,PASSO= RELATIVA AA DISTANCIA ENTRE CILINDROS
 C F=FLUXO ELETROSTATICA REPULSIVA POR UNIDADE DE COMPRIMENTO DO CILINDRO
 C D=DISTANCIA ENTRE CILINDROS
 C EE=CARGA DO ELETRON EM UES

REAL K,INICIO
 READ(5,/,END=5)K,S,K,E,INICIO,FIM,PASSO,EE

WRITE(6,*/)R,S,K,E,INICIO,FIM,PASSO,EE

C TRANSFORMACAO DE ANGSTROMS PARA CENTIMETROS

H=H*1E-08

S=S*1E-16

K=K*1E 08

M=(FIM-INICIO)/PASSO

INICIO=INICIO*1E-08

FIM=FIM*1E-08

PASSO=PASSO*1E-08

WRITE(6,2)

2 FORMAT(36X,"FOR=A ELETROSTATICA REPULSIVA DENSIDADE CONSTANTE")

WRITE(6,3)

3 FORMAT(36X,25("=")/36X,"/ L / F /"/36X,25("="))

DO 11=1,M

L=I+PASSO*INICIO

A00=(12.56637/(E*K*S))/(MMBSK1(1,K*R,J)-MMBSKO(1,K*D,J)*

*MMBSI1(1,K*R,J))

A=(-12.56637/(E*S)*MMBSI1(1,K*R,J)*MMBSK1(1,K*D,J))/(

*MMBSK1(1,K*R,J)-MMBSKO(1,K*D,J)*MMBSI1(1,K*R,J))**2

B=MMBSKO(1,K*R,J)+MMBSKO(1,K*D,J)*MMBSIO(1,K*R,J)

C=-ACC*K*MMBSIO(1,K*R,J)*MMBSK1(1,K*D,J)

C LIGACAO DE 20 PORCENTO

F=C.251327+R*EE**2/S*(A*B+C)

L=D*1E 08

WRITE(6,4) D,F

4 FORMAT(36X,"/"2(E11.5,"/"))

1 CONTINUE

WRITE(6,6)

6 FORMAT(36X,25("="))

5 STOP

END

002100RY13 IS THE LOCATION FOR EXCEPTIONAL ACTION ON THE I/O STATEMEN

4. WAAALS

O programa calcula a força atrativa de Van der Waals por unidade de comprimento entre dois cilindros maciços longos, conforme a expressão (III-39).

As variáveis de entrada são:

A = constante de Hamaker;
R = raio da micela cilíndrica;
DMIN = mínima distância interaxial;
DMAX = máxima distância interaxial;
PASSO = incremento na distância interaxial;
NMAX = valor máximo de N, segunda somatória;
MMAX = valor máximo de M, primeira somatória;
NPREC = precisão na segunda somatória;
MPREC = precisão na primeira somatória.

As variáveis de saída são:

D = distância interaxial;
FORÇA = força atrativa por unidade de comprimento.

BUREAU OF RESEARCH ALGOL COMPILER, VERSION 2.9.170, SATURDAY, 04/18/81

F O R C A / A T R A T I V A / V A N / D E R / W A A L S
 =====

COMMENT:

A= CONSTANTE DE HAMAKER

R= RAIO DO CILINDRO

D, DMIN, DMAX, PASSO, REFERENTES A DISTANCIA INTERAXIAL

NMAX= VALOR MAXIMO DE N SEGUNDA SOMATORIA

MMAX= VALOR MAXIMO DE M PRIMEIRA SOMATORIA

MPREC= PRECISAO NA SEGUNDA SOMATORIA

MPREC= PRECISAO NA PRIMEIRA SOMATORIA;

BEGIN

REAL T0, FAN, D, TN, R, FA, FA1, K, D, PASSO, DMIN, DMAX, MPREC, MPREC, NMAX,
 NMAX, A, R;

INTEGER KMAX;

FILE FMT(KIND=READER), SAIDA(KIND=PRINTER);

LIST LISTA, R, DMIN, DMAX, PASSO, NMAX, MPREC, MMAX, MPREC);

READ (FMT, //, LISTA);

WRITE (SAIDA, //, LISTA);

KMAX:=(DMAX-DMIN)/PASSO;

FOR K:=0 STEP 1 UNTIL KMAX DO

BEGIN

D:=K*PASSO+DMIN;

TN:=1, FAN:=0, D:=0;

DO DOUT

I:=N+1;

TN:=TN**D;

TN:=1, FA:=0, I:=0;

DO BEGIN

N:=N+1;

TN:=TN**D;

FA1:=GAMMA(N+D+.5)/(TN*TN)*(P/D)**D+(R/D)**N**

GAMMA(P+D+.5)/(TN*TN)*(R/D)**N*(P/D)**N**P**N

(2**N+2**D+1);

FA:=FA+FA1;

END UNTIL ABS(FA/FAN)<=MPREC OR I=DMAX;

IF I=DMAX THEN WRITE (SAIDA, //, "N", N);

FA1:=FA**FA;

END UNTIL ABS(FA/FAN)<=MPREC OR M=MMAX;

IF M=MMAX THEN WRITE (SAIDA, //, "M");

WRITE (SAIDA, <X40, "D=", F11.4, "FORCA=", F11.4, D, .6666667*A/
 D**2*(FA1);

END

END.

B I B L I O G R A F I A

- (AC-80) - Acimis, M. and L.W.Reeves - J.Phys.Chem., 84, 2277(1980).
- (AC-80a) - Acimis, M. and L.W.Reeves - Can.J.Chem., 58, 1533 (1980).
- (AD-59) - Advances Inorg. Chem., 1, 180(1959).
- (AM-78a) - Amaral, L.Q.; C.A.Pimentel and M.R.Tavares - Acta Cristallog. A34(S4) S 188 (1978).
- (AM-78b) - Amaral, L.Q.; C.A.Pimentel and M.R.Tavares - IX Hungarian Diffraction Conference. Collected Abstracts, pg.1.
- (AM-79) - Amaral, L.Q.; C.A.Pimentel, M.R.Tavares and J.A. Vanin - J.Chem.Phys. 71, 2940(1979).
- (AM-80) - Amaral, L.Q. and M.R.Tavares - Mol.Cryst.Liq.Cryst. 56, 203(1980).
- (AM-81) - Amaral, L.Q. - Preprint IFUSP/P-280 (1981).
- (AR-69) - Arthurs, A.M. and P.D.Robinson - Proc.Camb.Phil. Soc. 65, 535(1969).
- (AS-76) - Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin - Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston - N.Y. pg.4 (1976).
- (AZ-68) - Azároff, L.V. - Elements de X-Ray Crystallography. Mc Graw-Hill - USA (1968).
- (AZ-80) - Azároff, L.V. - Mol.Cryst.Liq.Cryst. 60, 73(1980).
- (BL-69) - Black, P.J.; K.D.Lawson and T.J.Flautt - J.Chem. Phys., 50, 542(1969).
- (BO-81) - Boden, N.; K.Radley and M.C.Holmes - Mol.Phys., 42 493(1981).
- (BR-72) - Brown, G.H. - American Scientist 60, 64(1972).
- (BR-73) - Brenner, S.L.and D.A.Mc Quarrie - Biophys.J., 13 301(1973).
- (BR-73a) - Brenner, S.L. and D.A.Mc Quarrie - J.Colloid Interface Sci., 44, 298(1973).

- (BR-73b) - Brenner, S.L. and D.A. Mc Quarrie - J.Theor.Biol. 39, 343(1973).
- (BR-77) - Brown, G.H. - J.Colloid and Interface Sci., 58 534(1977).
- (BR-79) - Brown, G.H. and J.J.Wolken - Liquid Crystals and Biological Structures, Ac. Press, N.Y., London (1979).
- (BR-79a) - Encyclopaedia Britannica - Ed. 1979.
- (BR-81) - Brito Filho, B.C. - Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo (1981).
- (CA-79) - Cabos, C. and P.Delord - J.Appl.Cryst., 12, 502 (1979).
- (CA-80) - Cabos, C. et P.Delord - J.Physique Lett., 41, L-455(1980).
- (CA-81) - Cabane, B. - J.Physique, 42, 847(1981).
- (CH-71) - Charvolin, J. and P.Rigny - J.Magn.Reson., 4, 40 (1971).
- (CH-72) - Chen, D.M. and L.W.Reeves - J.Am.Chem.Soc., 94, 4384(1972).
- (CH-73) - Charvolin, J. and P.Rigny - Chem.Phys.Lett., 18, 515(1973).
- (CH-73 a) - Charvolin, J. and P.Rigny - J.Chem.Phys., 58, 3999(1973).
- (CH-74) - Chen, D.M. and L.W.Reeves - J.Am.Chem.Soc., 96, 5251(1974).
- (CH-75) - Chistyakov, I. - In: Advances in Liquid Crystals, vol. 1, Ed. G.H.Brown, Ac.Press (1975).
- (CH-77) - Chen, D.M.; F.Y.Fujiwara and L.W.Reeves - Can.J. Chem., 55, 2396(1977).
- (CH-79) - Charvolin, J.; A.M.Levelut and E.T.Samulski - J. Physique Lett., 40, L-587(1979).
- (CH-80) - Charvolin, J. and Y.Hendrikx - J.Physique Lett., 15, L-597(1980).
- (CU-56) - Cullity, B.D. - Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publ. Comp. Inc. USA (1956).

- (DE-15) - Debye, P. - Ann. Phys. LPZ. 46, 809(1915).
- (DE-30) - Debye, P. - Phys. Z. 31, 419(1930).
- (DZ-61) - Dzyaloshinskii, I.E.; E.M.Lifshitz and L.P. Ptizevskii, Adv. Phys., 10, 165(1961).
- (EK-75) - Ekwall, P. - In: Advances in Liquid Crystals, vol.1 Ed. G.H.Brown, Ac. Press Inc. (London) Ltd. pg. 1-142.
- (FA-74) - Falgueirettes, J. and P.Delord - In: Plastic Crystals and Liquid Crystals, Ed. G.W.Gray and P.A. Winsor - John Wiley and Sons (1974).
- (FE-78) - Fedorova, I.S. and P.W.Schmidt - J.Appl.Cryst., 11, 405(1978).
- (FI-78) - Figueiredo Neto, A.M. - Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Energia Atômica, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo (1978).
- (FI-79) - Figueiredo Neto, A.M. and L.Q.Amaral - Preprint IFUSP/P-184 (1979).
- (FI-80) - Figueiredo Neto, A.M. and L.Q.Amaral - Preprint IFUSP/P-215 (1980).
- (FI-81) - Figueiredo Neto, A.M. and L.Q.Amaral - Mol.Cryst. Liq. Cryst. - no prelo.
- (FO-27) - Fowler, R.H. - Trans. Faraday Soc., 23, 434(1927).
- (FO-77) - Forgue, A. and J.E.Lydon - J.Colloid Interface Sci. 53, 461(1977).
- (FO-79) - Forrest, B.J. and L.W.Reeves - Chem.Phys.Lipids, 24, 183(1979).
- (FO-80) - Forrest, B.J. and L.W.Reeves - Mol.Cryst.Liq.Cryst. 58, 233(1980).
- (FO-80a) - Forrest, B.J.; F.Y.Fujiwara and L.W.Reeves - J.Phys. Chem., 84, 662(1980).
- (FO-80b) - Forrest, B.J.; F.Y.Fujiwara and L.W.Reeves - J.Phys. Chem., 84, 662(1980).
- (FO-80c) - Forrest, B.J.; L.Hecker and L.W.Reeves - Mol.Cryst. Liq.Cryst., 58, 223(1980).
- (FO-81) - Forrest, B.J. and L.W.Reeves - Chem.Rev., 1,1(1981).

- (FO-81a) - Forrest, B.J. and L.W.Reeves - J.Am.Soc., 103, 1641(1981).
- (FO-81c) - Forrest, B.J.; L.Hecker de Carvalho; L.W.Reeves and D.C. Rodger - J.Am.Chem.Soc., 103, 245 (1981).
- (FO-81d) - Forrest, B.J.; L.W.Reeves; M.R. Vist; C. Rodger and M.E.M.Helene - J.Am.Chem.Soc., 103, 690(1981).
- (FU-51) - Fuoss, R.M.; A.Katchalsky and S.Lifson - Proc. Nat.Acad.Sci., 37, 579(1951).
- (FU-76) - Fujiwara, F.Y. and L.W.Reeves - J.Am.Chem.Soc., 98, 6790(1976).
- (FU-78) - Fujiwara, F.Y. and L.W.Reeves - Can.J.Chem., 56, 2179(1978).
- (FU-79) - Fujiwara, F.; L.W.Reeves; M.Suzuki and J.A.Vanin, In: Solution Chemistry of Surfactants, Ed. K.L. Mittal (Plenum , N.Y., 1979), vol.1, p.p.63-77.
- (FU-79a) - Fujiwara, F.Y. and L.W.Reeves - Can.J.Chem., 57, 478(1979).
- (FU-80) - Fujiwara, F.Y. and L.W.Reeves - J.Phys.Chem., 84, 653(1980).
- (FU-80a) - Fujiwara, F.Y. and L.W.Reeves - Can.J.Chem., 58, 1555(1980).
- (GA-66) - Gallot, B. and A.Skoulios - Kolloid Z.Z. Polymere, 208, 37(1966).
- (GA-66a) - Gallot, B. et A.Skoulios - Kol. - Zeit. und Zeit.-Pol. 210, 143(1966).
- (GA-71) - Gardner, A.W. and E.Glueckauf - Proc. Roy. Soc. Lond. A. 321, 515(1971).
- (GE-74) - de Gennes, P.G. - The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1974.
- (GI-72) - Gingell, D. and V.A. Parsegian - J.Theor.Biol., 36, 41(1972).
- (GU-55) - Guinier, A. and G.Fournet - Small-Angle Scattering of X-Rays, John Wiley and Sons, Inc., New.York (1955).

- (GU-56) - Guinier, A. - Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris (1956).
- (GU-59) - Guggenheim, E.A. - Trans.Faraday Soc., 55, 1714 (1959).
- (HE-79) - Hecker, L.; L.W.Reeves and A.S.Tracey - Mol.Cryst. Liq., Cryst., 53, 77(1979).
- (HE-81) - Helene, M.E.M. and L.W.Reeves - J.Am.Chem.Soc., 85, 718(1981).
- (HI-55) - Hill, T.L. - Archs. Biochem. Biophys., 57, 229 (1955).
- (HO-79) - Holmes, M.C. - Chem. Phys. Lett., 65, 476(1979).
- (HO-80) - Horn, R.G. and J.N.Israelachvili - Chem. Phys. Lett., 71, 192(1980).
- (HU-67) - Husson, F.R. - J.Mol.Biol., 25, 363(1967).
- (HU-60) - Husson, F.; H.Mustacchi and V.Luzzati - Acta Cryst., 13, 668(1960).
- (IS-79) - Isolani, P.C.; L.W.Reeves and J.A.Vanin - Can. J. Chem., 57, 1108(1979).
- (JA-75) - Jackson, J.D. - Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons Inc., N.Y. (1975).
- (KA-62) - Karasz, F.E. and T.L.Hill - Archs. Biochem.Biophys., 97, 505(1962).
- (KI-54) - Kirkwood, J.G. and J.C.Poirier - J.Phys.Chem., 58, 591(1954).
- (LA-67) - Lawson, K.D. and T.J.Flautt - J.Am.Chem.Soc., 89, 5489(1967).
- (LE-77) - Leibner, J.E. and J.Jacobus - J.Phys.Chem., 81, 130(1977).
- (LI-56) - Lifshitz, E.M. - Sov.Phys. JETP 2, 73(1956).
- (LI-78) - Liebert, L. - Liquid Crystals - Solid State Physics, Supl.14. Guest Editor L.Libert Acad.Press. Inc., N.Y. (1978).
- (LI-79) - Liebert, L. and A.Martinet - J.Physique Lett., 40, L-363(1979).
- (LU-58) - Luzzati, V.; H.Mustacchi and A.Skoulis - Disc. Faraday Soc., 25, 43(1958).

- (LU-60) - Luzzati, V.; H.Mustacchi; A.Skoulis et F.R. Husson - Acta Cryst., 13, 660(1960).
- (LU-66) - Luzzati, V. and F.R.Husson - Nature 210, 1351(1966).
- (LU-68) - Luzzati, V. - Biological Membranes, Ed. D. Chapman, Acad. Press (1968).
- (LU-73) - Luz, Z, and S.Meiboom - J.Chem.Phys., 59, 275 (1973).
- (LY-53) - Lyle, A.K. - Glass Composition Handbook of Glass Mfg. (F.V.Tooley Ed.) N.Y.: Ogden Publish.Co. (1953).
- (MA-50) - Mayer, J.E. - J.Chem.Phys., 18, 1426(1950).
- (MA-66) - Mac Gillivray, A.D. and J.J.Winkleman Jr., - J. Chem. Phys., 45, 2184(1966).
- (MA-69a) - Manning, G.S. - J.Chem.Phys., 51, 924(1969).
- (MA-69b) - Manning, G.S. - J.Chem.Phys., 51, 934(1969).
- (MA-69c) - Manning, G.S. - J.Chem.Phys., 51, 3249(1969).
- (MA-70) - Mahan, B.H. - Química um Curso Universitário, Ed. Edgar Blücher Ltda., EDUSP (1970).
- (MA-80) - Markovitsi, D.; A. Mathis; J.Simon; J.C.Wittman and J. Le Moigne - Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett., 64, 121(1980).
- (MC-76) - Mc Quarrie, D.A. - Statistical Mechanics - Harper and Row Publ. 1976, pg. 327-356.
- (ME-73) - Meiboom, S. and Z.Luz - Mol.Cryst.Liq.Cryst., 22, 143 (1973).
- (ME-75) - Mely, B.; J.Charvolin and P.Keller - Chem.Phys. Lipids, 15, 161(1975).
- (ME-79) - Menger, F.M. - Accounts Chem. Res., 12, 111(1979).
- (NI-70) - Ninham, B.W. and V.A.Parsegian - Biophys.J., 10, 646(1970).
- (OL-71) - Oldfield, E.; J.Marsden and D.Chapman - Chem. Phys. Lipids., 7, 1(1971).
- (OL-75) - Olivares, W. and D.A. Mac Quarrie - Biophys.J., 15, 143(1975).
- (ON-33) - Onsager, L. - Chem. Rev., 13, 73(1933).

- (OS-52) - Oster, G. and D.P.Riley - Acta Cryst., 5, 272 (1952).
- (PA-70) - Parsegian, V.A. and B.W.Ninham - Biophys. J., 10, 664(1970).
- (PA-78) - Pape, E.H. and W.Kreutz - J.Appl.Cryst., 11, 421 (1970).
- (PA-81) - Paoli, V.R. - Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1981).
- (PH-80) - Photinos, P.J.; L.J.Yu and A.Saupe - Trabalho apresentado na 8^a ILCC Kyoto - Japão (1980).
- (PR-80) - Priest, R.G. - Mol.Cryst.Liq.Cryst., 60, 167 (1980).
- (PR-75) - Priestley, E.B.; P.Wojtowicz and J.S.Sheng. In: Introduction to Liquid Crystals; Plenum Press N.Y., London (1975).
- (RA-70) - Rasaiah, J.C.- J.Chem.Phys., 52, 704 (1970).
- (RA-72) - Rasaiah, J.C. - J.Chem.Phys., 56, 3071(1972).
- (RA-76) - Radley, K.; L.W.Reeves and A.S.Tracey - J.Phys. Chem., 80, 174(1976).
- (RA-78) - Radley, K. and A.Saupe - Mol.Phys., 35,1405 (1978).
- (RA-78a) - Radley, K. and A.Saupe - Mol.Cryst.Liq.Cryst., 44, 227(1978).
- (RE-79) - Reeves, L.W.; A.S.Tracey and M.M.Tracey - Can.J. Chem., 57, 747(1979).
- (RO-68) - Rosevear, F.B. - J.Soc.Cosmetic Chemists, 19, 581(1968).
- (SA-63) - Saupe, A.; G.Englert - Phys. Rev. Lett., 11, 462(1963).
- (SA-77) - Saupe, A. - J.Colloid and Interface Sci., 58, 549(1977).
- (SC-78) - Schimidt, P.W. - Integral transform techniques for determining the particle - Dimension distribution from the scattering data from systems of non-identical particles. Proceedings of the Summer School "Diffraction Studies on non-crystalline substances"- Pécs, Hungary - August (1978).

- (SC-78a) - Schmidt, P.W. and I.S.Fedorova - J.Appl.Cryst.
11, 411(1978).
- (SC-80) - Schelten, J. and W.Schmatz - J.Appl.Cryst., 13,
385(1980).
- (SH-75) - Sheng, P. In: Introduction to Liquid Crystals.
Plenum Press, N.Y., London (1975).
- (SM-73) - Smith, E.R.; D.J.Mitchell and B.W.Ninham - J.Theor.
Biol., 41, 149(1973).
- (SO-80) - Söderman, O.; G.Lindblom; L.B. ^O-Å Johansson, and
K.Fontel - Mol.Cryst.Liq.Cryst., 59, 121(1980).
- (SP-59) - Sparnaay, M.J. - Rec. Trav. Chim.Pays-Bas Belg.
78, 680(1959).
- (SU-79) - Suzuki, M. - Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Química da Universidade de São
Paulo (1979).
- (TA-78) - Tavares, M.R. - Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universidade de São
Paulo (1978).
- (UC-80) - Uchida, T.; K.Ishikawa and M.Wada - Mol.Cryst.
Liq.Cryst., 60, 37(1980).
- (VE-48) - Verwey, E.J.W. and J.Th.G.Overbeek - Theory of
Stability of Lyophobic Colloid - Elsevier
Publish Comp. Inc., N.Y., Amsterdam (1948).
- (VI-66) - Vincent, J.M. et A. Skoulios - Acta Cryst., 20,
432 (1966).
- (VI-66a) - Vincent, J.M. et A.Skoulios - Acta Cryst., 20, 441,
(1966).
- (VI-66b) - Vincent, J.M. et A.Skoulios - Acta Cryst., 20,
447(1966).
- (VO-76) - Vonk, C.G. - J.Appl.Cryst., 9, 433(1976).
- (VR-72) - de Vries, A. - J.Chem.Phys., 56, 4489(1972).
- (WA-41) - Warren, B.E. - Phys.Rev., 59, 693(1941).
- (WO-70) - Woolfson, M.M. - An Introduction to X-Ray
Crystallography, Cambridge, London (1970).
- (WO-74) - Wojtowicz, P. In: Introduction to Liquid Crystals.
E.B.Priestley, P.Wojtowicz and J.S.Sheng.
Plenum Press (1974).

(YU-80) - Yu, L.J. and A.Saupe - J.Am.Chem.Soc., 102, 4879 (1980).

(YU-80a) - YU, L.J. and A.Saupe - Trabalho apresentado na 8^a
ILCC, Kyoto, Japão (1980).

FORMATION OF AGGREGATES OF MICELLES IN TYPE I LYOMESOPHASES - A STUDY BY X-RAY DIFFRACTION AND OTHER TECHNIQUES

ABSTRACT

Lyotropic "nematic" mesophases of type I, that orient spontaneously in presence of magnetic fields with the symmetry axis parallel to the field, have been studied. Samples of LK (K laurate /KCl/H₂O), CDS (Cs decylsulphate /CsNO₃/H₂O) and LK_b (K laurate/H₂O) have been investigated by X-ray diffraction in large and small angles; polarized optical microscopy, differential scanning calorimetry and electron transmission microscopy have been employed as auxiliary techniques. The ternary systems form type I mesophases and the binary system forms a conventional hexagonal phase (H_α).

To investigate surface effects several sample holders have been used with different thickness (0.3mm to 2mm), geometry (capillaries and parallel walls), material (glasses, metals, mylar, mica), and surface treatment (sulphochromic, (CH₃)₂SiCl₂(DDS), NaOH). Samples have been submitted to magnetic and electric fields and to temperature variations.

The typical small angle photograph diffraction pattern of type I mesophases at room temperature shows a diffuse inner band (BI) in the s region $(190-90^\circ \text{\AA})^{-1}$ and a less diffuse outer band (BE) around $s=(40^\circ \text{\AA})^{-1}$, both with preferred orientation in the direction perpendicular to the capillary axis. A decrease in sample thickness corresponds to a decrease in the intensity of BI and an increase in the intensity and sharpness of BE. In the extreme situation BE is substituted by Bragg reflections characteristic of an hexagonal array, with a parameter for LK

equal to that of the H_{α} phase. Surface treatment with DDS, making a hydrophobic surface, increases considerably these surfaces effects, which are more pronounced for LK samples than for CDS samples. The H_{α} phase also shows surface orientation.

The large angle diffraction pattern of LK sample has three bands: around $s=(4,5\text{\AA})^{-1}$, due to the paraffin region, around $s=(3\text{\AA})^{-1}$ due to the water region and around $s=(7-13\text{\AA})^{-1}$ due to distances between the polar groups. In order to accomodate the amphiphilic molecules inside the cylindrical micelles a model in the form of diaphragm is proposed.

Type I mesophases in 0,7mm capillaries orient in 14KG magnetic fields but the residual orientation is lost within a few hours. LK samples in 2mm capillaries keep the residual magnetic orientation for several days. Small angle diffraction results in these oriented samples evidenced a diffraction unit with cylindrical symmetry and axis parallel to the original field direction; in the axis direction the cylinders must be larger than $500\text{\AA}$ and in the direction perpendicular to the cylinder axis the characteristic distances are given by BI and BE.

These results cannot be explained with the usual hypothesis of homogeneous distribution of micelles in water and a model of aggregates of micelles with cylindrical symmetry is proposed. BE is then interpreted as due to diffraction between micelles within large aggregates and BI as due to characteristic distances between small aggregates.

Electron micrographs of freeze etching replicas of LK samples gave support to the proposed inhomogeneous distribution of micelles and water, showing structures with dimensions of the order of $10^3\text{\AA}$.

An electric field of 12KV/cm did not alter the diffraction pattern of a 0.7mm thick LK samples, but induced the formation of large oriented aggregates in a 2mm thick sample.

The X-ray study of 0.7mm thick LK samples varying the temperature showed the appearance of the H_{α} phase at 50°C in equilibrium with the type I phase ; the process is reversible and corresponds macroscopically to an increase in the viscosity. In a 2mm thick sample the phenomenon did not occur.

A model of aggregates of cylindrical micelles has been built and adjusted to X-ray scattering curves obtained with a detector scanning the equator direction. Fixing the micelle radius at $17\text{\AA}$ the adjustment gave the aggregation numbers of N-4 and N-100 micelles hexagonally packed for the aggregates responsible for, respectively, BI and BE; the parameter of the hexagonal array is $(49.9 \pm 0.5)\text{\AA}$; within the aggregates the volume concentration of amphiphile is 42%, while the overall value is 30%. Due to the finite size of the aggregates the observed position of BE deviates from the expected position of d_{100} ; the discrepancy is of 2% for N-100. The appearance of Bragg points is associated with aggregates of $N > 400$.

The formation of these aggregates of micelles is analysed considering van der Waals attractive forces and coulombian repulsive forces between the micelles. The high ionic strength of the ionic bath (screening length of $2\text{\AA}$) brings an efficient electrostatic screening so that van der Waals attraction promotes flocculation of the system, with formation of aggregates. To explain the observed value of the hexagonal parameter it is necessary to take into account the solvation forces in the stability of the micellar array. Admitting 2-3 water molecules for the solvation shell, and an interaction of excluded

volume, it is possible to give a reasonable explanation for the proposed structure of aggregates, which is believed to be, in essence, characteristic of type I "nematic" lyomesophases.