

ROSANGELA ITRI



**ESTUDO DE SISTEMAS MICELARES
NOS ESTADOS ISOTRÓPICO E
LÍQUIDO-CRISTALINO**

SBI-IFUSP



305M810T1802

SÃO PAULO

1991

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]

Errata

pag 18 - última linha: onde se lê "espalhameto", leia-se "espalhamento"

pag 23 - na Figura 3: coordenada - eixo z; abscissa - eixo r

pag 36 - Figura 1.b: onde se lê "2d=6.708A" leia-se "2d=6.708Å".

pag 62 - 2ª linha do último parágrafo: onde se lê "útimos" leia-se "últimos"

pag 64 - penúltima linha: onde se lê "esta" leia-se "Esta"

pag 66 - 28ª linha: onde se lê "fases" leia-se "fase"

pag 92 - onde se lê "Na⁺ igual a 2.6A" leia-se "Na⁺ igual a 2.6Å"

pag 104- 15ª linha: onde se lê "paraffnica" leia-se "parafina"

pag 105- 2ª linha: onde se lê "n" leia-se "n̄"

pag 129- 3⁰ parágrafo: substituir por "onde c_{vpar} é a concentração em volume c_v (eq.4.3) multiplicada pela fração volumétrica da parafina na molécula"

pag 133- 2ª linha do último parágrafo: onde se lê "as curvas tracejadas representam" leia-se "a curva tracejada representa"

pag 143- 9ª linha: onde se lê "Rs=0.75" leia-se "Rs=0.5"

pag 151- última linha: onde se lê " $s^{3/2}$ " leia-se " $s^{3/2}$ ".

pag 158- 10ª linha: onde se lê "corcondante" leia-se "concordante"

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE SISTEMAS MICELARES
NOS ESTADOS ISOTRÓPICO E
LÍQUIDO-CRISTALINO**

ROSANGELA ITRI

*Tese de doutoramento apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo*

Orientadora:
Profa.Dra.Lia Queiroz do Amaral

SÃO PAULO/1991

530.429
I 59 e
D
e. l.

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Itri, Rosangela

Estudo de sistemas micelares nos estados isotrópico
e líquido-cristalino . São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Insti-
tuto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral

Unitermos: 1. Sistemas micelares; 2. Lauril (Dode-
cil) sulfato de sódio (SLS); 3. Fases isotrópicas; 4.
Fases hexagonais; 5. Fases nemáticas.

*A todos que de alguma maneira
contribuíram para a realização
deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Desejo manifestar meus agradecimentos

- à Dra. Lia Queiroz do Amaral, do Laboratório de Cristalografia - IFUSP, pela orientação e discussão dos resultados desta tese.
- ao Dr. S.H.Chen, Nuclear Engineering Department - Massachusetts Institute of Technology, pelo fornecimento de *preprint* com dados de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo, utilizados no capítulo 4 desta tese.
- ao Dr. Otto Glatter, Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz - Austria, pelo fornecimento de seu programa de determinação das funções distribuição de distâncias e de densidade eletrônica, utilizado na análise de resultados no capítulo 5, assim como pelas discussões realizadas.
- ao Dr. Paolo Mariani, Istituto di Fisica Médica dell'Università degli Studi di Ancona - Itália, pelo fornecimento do programa de determinação de mapas de densidade eletrônica de estruturas hexagonais bidimensionais, pelas discussões gerais, assim como pelo fornecimento de dados da Dra. Anette Gulik relativos ao espalhamento de R-X de fases hexagonais, utilizados no capítulo 7 desta tese.
- ao Dr. Joseph Max Cohenca, IFUSP, pelo auxílio aos problemas computacionais.
- ao Dr. José Mestnik Filho, IPEN-CNEN/SP, pelas sugestões na elaboração do *software* para cálculo do fator de forma micelar.
- a todos os membros do Laboratório do Acelerador Linear do IFUSP, que permitiram a utilização das facilidades computacionais.
- ao Sr. Sérgio Alexandre, Laboratório de Cristalografia - IFUSP, pela dedicada assistência aos problemas técnicos gerais, pela construção do aparelho para medir o perfil do feixe de R-X, assim como pela feitura das fotografias apresentadas nesta tese.

- ao Sr. José Soares de Lima Filho, IFUSP, pela gentileza constante no atendimento bibliotecário.
- aos colegas do grupo de Cristalografia do IFUSP pela amizade e colaboração.
- a minha irmã Maria Amélia, pelo auxílio na montagem final deste trabalho.
- a NATO Scientific Affairs Division pela subvenção na participação do curso "Phase Transitions in Soft Condensed Matter", que se realizou em Geilo, Noruega, de 4 a 14 de abril, 1989.
- a Italian Ministry of Foreign Affairs, bem como a International Union of Crystallography pela subvenção na participação do curso " Direct Methods of Solving Structures", que se realizou em Erice, Itália, de 18 a 29 de abril, 1990.
- à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

RESUMO

Foram estudadas fases micelares do sistema lauril (dodecil) sulfato de sódio (SLS)/água/decanol nos estados isotrópico I e líquido-cristalino, por espalhamento de Raios-X, com ênfase nas transições de fase I→hexagonal H α e I→nemática N c .

O estudo das posições do pico intermicelar no sistema binário SLS/água, indica que as micelas são estáveis e levemente anisométricas nas fases I concentradas, com empacotamento local de micelas esferoidais. Ocorre crescimento micelar apenas na vizinhança da transição I→H α .

A análise da curva de espalhamento I(q) em concentrações menores (até 9% em peso de SLS) mostra ser possível a determinação da função distribuição de distâncias p(r), em casos específicos onde I(q) é dominada por um pico predominantemente relacionado à estrutura interna micelar. As anisometrias micelares ν são deduzidas dos valores de D $_{max}$ sendo p(r)=0 para r>D $_{max}$. Obtemos $\nu \approx 1.5$.

As funções de distribuição de densidades eletrônicas $\rho(r)$ obtidas a partir de p(r) nestas concentrações, confirmam a existência de anisometria micelar.

A análise das curvas de espalhamento de soluções isotrópicas de SLS/H $_2$ O e SLS/H $_2$ O/decanol é feita através do ajuste do produto P(q)S(q), onde P(q) é o fator de forma micelar e S(q) a função de interferência intermicelar, calculada via interações Coulombianas repulsivas "blindadas" numa aproximação de esfera média (MSA). Os resultados evidenciam que as micelas crescem mais por adição de decanol ao longo da transição de fase I→N c ($\nu \approx 3$) do que por aumento de concentração de anfifílico no sistema binário ao longo de I→H α ($\nu \approx 2.4$). Por outro lado, não ocorre crescimento micelar na transição I→N c , que é caracterizada por ordem orientacional das micelas. Estes resultados são discutidos no âmbito de previsões teóricas recentes de transições de fase I-líquido-cristalinas.

A análise do domínio hexagonal no sistema binário evidencia que, para um raio micelar mínimo constante, ocorre variação relativa da quantidade de água na direção do eixo longo do cilindro, ou aumento no tamanho do cilindro com a concentração de anfifílico. Um raio constante é apoiado pela análise dos mapas de densidade eletrônica, obtidos a partir das intensidades difratadas. Os cilindros só se tornam "infinitos" na vizinhança da transição para uma fase hexagonal distorcida

$M\alpha$. O aumento de temperatura está correlacionado com a diminuição do tamanho do cilindro.

Uma fase hexagonal $H\alpha$ foi obtida no sistema ternário, próxima ao domínio N_c ; resultados dão evidências de um crescimento micelar no domínio da fase nemática, em função da variação da razão molar decanol/SLS.

ABSTRACT

Micellar phases of the system sodium dodecyl sulfate (SLS)/water/decanol have been studied by X-ray scattering in isotropic I and liquid-crystalline states, with emphasis on the I-hexagonal $H\alpha$ and I-nematic N_c phase transitions.

Study of the intermicellar peak position in the binary SLS/water system, taking into account relative volumes of amphiphile, shows that micelles are stable and slightly anisometric in concentrated I phases, with local close packing of spheroidal micelles. Micellar growth occurs only near the I- $H\alpha$ transition.

Analysis of the scattering curve $I(q)$ for lower concentrations (up to 9 wt% SLS) shows that it is possible to obtain the distance distribution function $p(r)$, in specific cases in which $I(q)$ is dominated by a peak due to the inner micellar structure. Micellar anisotropies ν are deduced from D_{max} values, with $p(r)=0$ for $r \geq D_{max}$. It results $\nu \approx 1.5$.

The electron density distribution $\rho(r)$ obtained from $p(r)$ in these lower concentrations confirm the existence of micellar anisometry.

Analysis of $I(q)$ for isotropic solutions of SLS/water and SLS/water/decanol systems is made through fitting to the product $P(q) \cdot S(q)$, where $P(q)$ is the micellar form factor and $S(q)$ is the intermicellar interference function, calculated from screened coulombian repulsion in a mean spherical approximation. Results show that micelles grow more by decanol addition along the I- N_c transition ($\nu \approx 3$) than by increased amphiphile concentration in the binary system along the I- $H\alpha$ transition ($\nu \approx 2.4$). On the other hand, there is not micellar growth at the I- N_c transition, characterized by orientational ordering. These results are discussed in terms of recent theories for I-liquid-crystalline transitions.

Analysis of the hexagonal domain in the binary system shows that, for a constant cylinder radius, there occurs variation in the relative amount of water in the direction of the cylinder length, or increase in cylinder length with amphiphile concentration. A constant radius is supported by analysis of electron density maps obtained from diffraction intensities. Cylinders become "infinite" only in the vicinity of the transition to the distorted hexagonal phase $M\alpha$. Temperature increase correlates with decrease in cylinder length.



An hexagonal $H\alpha$ phase has also been obtained in the ternary system, near the Nc domain; results give evidence of micellar growth within the domain of the Nc phase, as a function of variation in decanol/SLS molar ratio.

ÍNDICE

	Página
<u>1 - Introdução</u>	1
1.1 - Formação Micelar	1
1.2 - Polimorfismo de Estruturas	3
1.2.1 - Fases com Ordem Translacional a Longo Alcance	5
1.2.2 - Fases com Ordem Orientacional a Longo Alcance - -As Liomesofases Nemáticas	6
1.2.3 - Interações Intermicelares e Transições de Fase	7
1.3 - Motivações do Plano de Trabalho	10
1.4 - Plano de Trabalho	11
<u>2 -Espalhamento em Baixo Ângulo de Dispersões Coloidais</u>	13
2.1 - Teoria Geral	14
2.2 - Sistema de partículas monodispersas não interagentes	17
2.3 - O Fator de Forma $P(q)$	21
2.4 - O Fator de Estrutura $S(q)$	23
2.4.1 - O Método de Hayter & Penfold - Um Fator de Estrutura Analítico para Soluções de Macro-Íons	28
2.4.2 - Problema em MSA	30
2.5 - Outras Considerações	31
2.5.1 - O Efeito da Polidispersividade	31
2.5.2 - O Efeito do Tamanho Finito dos Pequenos Íons	33
<u>3 - Resultados Experimentais</u>	
3.1 - Arranjos Experimentais	35
3.1.1 - Difratômetro de Baixo Ângulo	35
3.1.2 - Método Fotográfico - Laue	41
3.1.3 - Método Fotográfico - Câmara de Guinier	41
3.2 - Amostras	41
3.3 - Tratamento de Dados	43
3.4 - Normalização dos Dados	44
3.5 - Apresentação Inicial dos Resultados	45

3.5.1 - Sistema Binário SLS/água	45
3.5.2 - Sistema Ternário SLS/água/decanol	53
3.5.2.1 - As Fases Isotrópicas Ternárias e a Transição de Fase I \rightarrow Nc	53
3.5.2.2 - Caracterização das Fases Nemáticas	53
3.5.2.3 - Fase Hexagonal H α do sistema SLS/água/decanol	58
4 - Estudo da Transição de Fase Isotrópica - Hexagonal no Sistema SLS/água	59
4.1 - Método de Análise	60
4.2 - Resultados	62
4.3 - Discussão	64
4.3.1 - Análise supondo Ordem Hexagonal Bidimensional	69
4.3.2 - Análise supondo Ordem Tridimensional	75
5 - Estudo do Sistema SLS/água em baixas concentrações	82
5.1 - Função Distribuição de Distâncias $p(r)$ - Método de Otto Glatter	84
5.2 - Desconvolução no Espaço Real - Função Distribuição de Densidade $\rho(r)$ - Método de Otto Glatter	87
5.3 - Resultados e Discussão	
5.3.1 - Função Distribuição de Distâncias $p(r)$	89
5.3.2 - Função de Densidade Eletrônica $\rho(r)$	99
6 - Análise das curvas de espalhamento de soluções isotrópicas de micelas interagentes	102
6.1 - Método de Análise	104
6.1.1 - Modelo para $P(q)$	104
6.1.2 - Modelo para $S(q)$	104
6.1.3 - Ajuste de $I(q)$	106
6.2 - Resultados	107
6.2.1 - Soluções Isotrópicas SLS/água	108
6.2.2 - Soluções Isotrópicas SLS/água/decanol	110
6.3 - Discussão	122

<u>7 - Fases Hexagonais do Sistema</u>	127
7.1 - Materiais e Métodos	128
7.2 - Resultados para as fases hexagonais de SLS/água, a $T=70^{\circ}\text{C}$	130
7.2.1 - Cilindros com Raio Constante	133
7.2.2 - Determinação dos sinais dos fatores de estrutura	135
7.2.3 - Determinação da Estrutura	138
7.3 - Estudo da fase hexagonal SLS/água em diferentes temperaturas	149
7.4 - Estudo da Fase Hexagonal com decanol	151
<u>8 - Considerações Finais</u>	158
8.1 - Conclusões	158
8.2 - Perspectivas Futuras	161
<u>Apêndice I</u>	162
<u>Apêndice II - Mínimos Quadrados Estabilizado - Método do Ponto de Inflexão para determinação de λ_{ot}</u>	165
<u>Referências</u>	175

Capítulo 1

Introdução

Este trabalho centra-se no estudo de fases micelares formadas pelo surfactante lauril (dodecil) sulfato de sódio (SLS) em água na presença ou não de decanol, nos estados isotrópico e líquido-cristalino, por espalhamento de Raios-X em baixo ângulo.

Surfactantes (em inglês - "*surfactants*": surface-active agents, devido a capacidade que possuem em reduzir tensões interfaciais) são materiais nas quais as moléculas são formadas por um grupo polar (cabeça polar) e uma ou duas cadeias de hidrocarbonetos (parafínicas) não polares. Estas moléculas são também chamadas de anfifílicas.

Uma característica comum aos sistemas de surfactantes é a auto-associação em agregados de diferentes morfologias, em resposta às condições termodinâmicas do sistema: agregados esféricos, cilíndricos, lamelares e microestruturas bicontínuas, resultando numa grande variedade de fases.

1.1) Formação Micelar

A existência de duas propriedades distintas na mesma molécula anfifílica quando dissolvida em água, dá origem a forças termodinâmicas para a formação, ou auto-associação, de agregados denominados **Micelas**, que possibilitam minimizar o contato entre os grupos não polares e a água. O termo micela (do latim: pequeno agregado) foi introduzido pelo pioneiro no campo J.W.McBain, em 1913, para descrever a formação de partículas coloidais por detergentes e sabões e vem sendo usado para descrever outros fenômenos em biologia e química coloidal (Wennerström & Lindmann, 1979).

Micelas são formadas a partir de uma concentração micelar crítica (**c.m.c.**). Possuem uma região interna com empacotamento das cadeias parafínicas e uma camada mais externa com as cabeças polares, o que maximiza a interface cabeça polar/água e minimiza o contato de hidrocarbonetos com a água. Na c.m.c. ocorrem alterações num grande número de propriedades físico-químicas do sistema (por exemplo, condutividade, tensão superficial, pressão osmótica, etc). O valor de

c.m.c. varia de sistema para sistema, dependendo da cadeia alquila, do grupo polar, da presença de aditivos como eletrólitos (sal) e cossurfactante (álcool).

Alterações em propriedades do sistema também ocorrem na chamada temperatura *Krafft*, ou temperatura micelar crítica (t.m.c.), em torno da qual a solubilidade tem um rápido aumento. Segundo Mazer *et al.* (1976) a temperatura *Krafft* é aquela na qual a solubilidade do monômero se iguala à da c.m.c., e a t.m.c. aquela na qual a solubilidade aumenta abruptamente.

A forma da micela que melhor satisfaz o compromisso entre a afinidade da água e a cabeça polar, e a tendência das cadeias de evitar o contato com a água, depende do tamanho relativo das cadeias e da cabeça polar (Tanford, 1973; Israelachvili *et al.*, 1976, 1980; Wennerström & Lindmann, 1979; McMullen *et al.*, 1984). As limitações geométricas do empacotamento molecular tem um papel fundamental na determinação das forças resultantes no processo de auto-associação. Sem estas restrições, as micelas tenderiam a ser esféricas. Entretanto, o raio micelar não deve exceder o comprimento l_c da cadeia alquila estendida; assim, além de um número de agregação crítico N_c , micelas elipsoidais tornam-se proibidas, levando a estruturas cilíndricas ou lamelares (Israelachvili *et al.*, 1976). Existe uma área ótima por cabeça polar, a_0 , determinada por um balanço delicado entre as componentes atrativas e repulsivas na interação entre as cabeças polares. As estruturas micelares resultam de uma otimização entre o valor a_0 da cabeça polar e o valor (v/l_c) da cadeia alquila de volume v . Lembrando que o volume total V do interior parafínico de uma micela e sua área superficial total A satisfazem a relação $V/v = A/a_0 = N$, onde N é o número de agregação, chega-se à condição encontrada por Israelachvili *et al.* (1976) para a curvatura da interface:

$$\frac{v}{a_0 l_c} = \begin{cases} 1/3 & \text{para esferas} \\ 1/2 & \text{para cilindros} \\ 1 & \text{para lamelas} \end{cases} \quad (1.1)$$

Deste cálculo simples resulta que anfífilos com duas cadeias paralelas (grande v/l) como lecitinas tendem a formar estruturas lamelares, enquanto sabões com uma cabeça polar iônica grande formam, em geral, micelas aproximadamente esféricas na c.m.c.

1.2) Polimorfismo de Estruturas

Estudos experimentais determinando estruturas (Luzzati, 1968) e diagramas de fases (Ekwall, 1975; Tiddy, 1980) de surfactante/água/aditivos vem sendo extensivamente realizados, principalmente via observações de textura por microscopia ótica e dados de espalhamento de R-X.

Existe uma grande variedade de fases, que vão desde fases isotrópicas desordenadas até fases líquido-cristalinas liotrópicas que possuem ordem translacional em uma, duas ou três dimensões. Dá-se o nome de liotrópicas às fases obtidas pela mistura de um sólido com propriedade anfifílica, com outras substâncias, sendo pelo menos uma delas um solvente (Ekwall, 1975). Os principais parâmetros responsáveis pelas transições de fase são a temperatura e a concentração relativa dos componentes. Fases líquido-cristalinas termotrópicas são obtidas pelo aquecimento de substâncias sólidas, tendo a temperatura e a pressão como parâmetros relevantes no diagrama de fase. Os materiais que apresentam essa característica são constituídos por moléculas anisotrópicas alongadas ou em forma de disco.

Um diagrama de fases genérico para um sistema binário anfifílico/água, que dá origem a fases líquido-cristalinas liotrópicas, é mostrado na figura 1. Este diagrama é análogo ao que estudaremos no decorrer desta tese. Limitar-nos-emos a região de temperaturas maiores que T_{Krafft} , onde as cadeias alquilas se encontram no estado desordenado em todas as estruturas (Luzzati, 1968; Charvolin & Rigny, 1973; Walderhaug *et al.*, 1984; Kühner *et al.*, 1987; Charvolin, 1989). A nomenclatura utilizada segue a proposta por Luzzati (1968): a 1ª letra (em inglês) descreve a fase (Hexagonal, Lamelar, Isotropic, etc) e a letra grega α , quando usada, designa a conformação tipo líquido das cadeias parafínicas.

A adição de um terceiro componente enriquece o polimorfismo do sistema (Ekwall, 1975). Por exemplo, um álcool de cadeia longa, altera o balanço hidrofílico/lipofílico dando origem a estruturas diferentes. Em particular, álcools de cadeia longa, como decanol, são conhecidos por promoverem o aparecimento de fases nemáticas N liotrópicas com agregados anisotrópicos de tamanho finito (Hendriks & Charvolin, 1984; Amaral, Marcondes Helene, Santos Bittencourt & Itri, 1987) que possuem ordem orientacional de longo alcance. A figura 2 apresenta a região do diagrama de fases do sistema SLS/água/decanol de particular interesse nesta tese.

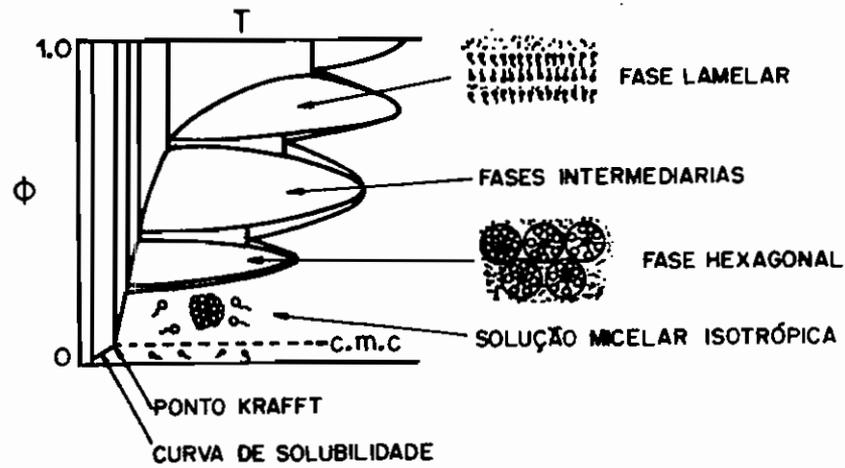


Figura 1: diagrama de fases genérico ressaltando o polimorfismo de sistemas anfífilo/água

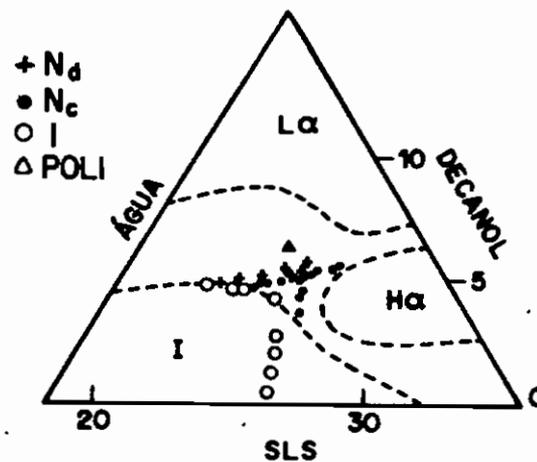


Figura 2: parte do diagrama de fases do sistema SLS/água/decanol (composição em % em peso) a temperatura ambiente: (I) fase isotrópica; (H α) fase hexagonal; (L α) fase lamelar; (N c) e (N d) fase nemática cilíndrica e discótica, respectivamente (discutidas no item 1.2.2)(extraído de Amaral & Marcondes Helene, 1988)

1.2.1) Fases com Ordem Translacional a Longo Alcance:

A descrição clássica de algumas destas fases é dada na figura 1: a estrutura lamelar $L\alpha$ é um arranjo periódico de bicamadas de anfifílicos intercaladas com água; a estrutura hexagonal $H\alpha$ é uma organização periódica em duas dimensões de cilindros de anfifílicos imersos em água.

A região de transição hexagonal/lamelar ainda apresenta alguns problemas estruturais não resolvidos, particularmente em sistemas binários. São encontrados dois comportamentos principais: ou ocorrem fases cúbicas bicontínuas (arranjo periódico em três dimensões de labirintos de anfifílico e água) formadas por surfactantes não iônicos (Rançon & Charvolin, 1987) e surfactantes iônicos de cadeia curta (Rendall, Tiddy & Trevethan, 1983), ou fases intermediárias birrefringentes (tais como monoclinica $M\alpha$ bidimensional, tetragonal, etc) formadas por surfactantes iônicos de cadeia longa (Luzzati *et al.*, 1960; Husson *et al.*, 1960; Leigh *et al.*, 1981; Wood & McDonald, 1985; Kèkicheff & Tiddy, 1989).

As razões porque aparecem fases cúbicas ou intermediárias ainda não são totalmente entendidas. O problema vem sendo analisado (Charvolin & Sadoc, 1987; Charvolin, 1989) em termos de "frustrações", onde a ocorrência de várias mesofases são topologicamente descritas. Entretanto, ainda não está muito bem estabelecida a previsão destas estruturas de acordo com a natureza química do surfactante. Além disso, alguns sistemas como SLS (Kèkicheff & Cabane, 1987) e brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB) (Auvray *et al.*, 1989) apresentam fases intermediárias (como $M\alpha$, por exemplo) e cúbica entre as fases $H\alpha$ e $L\alpha$ dos sistemas.

Os diagramas de fase também podem exibir uma segunda estrutura cúbica, localizada entre o domínio micelar e o hexagonal (Balmbra *et al.*, 1968; Tardieu & Luzzati, 1970). Esta fase é denominada de cúbica micelar, por ser constituída por micelas discretas. Existe na literatura uma controvérsia sobre a estrutura desta fase (Mariani *et al.*, 1988; Charvolin & Sadoc, 1988).

1.2.2) Fases com Ordem Orientacional a Longo Alcance - As Liomesofases Nemáticas

Em 1967, Lawson & Flautt obtiveram pela primeira vez este novo tipo de fase em sistema liotrópicos adicionando pequenas quantidades de decanol e sal (sulfato de sódio) ao sistema decil sulfato de sódio (SdS) em água. Estas fases apresentam-se como fluidos anisotrópicos cujas propriedades (textura e orientação espontânea em campo magnético) são similares a de nemáticos termotrópicos. Muitas outras soluções aquosas de compostos anfífilicos exibem as mesmas propriedades (Forrest & Reeves, 1981; Boidart *et al.*, 1988; Amaral, Marcondes Helene, Santos Bittencourt & Itri, 1987).

Os sistemas foram inicialmente classificados por Radley, Reeves & Tracey (1976) através de observação do comportamento magnético (sinal de anisotropia de susceptibilidade diamagnética $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$) por NMR: dependendo de como o diretor \mathbf{n} se orienta paralelo ou perpendicularmente ao campo magnético \mathbf{H} aplicado, as fases foram denominadas de tipo I ($\Delta\chi > 0$, $\mathbf{n} // \mathbf{H}$) e tipo II ($\Delta\chi < 0$, $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$). As estruturas destas fases uniaxiais foram estudadas por espalhamento de R-X a baixo ângulo (Amaral *et al.*, 1979; Charvolin *et al.*, 1979; Hendrikx & Charvolin, 1981), sendo classificadas como cilíndricas (ou calamíticas) N_c e discóticas N_d , cujas formas micelares seriam elipsóides prolatos (cilindros) e oblatos (discos), respectivamente (figura 3).

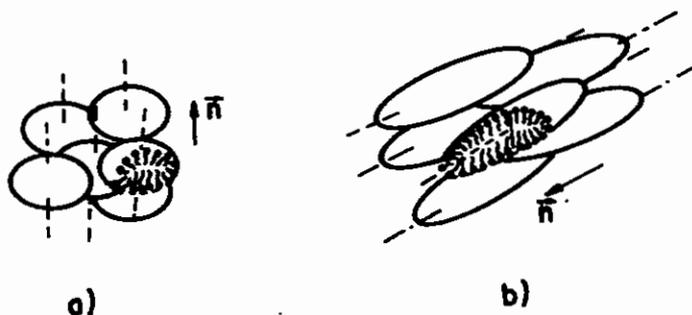


Figura 3: (a) fase nemática discótica N_d ; (b) fase nemática cilíndrica N_c

Tendo em vista o grande número de novas soluções nemáticas que foram aparecendo, outras propriedades foram sendo descobertas e, uma nova classificação foi proposta por Boden, Radley & Holmes (1981). Os autores

distinguiram 4 tipos de agregados considerando a forma e as propriedades magnéticas: fases nemáticas cilíndricas N_c e discóticas N_d ; o sinal + e - é usado para indicar alinhamento paralelo e perpendicular ao campo magnético. (Isto resulta nas classes N_c^+ , N_c^- , N_d^+ , N_d^-). Líquidos nemáticos constituídos de anfifílicos com cadeias de hidrocarbonetos são normalmente N_c^+ ($\Delta\chi > 0$) e N_d^- ($\Delta\chi < 0$) porque as cadeias moleculares se alinham com seus eixos perpendiculares ao campo H (Amaral, 1983). A caracterização completa destes 4 tipos pode ser feita por microscopia ótica (Holmes, Boden & Radley, 1983; Santos Bittencourt & Amaral, 1989) ou Raios X (Amaral, 1989).

Em 1980, Yu & Saupe descobriram uma terceira fase nemática de simetria biaxial N_{bx} , entre as duas fases uniaxiais, numa mistura liotrópica particular de laurato de potássio (KL), decanol e D_2O . A existência desta fase biaxial foi prevista teoricamente (Freiser, 1970) pelo menos 10 anos antes da observação experimental. Diagramas de fase com igual topologia são previstos para fases com objetos intrinsecamente biaxiais (Shih & Alben, 1972; Alben, 1973) e mistura de discos e cilindros (Rabin, McMullen & Gelbart, 1982; Chen & Deutch, 1984).

O panorama que se montou então, deixou a estrutura micelar dessas fases nemáticas uniaxiais e biaxiais bastante controversa.

Um modelo alternativo de micelas cilíndricas com correlação lateral na fase N_c foi proposto a partir de resultados de R-X no sistema SLS/água/decanol (Amaral, Marcondes Helene, Santos Bittencourt & Itri, 1987), tendo em vista a observação de ordem pseudo-lamelar nas três fases nemáticas (Figueiredo Neto *et al.*, 1985; Galerne *et al.*, 1987).

1.2.3) Interações Intermicelares e Transições de Fase

Ben-Shaul & Gelbart (1982) estudaram os efeitos de interações intermicelares sobre a forma termodinamicamente preferida para a micela. Os autores demonstraram que interações estéricas (de volume excluído) são importantes na determinação da distribuição de tamanhos micelares em soluções diluídas. Com o mesmo formalismo, Gelbart, Ben-Shaul, McMullen & Masters (1984) acharam que em concentrações (pelo menos duas ordens de grandeza maiores que a c.m.c.) as micelas crescem devido às forças intermicelares de volume excluído: a energia livre de interação (entropia de empacotamento) é minimizada

(maximizada) pela reorganização das moléculas de surfactantes em um número menor de agregados maiores.

Na mesma época, estudos de sistemas binários compostos por surfactantes iônicos/água, com ênfase em interações eletrostáticas, descrevem propriedades de soluções micelares e de fases líquido-cristalinas (Gunnarson, Jöhnsson & Wenneström, 1980; Jöhnsson & Wenneström, 1981). Mais recentemente (Jöhnsson & Wenneström, 1987) estenderam seus resultados para um sistema ternário com a introdução de um cossurfactante (álcool).

Interações eletrostáticas em soluções de micelas lineares carregadas foram consideradas por Odjik (1989, 1990): o crescimento micelar é intrínscamente relacionado com o aumento de sal na concentração, mas existe a possibilidade das micelas crescerem mesmo a baixo teor de sal, quando as relações de volume excluído são predominantes.

A explicação mais antiga para o processo orientacional em sistemas liotrópicos (ou ordenamento nemático) foi devido a Onsager (1949) que demonstrou a existência de uma transição isotrópica I → nemática numa solução diluída de cilindros duros ("hard"), finos e longos. O modelo de partículas duras tem sido a base de um grande número de outros estudos teóricos do ordenamento líquido-cristalino, todos os quais identificam uma transição isotrópica→nemática em sistemas compostos de partículas que possuem uma certa anisotropia de forma (tamanho finito) (Frenkel, Mulder & McTague, 1984; Frenkel & Mulder, 1985; Gelbart *et al.*, 1985; McMullen *et al.*, 1985; Baus, Colot, Wu & Xu, 1987; Taylor, Berger & Herzfeld, 1989; Holyst & Poniewierski, 1989). Os resultados de Frenkel *et al.* prevêm transições I-N para elipsóides duros com razões axiais $\nu > 2.75$ ou $\nu < 0.33$ (existe simetria no diagrama de fases para elipsóides com razão axial inversa). Já os trabalhos de Gelbart e McMullen (Gelbart *et al.*, 1985; McMullen *et al.*, 1985) indicam crescimento micelar na transição I-N governado pela perda de entropia orientacional sob alinhamento; esta é minimizada pela reorganização do sistema em um número menor de micelas maiores. No modelo, este acoplamento entre crescimento e alinhamento é estabilizado num intervalo muito restrito de concentração, via entropia de mistura e entropias rotacionais e translacionais das micelas. Os autores também argumentam que a presença de um cossurfactante, por exemplo, álcool, pode inibir o crescimento das micelas e então estabilizar o domínio nemático. Mas, aumentando-se a concentração o acoplamento crescimento/alinhamento dá origem a um crescimento "explosivo" das micelas em

cilindros infinitos ou bicamadas levando a fases hexagonais ou lamelares, respectivamente.

Outros estudos revelam fatores que podem bloquear tal crescimento na transição I→N: interações atrativas (Amaral & Figueiredo Neto, 1983; Kuzma, Gelbart & Chen, 1986; Boden *et al.*, 1987), flexibilidade micelar (Odjik, 1987) e polidispersividade em tamanho (Taylor, Berger & Herzfeld, 1989).

Estudos recentes também revelam diagramas com fases que possuem ordem translacional, além das fases nemáticas, para objetos anisotrópicos. São estas: esméticas (partículas se ordenam em camadas periódicas, mas não existe ordem posicional a longo alcance dentro das camadas) e colunares (hexagonais) (Frenkel, 1987*a-b*, 1988, 1989; Stroobants, Lekkerkerker & Frenkel, 1987; Frenkel, Lekkerkerker & Stroobants, 1988; Poniewierski & Holyst, 1988; Lekkerkerker, 1989; Taylor, Hentschke & Herzfeld, 1989; Veerman & Frenkel, 1990). Estudos de Frenkel *et al.* (1987*a*, 1989; Stroobants *et al.*, 1987) apresentam diagramas de fase de densidade em função da razão axial do agregado, onde a passagem de uma fase menos ordenada para mais ordenada exhibe necessariamente uma fase de grau de ordem intermediário, como I→N→esmética ou I→N→hexagonal. Apenas em 1988, Poniewierski & Holyst dão evidências de uma transição direta I→esmética para esfero-cilindros com $\nu < 2.46$ numa região de alta densidade. Veerman & Frenkel (1990) obtiveram diagramas de fases semelhantes: num regime de alta densidade cilindros longos podem exibir uma transição direta I→esmética próxima a um ponto triplo isotrópico-nemático-esmético. Taylor & Herzfeld (1991) argumentam, entretanto, que agregados tipo cilindro são muito polidispersos em tamanho, o que inibe o ordenamento esmético (Sluckin, 1989) em favor de uma fase colunar (hexagonal) a alta densidade. Para Taylor & Herzfeld o potencial entre partículas é dado pelas interações de volume excluído e repulsões de curto alcance devido a hidratação e Coulomb blindado. O diagrama de fases (potencial de interação intramicelar versus densidade numérica) é muito similar ao obtido por Veerman & Frenkel, onde o decréscimo do potencial de interação é associado ao decréscimo do tamanho do cilindro. Ou seja, na região de altas concentrações e ν pequeno (menores que o necessário para a transição I→N), é possível prever uma transição direta I→hexagonal. O interessante é que o diagrama de fases de cilindros flexíveis apresentam o mesmo comportamento (Selinger & Bruinsma, 1991): os cilindros flexíveis com tamanho de persistência P longo exibem a sequência de fases I→N→hexagonal, enquanto com P pequeno ocorre transição direta I→hexagonal.

1.3) Motivações do Plano de Trabalho

Não existem praticamente na literatura investigações experimentais em soluções isotrópicas I concentradas, focalizando mudanças na forma micelar que precedem as transições de fase para estados líquido-cristalinos, ainda que a transição I-N tenha sido extensivamente estudada na última década.

Assim, parece não só interessante como necessário o estudo experimental das estruturas micelares (tamanhos e formas) das fases I concentradas próximas às transições líquido-cristalinas, visando obter uma abordagem mais ampla e verificação experimental das teorias existentes até o momento.

A escolha do sistema SLS/água foi determinada por alguns fatores:

(i) há pouco mais de dez anos desenvolveram-se estudos do crescimento micelar por adição de sal (Missel *et al.*, 1980, 1983; Ikeda *et al.*, 1980, 1981; Hayashi & Ikeda, 1980; Corti & Degiorgio, 1978, 1979, 1981) em baixas concentrações de anfifílico (<5% em peso de SLS), onde foi detectado um crescimento micelar na direção de um esfero-cilindro. Ao mesmo tempo, vem sendo desenvolvido estudos focalizando interações intermicelares via espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, porém em concentrações menores que 15% de SLS (Hayter & Penfold, 1981b, 1983; Cabane *et al.*, 1985; Zemb & Charpin, 1985; Triolo *et al.*, 1985; Sheu *et al.*, 1985, 1986; Chen, 1986; Wu *et al.*, 1987; Sheu & Chen, 1988; Bezzobotnov *et al.*, 1988; Borbèly *et al.*, 1989; Chen & Sheu, 1990)

(ii) soluções isotrópicas concentradas (>15% em peso de SLS) só foram estudadas há mais de 25 anos por espalhamento de Raios-X, por Reiss-Husson & Luzzati (1964, 1966), definindo a transição de fase I-H α . Foi proposta transição esfera→cilindro ainda na fase I concentrada.

(iii) a primeira liomesofase nemática à base de SLS foi obtida em nosso laboratório (Amaral, Marcondes Helene, Santos Bittencourt & Itri, 1987) com subsequente localização do domínio nemático do sistema SLS/H₂O/decanol (Amaral & Marcondes Helene, 1988). A entrada no domínio nemático se dá a uma razão molar água/anfifílico muito próxima da qual Reiss-Husson & Luzzati (1964, 1966) propuseram ocorrência de transição de forma esfera→cilindro.

(iv) Wood & McDonald (1985) e Kèkicheff & Cabane (1987) realizaram trabalhos nas fases intermediárias entre $H\alpha$ e $L\alpha$ do sistema SLS/água, mas sem focalização na fase I.

Tendo em vista a controvérsia sobre o tamanho e a forma micelar nas fases N e o interesse nas transições I-líquido-cristalinas, o presente estudo apresenta-se particularmente importante.

1.4) Plano de Trabalho

Nesta introdução definimos as motivações para o desenvolvimento deste trabalho. Situamos as características gerais para a formação de micelas e o polimorfismo que estas apresentam em resposta às propriedades termodinâmicas do sistema. Discutimos previsões teóricas para transições de estado isotrópico-líquido-cristalino.

No capítulo 2 apresentamos a teoria geral de espalhamento, incluindo sistemas não interagentes e interagentes. Neste último, foi dado um enfoque especial à modelagem do fator de forma da micela $P(q)$ e do fator de estrutura intermicelar $S(q)$.

No capítulo 3 apresentamos a parte experimental: arranjos utilizados, tratamento de dados e apresentação de todos os resultados experimentais das diferentes fases estudadas (analisados em maior detalhe no decorrer dos outros capítulos).

No capítulo 4 realizamos um estudo da transição de fase isotrópica-hexagonal líquido-cristalina, com discussão pormenorizada das relações de volume ocupado por anfifílico e água, considerando ordem bi e tridimensional. Este trabalho corresponde à publicação Itri & Amaral (1990).

No capítulo 5 estudamos as fases isotrópicas mais diluídas. Mostramos que o pico predominante apresentado nas curvas de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo é relacionado com a forma micelar. A análise foi então centrada na determinação da função distribuição de distâncias $p(r)$. Este trabalho corresponde a publicação Itri & Amaral (1991). A partir da função $p(r)$ estendemos o nosso estudo na determinação do perfil de densidade eletrônica $\rho(r)$.

No capítulo 6 analisamos as curvas de espalhamento das soluções isotrópicas binárias SLS/água e ternárias SLS/água/decanol por modelagem da função de forma $P(q)$ e de interferência $S(q)$ entre micelas. Os resultados são discutidos no âmbito de previsões teóricas das transições I→líquido-cristalinas.

No capítulo 7 são analisados vários conjuntos de fases hexagonais do sistema: o domínio hexagonal a uma temperatura fixa (em colaboração com os profs. Paolo Mariani e Anette Gulik); uma fase $H\alpha$ de composição fixa e temperatura variável; uma fase $H\alpha$ com decanol próxima ao domínio nemático do sistema. A análise centra-se na determinação dos mapas de densidade eletrônica obtidos a partir das intensidades das reflexões medidas.

No capítulo 8 estão resumidas as conclusões obtidas nesta tese e as perspectivas futuras.

Em anexo temos: o apêndice I com as constantes utilizadas no cálculo do fator de estrutura entre micelas; o apêndice II dá detalhes do método empregado para obtenção da função $p(r)$ e $\rho(r)$, devido a O.Glatter (1977, 1979, 1981).

Capítulo 2

Espalhamento em Baixo Ângulo de Dispersões Coloidais

A análise de espalhamento em baixo ângulo se apresenta muito útil na determinação de características estruturais de partículas de tamanho coloidal (entre dezenas e centenas de Å). Qualquer processo de espalhamento envolve uma relação inversa entre tamanho de partícula e ângulo de espalhamento. Assim sendo, dimensões coloidais, que são bem maiores que o comprimento de onda, por exemplo, do feixe de R-X incidente ($\text{CuK}\alpha=1.5418\text{Å}$), espalham num intervalo angular de pequenos ângulos. Alguns exemplos compreendem: proteínas em solução (Pilz, 1982), polímeros (Kirste & Oberthür, 1982), fractais (Teixeira, 1988), todos estudados por espalhamento em baixo ângulo.

As dispersões coloidais podem apresentar contribuições dos fatores intra e entre partículas no espectro de espalhamento medido. Provavelmente os arranjos mais complicados são os biológicos e os sistemas de surfactantes que se auto-associam em solução, como por exemplo as micelas e microemulsões (Chen, 1986). Nestes sistemas, a variação de concentração altera a natureza do agregado, assim como interações entre partículas estão praticamente sempre presentes.

Neste trabalho o enfoque será dado a soluções coloidais carregadas (macro-fons), cujo pico de correlação, em medida de espalhamento em baixo ângulo, indica uma ordem local significativa em torno de um dado macro-fon devida à interação eletrostática, mesmo quando a fração volumétrica de partículas é pequena. A interação eletrostática é blindada pela presença de fons pequenos (contra-fons e, quando sal é adicionado ao sistema, co-fons), mantendo a solução neutra como um todo.

Do ponto de vista de teoria de líquidos, as correlações iônicas em soluções coloidais são análogas ao problema de eletrólitos binários ou sais fundidos (Baus & Hansen, 1980). Contudo, existe uma diferença fundamental entre eles: o tamanho e a carga dos macro-fons em colóides são normalmente muito maiores que dos contra-fons. Assim, estes sistemas pertencem a uma classe de eletrólitos altamente assimétricos, na qual não poderíamos aplicar as teorias comuns de eletrólitos simples. Entretanto, Medina-Noyola & McQuarrie (1980) mostraram que, quando o diâmetro dos pequenos fons é desprezível em relação ao das

partículas coloidais, a interação macro-íon - macro-íon é dominada pela interação de dupla camada (Verwey & Overbeek, 1948). Segundo esta aproximação, Hayter & Penfold (1981a) foram capazes de calcular uma função totalmente analítica para a obtenção do fator de estrutura $S(q)$ dos dados de espalhamento. A metodologia serviu como base para análise de soluções concentradas de micelas carregadas sob diferentes condições de blindagem (Hayter & Penfold, 1981b), abrindo caminhos para estudos sistemáticos de tais sistemas. Senatore & Blum (1985) estimaram ser válida a aproximação quando a razão entre o tamanho dos pequenos íons (contra-íons e co-íons) e das micelas for menor que 0.1, normalmente encontrada nos sistemas micelares iônicos estudados (Hayter & Zemb, 1982; Hayter & Penfold, 1983; Bendedouch & Chen, 1983; Bendedouch *et al.*, 1983a-b; Chevalier *et al.*, 1985; Cabane *et al.*, 1985; Zemb & Charpin, 1985; Triolo *et al.*, 1985; Bezzobotnov *et al.*, 1988; Borbèly *et al.*, 1989; Itri & Amaral, 1991)

Descrevemos abaixo a teoria geral de espalhamento incluindo sistemas interagentes e não interagentes. No caso de sistemas interagentes focalizaremos-nos sobre o método de Hayter & Penfold (1981a), que chamaremos de HP, para a determinação do fator de estrutura $S(q)$. Este tipo de estudo estimulou tratamentos numéricos mais extensivos que incluem efeitos detalhados do tamanho de pequenos íons (Nägele *et al.*, 1985; Bratko *et al.*, 1986; Belloni, 1986), e serão discutidos na parte final deste capítulo.

Sistemas não interagentes são descritos pelo formalismo usual de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo (SAXS).

2.1) Teoria Geral

Vamos supor uma amostra com N_p partículas dispersas num meio homogêneo. Seja o volume de espalhamento dividido em N_p celas, cada uma contendo exatamente uma partícula, e R_N e R_M as localizações dos centros de massa para as celas N e M em relação a uma origem arbitrária. A intensidade de espalhamento é dada por (Guinier, 1956; Azároff, 1968):

$$I(q) = (V)^{-1} \langle \sum_N \sum_M F_N(q) F_M^*(q) \exp[iq(R_N - R_M)] \rangle \quad (2.1)$$

com $\langle \rangle$ representando uma média sobre todas as possíveis configurações e tamanhos de partículas na dispersão; \mathbf{q} = vetor de espalhamento com amplitude $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$; $F_i(\mathbf{q})$ é o fator de espalhamento da partícula i e depende somente da estrutura da mesma (* representa seu complexo conjugado).

Vamos agora assumir que o tamanho e a orientação das partículas não estejam correlacionados com as posições das mesmas. Neste caso podemos reescrever (2.1):

$$I(\mathbf{q}) = (V)^{-1} \langle \sum_N \sum_M \langle F_N(\mathbf{q}) F_M^*(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_M)] \rangle \rangle \quad (2.2)$$

onde $\langle \rangle$ internos representam uma média ponderada pela distribuição de tamanhos de partículas e orientações. Esta média pode ser decomposta em:

$$\langle F_N(\mathbf{q}) F_M^*(\mathbf{q}) \rangle = [\langle |F(\mathbf{q})|^2 \rangle - \langle F(\mathbf{q}) \rangle \langle F(\mathbf{q}) \rangle^*] \delta_{NM} + \langle F(\mathbf{q}) \rangle \langle F(\mathbf{q}) \rangle^* \quad (2.3)$$

Desta maneira a intensidade se reduz a:

$$I(\mathbf{q}) = n_p \langle |F(\mathbf{q}) \rangle^2 \rangle S(\mathbf{q}) + n_p [\langle |F(\mathbf{q})|^2 \rangle - \langle F(\mathbf{q}) \rangle \langle F(\mathbf{q}) \rangle^*] \quad (2.4)$$

onde $n_p = N_p/V$ é a densidade numérica média de partículas na amostra e $S(\mathbf{q})$ é o fator de estrutura para a dispersão definido por:

$$S(\mathbf{q}) = (N_p)^{-1} \langle \sum_N \sum_M \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_M)] \rangle \quad (2.5a)$$

ou

$$S(\mathbf{q}) = 1 + (N_p)^{-1} \langle \sum_N \sum_{M \neq N} \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_M)] \rangle \quad (2.5b)$$

Analisando a equação (2.4) observamos que o segundo termo tem a forma familiar de um desvio quadrático médio:

$$\Delta F = \langle |F(\mathbf{q})|^2 \rangle - |\langle F(\mathbf{q}) \rangle|^2 \quad (2.6)$$

Se ΔF é numericamente muito pequeno, pode ser considerado como um fundo difuso e subtraído da intensidade (Hayter & Penfold, 1983). Entretanto, para avaliarmos melhor os efeitos da polidispersividade e da média

orientacional sobre a intensidade espalhada, convém reescrevermos a eq.(2.4) como:

$$I(\mathbf{q}) = n_p P(\mathbf{q}) S'(\mathbf{q}) \quad (2.7)$$

definindo os termos:

$$S'(\mathbf{q}) = 1 + B(\mathbf{q})[S(\mathbf{q}) - 1] \quad (2.8a)$$

$$B(\mathbf{q}) = |\langle F(\mathbf{q}) \rangle|^2 / \langle |F(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (2.8b)$$

onde $P(\mathbf{q}) = \langle |F(\mathbf{q})|^2 \rangle =$ fator de forma da partícula

$S'(\mathbf{q})$ atua como um fator de estrutura aparente que depende de $B(\mathbf{q})$, função oscilante entre 0 e 1 (Kotlarchyk & Chen, 1983). Esta suprime as oscilações do fator de estrutura verdadeiro $S(\mathbf{q})$ no espectro de espalhamento observado de um sistema de partículas polidispersas ou não esféricas. Para esferóides de revolução com razão axial menor que 2, o fator B tende a unidade dentro do intervalo de q de interesse neste trabalho. Consequentemente, podemos desprezar os efeitos de orientação sobre $S'(\mathbf{q})$ (Kotlarchyk & Chen, 1983). A importância dos efeitos de polidispersividade será analisada no item (2.5.1).

Para um sistema isotrópico o vetor de espalhamento \mathbf{q} é substituído simplesmente pela sua amplitude. Vamos analisar os limites das eqs. (2.7)-(2.8):

i) espalhamento de um sistema isotrópico de esferas monodispersas, para o qual $B(\mathbf{q})=1$ e

$$I(q) = n_p P(q) S(q) \quad (2.9)$$

O fator de forma $P(q)$ depende da geometria da partícula e da distribuição de densidades $\rho(r)$ em seu interior. No caso de espalhamento de R-X em baixo ângulo $\rho(r)$ se refere a distribuição de densidade eletrônica, enquanto no caso de nêutrons $\rho(r)$ representa a densidade de comprimento de espalhamento. Já $S(q)$ depende das posições relativas das partículas (eq.2.5)

ii) o segundo caso limite corresponde a um sistema isotrópico diluído de partículas não interagentes para qual $S'(q) = S(q) = 1$. Neste caso:

$$I(q) = n_p P(q) \quad (2.10)$$

ou seja, a intensidade espalhada depende somente do objeto espalhador. Parâmetros característicos podem ser obtidos diretamente da curva espalhada, tais como raio de giro eletrônico R_g e superfície específica. A transformada de Fourier da curva $I(q)$ fornece a função distribuição de distâncias $p(r)$. No próximo item relacionaremos rapidamente tais parâmetros e a intensidade de espalhamento. Em seguida, estudaremos algumas formas simples para modelagem de $P(q)$ para finalmente voltarmos nossa atenção à determinação do fator de estrutura $S(q)$ em sistemas interagentes.

2.2) Sistema de partículas monodispersas não interagentes

Conforme discutimos, duas restrições são impostas no espalhamento em baixo ângulo (SAXS):

- (i) o sistema é estatisticamente isotrópico (independente da isotropia ser propriedade da estrutura das partículas ou uma consequência de qualquer alteração do sistema no tempo, por exemplo, rotação de partículas).
- (ii) não existe ordem a longo alcance, ou seja, não existe correlação entre dois pontos bem separados.

Uma discussão detalhada de SAXS foi feita na dissertação de mestrado (Itri, 1986) e aqui apresentaremos apenas resultados básicos que serão utilizados nesta tese. Duas regiões distintas da curva $I(q)$ podem ser analisadas:

Região de Guinier

A intensidade de espalhamento na região de q pequenos (tendendo a zero) é dada por (Guinier & Fournet, 1955):

$$I(q) = n_p P(q) = n_p \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad (2.11)$$

onde R_g = raio de giro da partícula.

Região de Porod

Para grandes valores de q a intensidade espalhada torna-se independente da forma da partícula e é dominada pelo espalhamento da superfície. Se o perfil de densidade varia abruptamente em distâncias menores que $1/q$ (interface), $P(q)$ é dado pela lei de Porod (1951):

$$I(q) = n_p P(q) = 2\pi(\rho - \rho_0)^2 S / q^4 \quad (2.12)$$

e

$$\pi \lim q^4 I(q) / Q = S / V \quad (2.13a)$$

onde $Q = \int q^2 I(q) dq$

$S =$ superfície total

$S/V =$ superfície específica da partícula

Vale a pena ressaltar que a lei de Porod permanece válida numa região de grandes valores de q , mesmo no caso de dispersões coloidais concentradas, pois no limite quando $q \rightarrow \infty \rightarrow S(q) \rightarrow 1$ e o espalhamento depende inteiramente da superfície específica e da estrutura da interface da partícula.

No caso de estarmos trabalhando com geometria de feixe linear infinito (altura do feixe incidente é grande e largura desprezível) a curva observada varia assintoticamente com q^{-3} e

$$4 \lim q^3 I(q) / Q' = S / V \quad (2.13b)$$

com $Q' = \int q I(q) dq$

A lei de Porod pode ser generalizada para superfícies fractais (por exemplo em Teixeira, 1988), do mesmo modo que pode ser modificada se a interface não é abrupta ou se a densidade de espalhamento no interior da partícula não é homogênea (por exemplo em Kaler, 1988). No estudo de micelas por espalhamento de R-X, na qual adotaremos um modelo de duas regiões de densidades

eletrônicas diferentes (figura 1), pode ser mostrado de uma generalização da lei de Porod (Reiss-Husson & Luzzati, 1966) que:

$$\lim q^4 I(q)/c_e = 2\pi(S/V)_{\text{par}} A(\rho_{\text{par}})^{-1} \cdot [(\rho_{\text{pol}} - \rho_{\text{par}})^2 + (\rho_{\text{pol}} - \rho_0)^2 \cdot Y^n] \quad (2.14)$$

com $Y = 1 + [(1-A)(1-\rho_0 v_{\text{pol}})]/A(\rho_{\text{par}})^{-1}(\rho_{\text{pol}} - \rho_0)$

A = número de elétrons da cadeia parafínica em relação ao número de elétrons da molécula total

$(S/V)_{\text{par}}$ = superfície específica da parte parafínica

ρ_{pol} = densidade eletrônica da região polar

ρ_{par} = densidade eletrônica da região parafínica

ρ_0 = densidade eletrônica do solvente

v_{pol} = volume específico parcial da região polar

c_e = concentração eletrônica

$n = 0$, lamela; $1/2$, cilindro; $2/3$, esfera

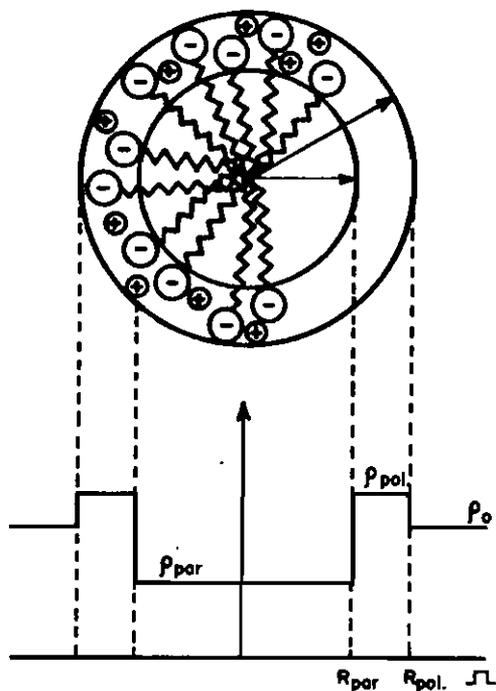


Figura 1 : o modelo de camadas para uma micela esférica

Do valor de $(S/V)_{\text{par}}$ podemos obter os valores de R_{par} e R_{pol} através de (Hendrikx & Charvolin, 1981):

$$R_{\text{par}} = i(S/V)^{-1}_{\text{par}} \quad R_{\text{pol}} = R_{\text{par}} Y^j \quad (2.15)$$

onde temos para

- lamela: $i=j=1$
- cilindro: $i=2; j=1/2$
- esfera: $i=3; j=1/3$

Função Distribuição de Distâncias $p(r)$

A função característica $\gamma(r)$, ou função probabilidade de distâncias, foi introduzida na teoria de espalhamento em baixo ângulo por Porod (1951). Representa a probabilidade que um ponto a uma distância r , em uma direção arbitrária de um dado ponto na partícula, estará também na partícula.

Podemos calcular a função $\gamma(r)$ a partir da função distribuição de densidades $\rho(r)$ pela operação "quadrado da convolução" dada por:

$$\gamma(r) = \rho^2(r) = \int \rho(x)\rho(x-r)dx = \rho(x) * \rho(-x) \quad (2.16)$$

onde o sinal * estabelece a operação convolução.

A função de distribuição de distâncias $p(r)$ é frequentemente usada ao invés da função $\gamma(r)$ na análise das curvas de espalhamento em baixo ângulo. No caso de um sistema de partículas monodispersas esféricamente simétricas (Guinier & Fournet, 1955, pag.12):

$$p(r) = r^{\text{dim}-1} \gamma(r) = r^{\text{dim}-1} \rho(r) \quad (2.17)$$

($p(r) = r^{(\text{dim}-1)} \gamma(r)$); onde "dim" define o tipo de simetria (dim = 1, lamelar; dim = 2, cilíndrica e dim = 3, esférica).

e a intensidade espalhada é dada por:

$$I(q) = 4\pi \int_0^{D_{\max}} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.18)$$

ou

$$p(r) = (2\pi^2)^{-1} \int I(q) (qr)^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (2.19)$$

onde D_{\max} é a máxima dimensão da partícula ($p(r) = 0$ para $r \geq D_{\max}$).

Uma classificação qualitativa da forma e estrutura interna da partícula pode ser obtida diretamente de $p(r)$, conforme observamos, por exemplo, através de alguns modelos dados na figura 2. A dimensão máxima da partícula é obtida diretamente das curvas, uma vez que $p(r)$ se anula para $r \geq D_{\max}$.

2.3) O Fator de Forma $P(q)$

As funções $P(q)$ são facilmente determinadas para algumas formas simples (Guinier & Fournet, 1955). O fator de forma para esferas monodispersas com interior hidrofóbico e uma região polar (figura 1) é bem conhecido e dado por (Marignan *et al.*, 1986):

$$P(q) = [4/3\pi R_{\text{par}}^3 (\rho_{\text{par}} - \rho_0) \vartheta(qR_{\text{par}}) + 4/3\pi R_{\text{pol}}^3 (\rho_{\text{pol}} - \rho_0) \vartheta(qR_{\text{pol}})]^2 \quad (2.20)$$

onde $\vartheta(u) = 3[(\text{senu} - u \cos u)/u^3]$

A outra forma comumente usada é a de esferóide de revolução (Marignan *et al.*, 1986), de semi-eixos l e νl (figura 3):

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} [(\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{pol}}) V_{\text{par}} \vartheta(lqg_1(\theta)) + (\rho_{\text{pol}} - \rho_0) V_{\text{pol}} \vartheta((l+d)g_2(\theta))]^2 \cos \theta d\theta \quad (2.21)$$

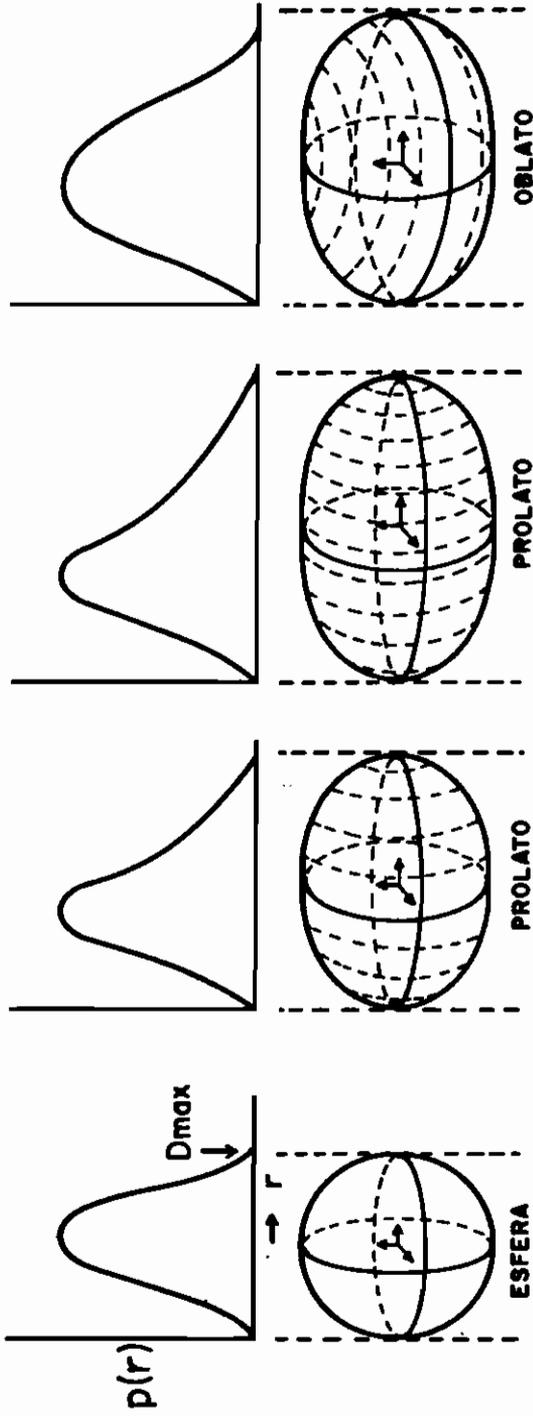
onde V_{par} e V_{pol} são os volumes das regiões parafínica e total da partícula, respectivamente,

$$g_1(\theta) = (\cos^2 \theta + \nu^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

$$g_2(\theta) = (\cos^2 \theta + \nu'^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE DISTÂNCIAS $p(r)$ DE:

a. PARTÍCULAS COM DISTRIBUIÇÃO DE DENSIDADE ELETRÔNICA HOMOGÊNEA



b. PARTÍCULAS COM DISTRIBUIÇÃO DE DENSIDADE ELETRÔNICA NÃO HOMOGÊNEA

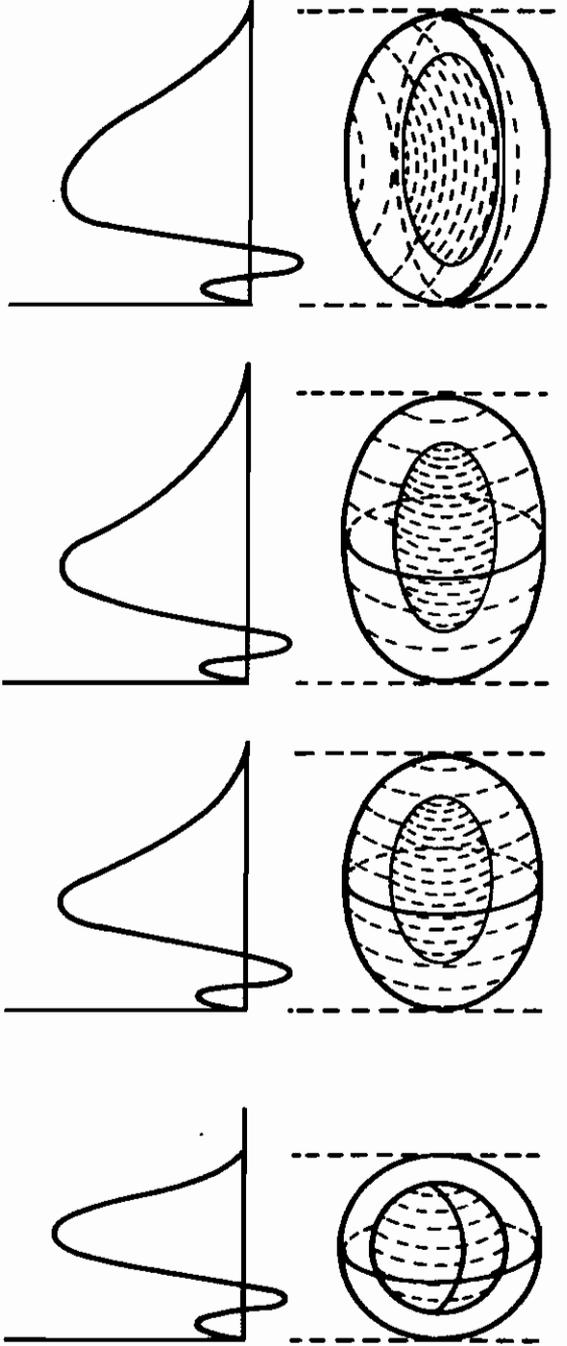


Figura 2: extraída de Muller (1987)

ν' é a razão axial da partícula inteira (incluindo a região polar) e é igual a $\nu' = (\nu l + d)/(l + d)$

Existem, naturalmente, outras formas possíveis (discos, cilindros, esfero-cilindros, etc). O fator de forma de cilindros será apresentado no contexto do estudo de uma fase hexagonal no capítulo 4.

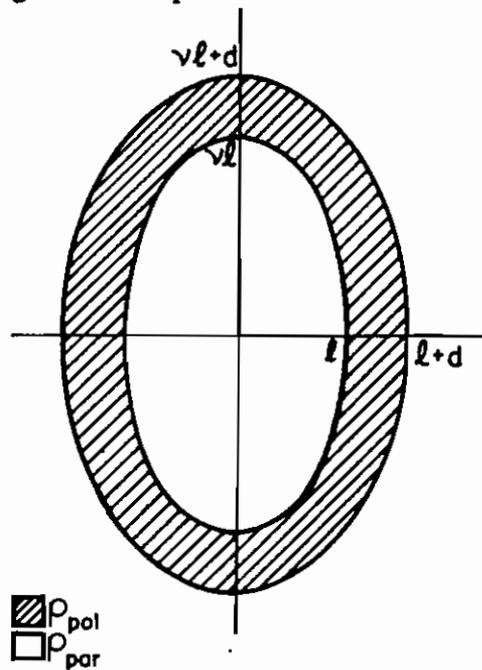


Figura 3: modelo para uma micela elipsoidal. O eixo de revolução é z . A espessura d da região polar é quase constante

2.4) O Fator de Estrutura $S(q)$

Quando pensamos numa dispersão de partículas coloidais, devemos imaginar que partículas formando uma camada fortemente ordenada nas vizinhanças de uma dada partícula referência, num dado instante, flutuam sobre a influência de movimento térmico (Browniano). Assim sendo, num momento seguinte estas partículas podem estar totalmente não correlacionadas. A descrição de tais estruturas fluidas, de natureza probabilística, é normalmente dada em termos da função distribuição de pares tal que (Stanley, 1971):

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{V^2 \int d^3\mathbf{r}_3 \dots \int d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)}}{\int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)}} \quad (2.22)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$ é o inverso da temperatura em unidades de energia ($k_B =$ cte de Boltzmann $= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/mol}^\circ\text{K}$ e $T =$ temperatura)

$U =$ potencial de interação

$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g(r) =$ função distribuição radial.

A função $g(r)$ representa a probabilidade de encontrarmos uma partícula a uma distância r do centro da partícula referência. Se duas partículas não podem se interpenetrar, nenhum vizinho pode ser encontrado mais perto que a distância de máxima aproximação σ (diâmetro da partícula), tal que $g(r < \sigma) = 0$. No outro extremo, a densidade de partículas longe da partícula referência é indistinguível da densidade média e $g(r \rightarrow \infty) = 1$.

Para uma dispersão isotrópica a função $[g(r)-1]$ e o fator de estrutura $[S(q)-1]$ estão relacionados por uma transformada de Fourier:

$$g(r) = 1 + n_p^{-1} \int 4\pi q^2 [S(q)-1] \text{sen}(qr) / qr \, dq \quad (2.23)$$

e

$$S(q) = 1 + n_p \int 4\pi r^2 [g(r)-1] \text{sen}(qr) / qr \, dr \quad (2.24)$$

A função de correlação total $h(r) = g(r) - 1$, mede a correlação total entre duas partículas separadas pela distância r . Existem duas contribuições: 1ª, a influência direta de uma partícula sobre outra, descrita por uma função correlação direta $c(r)$, e a 2ª, uma influência indireta de uma partícula sobre outra, transmitida via uma terceira partícula a distância r_{13} da primeira e r_{23} da segunda. A última influência deve ser integrada sobre todas as possíveis posições da terceira partícula, levando a:

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n_p \int c(r_{13}) h(r_{32}) \, dr_3 \quad (2.25)$$

que é conhecida como equação de Ornstein-Zernike (OZ) (Ornstein & Zernike, 1914); r_{12} corresponde a distância entre partículas denominadas de 1 e 2 na dispersão isotrópica.

Agora $h(r)$ é a função de ponderação necessária para calcular a média para $S(q)$, de tal modo que a equação (2.5) tem a forma (Hayter, 1983):

$$S(q) = 1 + n_p \bar{h}(q) \quad (2.26)$$

onde $\bar{h}(q)$ é a transformada de Fourier de $h(r)$. A transformada de Fourier da eq.(OZ) usando o teorema da convolução leva a uma forma equivalente:

$$S(q) = [1 - n_p \bar{c}(q)]^{-1} \quad (2.27)$$

Assim, se nós pudermos resolver a eq.(OZ) ou para $h(r)$ ou para $c(r)$, podemos calcular $S(q)$ via transformada de Fourier $\bar{h}(q)$ e $\bar{c}(q)$ da solução. Para resolver a integral de OZ (2.25) devemos impor relações de fechamento ("*closure relations*"). Estas são as responsáveis pela introdução do potencial específico entre partículas do sistema em estudo.

Para o sistema de esfera dura carregada, duas aproximações são frequentemente utilizadas: "*Hipernetted-Chain* (HNC)" e "*Mean Spherical Approximation* (MSA)". As relações de fechamento podem ser expressas, respectivamente, pela seguintes equações:

HNC

$$c(r) = -\beta U(r) + h(r) - \ln[h(r)-1] \quad (2.28)$$

MSA

$$c(r) = -\beta U(r) \quad r > \sigma \quad (2.29a)$$

e

$$h(r) = -1 \quad (\text{ou } g(r)=0) \quad r < \sigma \quad (2.29b)$$

Nestas equações $U(r)$ é o potencial efetivo entre partículas. A HNC é reconhecidamente mais acurada para um sistema de esfera dura carregada (Baus & Hansen, 1980). Entretanto, é uma teoria não linear e tem de ser resolvida por métodos numéricos, tornando-se não atraente na análise de dados de espalhamento via modelagens e ajustes. Por outro lado, MSA é uma versão

linearizada de HNC e menos precisa, mas possui a grande vantagem de ter solução analítica quando o potencial de interação assume certas formas particulares.

O modelo mais simples para potencial de pares em sistemas carregados é o assim chamado de primitivo ("*Primitive Model*"-PM): a solução é uma mistura de esferas duras carregadas imersas num solvente contínuo de constante dielétrica ϵ . O potencial de pares $U_{ij}(r)$ entre partículas ij é:

$$\beta U_{ij} = \infty \quad r < \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (2.30a)$$

$$= Z_i Z_j L_B / r \quad r > \sigma_{ij} \quad (2.30b)$$

onde σ_i , Z_i são o diâmetro e a carga das espécies i , de concentração ϕ_i , respectivamente

$L_B = e^2 / 4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$ = tamanho de Bjerrum (Belloni, 1986) (e = carga elétrica = $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$; ϵ = constante dielétrica do solvente (para água pura = 78.3); ϵ_0 = permissividade do espaço livre = $8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$)

Neste modelo, os pequenos íons são tratados igualmente como as macropartículas. O PM é caracterizado por um comportamento de longo alcance r^{-1} do potencial de Coulomb simples (eq.2.30b). Este modelo é absolutamente necessário quando resultados experimentais são sensíveis tanto aos pequenos íons quanto aos macro-íons. Este é o caso, por exemplo, de sistemas micelares com pequeno número de agregação ou com contra-íons pesados. Em tais soluções, a dissimetria não é muito grande e a intensidade espalhada por nêutrons, R-X ou luz depende de todos os fatores de estrutura.

Entretanto, numa boa parte destas suspensões a dissimetria é tão grande que as experiências medem essencialmente as correlações macro-íon - macro-íon. Então, por simplicidade, é interessante considerar a solução via o modelo de um componente ("*One Component Model*-OCM") (Hansen, 1973; Hansen & Weis, 1977), com um potencial efetivo de pares macro-íon - macro-íon $v^{ef}(r)$. Na teoria $v^{ef}(r)$ deve ser modelado para dar o mesmo fator de estrutura como em PM, as aproximações usadas para calcular $S(q)$ sendo similares em ambos os procedimentos (Beresford-Smith & Chan, 1982). Na prática algumas aproximações são feitas para obtenção de expressões analíticas de $v^{ef}(r)$. A mais conhecida é o potencial DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), para qual a forma mais simples é (Verwey & Overbeek, 1948):

$$\beta v^{ef}(r) = 0 \quad r < \sigma_0 \quad (2.31a)$$

$$= \frac{Z_0^2 L_B}{(1+Ka)^2} \frac{e^{-K(r-2a)}}{r} \quad r > \sigma_0 \quad (2.31b)$$

O índice 0 agora representa o macro-íon; $a = \sigma_0/2$ é o seu raio.

$$K = (4\pi L_B \sum_{j \neq 0} z_j^2)^{1/2} \quad (2.32)$$

é a constante de blindagem determinada pela tensão iônica da solução, devida aos pequenos íons (contra-íons e co-íons) (K^{-1} é conhecido como tamanho de Debye-Hückel).

Assim, observamos da eq. (2.31b) que o potencial de Coulomb é blindado pela nuvem de pequenos íons que circunda a partícula coloidal. Os pequenos íons são levados em conta apenas via a constante de blindagem K . A relação (2.31b) é muito fácil de usar: a altura está relacionada com a carga coloidal, enquanto o intervalo de ação com o tamanho de Debye. O potencial DLVO assume essencialmente 3 aproximações:

(i) grande diluição de colóides (apenas 2 esferas)

(ii) íons pontuais → não existem correlações pequenos íons-pequenos íons.

(iii) fraca interação macro-íon-pequeno íon

Medina-Noyola & McQuarrie (1980) mostraram que a equação (2.31) pode ser exatamente deduzida de PM, com as aproximações (i) e (ii), usando as relações de fechamento MSA.

Utilizando $v^{ef}(r)$ dado pela eq.(2.31) em MSA (eqs.2.29), Hayter & Penfold (1981a) desenvolveram um método analítico para cálculo de $g(r)$ e da função de estrutura $S(q)$ entre os macro-íons a partir dos dados de espalhamento, conforme descrevemos no próximo item.

2.4.1) O Método de Hayter & Penfold - Um Fator de Estrutura Analítico para Soluções de Macro-íons:

Os autores formularam o problema em unidades adimensionais, colocando:

$$x = r/\sigma; \quad \kappa = \kappa\sigma; \quad Q = q\sigma$$

e escrevendo a eq.(3.31b) ($v^{ef} = U$)

$$\beta U(x) = \Gamma \exp(-\kappa x) / x \quad x > 1 \quad (2.33a)$$

onde $\Gamma^* = Z_0^2 L_B / 2a(1 + \kappa a)^2$ é o potencial de contato para um par de macro-íons, expresso em unidades de $k_B T$. Este potencial é válido para sistemas coloidais tal que $\kappa \leq 6$ (Hayter & Penfold, 1981a; Bendedouch & Chen, 1983).

Completando a descrição do potencial de pares temos o macro-íon possuindo um interior duro ("hard core") tal que:

$$\beta U(x) = \infty \quad x < 1 \quad (2.33b)$$

A função de correlação direta $c(x)$ pode então ser obtida para $x < 1$ resolvendo a eq. OZ (2.25) em MSA com as relações de fechamento (2.29). Notamos que no caso $\Gamma \rightarrow 0$ ou $\kappa \rightarrow \infty$ ($U(x) = 0$) as expressões (2.25) e (2.29) se reduzem ao resultado de esfera dura de Percus-Yevich (Percus & Yevich, 1958, Ashcroft & Lekner, 1966). O método é útil no cálculo de $S(q)$ para muitos sistemas neutros tais como microemulsões (Cebula *et al.*, 1982). O caso não blindado $\kappa = 0$ foi resolvido por Palmer & Weeks (1973).

* a teoria formal de HP não coloca nenhuma restrição sobre o sinal do potencial entre partículas em OCM, e pode ser usada de uma maneira fenomenológica para estudar sistemas na qual existe interação atrativa de curto alcance (Hayter & Zulauf, 1982; Hayter, 1983; Chen, 1986).

Voltando ao nosso problema, Hayter & Penfold resolveram as equações de (OZ) com as relações de fechamento em MSA para $c(x)$, cujo resultado é:

$$c(x) = A + Bx + \eta Ax^3/2 + C \sinh(\kappa x)/x + F(\cosh \kappa x - 1)/x \quad x < 1 \quad (2.34a)$$

$$= -\Gamma \exp(-\kappa x)/x \quad x > 1 \quad (2.34b)$$

onde $\eta = \pi N \sigma_0^3/6$ é a fração volumétrica de partículas (N = densidade numérica de partículas = $\Phi N_a/\bar{n}$; N_a = número de Avogadro, \bar{n} = número de agregação médio). As constantes são dadas por:

$$\left. \begin{aligned} C &= -(W_{16} F^2 + W_{15} F + W_{14})/(W_{13} F + W_{12}) \\ B &= b_1 + b_2 C + b_3 F \\ A &= a_1 + a_2 C + a_3 F \end{aligned} \right\} (2.35)$$

onde F é uma raiz de:

$$W_4 F^4 + W_3 F^3 + W_2 F^2 + W_1 F + W_0 = 0 \quad (2.36)$$

As funções de distribuição radial $g(x)$ correspondentes são então calculadas de (2.23) e a raiz de (2.36) que leva a $g(x)=0$ dentro da partícula é mantida como solução física correta (equação 2.29b de MSA)

O fator $S(Q)$ é obtido pela transformada de Fourier da equação (OZ) usando (2.34). O resultado é:

$$S(Q) = [1 - 24\eta a(Q)]^{-1} \quad (2.37)$$

Os coeficientes são dados no Apêndice I. Todas as raízes reais de (2.36) são extraídas por qualquer método padrão.

Vale a pena ressaltar que esta metodologia vem sendo usada há 10 anos no estudo de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo com parâmetros ajustáveis: carga e tamanho do macro-fon.

2.4.2) Problema em MSA:

Conforme observamos, a relação de fechamento MSA (2.29a) não é nada mais que a forma linearizada da relação HNC (2.28) considerando que para distâncias suficientemente grandes $h(r) \ll 1$ ($g(r) \rightarrow 1$). Portanto, a relação de fechamento (2.29a) é somente assintoticamente verdadeira, e assume-se válida para pequenas distâncias até o contato. Isto falha para grandes interações ($\Gamma \gg 1$), especialmente a baixas concentrações pois para tais sistemas as configurações de contato são extremamente improváveis. A quebra de MSA manifesta-se por si só dando a função de distribuição radial, $g(\sigma) < 0$, proibido no sistema de esfera dura (equação 2.29b), para $\eta \leq 0.2$. A aproximação MSA (equação 2.29a) dá somente bons resultados para cálculos estruturais de moderadas a altas frações volumétricas, quando uma proporção significativa do espaço é preenchida pela condição exata (2.29b) (Hayter, 1983).

Entretanto, a deficiência de MSA pode ser melhorada com um procedimento de reescalamto ("*Rescaled Mean Spherical Approximation-RMSA*") proposto por Hansen & Hayter (1982) baseados na condição de Gillan (1974): a grande repulsão eletrostática presente no sistema físico é substituída no sistema reescalado por uma repulsão de esfera dura. Do ponto de vista físico, os dois sistemas apresentam o mesmo comportamento. Do ponto de vista em MSA existe uma grande diferença entre eles, uma vez que a grande repulsão* é incorretamente descrita por (2.29a) enquanto uma repulsão infinita é corretamente descrita por (2.29b).

O procedimento para o reescalamto é o seguinte:

(i) a solução analítica dada por Hayter & Penfold (1981a) é calculada para o sistema físico. Na notação de Hayter & Penfold isto pode ser colocado na forma:

*O mesmo tipo de efeito é encontrado no estudo de poli-eletrólitos altamente assimétricos por HNC: a intensa repulsão coulombiana entre os poli-íons é gradualmente substituída por uma repulsão de esfera dura efetiva com o aumento do tamanho e decréscimo da carga (Belloni, 1985).

$$g_{\eta}^{\text{MSA}}(r=\sigma) = -(p_1 + p_2C + p_3F) \quad (2.38)$$

onde todos coeficientes são definidos em termos de η , Γ e κ , como no item anterior.

Se este valor de contato é positivo, nenhum reescalamto é necessário. Isto ocorre quando a fração de empacotamento é grande o suficiente para que o *hard core* tenha um papel significativo na aproximação.

(ii) se o valor de contato (2.38) for negativo, assinalando o predomínio das correlações de Coulomb e a quebra de MSA, o diâmetro do macro-fon aumenta de seu valor físico σ_0 para um valor reescalado σ' , até que a condição:

$$g_{\eta}^{\text{RMSA}}(r=\sigma') = 0 \quad (2.39)$$

seja satisfeita.

Tanto quanto o potencial de contato efetivo $U(r=\sigma')$ permanece grande em relação a $k_B T$ ($\Gamma \gg 1$), a física do sistema não é afetada por este procedimento, mas uma vez que a fração de empacotamento efetiva $\eta' = \pi n \sigma'^3 / 6$ aumenta rapidamente com σ' , RMSA provê uma descrição mais acurada do sistema. O sucesso de RMSA para tais potenciais é que sua solução permanece analítica e permite um ajuste iterativo aos dados experimentais.

2.5) Outras Considerações:

2.5.1) O Efeito da Polidispersividade:

Modelos exatos para polidispersividade na presença de interações específicas entre partículas são raros. Entre eles citamos os trabalhos de Kotlarchyk & Chen (1983) e Senatore & Blum (1985). No 1º trabalho os autores calculam $B(q)$ (eq.2.8) para duas funções de distribuição de tamanhos: de Schultz e retangular, concluindo que a forma detalhada da distribuição não é crítica para sistemas com polidispersividade <20%.

Para ilustração do efeito de polidispersividade sobre o fator de estrutura aparente $S'(q)$ apresentamos a figura 4, extraída do trabalho de Senatore e Blum (1985) que consideraram uma distribuição de Schultz de tamanhos.

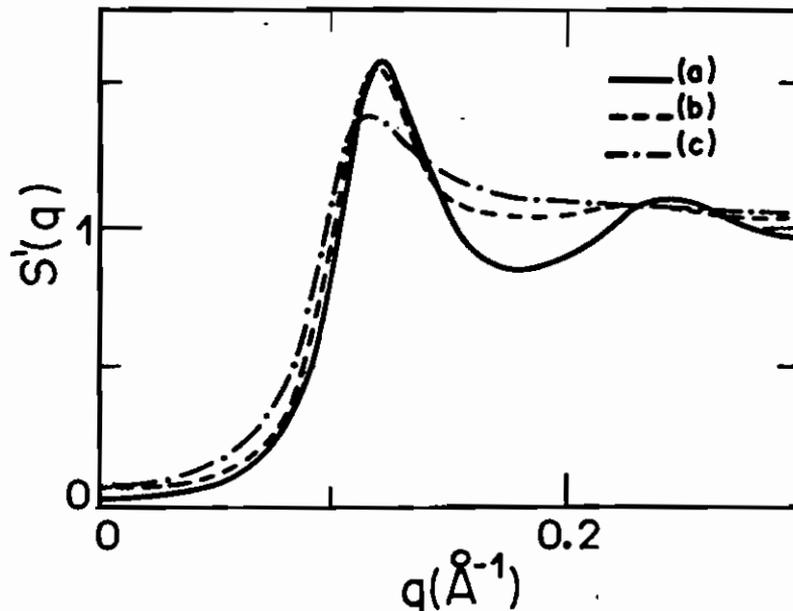


Figura 4: diferentes graus de polidispersividade sobre $S'(q)$: (a) — = 0; (b) --- = 0.15; (c) ---- = 0.30

Existem diversos efeitos interessantes da polidispersividade: aumentando o grau de polidispersividade de 0 (fator de estrutura para um sistema monodisperso - curva cheia) para 0.15 (curva tracejada), observamos um aumento em $S(q=0)$ e um pequeno decréscimo no valor de pico; encontramos um alisamento do fator de estrutura depois do 1º pico. Tais efeitos são ampliados para 0.30 (curva pontilhada). Em particular, o 1º pico é sensivelmente menor que para o caso monodisperso e as oscilações são totalmente ausentes. Isto indica aumento de desordem na suspensão com o aumento da polidispersividade. Resultados similares foram obtidos por Van Beurten & Vrij (1981) para um sistema polidisperso de esferas duras neutras.

Senatore & Blum (1985) não encontraram efeitos apreciáveis sobre o fator de estrutura por polidispersividade na carga até da ordem de 20%.

2.5.2) O Efeito do Tamanho Finito dos Pequenos Íons:

A partir do sucesso do método de HP, muitos autores têm contribuído para melhorar a expressão (2.31) relacionando OCM com o modelo primitivo original. Beresford-Smith *et al.* (1985) introduziram o efeito de concentração coloidal sobre o potencial efetivo e assumiram que o tamanho dos pequenos íons é zero. O resultado é que a expressão (2.31) deve ser corrigida por um fator que é mais ou menos simples dependendo de se escolher a aproximação MSA ou HNC para as correlações macro-íon - macro-íon. Senatore & Blum (1985) e Nägele *et al.* (1985) estudaram o efeito de pequenos íons sobre o fator de estrutura, via PM usando MSA, para essencialmente grande frações volumétricas.

Luc Belloni (1986) mostrou que considerando íons pontuais ou pequenos (querendo dizer pequena dissimetria em relação ao tamanho do colóide) a aproximação PM com a relação de fechamento MSA para correlações íon-íon e colóide-íon é exatamente equivalente a OCM com o seguinte potencial DLVO "modificado":

$$\beta v_m^{ef}(r) = Z_0^2 L_B X^2 e^{-Kr/r} \quad r > \sigma_0 \quad (2.40)$$

onde o fator X depende da concentração coloidal e K contém todos os íons (contra-íons e os co-íons quando sal é adicionado ao sistema).

No limite de diluição infinita (excesso de sal e fração volumétrica zero); X tende a X_0 :

$$X_{\phi \rightarrow 0} \rightarrow X_0 = e^{Ka}/(1+Ka)$$

que dá exatamente a expressão DLVO (2.31b), o mesmo resultado previamente deduzido por Medina-Noyola & McQuarrie (1980). Estes ressaltaram que, a assim chamada interação DLVO, é essencialmente o potencial de força média entre macro-íons no limite diluído. A equação (2.40) é uma extensão explícita de seus resultados a concentrações finitas, onde $X > X_0$. Isto implica que a presença de macro-íons 3,4... reduz a habilidade de blindagem dos pequenos íons em torno dos macro-íons 1 e 2 e assim, ocorre uma repulsão efetiva mais intensa entre eles.

Estes resultados tornam mais fácil entender porque a teoria OCM usando relação de fechamento MSA e RMSA (Hayter & Penfold, 1981a; Hansen & Hayter, 1982) dá resultados tão satisfatórios para o fator de estrutura entre os

macro-íons. No potencial DLVO utilizado (equação 2.31b) Z_0 é um parâmetro ajustável, que essencialmente compensa a deficiência de $v^{ef}(r)$, que é uma forma aproximada de (2.40). De fato, $v_m^{ef}(r)$ pode ser igualmente obtido do potencial DLVO, com os mesmos valores de cte de blindagem Ka e fração volumétrica η , mas com uma carga efetiva Z_0' definida por:

$$Z_0' = Z_0 X / X_0$$

Então, um ajuste dos dados experimentais fornece sistematicamente um valor de carga maior para o formalismo DLVO (OCM) que para PM dentro de MSA. A diferença entre os dois valores é desprezível em baixas concentrações com sal adicionado mas aumenta com a concentração e decréscimo da salinidade. O valor da carga "efetiva" não tem significado físico absoluto.

A conclusão da comparação entre OCM e PM é a seguinte: para ajustes extensivos de numerosos espectros experimentais, a aproximação DLVO é adequada. É possível melhorar muito rapidamente a metodologia de HP introduzindo X ao invés de X_0 no potencial de Yukawa.

Este procedimento funciona muito bem quando a dissimetria em tamanho é grande e quando a fração volumétrica dos pequenos íons é pequena. Caso contrário, OCM não é adequado e devemos usar o modelo primitivo dentro de MSA (Belloni, 1986) ou HCN (Belloni, 1985), possibilitando o cálculo de todos os fatores de estrutura parciais (Derian *et al.*, 1987, 1988; Khan *et al.*, 1987).

Capítulo 3

Resultados Experimentais

3.1) Arranjos Experimentais

3.1.1) Difratorômetro de Baixo Ângulo

Para o estudo das curvas de espalhamento de R-X em baixo ângulo utilizamos um difratômetro de baixo ângulo da Rigaku-Denki (laboratório de Cristalografia - IFUSP), com tubo de cobre em geometria de foco linha. A radiação utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) com um monocromador de grafite entre a amostra e o detetor.

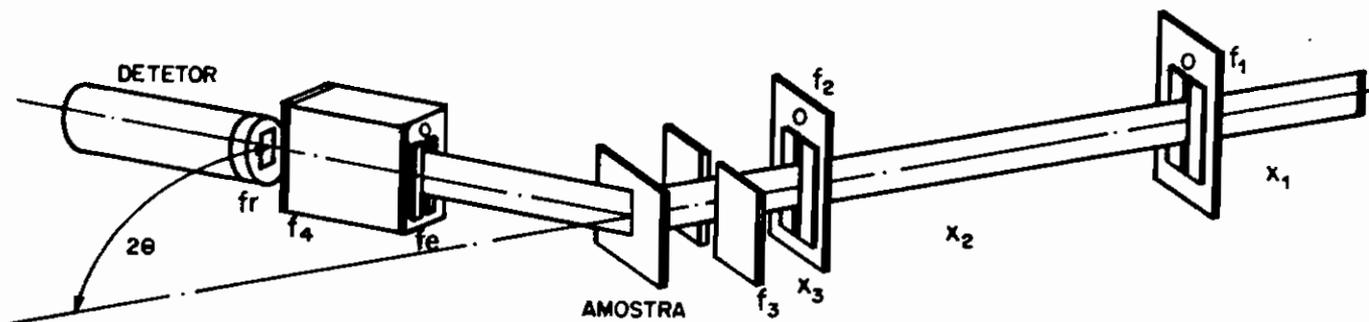


Figura 1.a - $f_1 = 1^{\text{a}}$ fenda; $f_2 = 2^{\text{a}}$ fenda; $f_3 =$ fenda lábios; $f_e =$ fenda de espalhamento; $f_4 =$ fenda de recepção e $f_r =$ fenda de recepção do detetor; $x_1 =$ distância entre o foco e f_1 ; $x_2 =$ distância entre f_1 e f_2 ; $x_3 =$ distância entre f_2 e f_3 ; $x_{am} =$ distância entre f_3 e amostra; $x_4 =$ distância entre amostra e f_4

Num arranjo normal sem monocromador o sistema de colimação (figura 1a) é feito com duas fendas de secção transversal fixas (f_1 e f_2) e uma terceira (f_3), denominada de fenda lábios de altura fixa e largura variável. Essa fenda é posicionada o mais próxima possível da segunda fenda e sua função é reduzir a radiação parasita espalhada nas bordas da segunda fenda. A fenda lábios

não deve tocar o feixe direto para justamente não se tornar ela própria uma nova fonte de radiação parasita.

Como observamos da figura existe um quarto conjunto de colimadores após a amostra: nas duas posições extremas são colocadas fendas de secção retangular (f_e = fenda de espalhamento e f_4 = fenda de recepção), sendo que o alinhamento dessas duas fendas com o feixe espalhado é crítico. A tabela I esquematiza as dimensões e respectivas distâncias entre as fendas utilizadas, num arranjo experimental que denominamos de "alta resolução".

Para a utilização do monocromador o arranjo só permite a colocação do mesmo na frente do detetor, montados sobre o braço do goniômetro, de modo a monocromatizar o feixe espalhado pela amostra, conforme esquematizado na figura (1.b) abaixo:

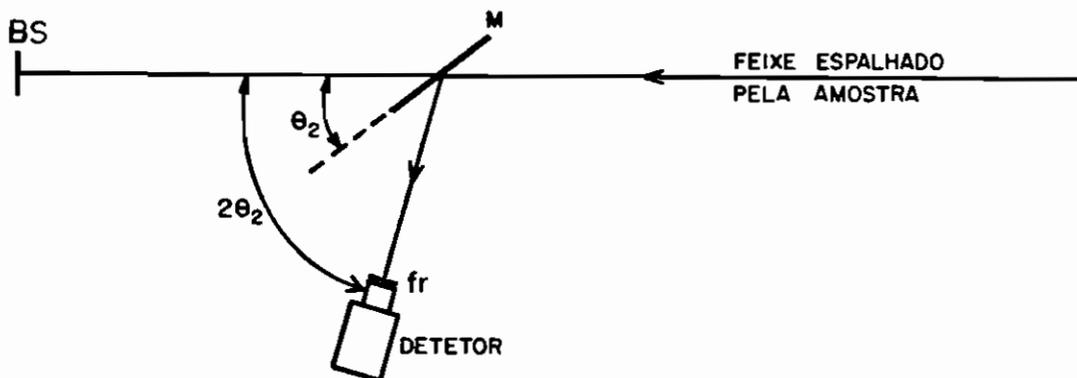


Figura 1.b: arranjo do monocromador. M = cristal monocromador (no nosso caso grafite [0002], $2d = 6.708 \text{ \AA}$); θ_2 = ângulo de rotação do cristal (para grafite com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\theta_2 = 13.28^\circ$); fr = fenda de recepção do detetor; BS = bloqueador do feixe direto ("beam-stopper"). O sistema de colimação do feixe incidente sobre a amostra é descrito na figura 1.a.

Para a detecção do feixe espalhado utilizamos um detetor de cintilação, que acoplado a um sistema eletrônico permite um registro automático das medidas de espalhamento.

TABELA I
Sistema de Alta Resolução

f_1	0.2 x 10 mm
f_2	0.1 x 10 mm
f_e	0.1 x 15 mm
f_4	0.05 x 15 mm
f_r	0.8 x 15 mm
x_1	28.5 mm
x_2	239.5 mm
x_3	60.5 mm
x_{am}	40.0 mm
x_4	282.0 mm

Dimensão da fenda ux h, u = diâmetro da fenda, h = altura da fenda

Efeitos da Geometria do Sistema

Seja $I_0(x,t)$ a distribuição da intensidade em duas dimensões do feixe primário que atinge a amostra, onde t é a coordenada do centro do feixe primário na direção da altura da fenda e x é a coordenada perpendicular a t. Se considerarmos que a distribuição da intensidade ao longo da vertical é similar para todos os valores das coordenadas horizontais, podemos escrever (Glatter & Kratky 1982, pag. 121):

$$I_0(x,t) = Q(x).P(t) \tag{3.1}$$

Assim, o efeito da colimação em duas dimensões pode ser dividido em dois efeitos unidimensionais:

(i) o efeito da largura do feixe

O perfil da intensidade com sua distribuição $Q(x)$ causa uma intensidade espalhada borrada ("smeared"), $J(m)$. Conforme figura 2.a, a abscissa experimental m mede a distância entre o feixe espalhado e o centro do feixe primário no plano de registro.

Seja A de coordenadas $(x,0)$ um ponto da amostra atingida pelo feixe e que espalha segundo α_1 . Seja 2θ , a posição do detetor. A intensidade total medida pelo detetor é a intensidade do feixe direto vezes a intensidade espalhada por todos os pontos da amostra e que atingem o detetor na posição:

$$J(2\theta) = \int Q(2\theta') \cdot I(\alpha_1) d\alpha_1 \quad (3.2)$$

onde $Q(2\theta')$ = função distribuição de intensidade do feixe direto.

De considerações geométricas: $m = d_{am} \cdot \text{tang}2\theta$. Para ângulos pequenos temos $2\text{sen}\theta \approx m/d_{am}$ (onde d_{am} = distância amostra-detetor). Lembrando que

$$q = 4\pi \text{sen}\theta / \lambda \quad \rightarrow \quad m \approx \lambda d_{am} \cdot q / 2\pi \quad (3.3)$$

e

$$J(2\theta) = \int Q(2\theta') \cdot I(2\theta - 2\theta') d2\theta' = Q(2\theta) * I(2\theta)$$

ou

$$J(m) = Q(m) * I(m) \quad (3.4)$$

Portanto, a função $I(m)$ pode ser determinada através da desconvolução da eq.(3.4)

(ii) o efeito da altura do feixe

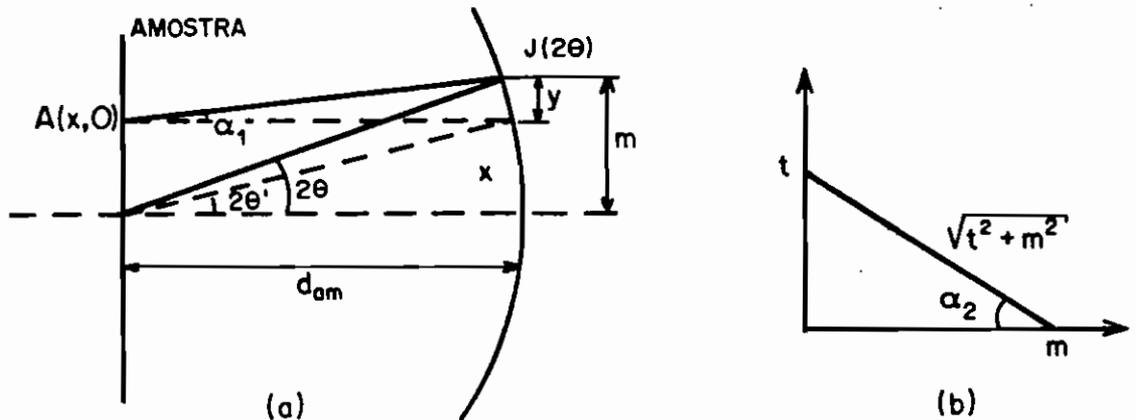
Vamos assumir que o perfil de $Q(x)$ seja infinitamente estreito. Da figura (2.b) temos análogamente:

$$J(m) = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \cdot I(\sqrt{t^2 + m^2}) dt \quad (3.5)$$

e usando (3.3):

$$J(q) = \int P(t) \cdot I(\sqrt{t^2 + q^2}) dt \quad (3.6)$$

Esta é a equação que deve ser usada para qualquer perfil do feixe incidente.



d_{am} = DISTÂNCIA AMOSTRA-DETECTOR

Figura 2: efeitos da geometria do sistema : (a) largura do feixe; (b) altura do feixe de R-X incidente sobre a amostra.

Perfil do feixe de Raios-X incidente

Para avaliarmos a influência do perfil vertical do feixe, foi construída uma peça adaptável ao detector que possibilita o movimento do mesmo na direção vertical. Uma série de filtros de alumínio foram colocados na frente do detector para evitar a danificação do mesmo.

Com o arranjo experimental de alta resolução registramos inicialmente a intensidade do feixe em função da distância m na direção horizontal (largura do feixe) e em seguida na vertical (altura do feixe). A mudança de coordenadas de m para o vetor de espalhamento q é feita imediatamente com o auxílio da equação (3.3), com d_{am} = distância amostra-detector = 350mm. A tabela II apresenta os resultados.

TABELA II
Perfil Horizontal e Vertical do Feixe de Raios-X Incidente

m(mm)	q(\AA^{-1})	largura (perfil do feixe(cps) horizontal)
0.00	0.0000	26500
0.60	0.0071	20
1.20	0.014	0
1.80	0.021	0
m(mm)	q(\AA^{-1})	altura (perfil do feixe(cps) vertical)
0.00	0.0000	26500
3.30	0.0388	26500
6.60	0.0777	26500
10.0	0.1165	26500
13.3	0.1553	8000
16.6	0.1341	40
20.0	0.2330	0

Observamos imediatamente que podemos desprezar o efeito de largura do feixe de R-X incidente sobre a amostra (praticamente zero para $2\theta < 0.1^\circ$, nas condições medidas). Já o largo perfil na vertical será considerado nas análises dos espectros de espalhamento medidos.

3.1.2) Método Fotográfico - Laue

Utilizamos em paralelo ao sistema de detecção com contador, a detecção por emulsão fotográfica: radiação $\text{CuK}\alpha$ filtrada por uma película de Ni (0.018 mm de espessura) foi usada em uma geometria de Laue de transmissão com um feixe ponto bem colimado (o níquel reduz em 45% a intensidade da linha $\text{K}\alpha$ do espectro de R-X gerado pelo tubo de cobre e 99.4% a intensidade da linha $\text{K}\beta$). Nesta geometria um filme sensível a Raios-X é colocado posterior a amostra, perpendicularmente ao feixe incidente com distância amostra-filme de 10 cm.

3.1.3) Método Fotográfico - Câmara de Guinier (Istituto di Física Médica di Ancona-Itália)

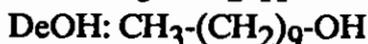
Experiências de difração de R-X também foram realizadas usando um gerador de R-X convencional (radiação $\text{CuK}\alpha$) com uma câmara de Guinier operando em vácuo com um monocromador de cristal de quartzo curvo e um porta-filme cilíndrico (diâmetro de cerca de 123 mm).

3.2) Amostras

Para a preparação das amostras utilizamos lauril (dodecil) sulfato de sódio (SLS), obtido comercialmente da Merck (99% de pureza); água bidestilada e deionizada; decanol (DeOH) da Merck bidestilado*.

Soluções isotrópicas binárias, num intervalo de concentração de 5 a 40% em peso de SLS em água, foram homogeneizadas por agitação e centrifugação. Tentamos estudar amostras mais diluídas, mas a intensidade se tornava muito baixa. A amostra de 40% de SLS/60% em peso de água corresponde a uma fase hexagonal líquido-cristalina.

* fórmulas químicas:



Análogamente foram preparadas soluções ternárias por adição gradativa de decanol ao sistema binário de composição 26.15% de SLS e 73.85% de água até obtermos uma fase nemática cilíndrica Nc à concentração de 25.12% de SLS, 70.93% de água e 3.95% de DeOH (razão molar água/SLS, $M_w=45.2$; decanol/SLS, $M_d=0.286$).

Uma fase nemática Nd foi preparada numa composição de 24.73% de SLS, 69.7% de água e 5.57% de decanol ($M_w=45.1$, $M_d=0.41$). As concentrações das fases nemáticas usadas foram as determinadas por Amaral & Marcondes Helene (1988).

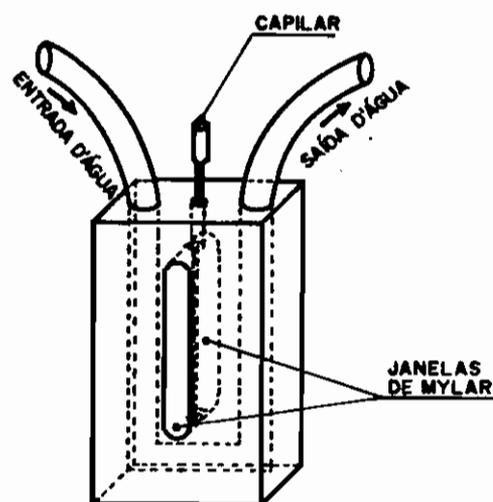
Estudamos ainda uma fase hexagonal com decanol, que obtivemos numa composição em peso de 27.76% de SLS, 68.32% de água e 3.92% de decanol ($M_w=39.4$, $M_d=0.257$), próxima ao domínio nemático do sistema. Ressaltamos que encontramos muita dificuldade experimental na preparação e obtenção de fases hexagonais, tendo sido necessária várias tentativas.

Para estudos de espalhamento de R-X em baixo-ângulo (com detector) e técnica fotográfica de Laue, as amostras foram acondicionadas em capilares de vidro Lindmann de 1mm de diâmetro. A vedação dos capilares foi feita envolvendo-os em parafilme e sobre este colocamos uma camada de esmalte.

Para o estudo com câmara de Guinier as amostras foram mantidas entre duas janelas planas de mica num suporte circular e rotacionadas continuamente durante a exposição, com o intuito de reduzir a presença de pontos brilhantes originários de eventuais monodomínios macroscópicos.

As amostras foram estudadas em geral à temperatura ambiente ($T=23\pm 2^{\circ}\text{C}$). Para o estudo em outras temperaturas o capilar foi colocado num porta-amostra de latão em forma retangular (figura 3), que possui dois orifícios para entrada e saída de água (sistema circulante) acoplado a um banho térmico comercial (Tecnal). Estudos em temperaturas diferentes da ambiente serão especificados.

Figura 3



3.3) Tratamento de Dados

Quando obtemos experimentalmente uma medida de intensidade de espalhamento em baixo ângulo devemos inicialmente subtrair-lhe a radiação de fundo eletrônico (BG_{el}).

Entretanto, o resultado obtido só será correto se não houver radiação parasita no ponto de observação. Consideramos radiação parasita a parte do feixe direto que foi transmitida pela amostra e deve ser retirada da intensidade medida.

Equacionando:

$$Jobs = (J_m - BG_{el}) - (J_0 - BG_{el}).Tr \quad (3.7)$$

onde J_{obs} = intensidade observada corrigida
 J_m = intensidade medida experimentalmente
 J_0 = feixe direto ou intensidade parasita
 BG_{el} = radiação de fundo eletrônico = 0.5 cps
 Tr = transmissão da amostra

Em geral, o espalhamento do solvente é também subtraído. No nosso caso, entretanto, não conhecemos a priori a quantidade de água ligada à micela e a possível variação desta quantidade com a concentração. Assim, nós não

subtrairemos o espalhamento da água de Jobs; o espalhamento parasita subtraído consistirá da intensidade medida sem amostra multiplicada pela transmissão da mesma.

A transmissão Tr de cada amostra foi avaliada pelo método do espalhador de carvão vítreo (Itri, 1986). Neste procedimento colocamos uma amostra espalhadora de carvão vítreo no lugar do porta-amostra, e o detetor em 2θ qualquer (fora de zero) conta a intensidade espalhada J_1 , proporcional à intensidade incidente J_0 nessa amostra espalhadora. Em seguida centramos o capilar contendo a solução em estudo na frente de J_0 , tal que a intensidade incidente na amostra espalhadora de carvão vítreo cai para J_0' e a contada no detetor para J_1' .

A transmissão dessa solução é então dada por:

$$Tr = \frac{J_0'}{J_0} = \frac{J_1'}{J_1} \quad (3.8)$$

pois admitimos que o único efeito desta amostra é atenuar o feixe incidente na amostra espalhadora. O espalhamento em baixo ângulo da solução só atingiria o detetor através de um espalhamento duplo na solução e no carvão vítreo, com pouca probabilidade de ocorrência.

As tabelas III e IV apresentam as soluções isotrópicas binárias e ternárias estudadas, com as respectivas transmissões (Tr), cujas curvas de espalhamento foram obtidas com difratômetro de baixo ângulo.

Os pontos experimentais para $q < 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta < 0.7^\circ$) não foram considerados devido a forte influência do espalhamento parasita.

3.4) Normalização dos Dados

Para apresentação inicial dos resultados, as curvas de espalhamento das amostras isotrópicas foram normalizadas pelas respectivas concentrações eletrônicas c_e (número de elétrons do anfiônico micelizado por elétrons da solução), através da relação (Reiss-Husson & Luzzati, 1964):

$$c_e = \left[1 + \frac{Z_0 \cdot PM_a \cdot 1 - c_m}{PM_0 \cdot Z_a \cdot c_m} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

onde $c_m = c - (\text{c.m.c.}) = \text{concentração do anfifílico micelizado (em g/g)}$
 $\text{c.m.c.} = \text{concentração micelar crítica} = 2 \times 10^{-3} \text{ g/g}$ (Reiss-Husson & Luzzati, 1964)

Z e $PM = n^0$ de elétrons e peso molecular de uma molécula de anfifílico (subscrito a) ou de água (subscrito 0). No nosso caso:

água: $Z_0 = 10$ e $PM_0 = 18$

SLS: $Z_a = 156$ e $PM_a = 288$

DeOH: $Z_a = 90$ e $PM_a = 158$

A segunda coluna das tabelas III e IV apresentam as respectivas concentrações eletrônicas para as amostras isotrópicas binárias e ternárias.

3.5) Apresentação inicial dos resultados

3.5.1) Sistema Binário SLS/água

A figura 4 apresenta curvas de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para 5, 9 e 15% em peso de SLS, enquanto as figuras 5 e 6 apresentam as curvas de espalhamento para 15%, 20% e 26.25%, 30% e 33% de SLS, respectivamente. Para estas figuras as intensidades experimentais $J(q)$ estão normalizadas em relação às respectivas concentrações eletrônicas c_e (tabela III).

Da figura 4 observamos que as curvas apresentam um pico que não altera sua posição, evidenciando estar predominantemente relacionado com a estrutura interna micelar (Reiss-Husson & Luzzati, 1964, 1966; Itri, 1986). Observa-se que o decréscimo na linha de base $J(q)/c_e$ com concentração está provavelmente relacionado com o decréscimo da porcentagem de água não ligada, presente como espalhamento de fundo. Interações intermicelares estão entretanto presentes: a perda da intensidade de pico por micela com aumento de concentração é devido a correlação entre as mesmas (Oster & Riley, 1952). Subtraindo-se um fundo constante conveniente, existe um pequeno decréscimo na intensidade de pico de 5 para 9% e um decréscimo maior para 15% de SLS.

TABELA III
Amostras Binárias Isotrópicas de SLS/água

ϕ (%em peso)	c_e	Transmissão (Tr)
5	0.047	0.268±0.002
9	0.087	0.283±0.003
15	0.144	0.243±0.003
20	0.196	0.186±0.003
26.25	0.256	0.271±0.002
30	0.293	0.263±0.002
33	0.323	0.271±0.002

c_e = concentração eletrônica do anfifílico total micelizado (eq.3.9); Tr= transmissão da amostra obtida pelo método de espalhador de carvão vítreo (eq.3.8)

TABELA IV
Amostras Ternárias Isotrópicas de SLS/água/decanol

amostras	Md	c_e	Transmissão
AM1	0.034	0.262	0.222±0.002
AM2	0.084	0.267	0.243±0.003
AM3	0.139	0.272	0.215±0.004

As amostras ternárias foram obtidas por aumento gradativo da razão molar decanol/SLS (Md) com a razão molar água/SLS constante (Mw=45.2). As composições em porcentagem em peso são respectivamente:AM1: 26.02% de SLS/73.49% de água/0.49% de DeOH; AM2: 25.84 %de SLS/72.97% de água/1.19% de DeOH; AM3: 25.64% de SLS/72.41% de água/1.95% de DeOH

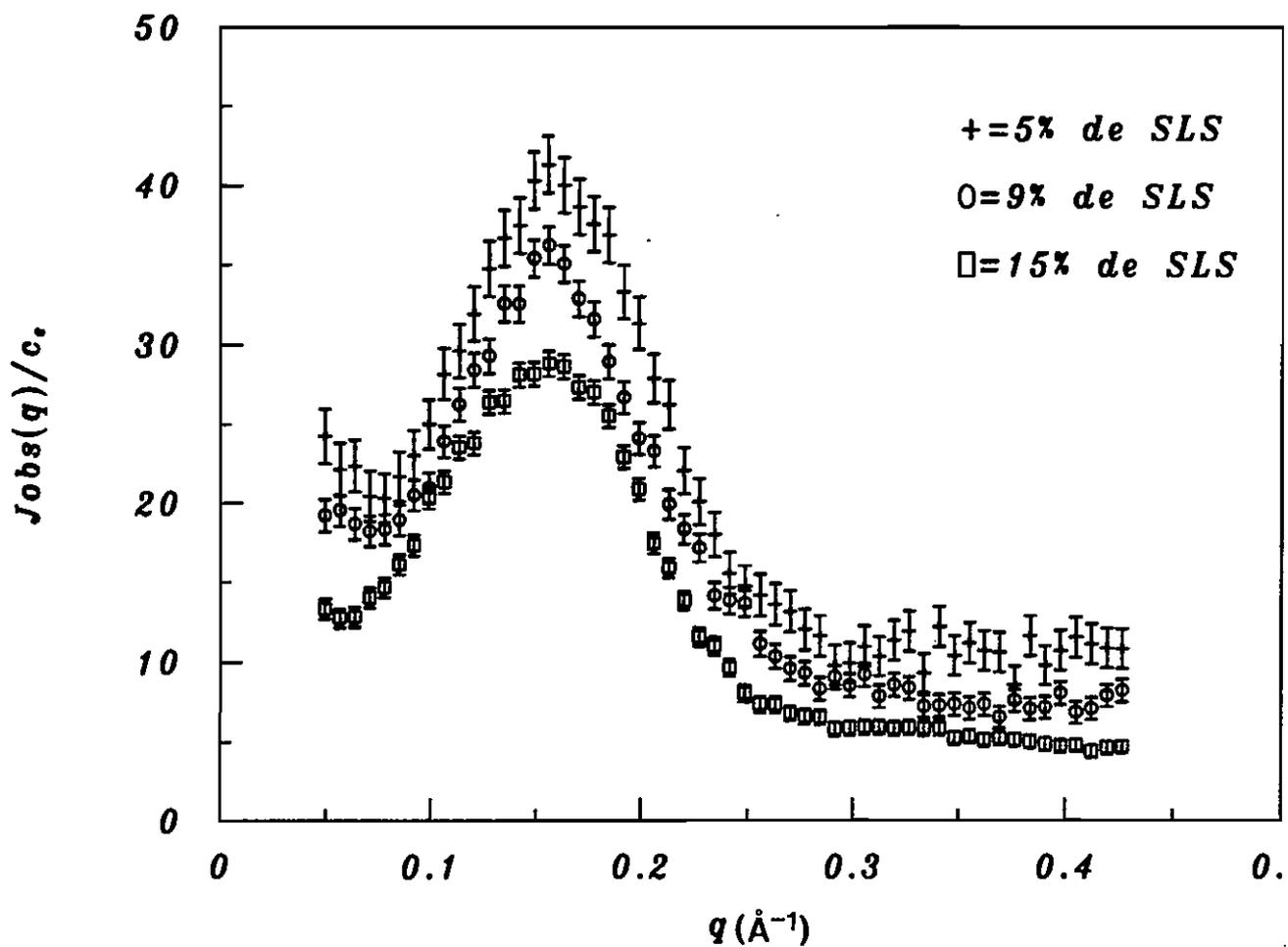


Figura 4: curvas de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para concentrações de 5, 9 e 15% em peso de SLS

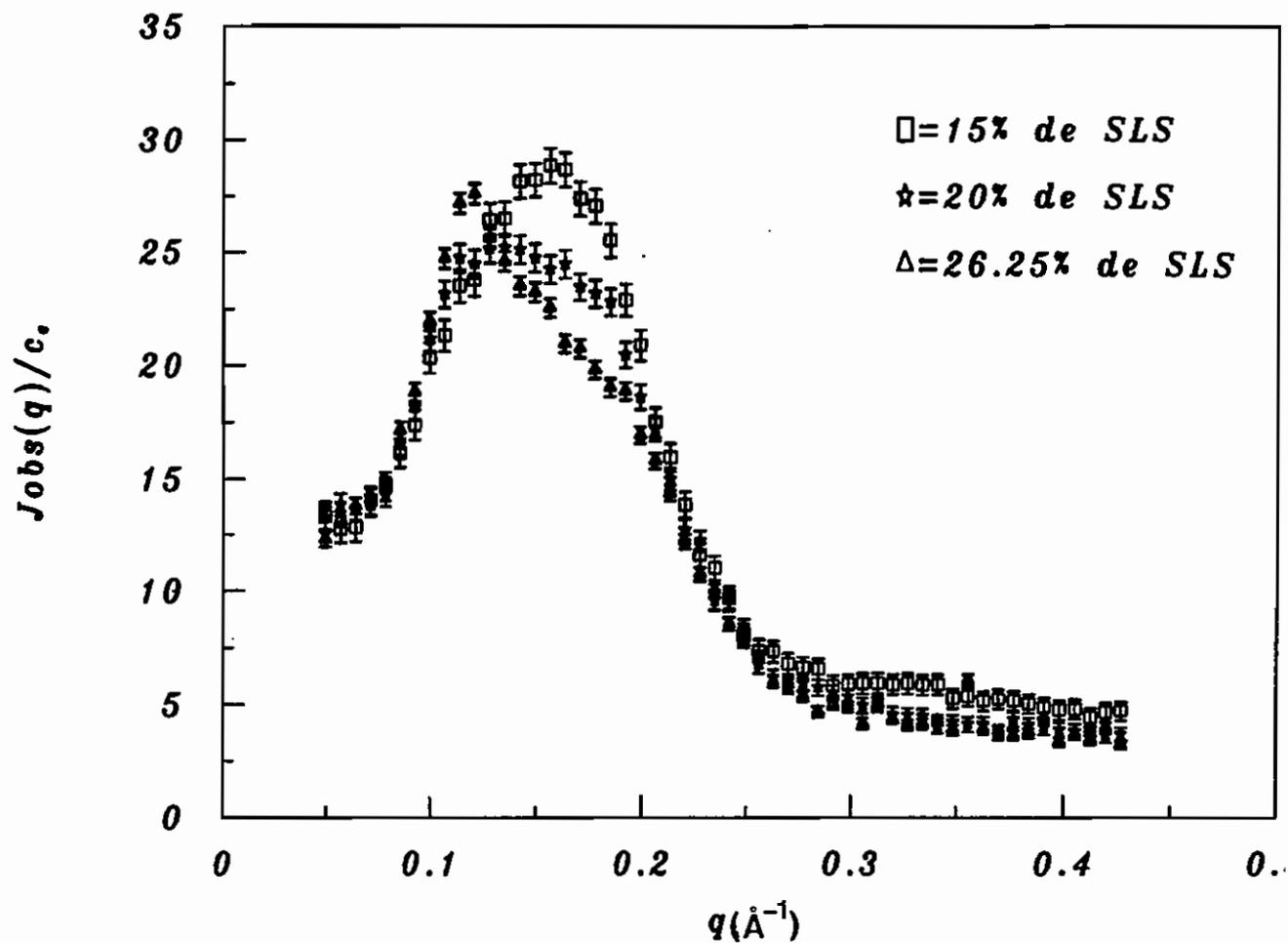


Figura 5: curvas de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para concentrações de 15, 20 e 26.25% em peso de SLS

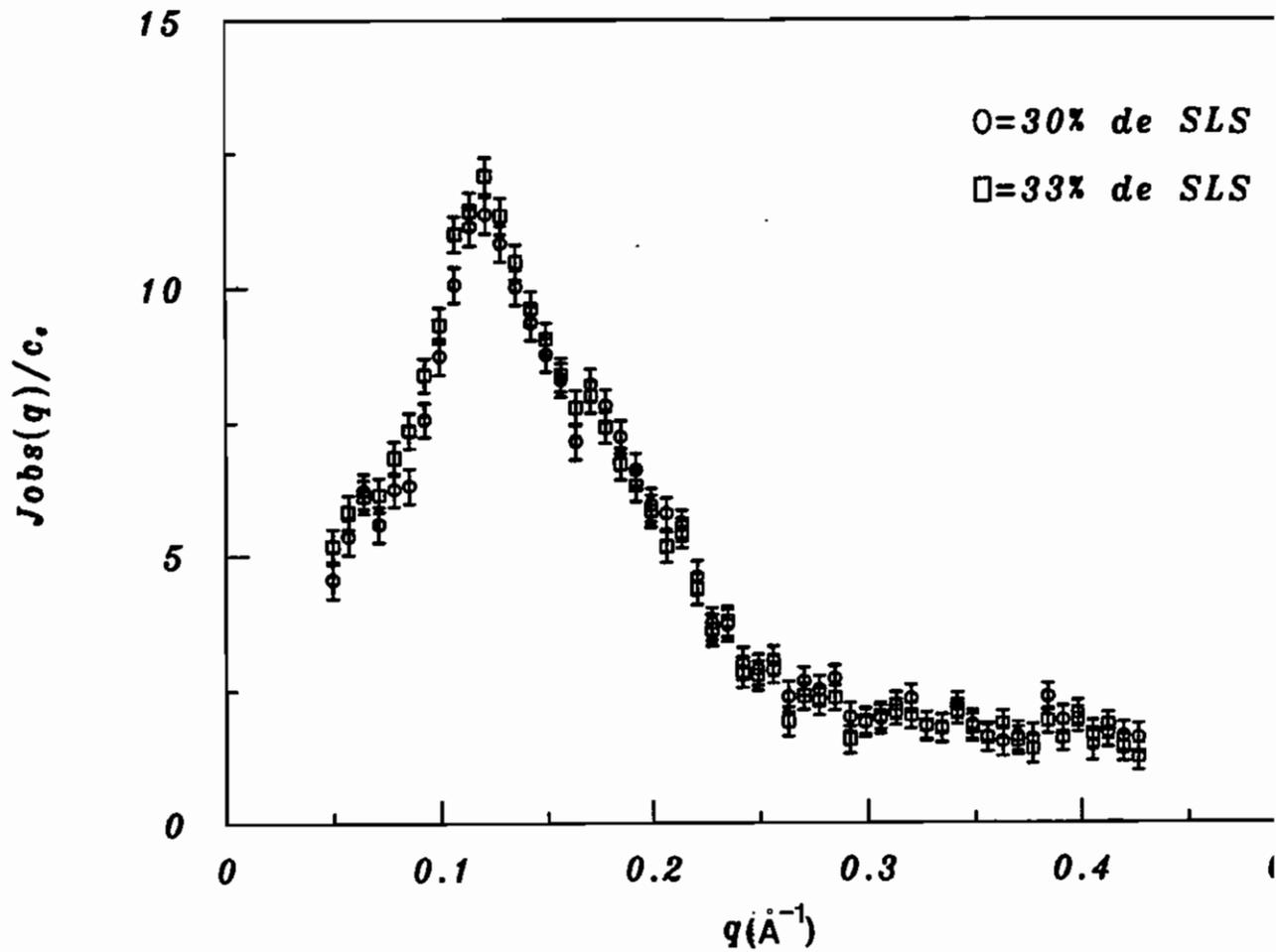


Figura 6: curvas de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para concentrações de 30 e 33% em peso de SLS (a diferença na escala de $Jobs(q)/c_e$ em relação a figura 2 vem do fato que os conjuntos de amostras foram medidos em condições de alinhamento diferentes, apesar de mesma geometria de colimação)

Da figura 5 observamos que para 15% de SLS o pico começa a sofrer influência da função de interferência, sendo que um segundo pico começa a se pronunciar para valores menores em q . A 26.25% de SLS os dois picos são bem definidos. Não mais se observa perda da intensidade da linha de base com o aumento de concentração de SLS, indicando que toda a água deve estar ligada às micelas.

Para todas estas concentrações, foram também obtidos filmes com foco ponto em geometria de Laue; observa-se então, além dos picos em baixo ângulo o halo da parafina amorfa em $s^{-1} = 4.6\text{Å}^{-1}$ ($q = 2\pi s$).

Um terceiro halo em baixo ângulo começa a ser detetável a 33% de SLS, figura 6 (visível por fotografia). A 37% existe uma separação de fases no capilar (vista macroscopicamente através de polarizadores cruzados): fase isotrópica I na parte inferior (figura 7a) e indício de formação de uma nova fase (birrefringente) na parte superior pela presença de efeito de granulação (figura 7b).

A 40% de SLS uma fase $H\alpha^*$ é bem definida (figura 8), obtida a temperatura ambiente. Embora o trabalho de Kèkicheff & Cabane (1987) mencione a entrada na fase $H\alpha$ somente a 30°C (com 38% de SLS), outros autores (Reiss-Husson & Luzzati, 1964, 1966; Leigh *et al.*, 1981) mencionam a existência de fase hexagonal a 24-25°C (com 40% de SLS). Nós observamos que a fase com cadeia estendida (cristais hidratados em excesso de água) poderia ocorrer a 22°C, mas depois de um processo de aquecimento e resfriamento a fase $H\alpha$ se mantinha a temperatura ambiente (confirmada através da presença a alto ângulo da banda difusa da parafina - s^{-1} da ordem de 4.6Å)

Os diagramas de difração para as temperaturas mais altas são apresentados na figura 9: observamos um conjunto de reflexões cujas posições se encontram na razão 1:3:4:7, confirmando uma estrutura hexagonal bidimensional $H\alpha$. Notamos também um efeito de textura que se pronuncia com o aumento de temperatura. Observamos que este efeito está intrinsecamente relacionado com o tempo de permanência no capilar e tendência a formação e crescimento de microcristalites (lembrando que na presente geometria as amostras estavam fixas durante o período de exposição).

* As reflexões permitidas no caso de uma simetria hexagonal bidimensional (grupo espacial $p6m$) são dadas por $s(h,k) = 1/a(\sqrt{3}/2)(h^2+k^2+hk)^{1/2}$, onde a é a dimensão da cela unitária e h,k são os índices de Miller da reflexão (Luzzati, 1968 e International Tables for X-Ray Crystallography, vol.II, pag.113).



Figura 7: amostra de 37% em peso de SLS: separação de fases no capilar: (a) fase isotrópica (parte inferior do capilar); (b) início de formação de uma nova fase (parte superior do capilar)

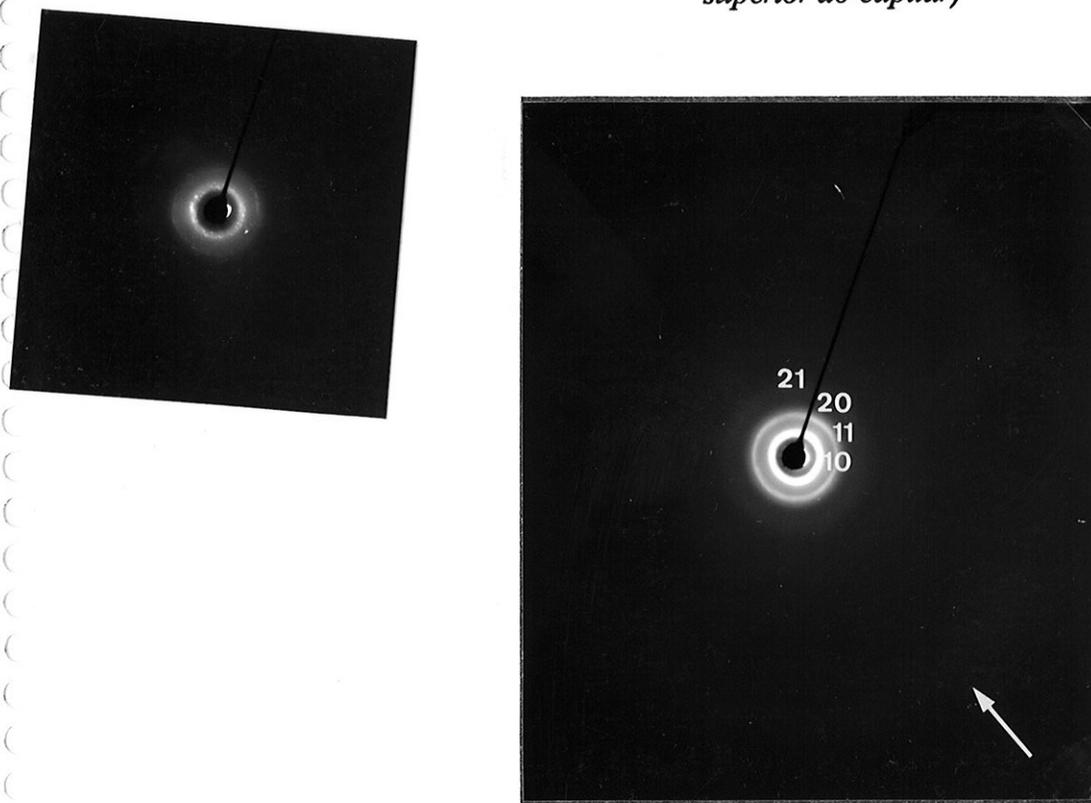


Figura 8: amostra de 40% em peso de SLS: fase H_{α} . Presença de 5 picos de interferência com valores de s^{-1} ($q=2\pi s$) na razão 1:√3:√4:√7:√9 (2 últimos muito fracos e próximos). A flecha indica a presença da banda difusa da parafina ($s^{-1} \approx 4.6 \text{ \AA}$)

Da figura observamos que a posição dos picos se altera com a temperatura, passando de $s^{-1}=46.5\text{\AA}$ ($T=25^{\circ}\text{C}$) para 46.0\AA ($T=30^{\circ}\text{C}$), 45.7\AA ($T=40^{\circ}\text{C}$) e 43.0 ($T=70^{\circ}\text{C}$). Consequentemente, o parâmetro de rede a decresce com a temperatura.

Observamos ainda que a $T=25^{\circ}\text{C}$ (figura 8), a 3^a reflexão (F(2,0)) apresenta-se fraca em relação às duas primeiras, diminuindo de intensidade até desaparecer a $T=70^{\circ}\text{C}$ (figura 9.c).

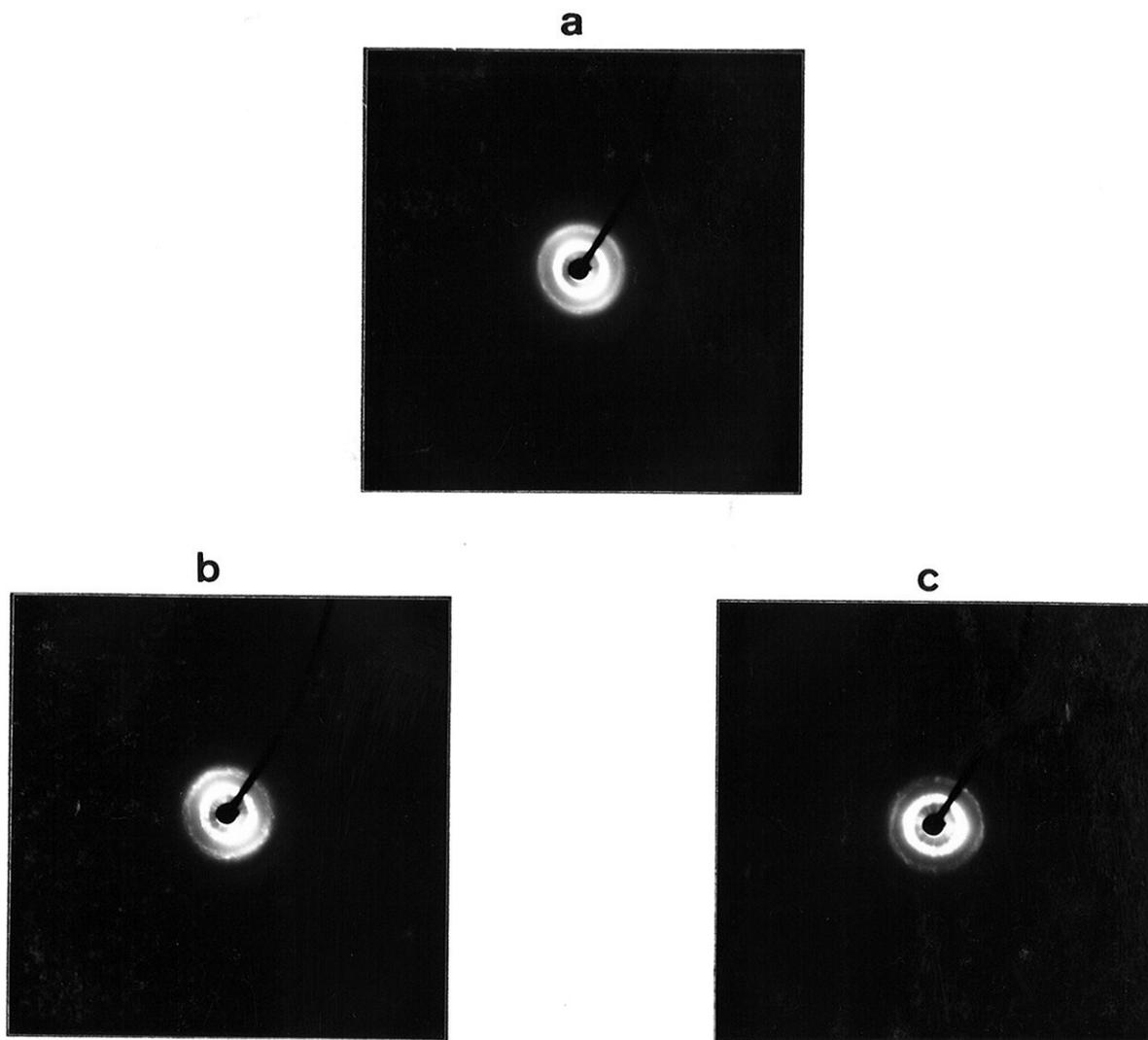


Figura 9: diagramas de difração da fase hexagonal a 40% de SLS e 60% de água, com aumento gradativo da temperatura: (a) 30°C ; (b) 40°C ; (c) 70°C . De (a) para (c) tendência a formação e crescimento de microcristalites, predominantemente relacionados com o tempo de permanência no porta-amostra.

3.5.2) Sistema Ternário SLS/água/decanol:

3.5.2.1) As Fases Isotrópicas Ternárias e a Transição de Fase I→Nc

A figura 10 apresenta curvas de SAXS para as amostras AM1, AM2 e AM3, normalizadas pelas respectivas concentrações eletrônicas c_e (tabela IV).

Da figura observamos uma variação da posição do pico de interferência, assim como um pronunciamento do 2º pico, com o aumento de decanol. Dos resultados de fotografia -método de Laue (livres do efeito borrão da geometria do feixe) observamos que o valor da posição do 1º pico (em s^{-1}) cresceu de 52Å (Md=0) para 57Å na fase isotrópica AM4 (25.44% de SLS, 71.84% de água e 2.72% de decanol - Mw=45.2, Md=0.195) que coexiste com uma fase nemática Nc. Já na fase Nc estudada (figura 12) com Md=0.286, a posição deste pico é da ordem de 60Å. O 2º pico em 30Å torna-se uma segunda ordem do primeiro. A fase Nc é fortemente caracterizada pela presença de ordem orientacional, conforme observamos na figura 12.

3.5.2.2) Caracterização das Fases Nemáticas

Da figura (12.a) observamos que os dois máximos na fase Nc tem a mesma direção preferencial, determinados por orientação superficial. A figura corresponde a uma amostra logo após a preparação. Com o tempo, a orientação superficial torna-se mais pronunciada e os picos aparecem na direção equatorial (perpendicular ao eixo do capilar). O resultado é facilmente entendido: micelas cilíndricas se orientam preferencialmente com seus eixos paralelos ao do capilar, dando uma orientação preferencial equatorial para os picos de difração. Estes correspondem à distância média entre micelas adjacentes na direção das cadeias de anfífilos, ou seja, direção perpendicular a n na fase Nc (Amaral *et al.*, 1979; Charvolin *et al.*, 1979).

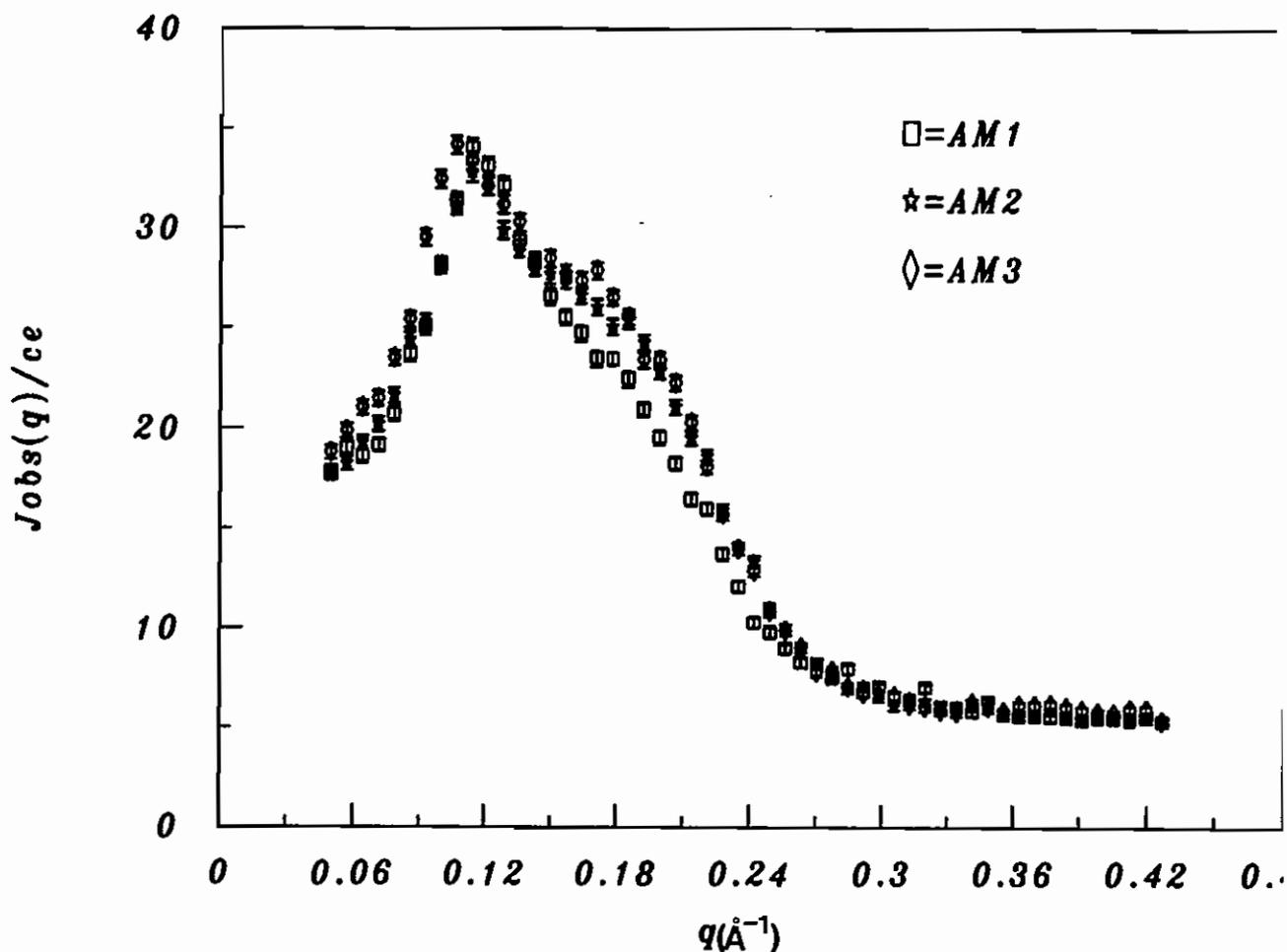


Figura 10: curvas de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostras isotrópicas AM1, AM2 e AM3, obtidas a uma razão molar água/SLS, $M_w = 45.2$ fixa, e decanol/SLS, $M_d = 0.034, 0.084$ e 0.139 , respectivamente (tabela IV). (A diferença na escala de $Jobs(q)/c_e$ em relação a $M_d = 0$ (figura 5) vem do fato que os conjuntos de amostras foram medidos em condições de alinhamento diferentes, apesar de mesma geometria de colimação)

Entretanto, fases nemáticas Nd apresentam o mesmo tipo de orientação superficial (Amaral *et al.*, 1979). Assim, a caracterização completa da fase Nc foi feita com auxílio de orientação magnética. A fase Nc orientada com campo magnético H horizontal e perpendicular ao eixo do capilar e ao feixe de Raios-X (geometria G_{\perp}), apresenta dois máximos concentrados na direção vertical (figura 12.b), ou seja, as bandas rotacionam para a direção vertical ($n//H$). Com a remoção do magneto e rotação do capilar de 90° em torno de seu eixo (geometria $G_{//}$, orientação magnética residual com H paralelo ao feixe de R-X), os dois máximos aparecem isotropicamente (figura 12.c). Os resultados combinados sem campo (G_0), G_{\perp} e $G_{//}$ definem a fase como Nc (Amaral *et al.*, 1979; Charvolin *et al.*, 1979; Santos Bittencourt & Amaral, 1989; Amaral, 1989).

A fase Nd preparada também foi caracterizada por campo magnético. As figuras 13.a-c, apresentam os resultados em geometrias G_0 , G_{\perp} e $G_{//}$, respectivamente.

O resultado da fase Nd orientada por efeito de superfície (geometria G_0) (figura 13.a) é análogo ao da fase Nc. Entretanto, o campo diretor é mais complexo (Santos Bittencourt & Amaral, 1989): o campo é radial, mas na região central do capilar existe um "escape" do diretor na direção do eixo do capilar. Este "escape" representa uma fração muito pequena do volume, que a difração de R-X não enxerga em geral. A região do volume que tem n quase paralelo ao feixe de R-X não contribui para o pico de difração, pois está fora da condição de difração (Amaral, 1989). Consequentemente, embora o campo diretor na fase Nd seja mais complexo que na fase Nc, a amostra Nd apresenta o mesmo tipo de resultado correspondendo à condição de n_{\perp} ao eixo do capilar e ao feixe de R-X. $G_{//}$ e G_{\perp} correspondem respectivamente às condições de $n//R-X$ e $n_{\perp}R-X$ e ao eixo do capilar. O conjunto G_0 , G_{\perp} e $G_{//}$ permite a caracterização total da fase Nd (Amaral, 1989).

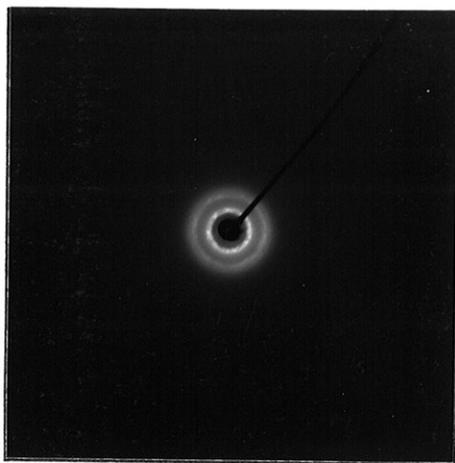


Figura 11: coexistência de fase I-Nc amostra AM4 ($M_w = 45.2$, $M_d = 0.195$).



Figura 12.a: fase Nc ($M_d = 0.286$, $M_w = 45.2$) com orientação superficial (sem campo aplicado - geometria G_0).



Figura 12.b: fase Nc com H presente no plano da figura, na direção horizontal (geometria G_{\perp}).

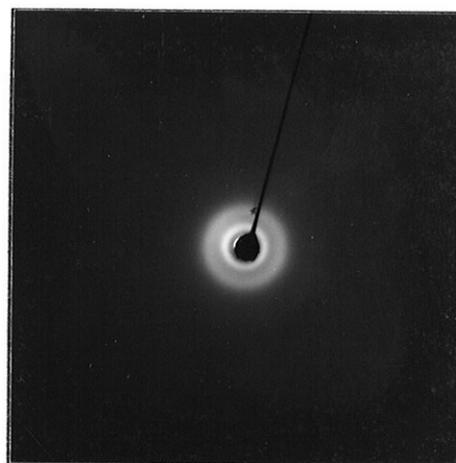


Figura 12.c: fase Nc com orientação magnética residual ($H //$ ao feixe de R-X-geometria $G_{//}$).

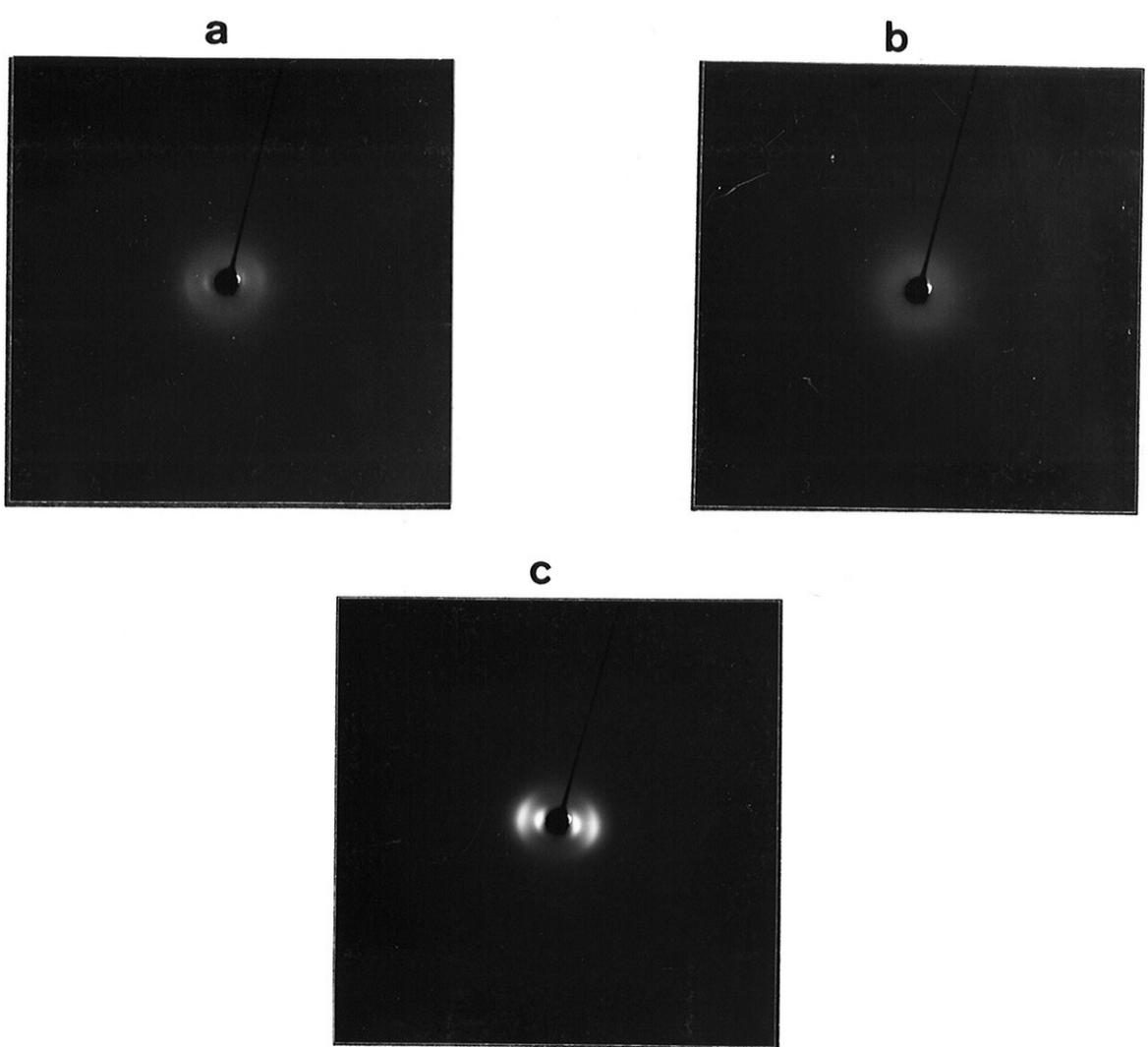


Figura 13: (a) fotografia de difração de Raios-X típica de uma amostra nemática Nd ($M_w=45.1$, $M_d=0.41$) sem campo magnético aplicado (geometria G_0); (b) Nd em geometria G_{\perp} ; (c) Nd orientação magnética residual na direção do feixe de Raios-X ($G_{//}$)

3.5.2.3) Fase Hexagonal H α do sistema SLS/água/decanol

Estudamos uma fase hexagonal com decanol, a temperatura de 25°C e 70°C. Um primeiro ponto importante a ser levantado é a existência de uma fase hexagonal com decanol com uma razão molar água/SLS ($M_w=39.4$) muito maior que numa fase binária do sistema ($M_w=24$ para 40% em peso de SLS em água).

Os resultados de R-X, usando método fotográfico de Laue, de amostras acondicionadas em capilares cilíndricos, não se apresentaram bons. Os espectros de difração mostram picos largos, praticamente sobrepostos, tornando difícil a identificação da fase. A confirmação de que a fase era realmente hexagonal foi feita através de um espectro de Debye-Scherrer da amostra num porta-amostra plano, utilizando uma câmara de Guinier com radiação monocromática. Os espectros para as temperaturas de 25°C e 70°C, das figuras (14.a) e (14.b), respectivamente, apresentam um conjunto de reflexões cujas posições se encontram na razão 1:/3:/4.

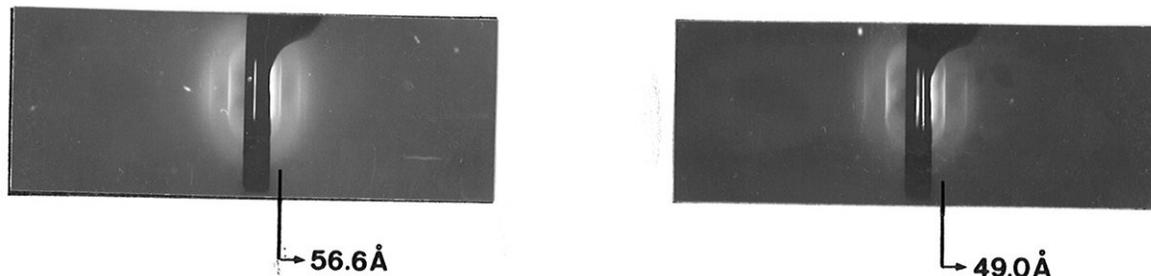


Figura 14: diagramas de difração da fase hexagonal ternária ($M_w=39.4$, $M_d=0.257$): (a) 25°C; (b) 70°C. A posição s^{-1} da primeira reflexão é indicada em cada diagrama.

Capítulo 4

Estudo da Transição de Fase Isotrópica-Hexagonal no Sistema SLS/H₂O

Desde o trabalho pioneiro de Reiss-Husson & Luzzati (1964, 1966) de estudos do sistema SLS/água por espalhamento de Raios-X, definindo a transição da fase isotrópica I para a fase hexagonal H α líquido-cristalina, quase não foram realizados trabalhos em soluções concentradas na fase I. Estudos sobre crescimento micelar no sistema SLS/água (Missel *et al.*, 1980, 1983; Ikeda *et al.*, 1980 e 1981; Hayashi & Ikeda, 1980; Corti & Degiorgio, 1978, 1979 e 1981), focalizados no efeito de adição de sal, foram feitos a baixa concentração de anfílico (abaixo de 5% em peso de SLS). Mesmo quando focalizados nos efeitos de interações intermicelares, com determinação da função de interferência entre micelas, estes estudos se restringem, em geral, a concentrações menores que 15% de SLS (Hayter & Penfold, 1981b, 1983; Cabane *et al.*, 1985, Zemb & Charpin, 1985; Triolo *et al.*, 1985; Sheu *et al.*, 1985, 1986; Chen, 1986, Wu *et al.*, 1987; Sheu & Chen, 1988; Bezzobotnov *et al.*, 1988; Borbèly *et al.*, 1989; Chen & Sheu, 1990).

Hendrikx & Charvolin (1981) trabalhando com o sistema decil sulfato de sódio (SdS)/água/decanol focalizam as fases concentradas líquido-cristalinas em torno do domínio nemático do sistema. A transição isotrópico-nemática tem sido extensivamente investigada, mas tais estudos focalizam a fase nemática, sem correlacioná-la ao enfoque físico-químico dado aos sistemas micelares diluídos. Por outro lado, foram feitos trabalhos mais recentes (Wood & McDonald, 1985; Kèkicheff & Cabane, 1987) nas fases intermediárias entre a H α e a lamelar L α do sistema SLS/água, mas sem focalização na fase isotrópica.

A motivação do presente estudo foi a localização do domínio nemático no sistema SLS/água/decanol (Amaral, Marcondes Helene, Santos Bittencourt & Itri, 1987; Amaral & Marcondes Helene, 1988). Pretendemos investigar em maior detalhe a mudança na forma das micelas nas soluções isotrópicas concentradas. Para isso, neste capítulo focalizaremos nossa atenção no estudo do sistema binário SLS/água, sem aditivos, nas soluções isotrópicas e na transição I-H α .

As amostras foram investigadas por difração de R-X (método fotográfico-geometria de Laue), à temperatura ambiente. As fotografias são mais adequadas ao tipo de análise que apresentaremos, pois são livres dos efeitos de borrão causados pela geometria do feixe linha. As intensidades relativas das difrações foram determinadas através de um microdensitômetro linear.

Neste capítulo faremos uma análise do sistema binário SLS/água via relações de volume ocupados por anfifílico e água, conforme descrevemos a seguir.

4.1) Método de Análise

Os volumes ocupados pela água ($v_{\text{água}}$) e pelo anfifílico (v_{anf}) estão na razão (Husson *et al.*, 1960):

$$\frac{v_{\text{anf}}}{v_{\text{água}}} = \frac{\bar{v}_{\text{anf}} \cdot (\phi)}{\bar{v}_{\text{água}} \cdot (1-\phi)} \quad (4.1)$$

onde \bar{v}_{anf} e $\bar{v}_{\text{água}}$ são os volumes específicos parciais do anfifílico e da água respectivamente; ϕ é a concentração em peso do anfifílico em solução.

Supondo que as micelas estão arranjadas em uma dada estrutura com cela unitária de volume v_{cela} , temos

$$v_{\text{anf}} + v_{\text{água}} = v_{\text{cela}} \quad (4.2)$$

Substituindo (4.2) em (4.1) chegamos a:

$$c_v = \frac{v_{\text{anf}}}{v_{\text{cela}}} \left[1 + \left[\frac{\bar{v}_{\text{água}} \cdot (1-\phi)}{\bar{v}_{\text{anf}} \cdot \phi} \right] \right]^{-1} \quad (4.3)$$

onde c_v = concentração em volume do anfifílico.

Diferentes expressões são então obtidas supondo casos particulares de estrutura e de forma micelares. Por exemplo:

(1) micelas esféricas de raio R em uma cela cúbica com parâmetro de rede a :

$$R = a[3c_v/4\pi]^{1/3} \quad (4.4a)$$

e para estrutura FCC: (4 elementos por cela)

$$R = a[3c_v/16\pi]^{1/3} \quad (4.4b)$$

(2) estrutura hexagonal com parâmetros de cela unitária a e c , para várias formas micelares:

micelas cilíndricas de raio R e tamanho L :

$$\frac{L}{c} = \frac{\sqrt{3}c_v}{2\pi} \left[\frac{a}{R} \right]^2 \quad (4.5)$$

esfero-cilindros com tamanho interno l ($L=l+2R$, anisometria $\nu = L/2R$):

$$(\pi R^2 l + 4/3\pi R^3)/c = \sqrt{3}c_v a^2/2 \quad (4.6)$$

esferóides prolatos de revolução com eixo menor R e eixo maior l , anisometria $\nu = l/R$ ($L=2l=2\nu R$):

$$\frac{L}{c} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} c_v \left[\frac{a}{R} \right]^2 \quad (4.7)$$

4.2) Resultados

A tabela I apresenta os valores de s^{-1} das posições dos picos em função da concentração de SLS.

Para concentrações até 10% em peso de SLS existe a presença de um pico centrado em $s^{-1} = 36\text{Å}$, conforme já visto também através das curvas de SAXS. A posição do pico não se altera com a concentração, uma vez que o mesmo está fortemente relacionado com a estrutura interna da micela (Reiss-Husson & Luzzati, 1964, 1966; Itri, 1986).

Modelagem de um fator de forma esférico às curvas de SAXS de 5 e 9% de SLS (Itri, 1986) confirmou dimensões micelares compatíveis com resultados de espalhamento de luz (Missel *et al.*, 1980, 1983; Corti & Degiorgio, 1978, 1979, 1981): raio hidrofóbico de 16.7Å (cadeia estendida) e raio total de 25Å . Este estudo da forma micelar a baixas concentrações será analisado em detalhes no capítulo 5.

Da tabela I podemos notar que para concentrações igual ou maiores que 20% de SLS, a razão entre os valores de s^{-1} dos dois primeiros picos de interferência tendem a $\sqrt{1/3}$. Entretanto, a presença de intenso pico intramicelar pode influenciar fortemente a posição do segundo pico de interferência na fase I; nós preferimos então focalizar inicialmente a nossa discussão somente sobre o valor de s^{-1} do primeiro pico de interferência, uma vez que a posição deste pico é pouco influenciada pelo fator de forma micelar.

Na fase H α cinco picos de interferência aparecem, com valores de s^{-1} na razão $\sqrt{1/3}:\sqrt{4/3}:\sqrt{7/3}:\sqrt{9/3}$ (os últimos dois picos são muito fracos e próximos, sendo de fato difícil de resolver); eles fornecem um parâmetro de rede $a = 53.7 \pm 0.3\text{Å}$. Deve ser ressaltado que esta distância em s^{-1} coincide com o pico de interferência observado na fase I a 26.25% de SLS. Estes resultados não diferem dos de Reiss-Husson & Luzzati (1964, 1966), que sugeriram a existência de micelas cilíndricas já na fase I.

TABELA I
Posição dos picos de difração de R-X como uma função da concentração de SLS

Φ (% em peso)	$[\Phi]$ (Molar)	$s^{-1}(\text{Å})$
5	0.17	36.0±0.5
9	0.31	36.0±0.5
15	0.52	33.8±0.5
20	0.69	57.5±1.0 32.5±0.5
26.25	0.91	53.0±1.0 29.5±0.5
30	1.04	48.3±0.7 26.5±0.5
33	1.14	48.0±1.5 27.3±0.7 (19.2±1.0)
37	1.28	(a) 47.6±1.0 26.8±0.2 (20.0±1.0)
		(b) 46.0±0.05 26.9±0.1 (17.9±0.1)
40	1.39	46.5±0.5 26.4±0.1 23.1±0.1 17.1±0.2 15.1±0.2

Para 37% em peso de SLS houve uma separação de fases no capilar:(a) fase isotrópica I na parte inferior do capilar; (b) indício da formação de uma nova fase na parte superior do capilar (vide figura 7 do capítulo 3). As reflexões entre parêntesis são muito fracas e difíceis de medir.

Por outro lado, a região de concentrações menores (até 16% de SLS) vem sendo muito estudada por espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS); tais resultados dão picos fortemente relacionados com a interferência entre micelas, por causa da diferença no fator de forma micelar entre SAXS e SANS. Resultados de SANS (Hayter & Penfold, 1981b, 1983; Cabane *et al.*, 1985, Zemb & Charpin, 1985; Triolo *et al.*, 1985; Sheu *et al.*, 1985, 1986; Chen, 1986, Wu *et al.*, 1987; Sheu & Chen, 1988; Bezzobotnov *et al.*, 1988; Borbely *et al.*, 1989; Chen & Sheu, 1990) tem sido interpretados em termos de micelas esféricas (ou esferóides levemente anisométricos); a posição do pico de difração medido é uma composição do pico da função de interferência com o fator de forma micelar. Um modelo completo ajustando as curvas de espalhamento pode reduzir o raio micelar total em torno de 22Å mas deixa praticamente inalterado o raio parafínico (detalhes deste tipo de análise serão aprofundados no capítulo 6).

A tabela II apresenta as posições dos picos de difração (s^{-1}) obtidos via os picos de fatores de estrutura extraídos das curvas de SANS de soluções micelares de SLS, a temperatura de 40°C, em diferentes concentrações molares (Wu *et al.*, 1987; Chen & Sheu, 1990). Embora trabalhamos em temperatura diferente (ambiente), utilizaremos os dados de SANS a baixas concentrações para uma análise qualitativa da evolução dos picos com o aumento de concentração.

Pretendemos analisar nossos resultados visando fazer uma ponte entre o enfoque micelar a baixas concentrações e o enfoque líquido-cristalino dado a concentrações mais altas. Para efeito comparativo com os dados de SANS nossos resultados são apresentados como uma função da molaridade uma vez que os resultados de SANS são em D₂O enquanto nossos resultados são em água.

4.3) Discussão

Os estudos iniciais da fase H_α (Luzzati *et al.*, 1960; Husson *et al.*, 1960) postularam ser a fase formada por cilindros "infinitos", e os dados de R-X vem sendo interpretados com a hipótese de distribuição homogênea de anfifílico e água no plano perpendicular aos cilindros, na mesma proporção como no sistema total. esta hipótese permite a derivação das dimensões da secção transversal do cilindro a partir da distância de repetição medida (eq.(4.5) supondo L=c). Este procedimento

leva, sistematicamente, ao valor do raio parafínico do cilindro menor que o tamanho de uma cadeia estendida. Em nosso caso, para concentração de 40% em peso de SLS temos um raio parafínico de 15.7Å (cadeia estendida 16.7Å - obtida da fórmula de Tanford: $l = 1.5 + 1.265n_c$, onde n_c = número de átomos de carbono da cadeia alquila (Tanford, 1972). O raio total obtido por tal formalismo é de 17.0Å; devemos remarcar que este é, na realidade, um "raio total efetivo", correspondendo ao volume das cabeças polares excluindo toda a água. Na realidade o raio total micelar é muito maior, com pelo menos uma camada de 4.6Å de espessura (Stigter, 1964, 1966) com uma quantidade considerável (mas não facilmente definida) de água.

TABELA II

Posição dos picos do fator de estrutura de soluções micelares de SLS, a $T = 40^\circ\text{C}$.

[Φ]Molar	$s^{-1}(\text{Å})$
0.03	110.8
0.06	94.2
0.12	81.9 38.5
0.25	69.8 33.1
0.50	58.9 29.0

Os dados foram extraídos dos trabalhos de Wu *et al.* (1987) e Chen & Sheu (1990) (Os fatores de estrutura são obtidos das curvas de SANS via modelagem do fator de forma e da função de interferência entre micelas).

Devemos enfatizar entretanto, que na fase isotrópica encontramos micelas esféricas e cilíndricas com raio parafínico igual ou maior que o tamanho de uma molécula estendida (Missel *et al.*, 1980, 1983; Hayter & Penfold, 1981b, 1983; Cabane *et al.*, 1985; Zemb & Charpin, 1985; Shen *et al.*, 1985; Chen, 1986; Itri, 1986; Wu *et al.*, 1987; Chen e Sheu, 1990). Isto significaria que o raio do cilindro encolheria com o aumento da concentração de anfifílico.

Em estudos mais recentes e detalhados da fase $H\alpha$ (Wood & McDonald, 1985; Kékicheff & Cabane, 1987) e das transições através das fases intermediárias para a fase lamelar $L\alpha$, tornou-se clara a necessidade de levar em conta o tamanho do cilindro. Verificou-se um crescimento axial de cilindros com raio substancialmente constante (aquele de uma cadeia estendida) para o sistema oleato de potássio/água (Wood & McDonald, 1985) por análise detalhada da dependência do tamanho da cela unitária com a composição das fases hexagonais. Para o sistema SLS/água os mesmos autores indicaram crescimento do raio do cilindro mesmo acima do valor da cadeia estendida; isto foi interpretado em termos de uma secção transversal elíptica levando, em concentrações maiores, a uma fase hexagonal distorcida. Contração do cilindro foi considerada mais improvável, uma vez que a fração em volume do anfifílico aumenta com sua fração em massa. Kékicheff & Cabane (1987) concluíram que o raio do cilindro crescia na fase $H\alpha$ com a concentração até o valor da cadeia estendida, atingido na vizinhança da fase monoclínica $M\alpha$ (ou fase hexagonal distorcida). Nestes estudos de fase $H\alpha$ nenhuma comparação foi feita com resultados na fase isotrópica. Apenas num trabalho recente de Auvray *et al.*, (1989) foram estudadas uma série de fases intermediárias desde as fases micelares até lamelares do sistema à base de brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB), em diferentes solventes polares (água, formamida e glicerol). Os autores observaram cilindros alongados na fase $H\alpha$ na presença de água, que se deformam nas vizinhanças na transição de fase $H\alpha \rightarrow M\alpha$. Já na presença dos outros dois solventes os cilindros são finitos nas fases $H\alpha$, ocorrendo crescimento nas vizinhanças da transição de fase $H\alpha$ para cúbica $Q\alpha$ (não foi detectada a fase $M\alpha$ nestes casos).

O ponto a ser enfatizado é que para o sistema SLS/água, se consideramos as transições $I \rightarrow H\alpha \rightarrow M\alpha$, o panorama seria de micelas com raio parafínico compatíveis com o tamanho estendido em ambas as fases I e $M\alpha$, mas menores na fase $H\alpha$, o que parece muito estranho. Nós consideramos mais razoável admitir a possibilidade de um raio micelar constante (aquele de uma cadeia estendida) nas fases I e $H\alpha$.

Para verificar esta alternativa, fizemos um modelo ajustando as intensidades dos picos de difração na fase H α . Ajustamos um fator de forma cilíndrico (Oster & Riley, 1952b) assumindo a seguinte função distribuição de densidade eletrônica radial $\rho(r)$: uma região parafínica interna com $\rho_{\text{par}}=0.275 \text{ e}/\text{Å}^3$ e raio R_{par} e uma camada mais externa contendo as cabeças polares e a água de hidratação, com ρ_{pol} e raio total R_{pol} . Para a região externa ($r > R_{\text{pol}}$) assumimos o valor da água $\rho_0 = \rho_{\text{água}} = 0.327 \text{ e}/\text{Å}^3$.

$$|F(s)|^2 = [(\rho_{\text{par}} - \rho_{\text{pol}})R_{\text{par}}J_1(qR_{\text{par}}) + (\rho_{\text{pol}} - \rho_{\text{água}})R_{\text{pol}}J_1(qR_{\text{pol}})]^2 (1/q^2) \quad (4.8)$$

onde $J_1(qR)$ é a função de Bessel de 1ª ordem.

A intensidade teórica calculada é comparada com as intensidades corrigidas das linhas de difração da fase H α na figura 1. As intensidades observadas foram medidas com microdensitômetro e corrigidas por fatores de multiplicidade e de polarização de Lorentz, assim como fator estimado de Debye-Waller ($\langle u \rangle = 2\text{Å}$)

Focalizamos o ajuste sobre as três primeiras linhas de difração, que são bem definidas. Obtivemos um bom ajuste para $R_{\text{pol}}=21.3\text{Å}$, $R_{\text{par}}=16.7\text{Å}$ e $\rho_{\text{pol}}=0.44 \text{ e}/\text{Å}^3$. O valor de ρ_{pol} corresponde, na realidade, a um valor efetivo, uma vez que a camada polar contém uma considerável quantidade de água. Devemos ressaltar, entretanto, que também é possível obter um ajuste razoável com $R_{\text{par}}=15.7\text{Å}$, devido a correlação entre os dois outros parâmetros de ajuste R_{pol} e ρ_{pol} .

Consideraremos agora a análise das distâncias intermicelares via relações de volumes ocupados por micelas e água supondo algumas formas possíveis para micelas: cilindros, esfero-cilindros (Israelachvili *et al.*, 1976; Missel *et al.*, 1980, 1983; Ikeda, 1984) e esferóides de revolução (da qual a esfera é um caso particular).

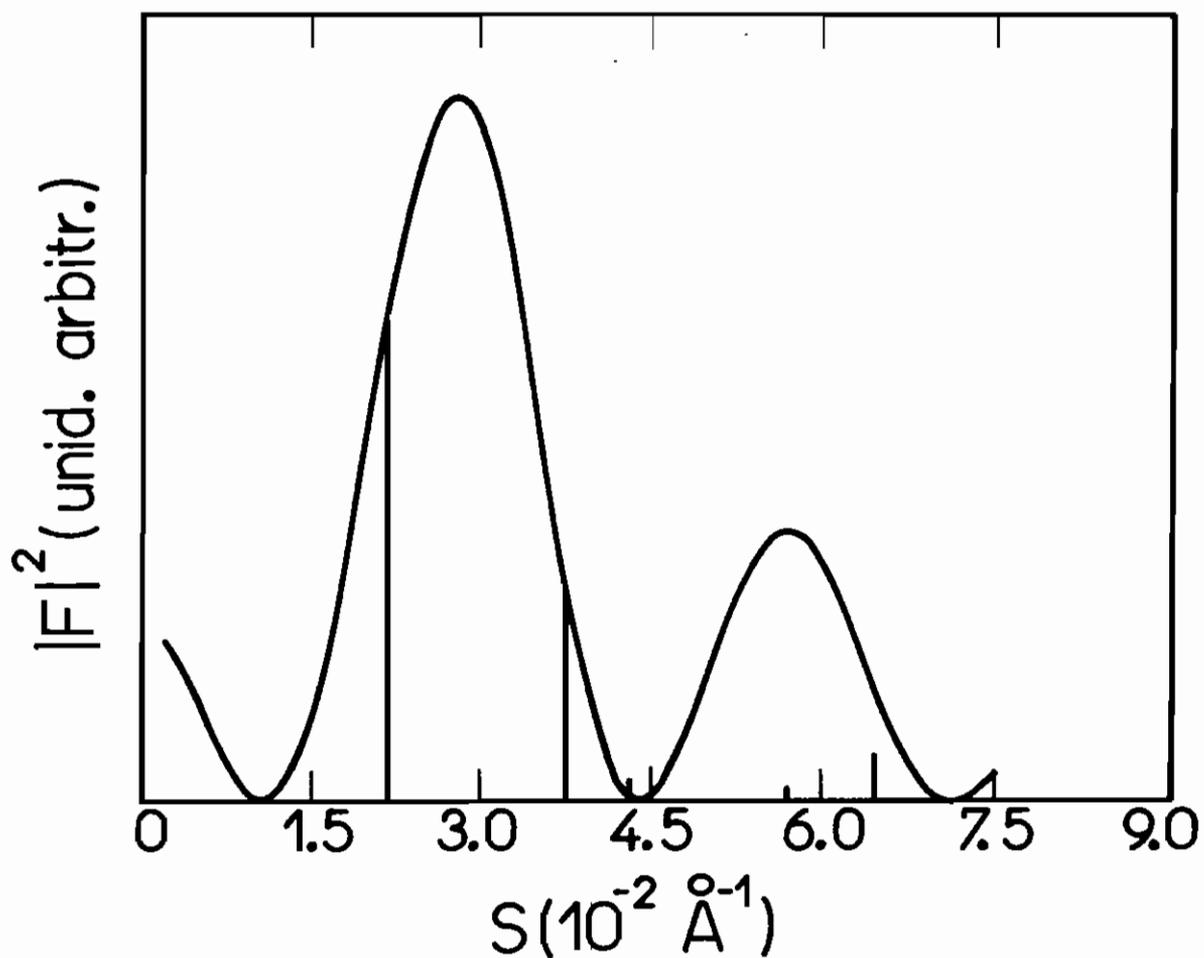


Figura 1 : curva de $|F(s)|^2$ calculada e valores corrigidos (linhas verticais) de $|F(hk0)|^2$ para a fase H α .

4.3.1) Análise supondo Ordem Hexagonal Bidimensional

Com um raio parafínico R_{par} conhecido, vamos considerar a existência de quantidades não desprezíveis de água na direção do eixo ζ , perpendicular ao plano com ordem bidimensional. Para micelas de tamanho L é possível obter a razão L/c como função da concentração para duas formas micelares: cilindros finitos e esferóides. A figura 2 apresenta os resultados obtidos, usando nossos dados de R-X (associando o valor de pico s^{-1} ao d_{100}). Incluímos os resultados para a fase I concentrada com o intuito de testar a possibilidade de ordem local bidimensional.

Para micelas cilíndricas, o valor $R_{\text{par}}=15.7\text{Å}$ corresponde a imposição de cilindros infinitos na fase $H\alpha$ enquanto $R_{\text{par}}=16.7\text{Å}$ (cadeia estendida) leva a considerável quantidade de água entre micelas na direção ζ na fase $H\alpha$ ($L/c=0.88\pm 0.02$). É importante notarmos que para $R_{\text{par}}=16.7\text{Å}$ chegamos a um raio total efetivo de $R=18.1\text{Å}$; estes valores serão usados como dimensões micelares mínimas.

Observamos da figura 2 que a forma esferoidal leva a $L/c=1.32$ na fase $H\alpha$, ou seja, a micela não pode estar paralela ao eixo ζ .

Para melhor visualizarmos a situação, seja uma micela de tamanho L (figura 3) inclinada de um certo ângulo α ($0\leq\alpha\leq 90^\circ$) em relação ao eixo ζ de uma cela hexagonal.

Seja $d_a = L \sin\alpha$, a projeção de L segundo o eixo a da cela, e $d_c = L \cos\alpha$, a projeção de L segundo ζ . Das relações $d_a/a \leq 1$ e $d_c/c \leq 1$, temos duas condições:

$$\frac{L \cos\alpha}{c} \leq 1 \quad (\text{i}) \quad \text{e} \quad \frac{L \sin\alpha}{a} \leq 1 \quad (\text{ii})$$

o que significa da condição (i) (para $L/c=1.32$) que o eixo longo do elipsóide deve formar um ângulo $\alpha \geq 40.7^\circ$ com a direção ζ . Esta condição junto com o valor de $a=53.7\text{Å}$ leva a uma razão axial ($\nu=L/2R$) que varia de 1.5 (para $\alpha=90^\circ$) a 2.3 (para $\alpha=40.7^\circ$). Vamos abandonar pelo momento a possibilidade de forma elipsoidal, pois teríamos nesse caso anisotropia orientacional, ou ordem orientacional de curto alcance na fase isotrópica, com elipsóides de baixa razão axial; esta possibilidade corresponde na verdade a uma ordem 3D e não 2D, e será discutida mais adiante.

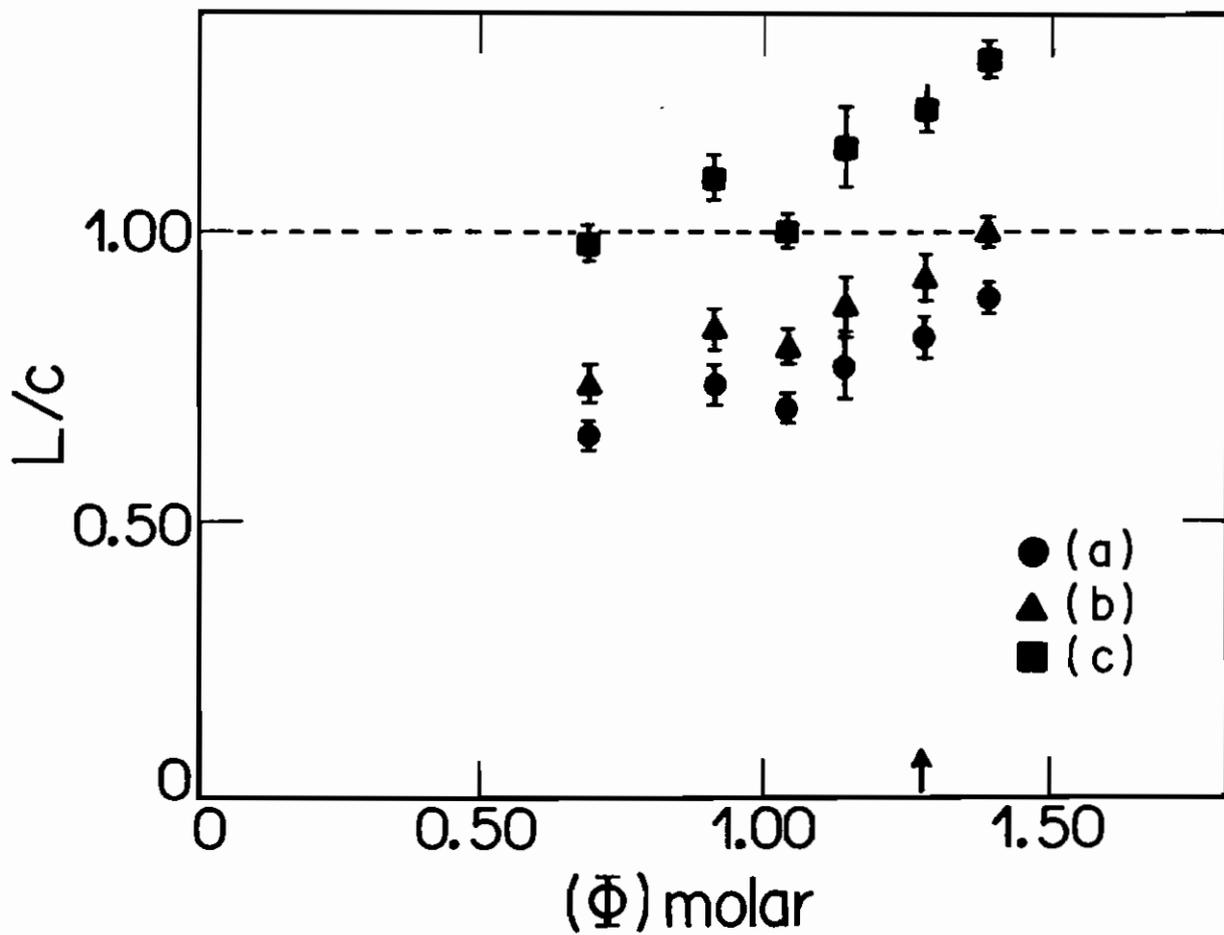


Figura 2: resultados da análise em termos da estrutura hexagonal bidimensional. Razão entre o tamanho micelar L e o parâmetro de rede ξ em função da concentração molar $[\Phi]$ considerando:

- (a) $R_{par} = 16.7 \text{ \AA}$, micelas cilíndricas
- (b) $R_{par} = 15.7 \text{ \AA}$, micelas cilíndricas
- (c) $R_{par} = 16.7 \text{ \AA}$, micelas elipsoidais

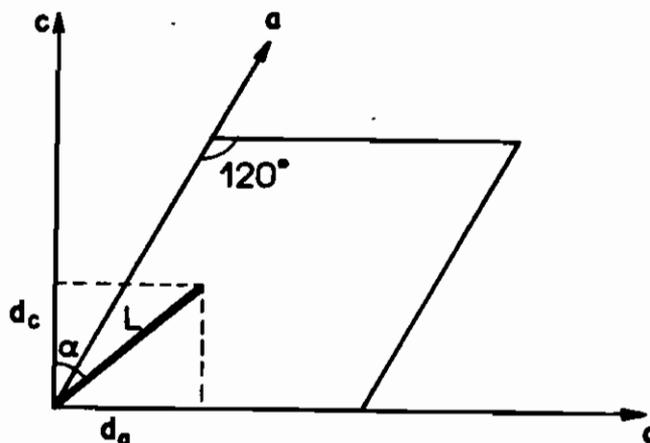


Figura 3

Para obtermos o valor de L para cilindros e esfero-cilindros é necessário termos uma hipótese adicional sobre a distribuição de água entre micelas. Vamos definir

$d_{ag}^c = c - L$, como a distância intermicelar preenchida com água na direção c e

$d_{ag}^p = a - 2R$, como a distância intermicelar preenchida com água no plano com ordem hexagonal

Se impusermos que $d_{ag}^c = d_{ag}^p$ (distribuição isotrópica de água) obteremos os resultados apresentados nas figuras 4 e 5. Os valores L_i e ν_i para a fase $H\alpha$ são dados na Tabela III. Estas figuras 4 e 5 evidenciam o processo de crescimento das micelas na transição de fase $I \rightarrow H\alpha$. Para a forma mais provável, que é o esfero-cilindro (pois o corpo de um cilindro e final semi-esférico é termodinamicamente mais estável para uma micela - Israelachvili *et al.*, 1976; Ikeda 1984), a razão axial cresce de 4.1 para 6.3; mas o tamanho máximo (230Å) não corresponde a um "cilindro infinito".

Concluimos assim, que a hipótese restrita de distribuição homogênea e isotrópica de água leva a micelas de tamanho finito na fase $H\alpha$.

Vale a pena ressaltar que o resultado de difração de uma estrutura hexagonal bidimensional em $H\alpha$ significa um "cilindro infinito" como a unidade difratante, mas não significa necessariamente uma "micela cilíndrica infinita". O cilindro difratante pode ser feito de anfifílico/água.

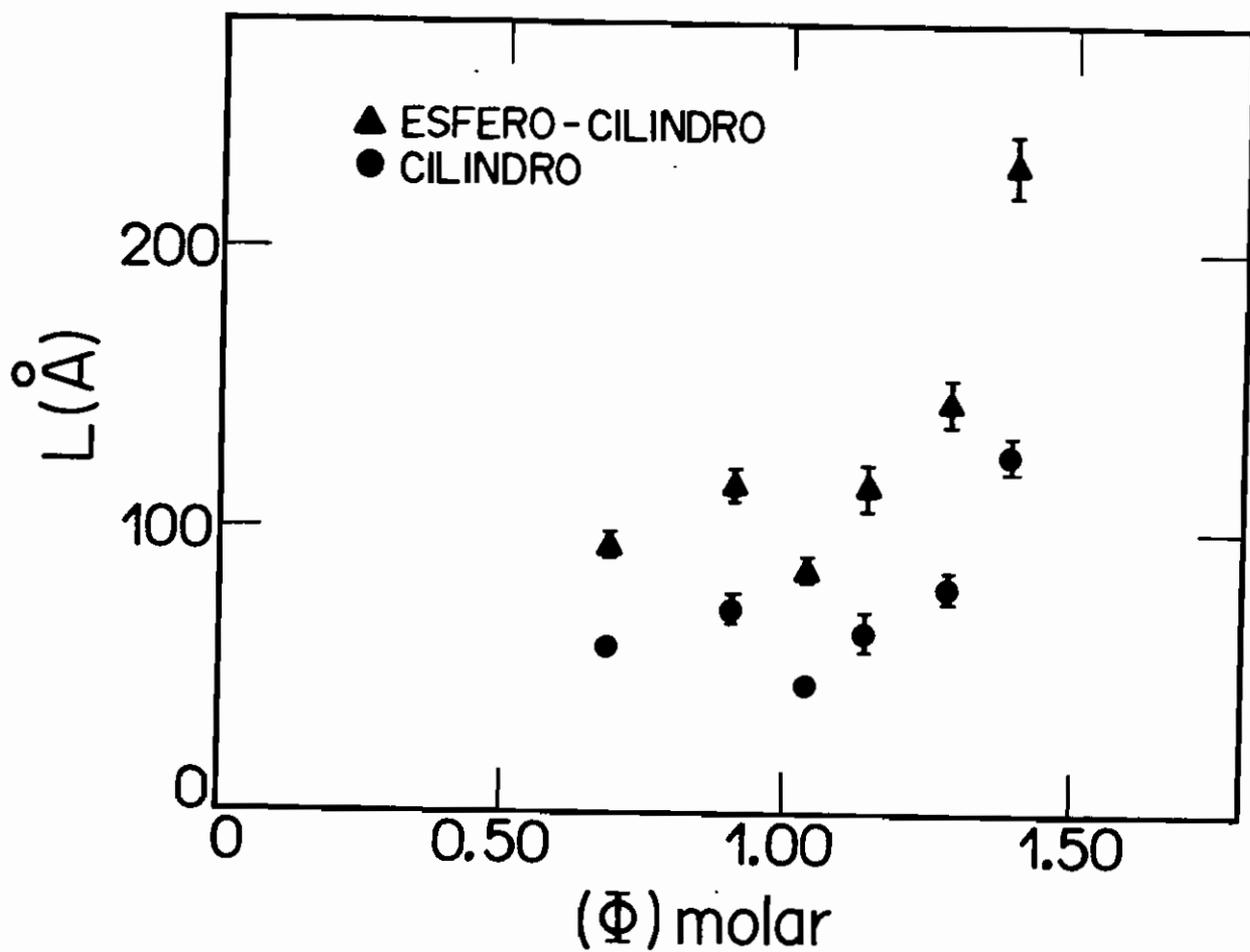


Figura 4: resultados da análise em termos da estrutura hexagonal bidimensional assumindo distribuição isotrópica de água. Tamanho micelar em função da concentração molar [Φ] para diferentes formas micelares.

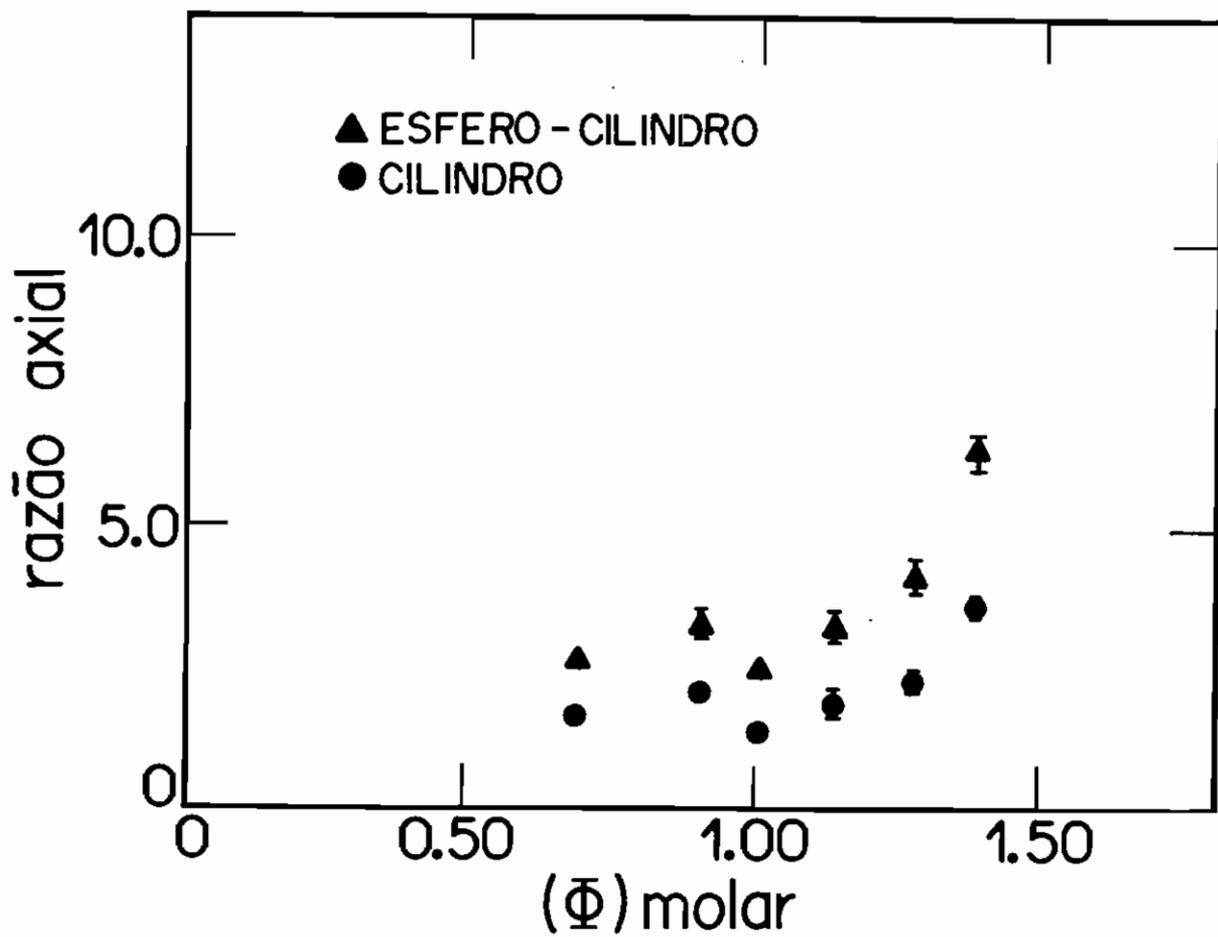


Figura 5: resultados da análise em termos da estrutura hexagonal bidimensional assumindo distribuição isotrópica de água. Razão axial em função da concentração molar $[\Phi]$ para diferentes formas micelares.

TABELA III
 Valores do tamanho micelar (L_i) e razão axial (ν_i) assumindo distribuição isotrópica de água na fase $H\alpha$

Forma Micelar	$L_i(\text{Å})$	ν_i
Cilindro	129	3.6
Esfero-cilindro	229	6.3

Analisando as relações d_{ag}^P e d_{ag}^C observamos que a distância intermicelar preenchida com a água no plano (d_{ag}^P) independe do valor de L , sendo determinada pela diferença entre o parâmetro de rede "a" (medido experimentalmente) e o diâmetro da secção transversal suposto para a micela. Já no segundo caso, a distância intermicelar preenchida com água na direção ξ (d_{ag}^C) é diretamente proporcional a L .

Assim, duas soluções são possíveis:

(I) micelas menores que L_i conectadas na direção ξ com água ligada ($d_{ag}^C < d_{ag}^P$); o cilindro infinito corresponderia a um encadeamento de pequenas micelas.

(II) micelas maiores que L_i com água ligada no plano formando um arranjo bidimensional hexagonal e uma distância maior de água na direção ξ ($d_{ag}^C > d_{ag}^P$). Isto corresponderia na realidade a agregados de microcristalites.

Somente para o valor $L=L_i$ ocorreria uma distribuição isotrópica de água. Entretanto, é improvável que a fase $H\alpha$ corresponda a tal hipótese. O caso isotrópico levaria mais provavelmente a estruturas cúbicas tridimensionais (Luzzati *et al.*, 1968; Charvolin & Sadoc, 1987,1988; Mariani *et al.*, 1988).

Assim, concluímos que a fase $H\alpha$ provavelmente corresponde a uma distribuição não isotrópica de água e uma separação entre as distâncias de água no plano e na direção ξ . Nós ressaltamos que a distribuição de água também foi questionada numa análise detalhada da fase $H\alpha$ (Wood & McDonald, 1985).

De tudo que se conhece sobre fases $H\alpha$, elas provavelmente corresponderiam a solução II. Micelas iguais ou menores que 230\AA seriam observadas em difração de R-X a baixo ângulo na direção ζ .

Do ponto de vista teórico, foi previsto o crescimento de micelas precedido por orientação (McMullen *et al.*, 1985; Gelbart *et al.*, 1985), levando em conta somente interações repulsivas. Outros efeitos podem, entretanto, bloquear tal crescimento, particularmente interações atrativas (Amaral & Figueiredo Neto, 1983; Kuzma *et al.*, 1986; Boden *et al.*, 1987) e flexibilidade micelar (Odjik, 1987). O problema deve, contudo, ser estudado experimentalmente, em particular através de medidas elásticas e de transporte do meio. Devemos enfatizar que crescimento micelar foi previsto para transição isotrópica-nemática, mas parece ocorrer na realidade na transição $I \rightarrow H\alpha$.

4.3.2) Análise supondo Ordem Tridimensional

Vamos estender agora para concentrações mais altas o mesmo tipo de análise que foi feita para SANS em concentrações mais baixas (Wu *et al.*, 1987; Chen & Sheu, 1990). A análise das curvas de espalhamento via modelagem do fator de forma e da interferência intermicelar (Hayter & Penfold, 1981a; Hansen & Hayter, 1982) é válida para micelas esféricas (ou esferóides levemente anisométricos). Assim é importante usarmos um procedimento alternativo e independente para obtermos informação sobre a forma micelar nas diferentes concentrações estudadas.

O pico de interferência observado (o valor de s^{-1}) está relacionado com a distância intermicelar média "d". Duas relações aproximadas podem ser usadas:

(a) relação de Guinier (1955, p.141-145): $d = 1.22 s^{-1}$

Esta relação equivale a $s^{-1} = d_{111}$ e considera a distância intermicelar de primeiros vizinhos numa estrutura FCC ($d = a/\sqrt{2}$). O raio micelar efetivo R é então obtido pela relação (4.4b), supondo distribuição homogênea de anfifílico e água.

(b) fórmula empírica de Chen (Wu *et al.*, 1987; Chen & Sheu, 1990)

$$(2\pi s)d = 6.8559 + 0.0094d \quad (4.9)$$

O valor de "d" assim obtido junto com a concentração molar $[\Phi]$ dá o número de agregação médio " \bar{n} " através da relação:

$$d = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{4000\bar{n}}{N_a[\Phi]} \right]^{1/3} \times 10^8 \text{ \AA} \quad (4.10)$$

onde N_a é o número de Avogadro. Na relação acima é assumida uma ordem local em torno de uma micela tipo FCC (Chen & Sheu, 1990).

A partir do valor de " \bar{n} " podemos obter o raio micelar R através da relação de Tanford:

$$4\pi R^3/3 = \bar{n}v^3 \quad (4.11)$$

onde v é o volume estérico do interior parafínico (350\AA^3) ou do anfifílico total (410\AA^3).

A figura 6 fornece os valores de R obtidos pelos procedimentos (a) e (b) acima, comparados com as razões axiais de elipsóides e esfero-cilindros com o mesmo volume. Nossos resultados com Raios-X encontram os de Chen de uma maneira relativamente suave indicando crescimento micelar até $[\Phi]=0.4$, apesar de serem em temperaturas diferentes, ocorrendo saturação para soluções mais concentradas na fase I. Isto dá suporte a nossa proposta de uma dimensão micelar mínima praticamente constante; mostra também que a forma micelar estável não é esférica mas levemente anisométrica.

Os procedimentos (a) e (b) levam aos mesmos resultados para concentrações pequenas. Para concentrações maiores, entretanto, a fórmula empírica de Chen desvia da de Guinier; isto ocorre essencialmente porque em (b) a condição de empacotamento local FCC é relaxada. Vamos analisar na tabela IV a razão entre os valores de "d" obtidos pela relação (4.9) e os valores de s^{-1} medidos experimentalmente nas fases I mais concentradas estudadas:

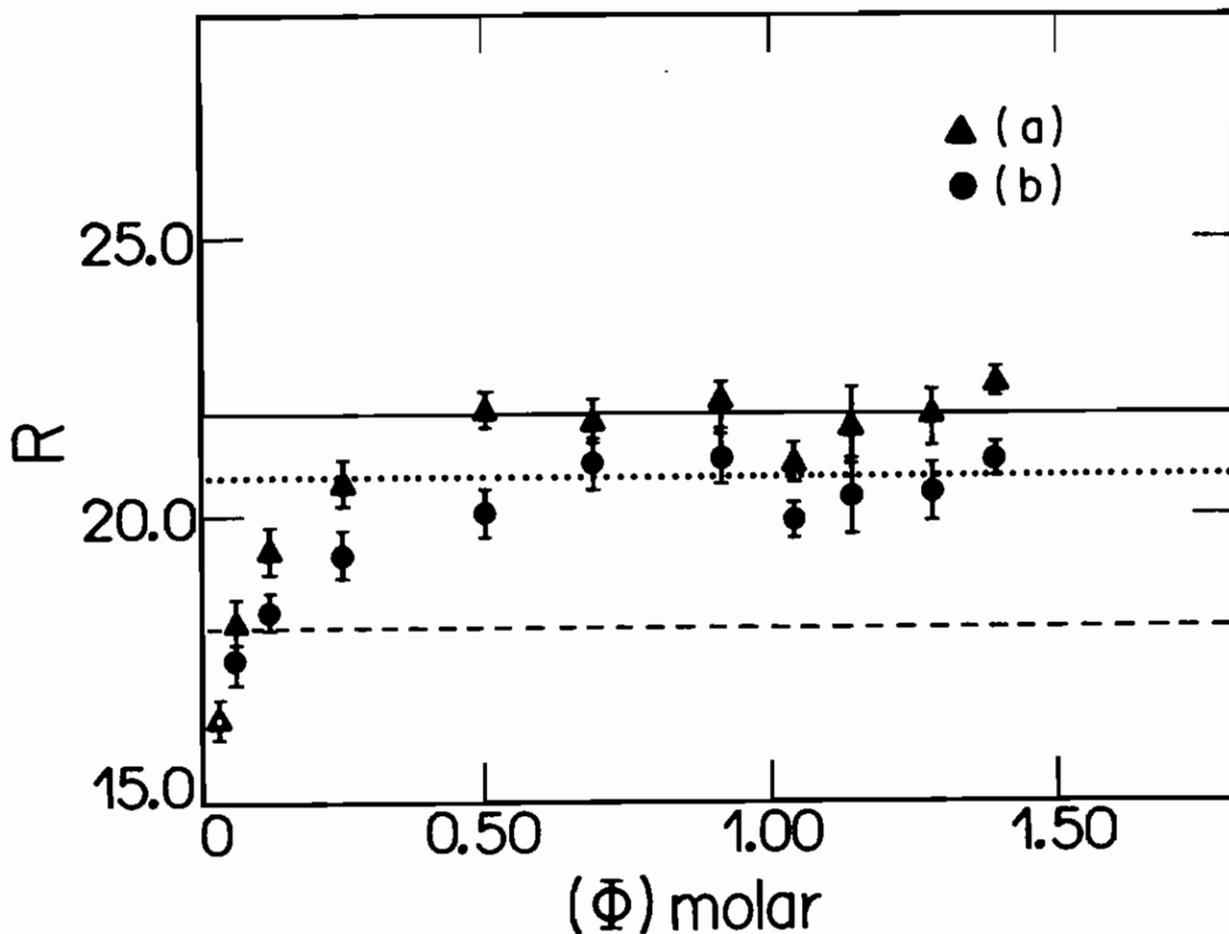


Figura 6: resultados da análise em termos de estrutura tridimensional. Raio total R das micelas em função da concentração molar $[\Phi]$. Pontos de $[\Phi] \leq 0.50$ foram obtidos dos dados de nêutrons, tabela II (Wu et al., 1987; Chen & Sheu, 1990)

(a) relação de Guinier

(b) relação de Chen e de Tanford

Valores de razão axial de micelas anisométricas de mesmo volume são mostrados para efeito comparativo:

----- = 1 (esferas)

..... = 1.5 para elipsóides

———— = 1.5 para esfero-cilindros

TABELA IV

$[\Phi]$ (Molar)	$s^{-1}(\text{\AA})$	"d"(eq.4.9)	s^{-1}/d
0.69	57.5±1.0	68.7±1.0	0.84±0.02
0.91	53.0±1.0	62.8±1.0	0.84±0.02
1.04	48.3±0.7	56.8±0.9	0.85±0.02
1.14	48.0±1.5	56.4±2.0	0.85±0.04
1.28	46.6±1.0	54.6±1.0	0.85±0.02
1.39	46.5±0.5	54.5±0.6	0.85±0.01

Observamos que o procedimento (b) tende na direção da condição $s^{-1} = \sqrt{3}d/2$ ou uma ordem hexagonal local ($d=a$; $s^{-1} = d_{100}$).

Vamos então agora analisar em maior detalhe a possibilidade de ordem hexagonal local com micelas elipsoidais, também devido a razão observada $1/\sqrt{3}$ entre os dois primeiros picos medidos para altas concentrações. Conclusões muito interessantes podem ser obtidas:

1. Assumindo uma estrutura local hexagonal compacta (HCP), ($c/a=1.633$, 2 elementos por cela unitária) os valores de R tornam-se iguais aqueles obtidos pelo procedimento (b), para concentrações maiores que $[\Phi]=0.25$. A razão dos valores de R obtidos por (a) e (b) dão além do mais o valor esperado para as duas possibilidades de empacotamento de esferas ($R_{FCC} \approx 1.06 R_{HCP}$). Entretanto a ordem local FCC corresponde a micelas com razões axiais maiores que em HCP (mas menores que na estrutura bidimensional, figura 5).

2. Na região de soluções isotrópicas concentradas ($[\Phi] > 0.50$) é possível visualizarmos a estrutura como empacotamento local de esferas formada por esferóides micelares com uma camada de água de espessura variável. A largura do pico de interferência indica correlação de primeiros vizinhos nesta região (Itri, 1986).

3. Para a ordem local FCC, conforme observamos da tabela V, rotação de esferóides micelares (ν da ordem de 1.6) é possível somente até as concentrações de 26-30% de SLS (0.91 a 1.04M), quando $L \approx a/\sqrt{2}$ (ou seja, da ordem da distância entre primeiros vizinhos numa estrutura FCC). Neste intervalo de concentração uma irregularidade na curva experimental parece ocorrer.

TABELA V
Análise supondo ordem local FCC

$[\Phi]$ (Molar)	R(Å)	ν	L(Å)	d=a/ $\sqrt{2}$ (Å)
0.69	21.7	1.7	62.6	70.4
0.91	22.0	1.8	65.2	64.9
1.04	21.0	1.6	56.7	59.2
1.14	21.6	1.7	61.7	58.8
1.28	21.8	1.8	63.4	57.0
1.39	22.4	1.9	68.8	56.9

R=raio micelar calculado conforme procedimento (a) e eq.(4.4b); ν = razão axial de elipsóide equivalente de mesmo volume com a menor dimensão igual a $R_{min} = 18.1\text{Å}$; L= tamanho do elipsóide; d= distância intermicelar de primeiros vizinhos

4. Para a ordem local HCP, tabela VI, rotação de esferóides micelares (ν da ordem de 1.5) é possível somente até a concentração onde as fases I e H α coexistem (37% de SLS-1.28M), quando $L \approx a$.

TABELA VI
Análise supondo ordem local HCP

[Φ](Molar)	R(Å)	ν	L(Å)	a(Å)
0.69	21.0	1.6	56.8	66.4
0.91	21.1	1.6	57.5	61.2
1.04	20.0	1.3	48.6	55.8
1.14	20.4	1.4	52.0	55.4
1.28	20.5	1.5	52.8	53.8
1.39	21.1	1.6	57.4	53.7

R=raio micelar calculado conforme procedimento (b); ν = razão axial de elipsóide equivalente de mesmo volume com a menor dimensão igual a $R_{\min}=18.1\text{Å}$; L= tamanho do elipsóide; a= distância intermicelar de primeiros vizinhos (parâmetro de rede)

De todas estas observações é possível propor um mecanismo para a transição I-H α . Micelas esferoidais são estáveis enquanto elas tenham espaço suficiente para rotação. Elas estão provavelmente em uma estrutura local HCP com ν da ordem de 1.5. A estrutura HCP tem a vantagem de deixar canais de água livres na direção z ; deve-se também enfatizar que esta estrutura local já possui distribuição anisotrópica de água.

A transição de fase ocorre quando a estrutura local HCP colapsa. Dois mecanismos são possíveis:

(1) as micelas do plano HCP intermediário se dissolvem e os monômeros são transferidos para integrar uma micela cilíndrica contínua;

(2) a estrutura local troca primeiro de HCP para FCC, com elipsóides oscilando (ν da ordem de 1.6) e ordem hexagonal nos planos (111). Crescimento de micelas é então facilitado no empacotamento FCC pelo alinhamento de esferóides que estão próximos; a estrutura local torna-se bidimensional.

É possível também que a estrutura local FCC coexista com HCP próxima à transição I-H α .

Capítulo 5

Estudo do sistema SLS/H₂O em baixas concentrações

Como já visto nos capítulos anteriores, soluções micelares isotrópicas de SLS/H₂O, com e sem aditivos, tem sido estudada por diversas técnicas experimentais: espalhamento de luz (Missel *et al.*, 1980, 1983; Rohde & Sackmann, 1979, 1980; Hayashi & Ikeda, 1980; Ikeda *et al.*, 1980 e 1981; Corti & Degiorgio, 1978, 1979, 1981), fluorescência (Lianos *et al.*, 1982), espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS) (Hayter & Penfold, 1981b, 1983; Cabane *et al.*, 1985; Zemb & Charpin, 1985; Triolo *et al.*, 1985; Sheu *et al.*, 1985, 1986; Chen, 1986; Wu *et al.*, 1987; Sheu & Chen, 1988; Bezzobotnov *et al.*, 1988; Borbely *et al.*, 1989; Chen & Sheu, 1990) e espalhamento de Raios-X em baixo ângulo (SAXS) (Zemb & Charpin, 1985, Reiss-Husson & Luzzati, 1964, 1966; Itri, 1986 e Itri & Amaral, 1990,1991).

A curva de espalhamento em baixo ângulo apresenta um pico, resultante do produto do fator de forma micelar $P(q)$ e da função de interferência entre micelas $S(q)$. Cálculos de $S(q)$ vem sendo feitos assumindo interação Coulombiana repulsiva entre pares de partículas em MSA e RMSA (Hayter & Penfold, 1981a; Hansen & Hayter, 1982). Os resultados de SANS vem sendo analisados através do ajuste da curva com parâmetros do fator de forma $P(q)$ e das interações intermicelares $S(q)$. Este método de análise, entretanto, não dá informação independente das duas funções, podendo levar a resultados sem sentido físico, particularmente para soluções concentradas. Zemb & Charpin (1985) estudando amostras de 2% em peso de SLS em água, obtiveram uma interpretação unificada e consistente dos resultados via SAXS e SANS. Isto devido ao fato que a função de forma $P(q)$ é diferente para as duas ondas espalhadas. Pretendemos, neste trabalho, estender os resultados de SAXS para soluções mais concentradas, procurando obter informação independente para o fator de forma micelar.

No trabalho de Reiss-Husson & Luzzati (1964, 1966) foram estudadas curvas de SAXS do sistema SLS/H₂O, mas foram analisadas apenas as soluções mais diluídas (até 15% em peso de SLS) via modelagem de um fator de forma esférico para a micela, desprezando os efeitos de interação; o pico observado foi atribuído à estrutura interna da micela. Modelagem de um fator de forma esférico às curvas de SAXS de 5 e 9% de SLS (Itri, 1986) confirmaram dimensões

micelares compatíveis com resultados de Reiss-Husson & Luzzati e de espalhamento de luz (Missel *et al.*, 1980, 1983; Corti & Degiorgio, 1978, 1979, 1981): raio hidrofóbico de 16.7Å (cadeia estendida) e raio total de 25Å. Como veremos, um modelo completo via $P(q)$ e $S(q)$ ajustando as curvas de espalhamento reduz o raio micelar total para R em torno de 22Å.

Em nosso recente estudo sobre o sistema SLS/água (Itri & Amaral, 1990 - cap.4 desta tese) focalizamos os picos de interferência ao longo da transição I-H α através de uma discussão detalhada da distribuição de anfrático e água. Observamos que em soluções concentradas (> 15% de SLS) as micelas devem ser levemente anisométricas (ν da ordem de 1.5). Crescimento micelar deve ocorrer na transição I-H α .

Uma vez que os cálculos de $S(q)$ são feitos dentro de uma aproximação esférica, é importante termos um procedimento alternativo e independente de obter informação da forma micelar a partir das curvas de SAXS. A função distribuição de distâncias $p(r)$ de uma partícula é largamente usada (Guinier & Fournet, 1955; Glatter & Kratky, 1982) na análise das curvas de espalhamento de partículas em solução, quando a diluição é tão alta que a interferência entre partículas pode ser desprezada ($S(q) \approx 1$). Normalmente as partículas não tem estrutura interna e $p(r)$ está relacionada com a forma e a dimensão do objeto espalhador. Casos de partículas com estrutura interna foram menos estudados (Glatter, 1979, 1980b; Laggner *et al.*, 1977 e 1979; Kratky & Muller, 1982; Muller, 1987).

Pretendemos mostrar ser possível a análise da curva de espalhamento de R-X em baixo ângulo através da função $p(r)$, mesmo para soluções micelares relativamente concentradas, em casos específicos onde $I(q)$ está fortemente relacionada com a estrutura interna da micela.

Além disso, $p(r)$ é diretamente relacionada com a função de correlação, também conhecida como quadrado da convolução da distribuição de densidade de espalhamento $\rho(r)$. Um dos problemas importantes em espalhamento é a recuperação da estrutura do sistema em estudo, ou seja, obtenção da distribuição de densidade $\rho(r)$ através da intensidade $I(q)$. Esta pode, em princípio, ser determinada a partir das amplitudes $F(q)$ de espalhamento ($F(q) = \sqrt{I(q)}$) requerendo, contudo, a solução do problema de fases - determinação do sinal correto de $F(q)$ (p.ex. Svergun *et al.*, 1984).

Outro procedimento alternativo é a computação de $\rho(r)$ a partir da função distribuição de distâncias $p(r)$ (Glatter, 1981). Este método não sofre do problema de fase e será discutido ainda neste capítulo.

5.1) Função Distribuição de Distâncias $p(r)$ - Método de Otto Glatter

Conforme discutimos no capítulo 2, para sistemas suficientemente diluídos tal que $S(q)$ é da ordem de 1, a intensidade é relacionada à função distribuição de distâncias $p(r)$ através de uma transformada de Fourier (eqs. 2.18,2.19).

Entretanto, a determinação de $p(r)$ como a transformada da intensidade (eq.2.19) apresenta diversos problemas:

- (1) $I(q)$ possui erros experimentais e é conhecida somente num intervalo $q_1 \leq q \leq q_2$.
- (2) $I(q)$ possui uma componente de espalhamento de fundo, às vezes difícil de ser avaliada com precisão.
- (3) o efeito de interações entre partículas ocasiona, em geral, uma depressão em $I(q)$ para pequenos valores de q . Se as partículas não se alteram com a concentração, este efeito pode ser eliminado por extrapolação à concentração zero, através de uma série de medidas em função da concentração. Com micelas, entretanto, a hipótese de forma e tamanho constante pode não ser válida.

Para sobrepor estas dificuldades O.Glatter desenvolveu um método chamado de procedimento de transformação indireta ("*Indirect Transformation Process*" - ITP) (1977a e b). Descrevemos abaixo os princípios do mesmo:

- (i) a intensidade espalhada $I(q)$ é obtida por uma transformada de Fourier de $p(r)$ (eq.2.18) (transformação T1).
- (ii) a intensidade observada experimentalmente sofre efeitos de radiação não monocromática (T2) e efeitos geométricos de largura e altura do feixe incidente (T3 e T4). Resumindo todos os efeitos (T1-T4):

$$Jobs(q) = [8\pi \int dr \int d\lambda' \int dt \int dx. Q(x)P(t)W(\lambda')p(r)\text{sen}\omega/\omega] + E(q) \quad (5.1)$$

onde $\omega = r[(q-x)^2 + t^2]^{1/2}/\lambda'$

$W(\lambda')$ = distribuição de comprimentos de onda

$P(t)$ = perfil da altura do feixe

$Q(x)$ = perfil da largura do feixe

$E(q)$ = erro estatístico

Vale a pena ressaltar que na prática alguns destes efeitos (T2-T4) podem ser desprezados, como por exemplo T2 pela presença de monocromador no sistema e T3 se $Q(x)$ for desprezível.

(iii) o procedimento para solução desta equação integral inicia-se com a hipótese que um valor D_{max} pode ser estimado tal que (Glatter, 1977b):

$$p(r) = 0 \quad \text{para } r \geq D_{max} \quad (5.2)$$

Ou seja, a função $p(r)$ difere de zero somente numa região limitada do espaço real (entre 0 e D_{max}).

(iv) a função $p(r)$ é aproximada neste intervalo por uma combinação linear de um número N finito de funções $\varphi_\nu(r)$ cúbicas B-spline, tal que:

$$p(r) = \sum c_\nu \varphi_\nu(r) \quad (5.3)$$

Os coeficientes de expansão c_ν são desconhecidos.

(v) as funções $\varphi_\nu(r)$ são transformadas de acordo com a sequência de transformações T1 a T4, resultando em intensidades borrada (*smearred*):

$$\chi_\nu(q) = T4T3T2T1\varphi_\nu(r) \quad (5.4)$$

(vi) os coeficientes c_ν são agora determinados pelo ajuste aos dados experimentais $J_{obs}(q)$ em relação à soma $\sum c_\nu \chi_\nu(q)$, seguindo a condição de mínimos quadrados:

$$L = \sum_i^M [J_{obs}(q_i) - \sum_i^N c_\nu \chi_\nu(q_i)]^2 / \sigma^2(q_i) = \text{Min} \quad (5.5)$$

onde M é o número de pontos experimentais ($M \geq N$); $\sigma^2(q_i)$ é a variância do i -ésimo ponto.

Entretanto, alguns problemas de estabilidade se originam na solução do problema variacional (5.5): o aumento no número N de funções $\chi_\nu(q_i)$

conduz a um ponto onde a solução começa a oscilar em torno da solução verdadeira. A amplitude destas oscilações cresce à medida que N aumenta. Outra razão para instabilidade numérica pode ser originada por problemas de ruído estatístico nos dados de espalhamento (Glatter, 1977a).

(vii) o problema de estabilização é resolvido introduzindo um vínculo ao problema variacional (5.5) expresso por:

$$(L + \lambda_L Nc') = \text{Min} \quad (5.6)$$

onde $Nc' = \sum (c_v - c_{v-1})^2$ = norma da 1ª derivada dos coeficientes solução c_v .

λ_L = multiplicador de Lagrange que estabelece a ponderação do vínculo em relação ao problema variacional, servindo como um parâmetro de estabilização. Seu valor ótimo (λ_{ot}) é determinado pelo "método do ponto de inflexão" (para maiores detalhes ver Apêndice II).

(viii) os coeficientes c_v resultantes da eq.(5.6) pelo uso do valor de λ_{ot} , definem a solução no espaço real de acordo com a eq.(5.3), enquanto a curva de aproximação aos dados experimentais é dada por:

$$\bar{I}_A(q) = \sum_v c_v \chi_v(q) \quad (5.7)$$

e a curva de espalhamento desconvoluída dos efeitos de geometria é definida pela equação:

$$I_A(q) = \sum_v c_v \varphi_v(r) \quad (5.8)$$

O método original ITP foi aprimorado pelo próprio autor incluindo a possibilidade de estudo de sistemas polidispersos - determinação da distribuição de tamanhos (Glatter, 1980a) e de sistemas de partículas cilíndricas e lamelares (Glatter, 1980b).

A função $p(r)$ possibilita assim, a determinação de D_{max} e informação sobre a forma da partícula (Glatter, 1977, 1979, 1980).

O efeito de interação entre partículas aparece como uma oscilação negativa em $p(r)$ próxima a D_{max} . Foi verificado (Muller & Glatter, 1982) que para uma partícula isométrica é possível desprezar $I(q)$ para $q \leq q_1$ tal que $q_1 D_{max} \leq 1.5\pi$. Esta região é mais sensível a efeitos de interferência e este procedimento equivale a extrapolação à concentração zero.

Quanto ao espalhamento de fundo (BG) seu efeito se reflete por uma função $p(r)$ que não vai a zero em $r=0$. Isto pode ser útil como critério para subtração de BG. Se feito apropriadamente, deve resultar numa função $p(r)$ nula em $r=0$.

Outra vantagem do método é a possibilidade da obtenção direta da função distribuição de densidade $\rho(r)$ para partículas que apresentam simetria esférica, cilíndrica ou lamelar, a partir da função $p(r)$, conforme descrevemos a seguir:

5.2) Desconvolução no Espaço Real - Função Distribuição de Densidade $\rho(r)$ - Método de Glatter

Vamos discutir a possibilidade de restaurar a função $\rho(r)$ sem resolver o problema da fase, utilizando as eqs. (2.16-2.19). Para resolver a equação de autoconvolução (2.16) um número de diferentes técnicas vem sendo propostas, p.ex. Pape(1974), Bradaczek & Luger (1978). Entretanto estas técnicas apresentam instabilidade numérica.

No método de Glatter (1981), denominado de raiz quadrada da convolução ("*Deconvolution Process*" - DECON), a função de densidade $\rho(r)$ é aproximada por uma série de N funções degrau:

$$\rho(r) = \sum c_i T_i(r) \quad (5.9)$$

onde r é a distância normal do centro de simetria

T_i = funções degrau equidistantes no método original passando a funções degrau de largura variável num aprimoramento do método realizado pelo próprio autor (Glatter, 1984).

c_i são as alturas das funções degrau, determinadas no cálculo.

A função $\rho(r)$ definida em (5.9) corresponde a função distribuição de distância $\bar{p}(r)$ que pode ser computada de (2.16) pela seguinte equação:

$$\bar{p}(r) = \sum V_{ii}(r) c_i^2 + 2 \sum_{i>k} V_{ik}(r) c_i c_k \quad (5.10)$$

desde que $V_{ik}(r) = V_{ki}(r)$

As integrais de sobreposição $V_{ik}(r)$ estabelecem a sobreposição do i -ésimo com o k -ésimo degrau deslocado de uma distância r , levando em conta os fatores especiais para geometria $r^{(\text{dim}-1)}$, conforme definido antes (eq.2.17).

Os valores iniciais de $c_i^{(0)} = \text{cte} = c^{(0)}$ são calculados de acordo com:

$$c^{(0)} = 1.5[\int p(r)dr]^{1/2}/\pi.R_N^3 \quad (5.11)$$

para simetria esférica; R_N é o raio mais externo do N -ésimo degrau (para outras simetrias ver Glatter, 1981).

O próximo passo é a computação de $\bar{p}(r)$ inserindo $c^{(0)}$ na eq. (5.10). A função resultante diferirá da função de entrada $p(r)$ (que pode ser gerada pelo método ITP, por exemplo) com desvio:

$$\Delta p(r) = p(r) - \bar{p}^{(0)}(r) \quad (5.12)$$

Em seguida alteram-se os coeficientes $c_i^{(0)}$ pela adição de termos de correção Δc_i de tal modo que os desvios $\Delta p(r)$ tornem-se zero. O método utiliza um procedimento iterativo. A aproximação dos mínimos quadrados e o problema de estabilidade é resolvido da mesma maneira como ITP (ver Apêndice II).

Devemos ressaltar que além da vantagem do método não apresentar o problema de fase, ele pode ser indicativo de desvios da simetria. Quando isto ocorre as funções $p(r)$ tendem a aproximações pobres da função distribuição de distâncias $p(r)$ dada de entrada (Glatter, 1981).

Resumindo, podemos dizer que a desconvolução no espaço real usando a técnica da "raiz quadrada da convolução" em combinação com o "método de transformação indireta" é um procedimento favorável para computação da função distribuição de densidade unidimensional de dados de espalhamento em baixo ângulo de partículas que apresentam simetria esférica, cilíndrica ou lamelar.

5.3) Resultados e Discussão

5.3.1) Função Distribuição de Distâncias $p(r)$

A análise inicial (Itri, 1986) das curvas de espalhamento de 5 e 9% de SLS mostrou que a lei de Porod se verifica (eq.2.13b). Uma vez escolhido um modelo micelar, a superfície específica (S/V)par pode ser determinada com o auxílio da eq.(2.14), conforme descrito no capítulo 2, e as dimensões para R_{par} e R_{pol} para esferas e cilindros, e a espessura para lamelas obtidas através da eq.(2.15). A tabela I apresenta os resultados.

TABELA I
Parâmetros obtidos da lei de Porod

	Itri(1986) (22°C)	ReissHusson&Luzzati (1966)(70°C)
$\rho_{pol}(e/\text{Å}^3)$	0.37	0.39
$R_{par}(\text{Å})$ $R_{pol}(\text{Å})$	esfera 15.2 22.3	14.5 20.0
$R_{par}(\text{Å})$ $R_{pol}(\text{Å})$	cilindro 9.8 18.2	9.4 15.6
$d_{par}(\text{Å})$ $d_{pol}(\text{Å})$	lamela 4.3 14.7	4.2 10.4

ρ_{pol} =densidade eletrônica da camada polar; R_{par} e R_{pol} =raios parafínico e total para esferas e cilindros, respectivamente; d_{par} e d_{pol} =espessura para lamelas.

Somente o modelo esférico é compatível com o tamanho esperado da cadeia parafínica (com $R_{pol} \approx 22 \text{ \AA}$) (Itri, 1986), concordante com os resultados prévios de Reiss-Husson & Luzzati (1966) para 5% em peso de SLS. Nossos resultados estendem esta conclusão para concentrações mais altas (9% de SLS). Na amostra de 15% de SLS, contudo, os efeitos de interferência começam a não permitir o tratamento em termos da lei de Porod.

Vamos considerar agora a curva de espalhamento de 5% em peso de SLS. Fazendo a análise via o produto $P(q)S(q)$ utilizando OCM numa aproximação MSA (será discutido em detalhes no próximo capítulo), a figura 1a apresenta o resultado para esferas com $R_{pol} = 23.3 \text{ \AA}$ enquanto a figura 1b para elipsóides com razão axial $\nu = 1.4$, para a mesma função de interferência. Um sistema de esferas polidispersas pode ser usado no lugar de um esferóide. Entretanto, Hayter & Penfold (1983) indicaram pequena polidispersividade (da ordem de 15%) no intervalo de concentração estudado. Nós não estamos considerando o efeito de polidispersividade mas somente incluindo uma correção como espalhamento difuso de fundo (eq.2.6). A Tabela II apresenta os parâmetros obtidos por SANS pelo mesmo método (Hayter & Penfold, 1981b; Zemb & Charpin, 1985) e considerando o efeito do tamanho finito do contra-fon numa generalização do método OCM (vamos chamar de GOCM) (capítulo 2) (Sheu *et al.*, 1985) em concentrações de interesse comparativo.

Da figura 1 observamos que $S(q)$ não é desprezível para valores pequenos de q . Mas o máximo de $S(q)$ praticamente coincide com o primeiro mínimo de $P(q)$, o que torna este pico inexistente em $Jobs(q)$. A não existência de uma região de Guinier para q pequenos é devido não somente à interferência entre micelas mas essencialmente à interferência dentro da micela e à forma particular de $P(q)$.

Usando o mesmo fator de estrutura $S(q)$ é difícil discriminar $Jobs(q)$ e $P(q)$ devidos a micelas esféricas ou esferóides de pequena anisometria. Além disso, da tabela II observamos que $\alpha_{GOCM} < \alpha_{OCM}$. Isso já era esperado, uma vez que o parâmetro α compensa a deficiência do potencial $U(r)$ em OCM, que é uma forma aproximada da eq.(2.40), conforme vimos no capítulo 2.

Portanto, torna-se importante tentarmos obter informação independente sobre a forma micelar. Para isto, uma análise da função distribuição de distâncias $p(r)$ pode ser de grande ajuda.

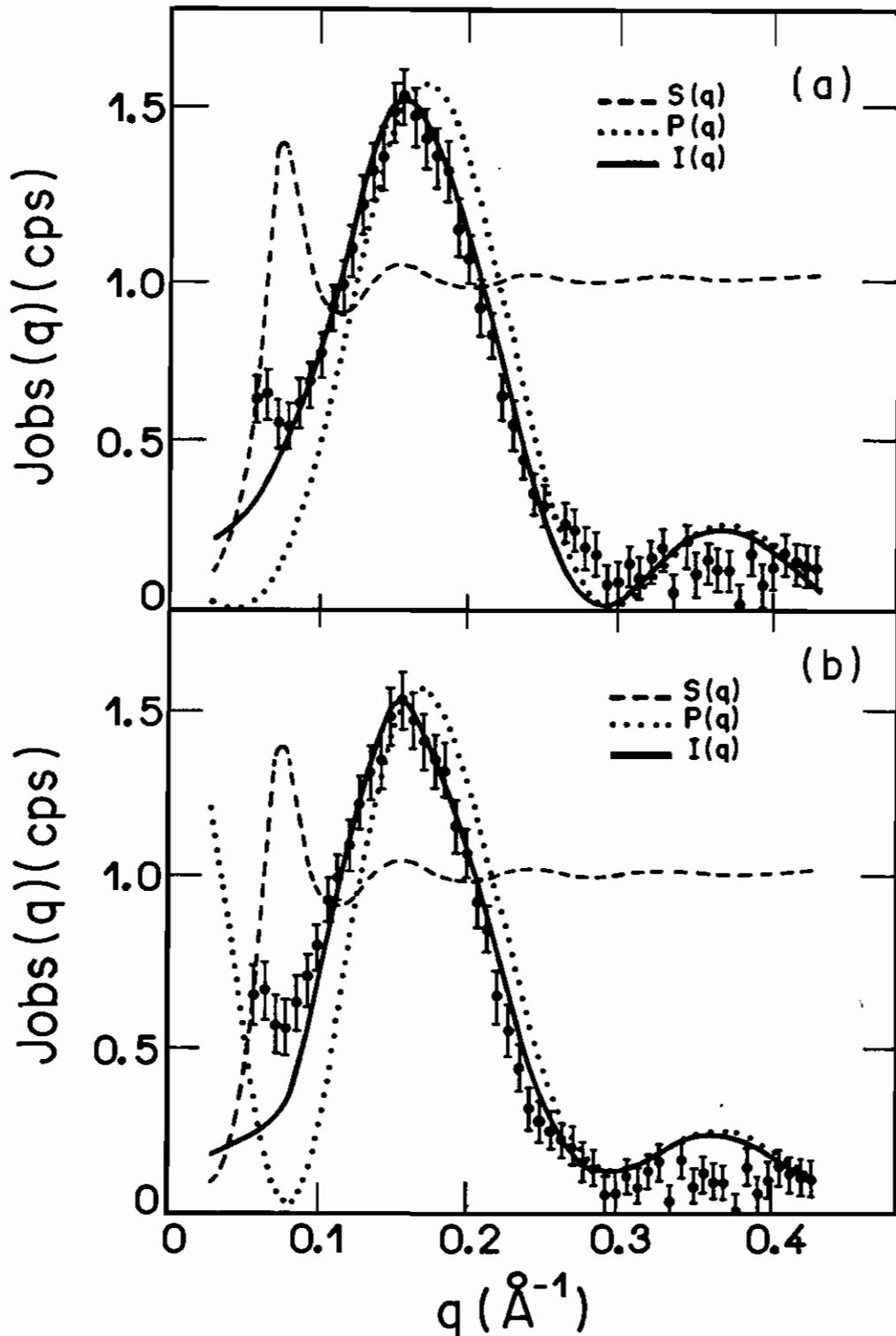


Figura 1: decomposição $S(q)$ e $P(q)$ da curva de SAXS para 5% em peso de SLS. $S(q)$ é a mesma para as duas partes da figura. Para $P(q)$ (a) $\nu=1$ e (b) $\nu=1.4$. A linha sólida é o produto $P(q)S(q)$ convoluído com o efeito de altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (consideramos largura desprezível).

TABELA II
Parâmetros de ajuste para micelas esferoidais

Φ (Molar)	$R_{pol}(\text{Å})$	\bar{n}	α	T(°C)	ref.
0.065	22.4	87	0.113	23	SANS ¹
0.07	23.2	88	0.34	40	SANS ²
	22.0	70	0.37		SANS ³
0.10	25.3	98	0.24	40	SANS ²
0.13	23.4	98	0.116	23	SANS ¹
0.17	23.3 ^a	78	0.24	23	este trab.
	21.3 ^b				
0.26	24.35	110	0.12	23	SANS ¹
0.40	27	120	0.22	40	SANS ²
0.521	25.8	126	0.137	23	SANS ¹
0.60	27.7	128	0.20	40	SANS ²

\bar{n} = n^0 de agregação médio; α = coeficiente de ionização

$a_\nu=1$; $b_\nu=1.4$; (1) Sheu, Wu, Chen & Blum (1985) considerando diâmetro do contra-íon Na^+ igual a 2.6Å; (2) Hayter & Penfold (1983); (3) Zemb & Charpin (1985). (Em todos os resultados $R_{par}=16.7\text{Å}$, exceto na ref(3) onde $R_{par}=17.9\text{Å}$).

Durante o projeto de dissertação de mestrado (Itri, 1986) a função $p(r)$ foi determinada utilizando-se o programa de P.Moore (1980) para concentrações de 5 e 9% de SLS. A figura 2 apresenta os resultados para as duas concentrações estudadas. Funções seno são usadas no lugar de funções B-spline o que permite tratamento matemático mais simples. A desvantagem deste método, entretanto, reside no fato de que efeitos de truncamento e erros introduzidos por espalhamento de fundo não devidamente eliminados, são os mesmos que aqueles obtidos por técnicas de transformação convencional. Da figura observamos que a função $p(r)$ não se anula em r grande, mas ocorre a presença de um segundo mínimo, indicando a possível influência da interferência entre micelas. Além disso, os efeitos do espalhamento do solvente, que leva a níveis diferentes de radiação de fundo, podem estar mascarados na função $p(r)$ resposta, uma vez que o algoritmo do método obriga $p(r)$ ser zero em $r=0$.

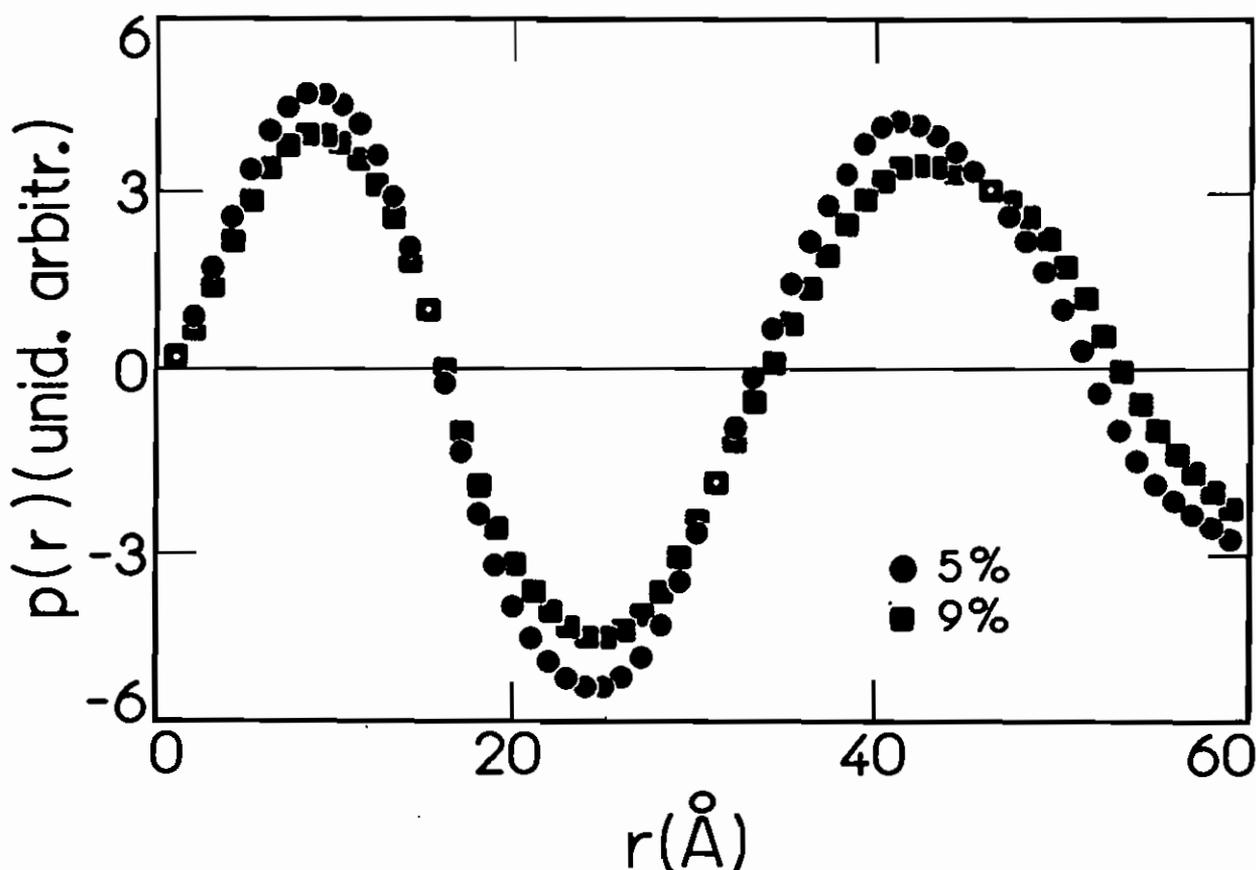


Figura 2: Função Distribuição de Distâncias $p(r)$ das micelas obtidas pelo programa de P.Moore (Itri, 1986) para 5% e 9% em peso de SLS.

Assim sendo, visando estimar melhor estes efeitos na análise, vamos neste trabalho utilizar o "método de transformação indireta" (ITP) de O.Glatter para a obtenção de $p(r)$. O problema de estabilidade relativo ao programa e determinação de λ_{0t} para as concentrações estudadas constam do apêndice II.

A figura 3 mostra a função $p(r)$ para 5% em peso de SLS. Podemos visualizar a influência de um BG no início de $p(r)$ e da interferência micelar como uma oscilação negativa no final de $p(r)$ (curva a). Foi possível, entretanto, pela escolha de um nível de fundo adequado (que inclui, além do solvente, efeitos de polidispersividade) e desprezando pontos experimentais para $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ chegar a uma boa função $p(r)$ que tende a zero em $r=0$ e $r=D_{\text{max}} = 59 \pm 1 \text{ \AA}$ (curva b). Este valor corresponde a uma partícula de forma esférica com raio total de 29.5 \AA . Vale a pena ressaltar que este valor é muito grande quando comparado à dimensão micelar mínima esperada de 21.3 \AA (cadeia estendida mais cabeça polar); este valor será interpretado em termos da anisometria micelar mais adiante. A figura 4 apresenta a curva de espalhamento calculada correspondente convoluída com os efeitos de largura e altura do feixe de R-X incidente (tabela II do capítulo 3).

O mesmo procedimento foi seguido na análise das curvas de 9 e 15% de SLS; resultados são mostrados na figura 5 (as intensidades não foram previamente normalizadas). Esta figura mostra que a partícula não se altera muito no intervalo de concentração estudado. A função $p(r)$ vai a zero para 9% de SLS cujo valor é levemente maior que em 5% de SLS (62 \AA). Para 15%, $p(r)$ tem um mínimo próximo a D_{max} , mas não é possível eliminar a flutuação negativa neste caso. Assim, para $c \geq 15\%$ de SLS o método deixa de ser confiável, uma vez que efeitos de interferência tornam-se importantes sobre a curva $\text{Jobs}(q)$.

Esta função $p(r)$ tem um comportamento similar a função $p(r)$ (Kratky & Muller, 1982, pag. 501) para o sistema ternário SLS/ H_2O / NaCl , que apresenta um valor maior de D_{max} , indicando sal distribuído em torno da micela.

Dos valores de D_{max} é possível avaliar anisometrias micelares. Para 5% de SLS, $D_{\text{max}} = 29.5 \text{ \AA}$ indica uma forma elipsoidal com eixo menor $l = 21.3 \text{ \AA}$ e eixo maior $b = 29.5 \text{ \AA}$. Para um elipsóide prolato isto corresponde a $\nu = 1.4$ e um raio de esfera equivalente $R_{\text{pol}} = 23.7 \text{ \AA}$; para um elipsóide oblato $\nu = 0.72$ e raio de uma esfera equivalente $R_{\text{pol}} = 26.5 \text{ \AA}$. O ajuste de $P(q)$ (figura 1) indica o elipsóide prolato como a forma mais provável.

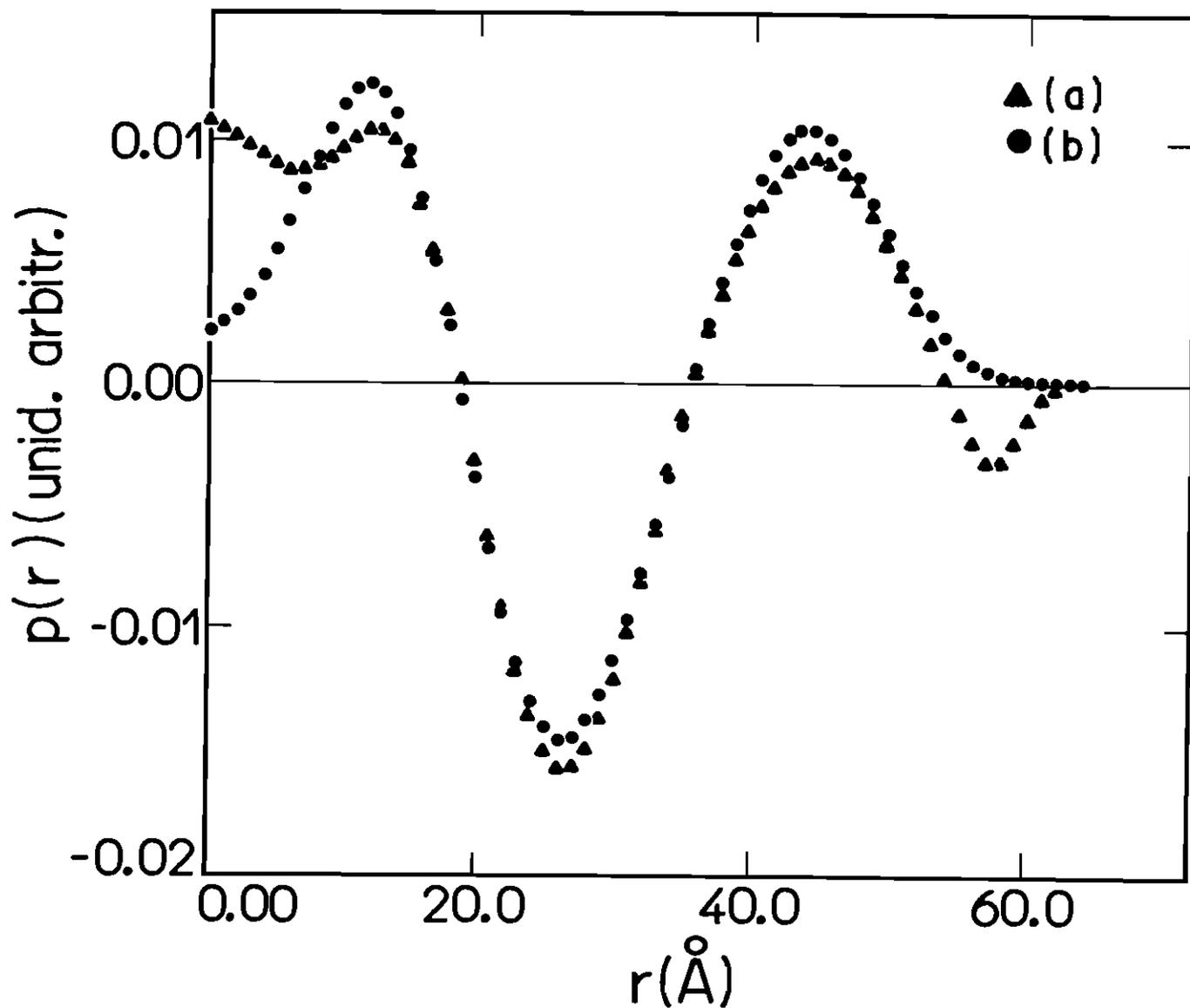


Figura 3: Função Distribuição de Distâncias $p(r)$ da partícula obtida pelo programa de O.Glatter (ITP) ($\log \lambda_{ot}=5$): (a) influência de espalhamento de fundo para pequenos valores de r e da interferência entre micelas para grandes valores de r ; (b) a melhor função com escolha apropriada de um fundo e desprezando pontos experimentais para $q < 0.05 \text{Å}^{-1}$.

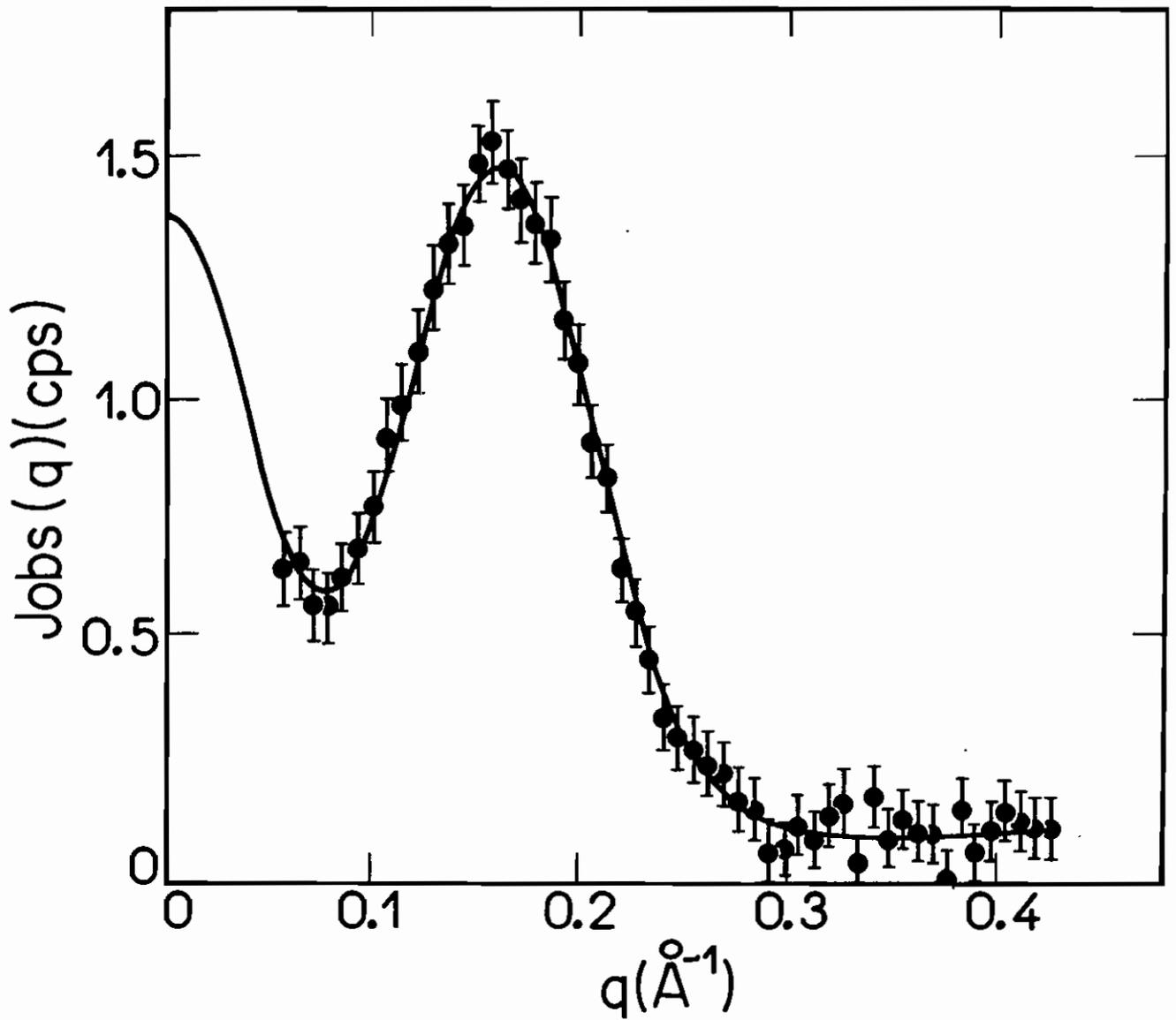


Figura 4: curva de espalhamento calculada convoluída com a geometria do feixe para 5% em peso de SLS.

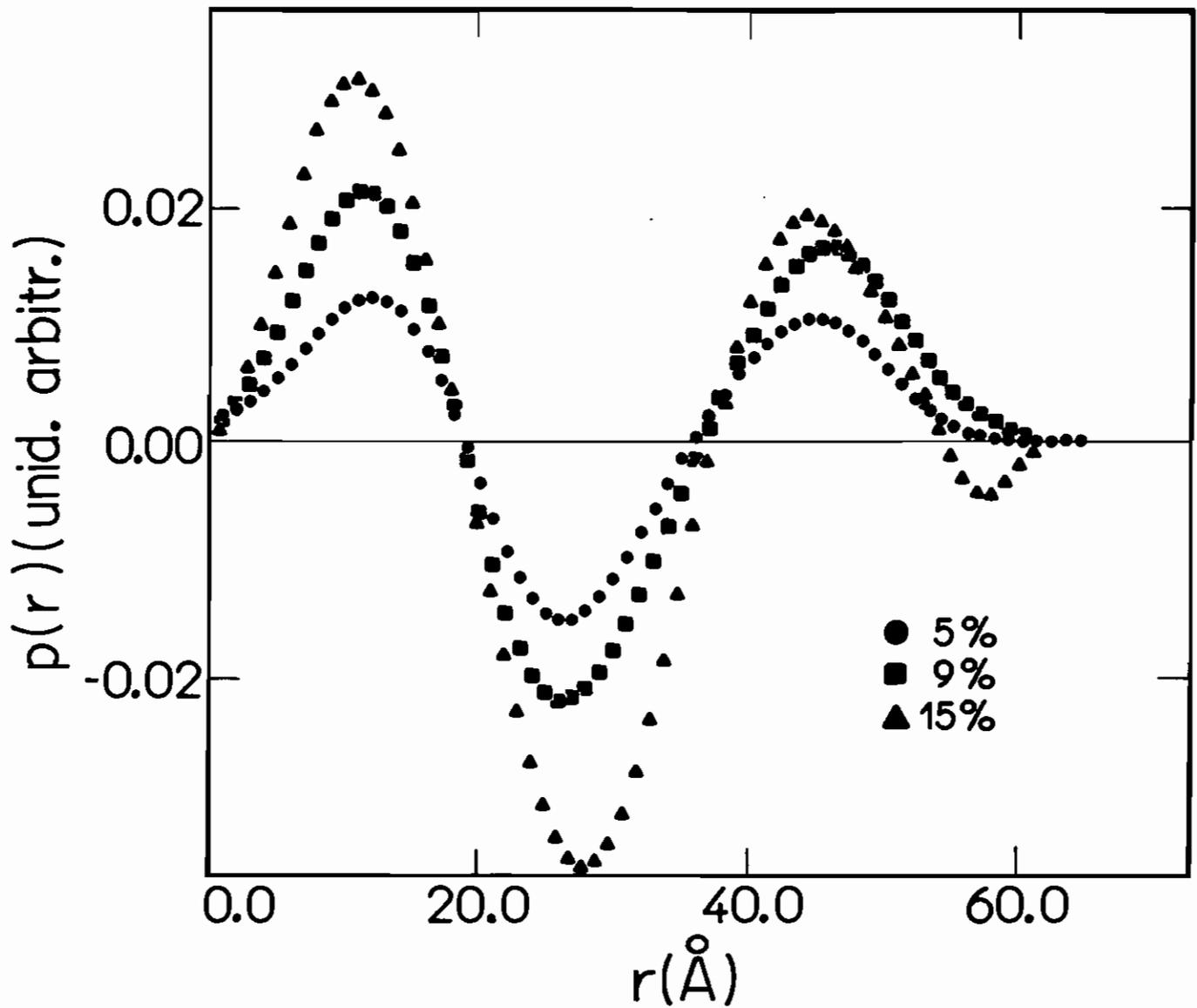


Figura 5: comparação da função $p(r)$ para concentrações de 5 ($\log \lambda_{ot}=5$), 9 e 15% de SLS ($\log \lambda_{ot}=6$).

Para 9% de SLS temos $\nu=1.45$ e uma esfera equivalente de raio $R_{pol}=24.1\text{\AA}$. Existe assim indicação de um leve aumento na anisometria, concordante com resultados anteriores obtidos por análise de volumes ocupados por anfifílico e água (Itri & Amaral, 1990 e cap.4 desta tese).

A função $p(r)$ é um método independente de análise que permite informação alternativa sobre a forma micelar quando a curva de espalhamento não é dominada sobre efeitos de interferência.

Um valor $\nu < 1.3$ para 2% de SLS foi obtido da análise da anisometria micelar focalizando o segundo pico da curva de SANS (Cabane *et al.*, 1985). Entretanto esta região de valores altos de q é normalmente muito afetada por espalhamento de fundo difuso, tornando difícil em $I(q)$ a observação de oscilações devidas à geometria micelar. Além disso, não é possível discriminar entre anisometria e polidispersividade de esferas. Uma função $p(r)$ foi obtida das curvas de SANS dando $D_{max}=43\text{\AA}$. A aparente discrepância com os nossos resultados vem do fato que SANS é mais sensível ao interior parafínico; este resultado é compatível com um elipsóide de menor dimensão $R_{par}=16.7\text{\AA}$ e $\nu < 1.32$.

Nossos resultados também não discordam daqueles obtidos por Lianos *et al.* (1982), que observaram apenas um pequeno aumento no número de agregação.

Nós ressaltamos que a função $p(r)$ em estudos de SAXS parece ter sido obtida previamente somente em soluções micelares com adição de sal (Muller, 1987), que é responsável por crescimento micelar. Crescimento micelar (eventualmente precedido por agregação) no sistema SLS/água/sal também foi observado por espalhamento de luz (Corti & Degiorgio, 1978,1979, 1981; Missel *et al.*, 1980, 1983; Rohde & Sackmann, 1979, 1980). No sistema binário, ao contrário, micelas parecem crescer somente perto da transição I-H₂O (Itri & Amaral, 1990, capítulo 4 e 6 desta tese).

5.3.2) Função de Densidade Eletrônica $\rho(r)$

A partir das funções $p(r)$ obtidas pelo método ITP, calculamos as funções de densidade eletrônica $\rho(r)$ com o programa DECON de O.Glatte, supondo simetria esférica para as micelas. Análogamente, o problema de estabilidade e determinação de λ_{ot} constam do apêndice II.

A figura (6.a) apresenta o perfil de densidade eletrônica calculado para a solução de 5% em peso de SLS, enquanto a figura (6.b) apresenta a função $p(r)$ (DECON) correspondente que melhor se ajusta à função de distribuição de distâncias de entrada (ITP). O patamar no gráfico de estabilidade (apêndice II) é estreito. No caso escolhemos dois valores para $\log \lambda_{ot}$: 3 e 4, e não observamos diferença significativa nos resultados.

Na figura (6.a) desenhamos o perfil de densidade eletrônica que estamos adotando como modelo: micelas esféricas com interior hidrofóbico de raio R_{par} e densidade eletrônica $\rho_{par} = 0.275e/\text{Å}^3$, e uma região mais externa de densidade eletrônica ρ_{pol} que contém as cabeças polares e a água ligada.

Os valores de erro na função $p(r)$ (figura 6.b) são gerados pelo programa ITP e estão intrinsecamente ligados com os desvios padrão dos dados de entrada de Jobs(q) e com o procedimento de estabilização, devendo estar superestimados (Moore, 1980).

As figuras (7.a) e (7.b) apresentam o perfil de densidade eletrônica e a função $p(r)$, respectivamente, para a concentração de 9% de SLS.

Observamos que $\rho(r)$ tem comportamento similar em ambas as concentrações estudadas. Já o gráfico de $p(r)$ mostra que a discrepância observada entre as funções calculadas pelos métodos DECON e ITP (figuras 6.b e 7.b) é real, uma vez que para 9% de SLS o problema de erros é minimizado. Assim, o ajuste não perfeito de $p(r)$ aos dados de entrada pode indicar um provável desvio da simetria esférica da partícula (Glatte, 1981), confirmando nossas suposições via análise de $p(r)$ no item anterior.

O perfil de densidade eletrônica dá suporte qualitativo ao modelo de estrutura micelar apresentado até o momento: duas regiões de raios R_{par} e R_{pol} de densidades eletrônicas diferentes com a interface situada em torno de 17Å.

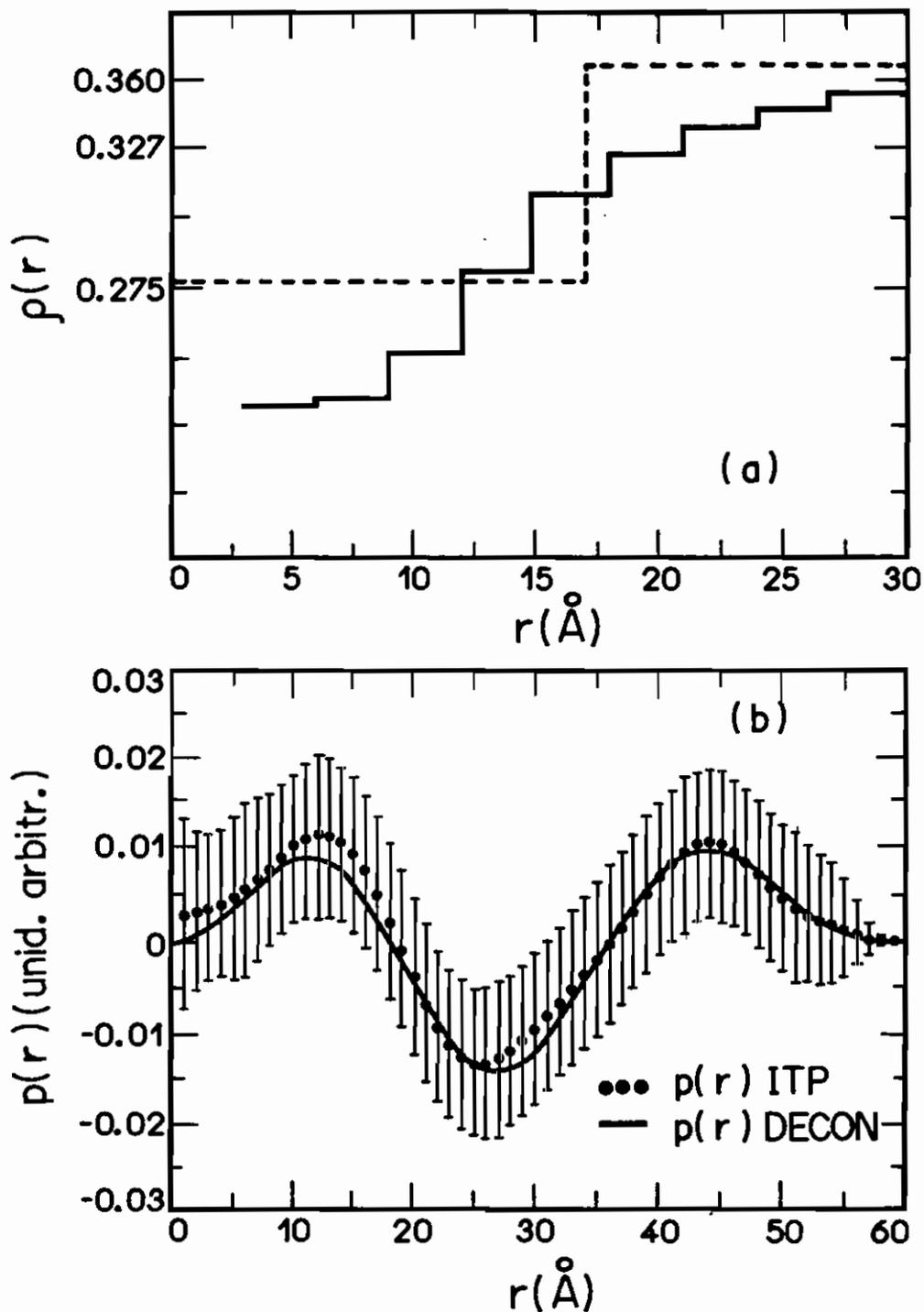


Figura 6.a: (—) perfil de densidade eletrônica para solução de 5% de SLS, supondo simetria esférica, calculado pelo programa DECON ($\log \lambda_{ot} = 3$, vide texto); (-----) $\rho(r)$ supondo micelas com duas regiões de densidades eletrônicas diferentes ρ_{par} e ρ_{pob} em relação ao solvente $\rho_{\text{água}} = 0.327e/\text{\AA}^3$.

(b) $p(r)$ utilizada como dado de entrada (ITP) e $p(r)$ correspondente calculada pelo DECON.



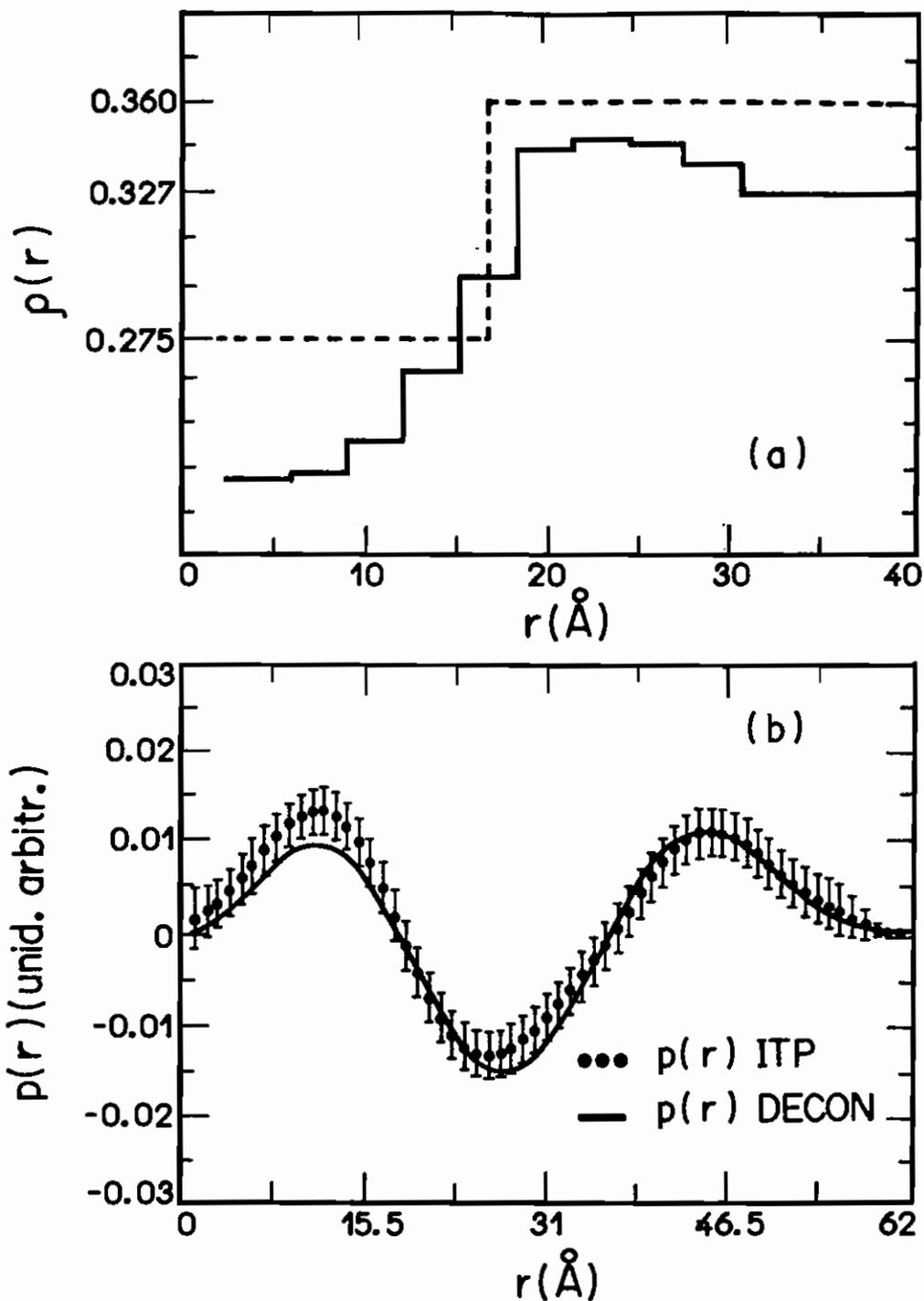


Figura 7.a: (—) perfil de densidade eletrônica para solução de 9% de SLS, supondo simetria esférica, caculado pelo programa DECON ($\log \lambda_{ot} = 4$, vide texto); (-----) $\rho(r)$ supondo micelas com duas regiões de densidades eletrônicas diferentes ρ_{par} e ρ_{pob} em relação ao solvente $\rho_{\text{água}} = 0.327e/\text{Å}^3$.

(b) $p(r)$ utilizada como dado de entrada (ITP) e $p(r)$ correspondente calculada pelo DECON.

Capítulo 6

Análise das curvas de espalhamento de soluções isotrópicas de micelas interagentes

O espalhamento em baixo ângulo de sistemas micelares apresenta picos, que podem ser relacionados a efeitos de interferência intramicelar ou intermicelar, ou pela combinação de ambos, conforme vimos no capítulo 2. Soluções micelares iônicas, como no caso de SLS, apresentam um pico de correlação em medidas de espalhamento em baixo ângulo de nêutrons (SANS) devido à interação eletrostática, mesmo quando a fração volumétrica de partículas é pequena.

No trabalho pioneiro de Hayter & Penfold (1981a) no estudo de soluções micelares de SLS por SANS em concentrações moderadas a baixo teor de sal adicionado, os autores mostraram ser possível separar os efeitos de espalhamento intramicelar $P(q)$ e interferência intermicelar $S(q)$ tal que (eq.2.9):

$$I(q) = n_p P(q) S(q) \quad (6.1)$$

onde n_p = densidade numérica de partículas.

Conforme vimos no capítulo 2, Hayter & Penfold desenvolveram um método de cálculo para a função de interferência entre partículas $S(q)$ baseado num potencial de interação entre micelas consistindo de um potencial de interação de Coulomb blindado (eq.2.31) dentro de MSA. A metodologia serviu como base para análise das curvas de SANS de diversas soluções micelares iônicas (Hayter & Penfold, 1981b; Hayter & Zemb, 1982; Hayter & Penfold, 1983; Bendedouch *et al.*, 1983a-b; Chevalier *et al.*, 1985; Cabane *et al.*, 1985; Zemb & Charpin, 1985; Triolo *et al.*, 1985; Bezzobotnov *et al.*, 1988; Borbely *et al.*, 1989). Vimos também ser válida a aproximação para razão pequenos íons/micelas menor que 0.1 (Senatore & Blum, 1985), normalmente encontrado nos sistemas micelares iônicos estudados.

Já a análise de curvas de espalhamento de R-X a baixo ângulo de sistemas micelares é raramente encontrada na literatura (Zemb & Charpin, 1985; Itri & Amaral, 1991). As principais razões podem ser resumidas como:

(i) o espalhamento de R-X é essencialmente devido à camada de contra-fons de densidade eletrônica maior em relação ao meio. Esta característica faz com que a curva $P(q)$ tenha uma forma particular, apresentando um pico fora de $2\theta=0$ intrinsecamente relacionado com o tamanho da partícula e o contraste de densidade eletrônica entre a cabeça polar e a água e/ou a região parafínica (eq.2.20-2.21)(Itri, 1986). Separação do espalhamento intra e intermicelar apresenta-se assim mais complicada que em SANS, uma vez que o espalhamento por nêutrons é devido basicamente ao interior de hidrocarbonetos, com $P(q)$ possuindo um comportamento monotonicamente decrescente com aumento de 2θ .

(ii) em geral, o sistema de colimação usado para obtenção das curvas de espalhamento de R-X não é pontual, por problemas de intensidade. A utilização de um sistema de colimação linha leva a uma intensidade espalhada borrada ("*smearred*"), conforme vimos no capítulo 3. Normalmente a utilização de técnicas de desconvolução são sempre afetadas por erros sistemáticos.

Zemb & Charpin (1985) estudaram amostras de 2% em peso de SLS em água, através de uma interpretação unificada dos resultados de SAXS e SANS. Num trabalho mais recente do estudo do sistema em baixas concentrações (Itri & Amaral, 1991, cap.5 desta tese) analisamos a curva de espalhamento de R-X para a solução de 5% em peso de SLS, via o produto $P(q)S(q)$ (eq.6.1) utilizando o método de HP em MSA.

Pretendemos neste capítulo estender nossos resultados para concentrações isotrópicas mais altas, via análise das curvas $J_{obs}(q)$, com enfoque especial na fase em torno de 26% de SLS que apresenta tendência a desenvolver uma certa estrutura local ordenada (de curto alcance), conforme estudamos no capítulo 4. Além disso, uma fase nemática N_c é obtida por aumento gradativo de decanol (Md) (capítulo 3).

6.1) Método de Análise

6.1.1) Modelo para P(q)

Conforme vimos no capítulo 2, P(q) pode ser modelado de acordo com a geometria da partícula. No nosso caso a micela será modelada em uma forma esferoidal, com duas camadas de níveis de densidade eletrônica diferentes $\rho_{par}=0.275e/\text{Å}^3$ (parâmetro fixo) e ρ_{pol} (primeiro parâmetro livre) em relação ao solvente ρ_0 (no caso, água: $\rho_{\text{água}}=0.327e/\text{Å}^3$ (parâmetro fixo), segundo a equação (2.21).

Fixamos o semi-eixo menor do elipsóide com $R_{par}=16.7\text{Å}$ (caps.4 e 5) e temos como o segundo parâmetro livre ν , correspondente a anisometria da micela. A espessura da camada polar é fixa em 4.6Å (Stigter, 1964, 1975) resultando $R_{pol}=21.3\text{Å}$. O número de agregação médio \bar{n} é computado diretamente da relação de volume (eq.4.11):

$$\bar{n}\nu=4\pi\nu R_{par}^3/3 \quad ,\text{para prolato} \quad (6.2a)$$

$$\bar{n}\nu=4\pi R_{par}^3/3\nu^2 \quad ,\text{para oblato} \quad (6.2b)$$

onde $\nu=350\text{Å}^3$ é o volume por cadeia dodecil consistente com o volume específico da parafínica líquida.

Da apresentação acima vemos que P(q) depende essencialmente de dois parâmetros: ρ_{pol} e ν (relacionado com \bar{n}). O modelo micelar para P(q) é desenhado na figura 1a.

6.1.2) Modelo para S(q)

No modelo proposto por Hayter & Penfold (1981a), S(q) é calculado assumindo que a micela seja uma esfera dura carregada de diâmetro σ_0 , interagindo através de um potencial de Coulomb blindado (eq. 2.31, 2.33). A tensão iônica I da solução é dada por:

$$I = \text{cmc} + [\text{sal adicionado}] + \alpha\phi/2 \quad (6.3)$$

onde α = coeficiente de ionização = Z/n (carga por número de agregação médio)
 ϕ = concentração da solução

Se I é dado em concentração molar, então K (constante de Debye-Hückel, eq.2.32) pode ser calculada como (Amaral, 1982):

$$K = (0.0151.L_B J)^{1/2} \quad (6.4)$$

com L_B = tamanho de Bjerrum = 7.2 \AA em solução aquosa à temperatura ambiente.

Na ausência de eletrólito adicionado a tensão iônica e consequentemente K são inteiramente determinadas pelo número de contra-íons dissociados.

A partir destes dados calcula-se o potencial de superfície, potencial de contato e a fração volumétrica de partículas η , descritos no capítulo 2. O valor de σ_0 é especificado usando o vínculo que o raio efetivo da parte parafínica conduza ao mesmo volume equivalente do elipsóide, ou seja:

$$R_{ef}^3 = \nu R_{par}^3 \quad , \text{prolato} \quad (6.5a)$$

$$= R_{par}^3 / \nu^2 \quad , \text{oblato} \quad (6.5b)$$

e

$$\sigma_0 = 2(R_{ef} + 4.6) \text{ \AA} \quad (6.6)$$

A figura 1 ilustra como o modelo micelar para $P(q)$ (figura 1a) translada para o modelo usado em $S(q)$ (figura 1b).

Normalmente, conforme discutimos no capítulo 2, os resultados de MSA são esperados serem satisfatórios apenas para sistemas relativamente concentrados ($\eta > 0.2$). Caso contrário, uma solução sem sentido físico manifesta-se por si só dando uma função de correlação de pares $g(\sigma_0) < 0$, proibida num sistema de esfera dura. Um procedimento de reescalamto (RMSA) foi proposto por Hansen & Hayter (1982), na qual σ_0' é aumentado de σ_0 até que a condição $g_{\eta}^{RMSA}(r=\sigma_0') = 0$

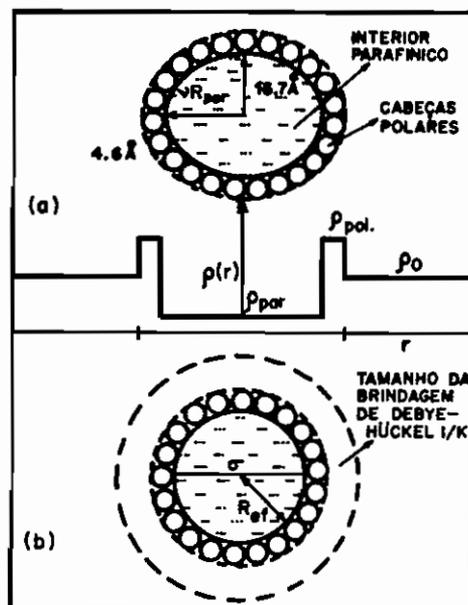


Figura 1: modelo micelar esquemático para (a) $P(q)$ e (b) $S(q)$. A relação entre os dois é explicada em detalhes no texto. O elipsóide e a esfera tem um volume parafínico interno igual, e são rodeados pelas cabeças polares de diâmetro médio igual a 4.6Å . O perfil de densidade eletrônica $\rho(r)$ correspondente ao modelo $P(q)$ também é mostrado.

6.1.3) Ajuste de $I(q)$

Para a análise das curvas $I(q)$ desenvolvemos um "software" em FORTRAN inicialmente implantado no computador PDP11 do IFUSP e depois no sistema VAX 6330 do IFUSP, que permite a modelagem da curva $I(q)$ via parâmetros de forma $P(q)$ de uma micela elipsoidal (da qual a esfera é um caso particular) e de interferência $S(q)$, segundo a metodologia de HP. O procedimento de reescalamto de Hansen & Hayter (1982) para concentrações onde $g(\sigma_0) < 0$ está incorporado nesse programa.

Assim, no esquema que acabamos de expor, a modelagem do espectro experimental se reduz à especificação dos parâmetros de entrada: ρ_{pol} , ν e α . O ajuste é feito de forma iterativa, alterando-se os parâmetros de entrada de acordo com o ajuste obtido para cada tentativa.

Quanto aos efeitos de polidispersividade, Hayter & Penfold (1983) indicaram pequena polidispersividade (<15%) no sistema SLS/água para concentrações até 0.6M. Neste caso, a correção pode ser incluída como espalhamento difuso de fundo (eq.2.6).

Os parâmetros estruturais $P(q)$ e $S(q)$ são obtidos pela modelagem do produto $P(q)S(q)$ (eq.6.1), convoluído com o efeito da altura do feixe de R-X incidente (tabela II-capítulo 3, considerando largura desprezível), em relação à curva experimental $\text{Jobs}(q)$ (da qual subtraímos um fundo conveniente).

Sistematicamente em nossos resultados foram encontrados mais que um conjunto de parâmetros que satisfazem as condições do modelo usado. Isto é devido a forma funcional de $P(q)$, que leva aos mesmos resultados para objetos com pequena diferença na anisometria, simplesmente variando o contraste de densidade eletrônica via ρ_{pol} . Assim, apresentaremos sempre o intervalo de possíveis variações dos parâmetros usados na modelagem. A escolha do melhor conjunto de parâmetros, quando necessária, será feita utilizando critérios externos, com o auxílio das análises já realizadas nos capítulos anteriores.

6.2) Resultados

As curvas experimentais de espalhamento de R-X em baixo ângulo em todas as soluções isotrópicas estudadas, foram apresentadas nas figuras 4-6, 10, cap.3. Discutiremos agora o ajuste ao cálculo teórico, conforme descrito no item (6.1).

6.2.1) Soluções Isotrópicas SLS/H₂O

Um primeiro ajuste à curva de espalhamento de 5% em peso de SLS (0.174M) mostra que o máximo de $S(q)$ praticamente coincide como o primeiro mínimo de $P(q)$ ($q \approx 0.085$), o que torna este pico praticamente inexistente em $J(q)$ (figura 1, cap.5). Um bom ajuste foi conseguido para elipsóides com $\nu = 1.4$ (figura 1.b, cap.5), concordante com resultados de análise de volumes ocupados por anfifílico e água (cap.4).

A ausência do segundo pico em $P(q)$ (e em $I(q)$) deve estar relacionada a efeitos de polidispersividade não considerados explicitamente no cálculo (apenas retirado como um fundo difuso) que suaviza as oscilações na região de q grandes. Além disto nesta região temos uma baixa razão sinal ruído nas medidas experimentais, o que pode estar mascarando qualquer leve tendência de formação de um segundo pico em $P(q)$.

Vamos estender agora a análise para soluções mais concentradas.

A figura 2.a apresenta um resultado típico da análise para a curva de espalhamento de 9% em peso de SLS (0.312M). No caso, a figura apresenta o resultado para elipsóides com razão axial $\nu = 1.7$, praticamente idêntico a outros ajustes com ν crescendo até 2 e ρ_{pol} variando até 0.41 (tabela I). Análogamente, as funções de distribuição radial $g(r)$ correspondentes aos dois casos são praticamente iguais, sendo desenhada apenas uma delas na figura 2.b.

Da figura 2.a observamos que a curva de espalhamento experimental ainda é predominantemente relacionada com a função de forma micelar, da mesma maneira como para 5% em peso de SLS, uma vez que a posição do primeiro pico de interferência entre micelas é próxima do primeiro mínimo do fator de forma.

Quanto a função de distribuição radial, deveríamos esperar que $g(x) = 0$ para $x < 1$. Entretanto, devido aos problemas de reescalamto a função $g(x)$ apresenta uma região quase constante de valor da ordem de 0.7 para $x < 1.5$.

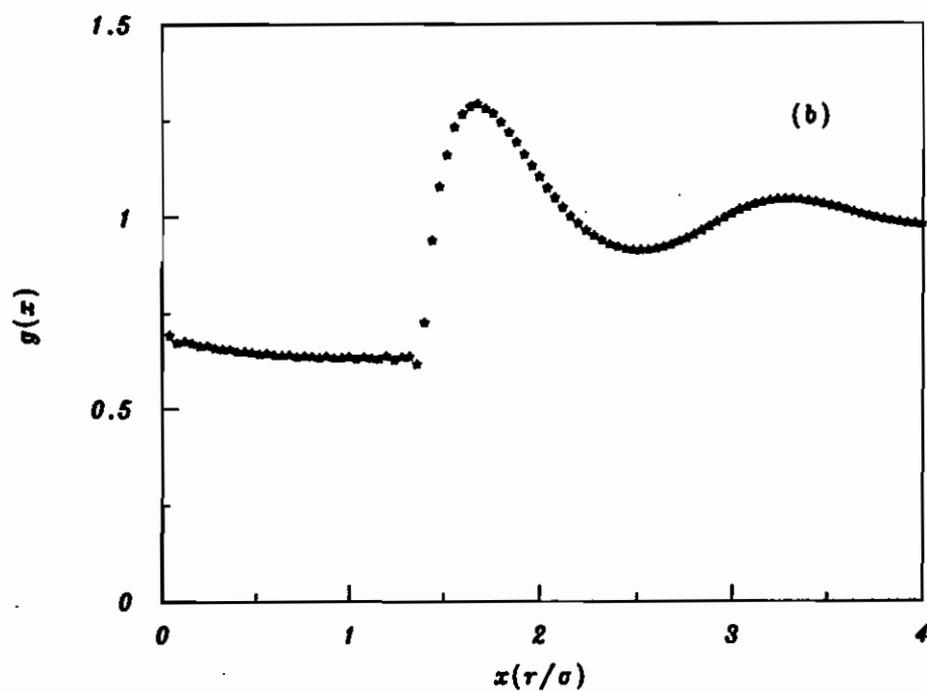
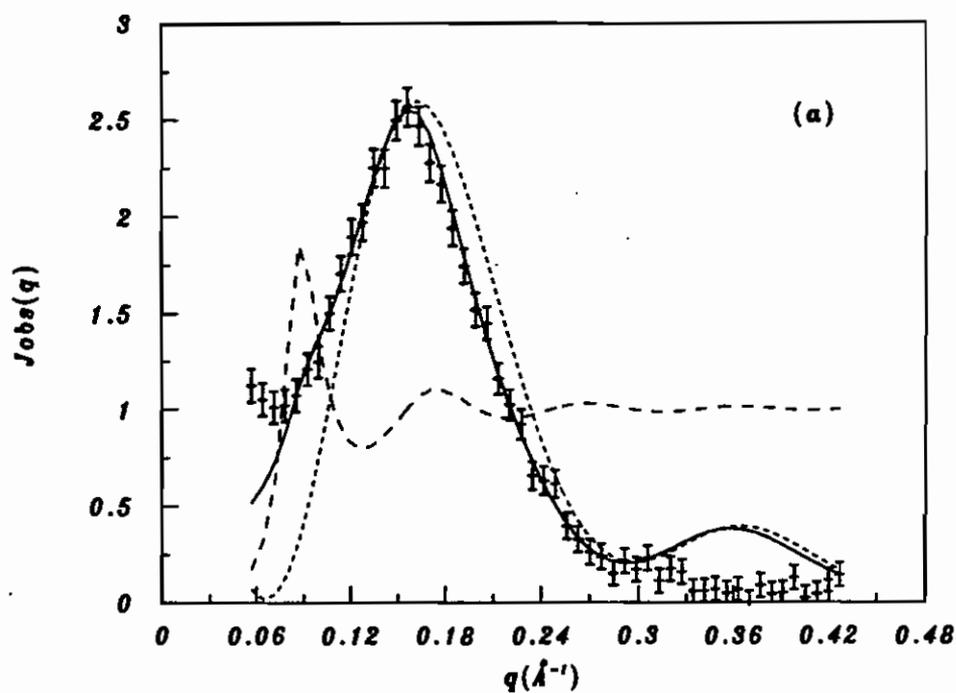


Figura 2.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica de 9% em peso de SLS em água: (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluído com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.28$; $\rho_{pol}=0.4e/\text{Å}^3$; $\nu=1.7$. (b) função distribuição radial correspondente.

As próximas concentrações estudadas (15 e 20% em peso de SLS, 0.512M e 0.694M, respectivamente) foram muito difíceis de analisar, uma vez que o pico de interferência começa a se pronunciar, mas ainda não está bem definido sobre a curva de espalhamento experimental. Ou seja, os dois efeitos de interferência intramicelar e intermicelar são muito misturados na curva $J(q)$. Foram realizadas cerca de 200 modelagens para conseguirmos delimitar o intervalo de variação dos parâmetros (tabela I). As figuras 3a e 3b apresentam os dois extremos de ajuste para a $\phi=0.512M$, enquanto as figuras 4a e 4b para $\phi=0.694M$. A figura 4.c apresenta a função de distribuição radial para $\phi=0.694M$, considerando elipsóides de anisometria $\nu=2$ e coeficiente de ionização $\alpha=0.16$. A partir da concentração de 20% não existe mais a necessidade de reescalamiento. Consequentemente $g(x)$ apresenta comportamento normal para $x < 1$.

Para a concentração de 26.25% de SLS (0.911M) o pico de interferência é bem definido sobre a curva de espalhamento. Os ajustes são praticamente idênticos para elipsóides de razão axial entre 2 e 2.4, mesmo ρ_{pol} com decréscimo simultâneo do coeficiente de ionização (tabela I). A figura 5.a apresenta um exemplo para $\nu=2.2$ e $\alpha=0.1$, enquanto a figura 5.b a função distribuição radial correspondente.

Já as figuras 6.a e 6.b correspondem a análise da curva de espalhamento para 30% em peso de SLS (1.042M), praticamente dominada pelo fator de estrutura intermicelar $S(q)$. Observamos que a segunda ordem do fator de estrutura (figura 6.a) começa a se pronunciar na modelagem, dificultando o ajuste na região após o primeiro pico. Este efeito é ampliado para a concentração de 33% de SLS (1.146M) (figura 7.a). A figura 7.b apresenta a função distribuição radial correspondente. O fato do ajuste não ser bom será discutido no item 6.3.

6.2.2) Soluções Isotrópicas SLS/H₂O/decanol

Como para as soluções isotrópicas binárias, as figuras 8.a-10.a apresentam os resultados de ajuste típicos obtidos para as amostras ternárias AM1, AM2, AM3, enquanto 8.b-10.b as funções de distribuição radial correspondentes. A tabela II apresenta os parâmetros de ajuste.

Analogamente ao que foi feito para soluções binárias no capítulo 4, a tabela III apresenta os valores do primeiro pico (s^{-1}) de interferência para as amostras ternárias isotrópicas.

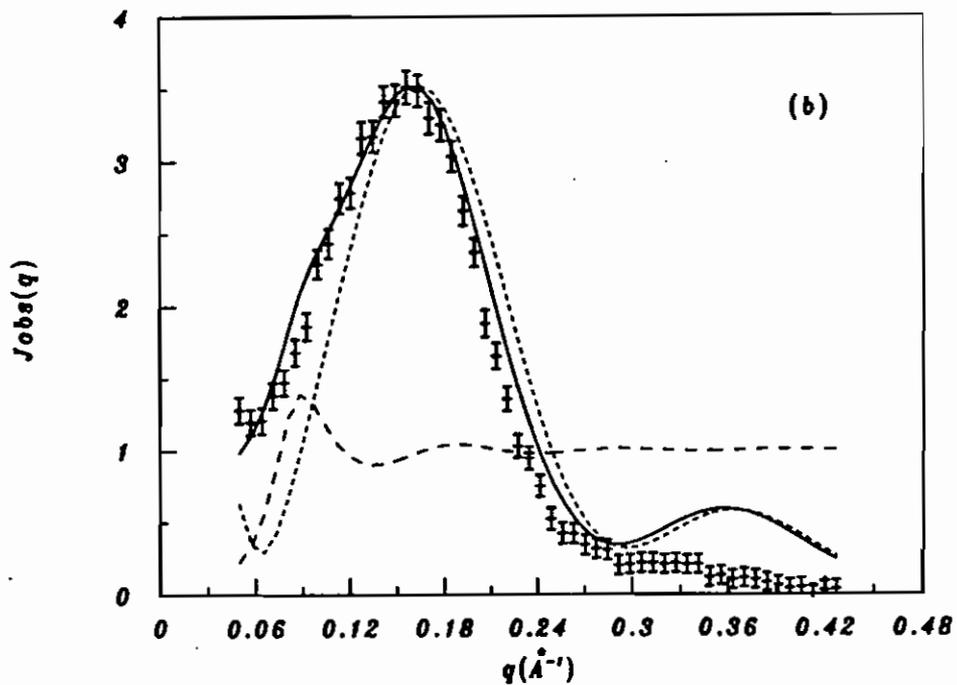
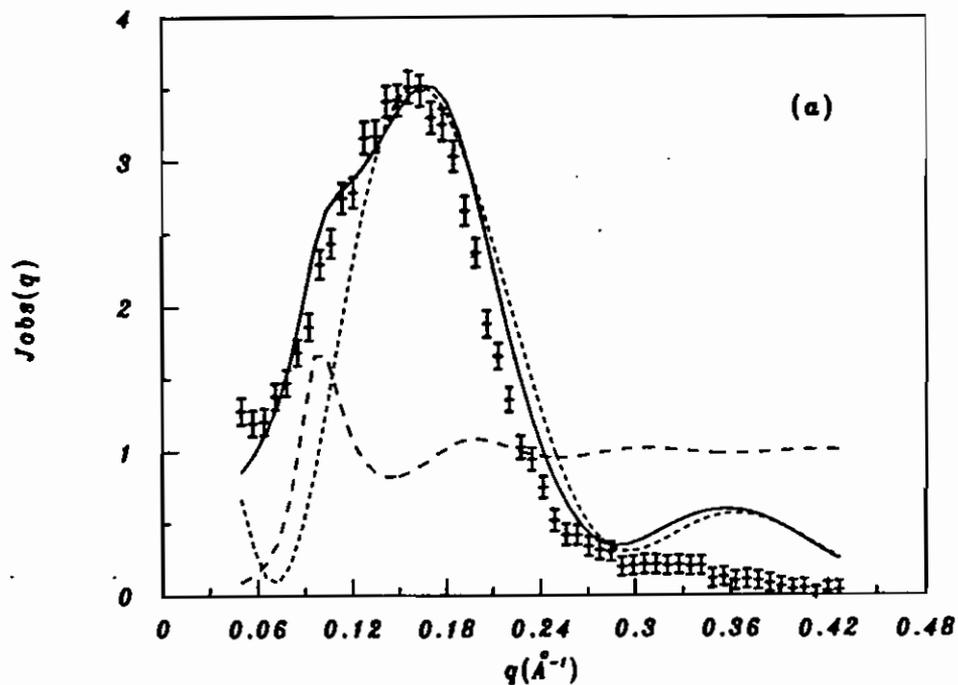


Figura 3: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica de 15% em peso de SLS em água: (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluido com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: (a) $\alpha=0.21$; $\rho_{pol}=0.409e/\text{Å}^3$; $\nu=2$; (b) $\alpha=0.1$; $\rho_{pol}=0.417e/\text{Å}^3$; $\nu=3$.

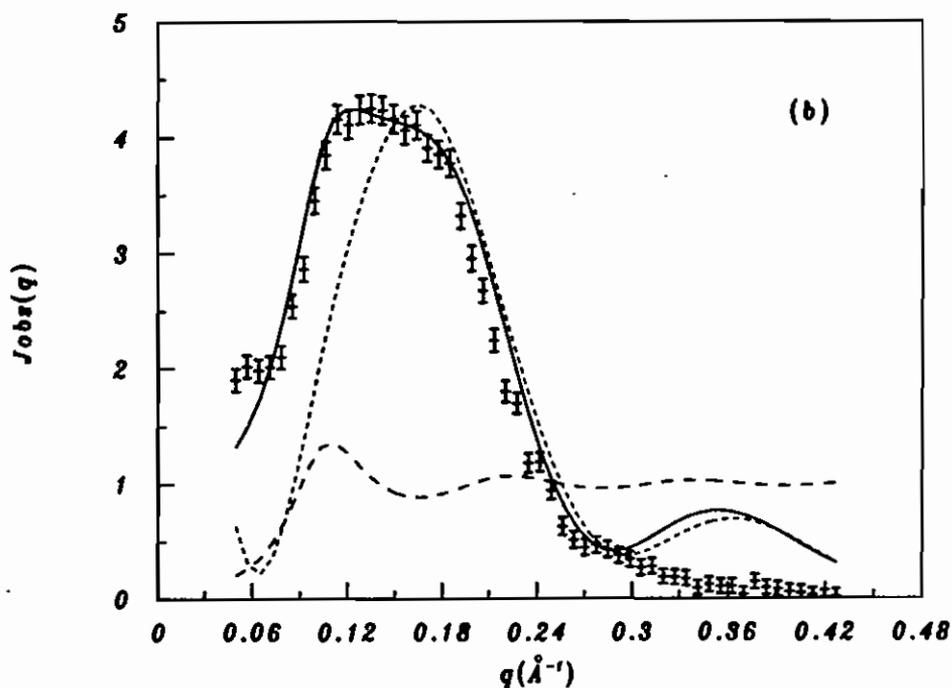
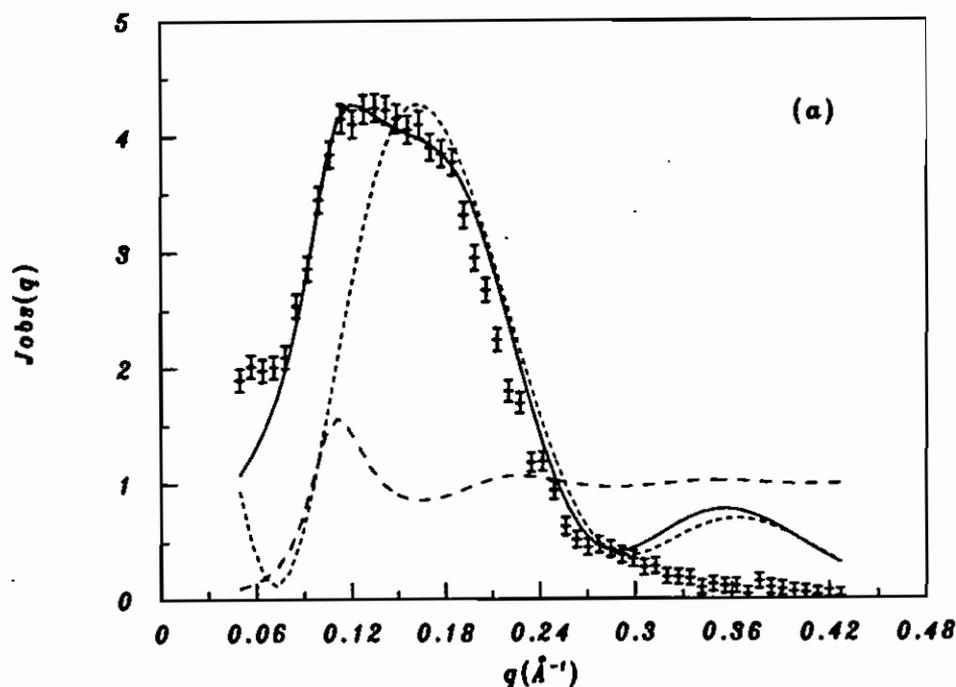


Figura 4: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica de 20% em peso de SLS em água: (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluido com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: (a) $\alpha=0.16$; $\rho_{pol}=0.41e/\text{Å}^3$; $\nu=2$; (b) $\alpha=0.05$; $\rho_{pol}=0.413e/\text{Å}^3$; $\nu=2.6$.

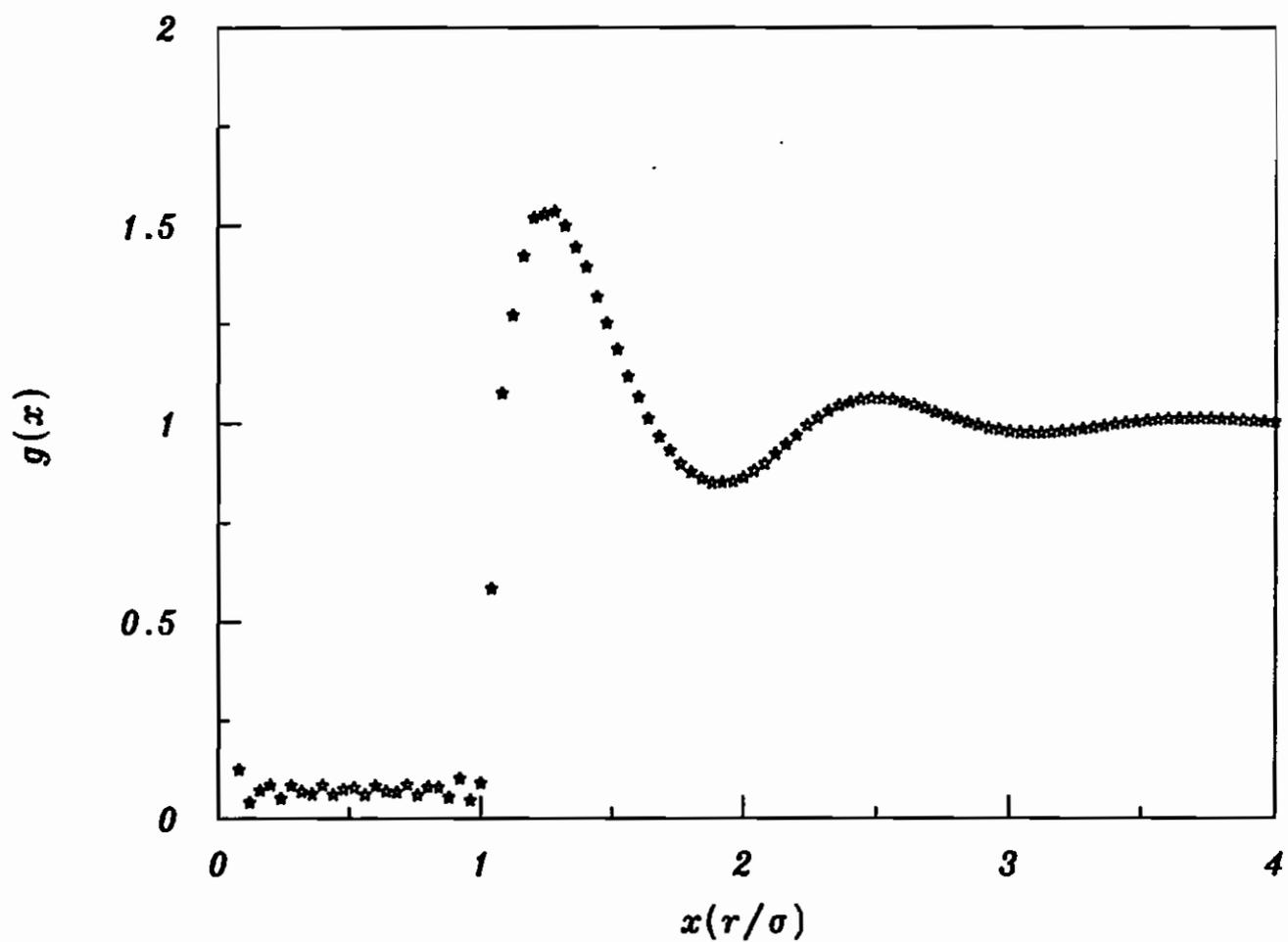


Figura 4.c: função de distribuição radial correspondente à amostra de 20% em peso de SLS. Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.16$, $\rho_{pol}=0.41e/\text{Å}^3$; $\nu=2$ (figura 4.a).

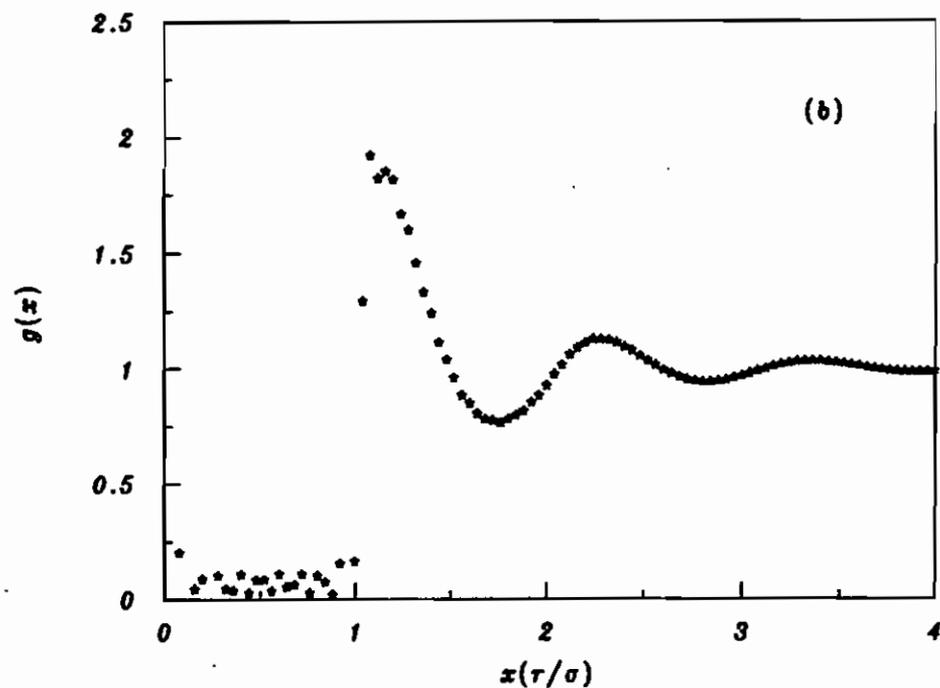
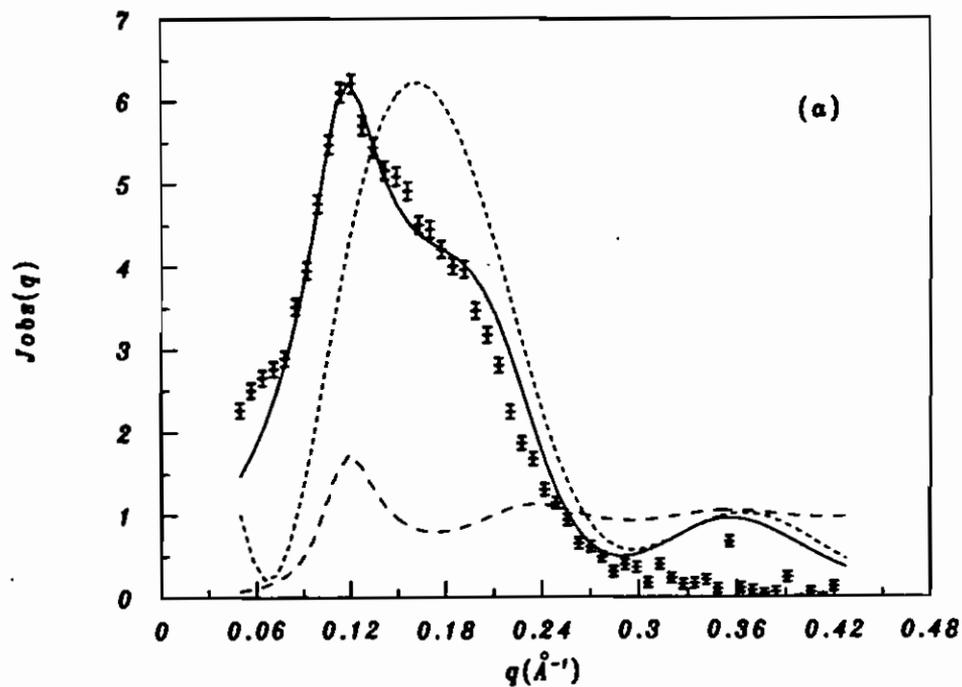


Figura 5.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica de 26.25% em peso de SLS em água ($M_w=44.9$): (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; a linha sólida corresponde a $I(q) = P(q)S(q)$ convoluido com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.1$; $\rho_{pol}=0.41e/\text{\AA}^3$; $\nu=2.2$. (b) função distribuição radial correspondente.

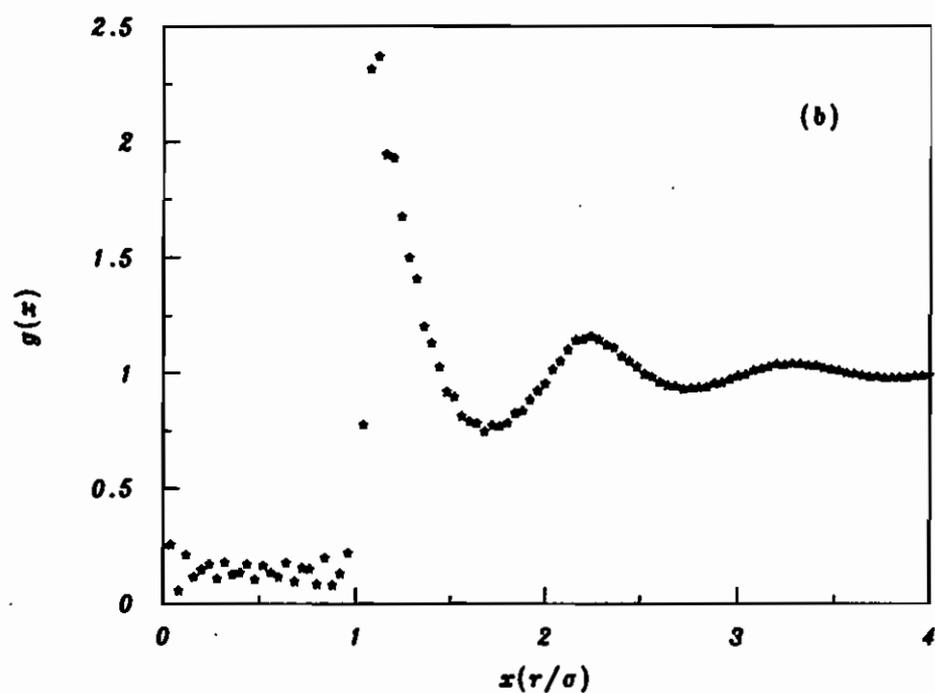
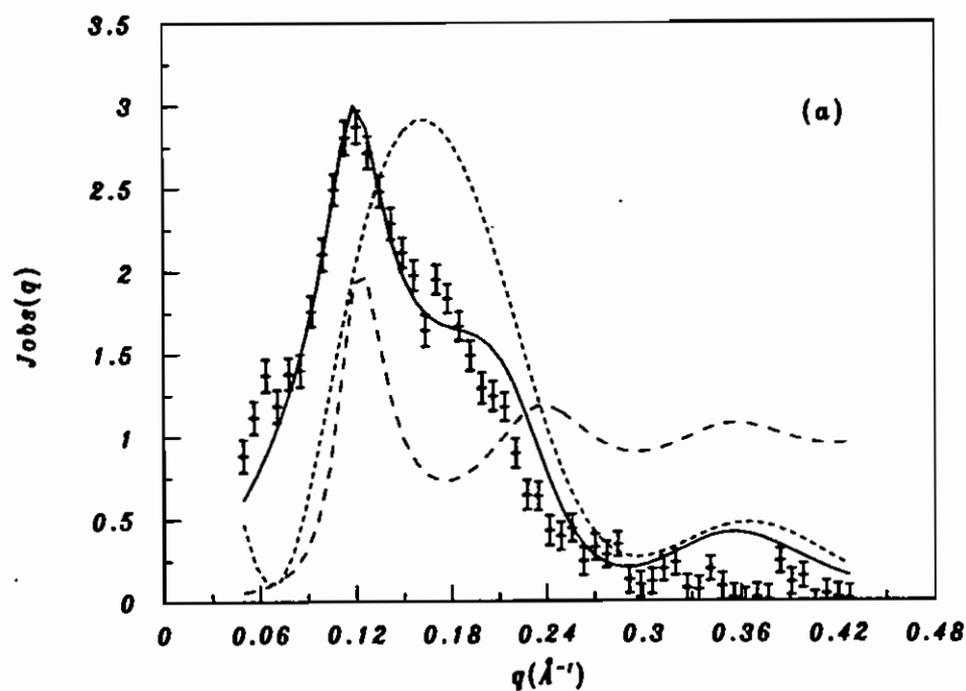


Figura 6.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica de 30% em peso de SLS em água: (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluído com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.1$; $\rho_{pol}=0.41e/\text{Å}^3$; $\nu=2.2$. (b) função distribuição radial correspondente.

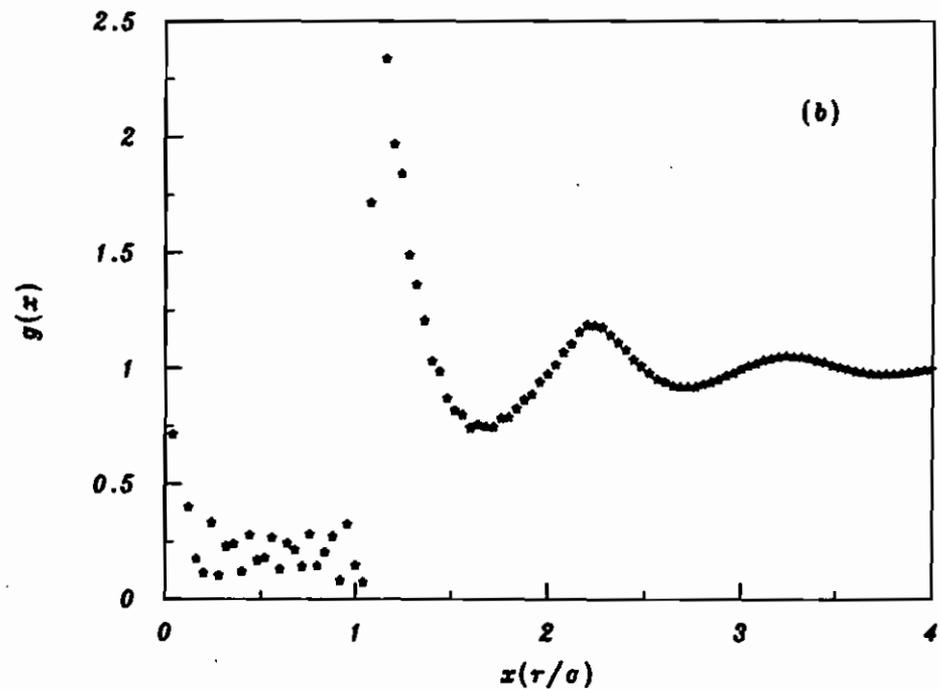
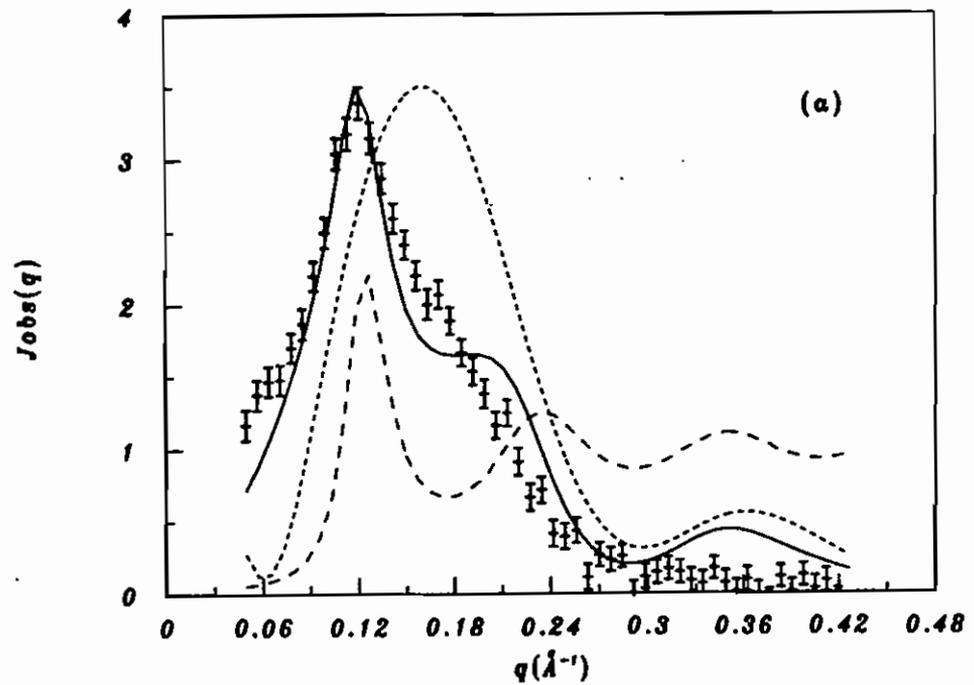


Figura 7.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica de 33% em peso de SLS em água: (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluido com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.0$; $\rho_{pol}=0.408e/\text{Å}^3$; $\nu=2.4$; (b) função distribuição radial correspondente.

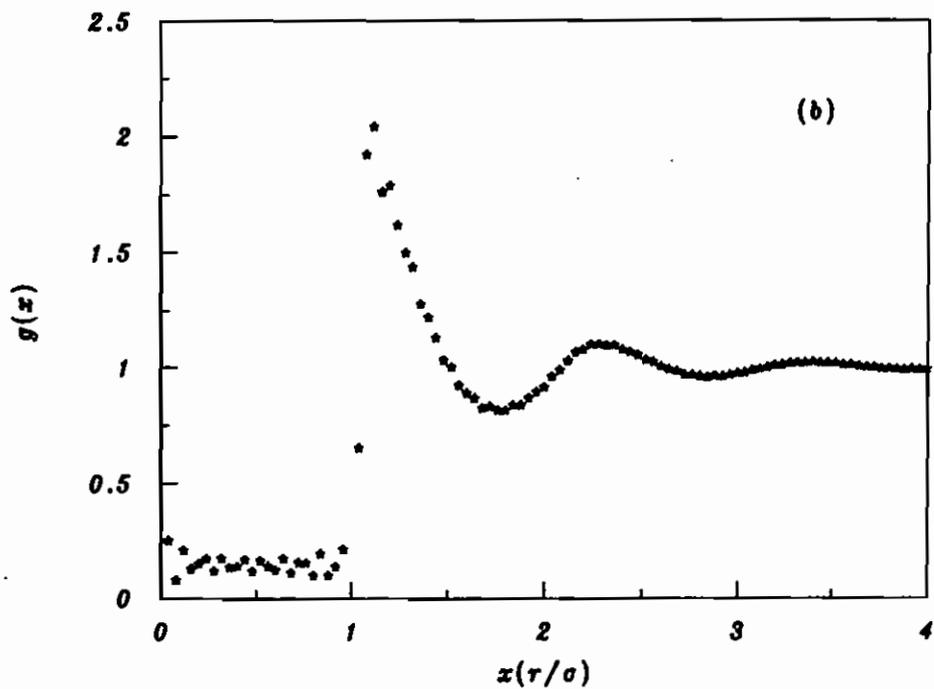
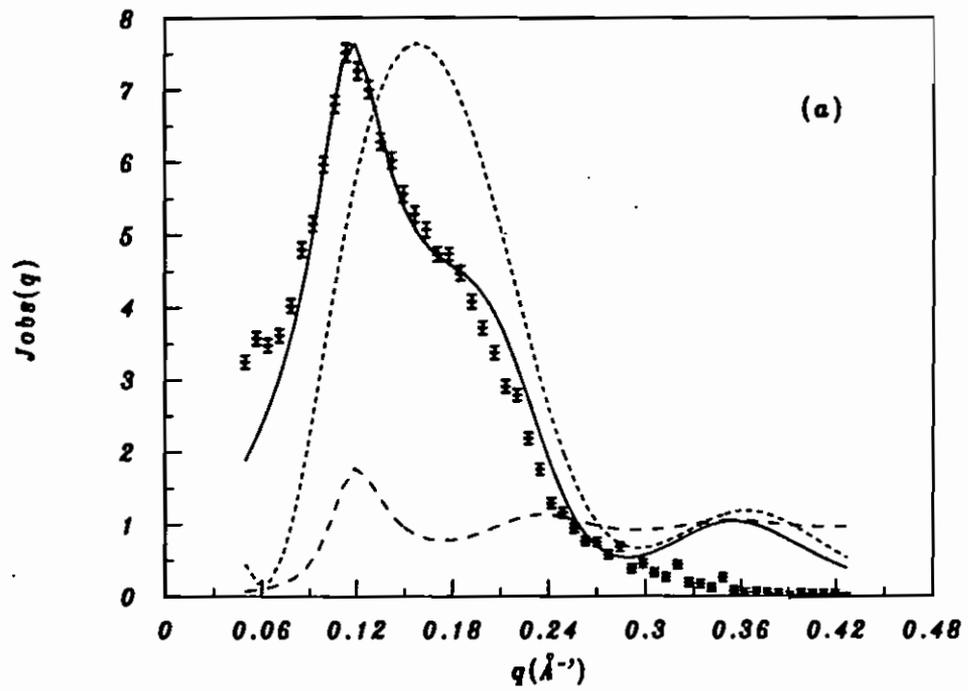


Figura 8.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica AM1 ($M_d=0.034, M_w=45.2$): (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluido com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.1$; $\rho_{pol}=0.405e/\text{Å}^3$; $\nu=2.2$; (b) função distribuição radial correspondente.

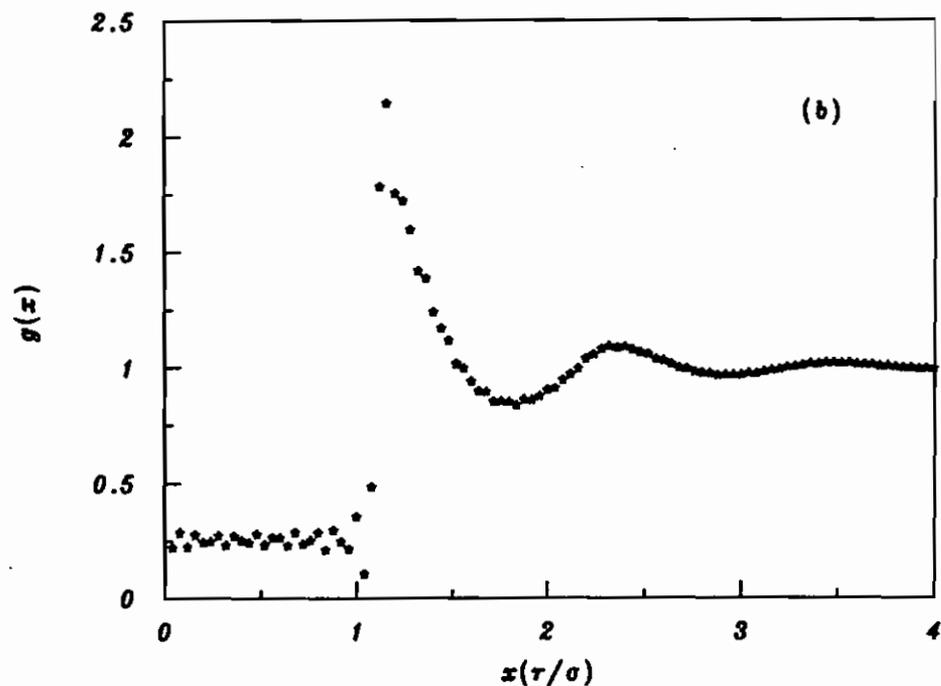
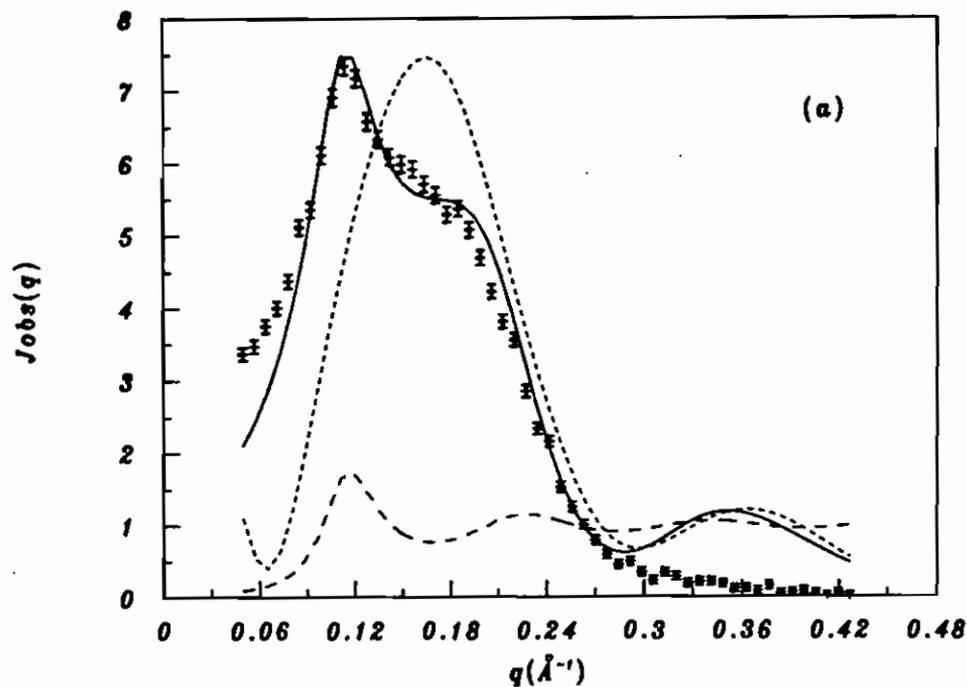


Figura 9.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica AM2 ($M_d=0.084$, $M_w=45.2$): (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluído com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.05$; $\rho_{pol}=0.413e/\text{Å}^3$; $\nu=2.6$; (b) função distribuição radial correspondente.

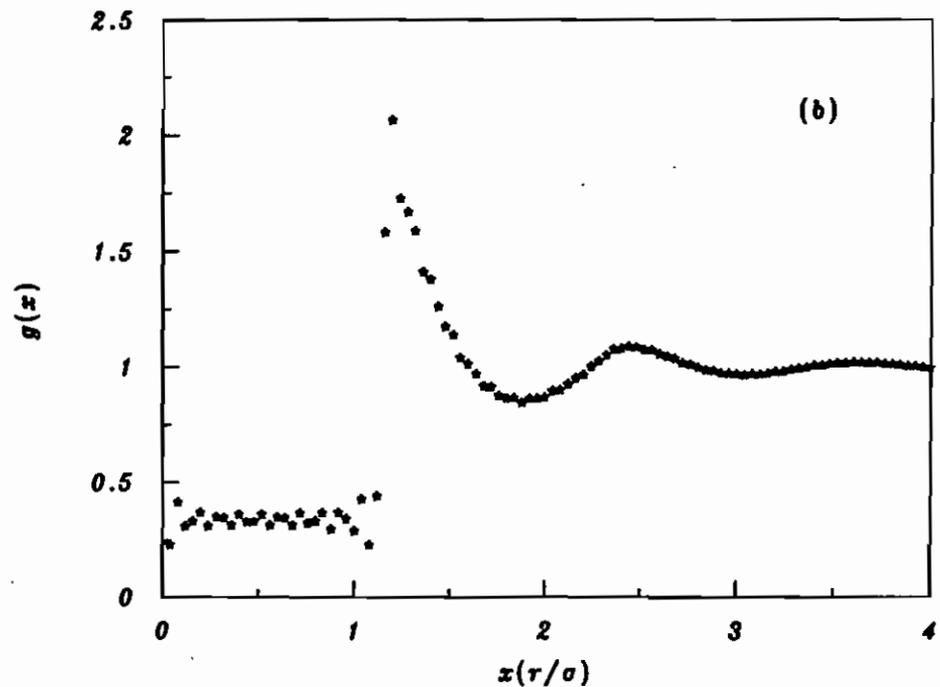
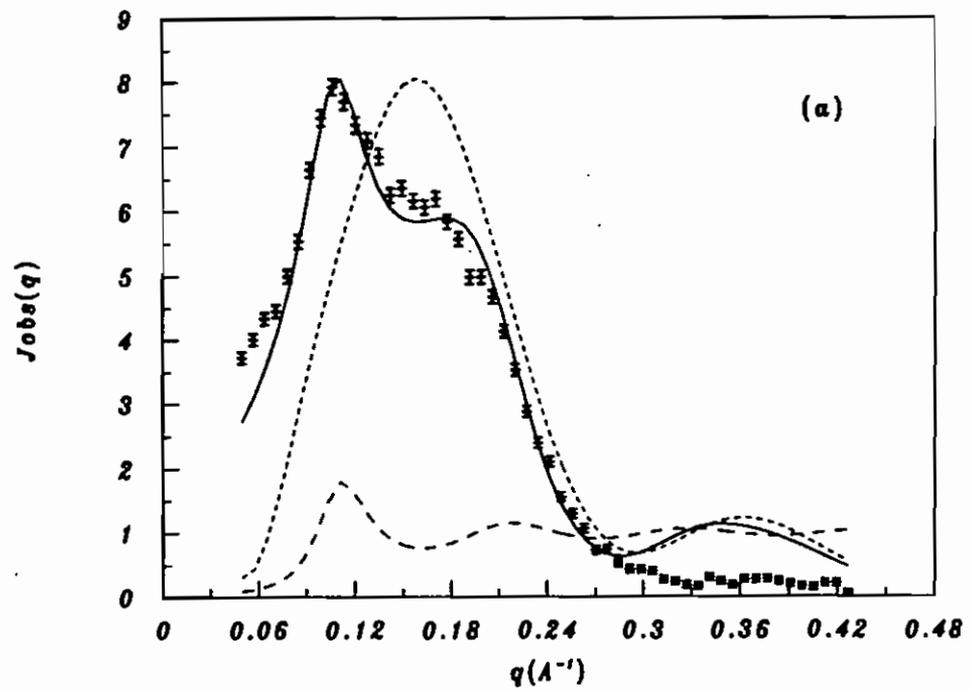


Figura 10.a: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para amostra isotrópica AM3 ($M_d=0.139$, $M_w=45.2$): (.....) $P(q)$; (-----) $S(q)$; (—) $I(q)$ é o produto $P(q)S(q)$ convoluído com o efeito da altura do feixe de R-X incidente em comparação com os dados experimentais (largura desprezível). Parâmetros de ajuste: $\alpha=0.05$; $\rho_{pol}=0.408e/\text{Å}^3$; $\nu=3$; (b) função distribuição radial correspondente.

TABELA I
Soluções Isotrópicas SLS/H₂O

Φ (%peso)	$[\Phi]$ (Molar)	$\rho_{pol}(e/\text{\AA}^3)$	ν	\bar{n}	$\sigma_0/2^{MSA}(\text{\AA})$	$\sigma_0'/2^{RMSA}$	α
5	0.174	0.393	1.4	78	23.3	34.0	0.24
9	0.312	0.4	1.7	95	24.5	33.0	0.28
		0.41	2.0	111	25.6	35.0	0.24
15	0.512	0.409	2.0	111	25.6	28.5	0.21
		0.417	3.0	167	28.7	30.0	0.1
20	0.694	0.41	2.0	111	25.6	—	0.16
		0.413	2.6	145	27.6	—	0.05
26.25	0.911	0.41	2.0	111	25.6	—	0.16
		0.41	2.4	134	26.9	—	0.0
30	1.042	0.41	2.2	123	26.3	—	0.1
		0.41	2.4	134	26.9	—	0.0
33	1.146	0.408	2.4	134	26.9	—	0.0

Os valores de $R_{ef}^{RMSA} = \sigma_0'/2$ são colocados para indicar quando houve a necessidade de rescalamento.

TABELA II
Soluções Isotrópicas SLS/H₂O/decanol

Amostras	[ϕ](Molar)	$\rho_{pol}(e/\text{\AA}^3)$	ν	\bar{n}	$\sigma_0/2^{MDSA}(\text{\AA})$	$\sigma_0'/2^{RMSA}$	α
AM1	0.934	0.405	2.1	117	26.0	—	0.13
							0.05
AM2	0.972	0.413	2.5	139	27.3	—	0.08
							0.0
AM3	1.013	0.408	3.0	167	28.7	—	0.05

As amostras AM1, AM2, AM3 (Md = 0.034, 0.084, 0.139, respectivamente) foram obtidas por aumento gradativo de decanol a partir da amostra binária de 26.15% de SLS/73.85% de água (Mw = 45.2).

TABELA III

Amostras	Md	ν	$s^{-1}(A)$
binária	0.0	2-2.4	52.0±1.0
AM1	0.034	2.1-2.3	52.7±0.3
AM2	0.084	2.5-2.7	54.0±0.5
AM3	0.139	3.0	55.6±0.5
AM4	0.195	—————	57.0±0.5
Nc	0.286	—————	60.0±0.5

Amostras obtidas por aumento gradativo de decanol a partir da amostra binária de 26.15% de SLS/73.85% de água com variação da razão decanol/SLS (Md), mantendo constante $M_w = 45.2$.

ν obtido do ajuste das figuras 8.a-10.a; s^{-1} = posição do primeiro pico obtido via resultados de fotografia.

6.3) Discussão

Analisando inicialmente as soluções isotrópicas binárias (sem decanol) (tabela I), observamos que a micela cresce por aumento de concentração passando de ν da ordem de 1.4 (em 5% de SLS-0.174M) para ν da ordem de 2.4 (em 33% de SLS-1.146M). O intervalo amplo de ν (até 3.0) nas concentrações de 15 e 20% é devido, como já foi discutido, à indefinição da curva experimental, e não deve significar aumento micelar nessas concentrações intermediárias. Devemos ressaltar que o valor de $\nu = 2.4$ atingido em altas concentrações coincide com a análise feita no capítulo 4 para ordem local bidimensional, com elipsóides inclinados em relação à direção ζ e sem liberdade rotacional completa.

A tabela I mostra que a partir de 26.25% de SLS estamos numa situação de blindagem total das micelas. As funções de distribuição radial (figuras 4.c, 5-7.b) nos dão informação da proximidade das micelas nestas fases, uma vez que a posição do primeiro pico de $g(x)$ é da ordem de $x = 1.2$. O decréscimo da carga

superficial está relacionado ao espaço intermicelar que diminui com o decréscimo de água; os contra-íons devem ficar mais próximos da superfície micelar aumentando a probabilidade de recombinação. Nessas condições, interações de volume excluído tornam-se fundamentais (Odjik, 1990). Como foi discutido no capítulo 4, existe um fraco pico em $1/\sqrt{3}$ e indicações de ordem local de tipo hexagonal. A dificuldade de ajuste na região após o primeiro pico (figuras 5-7.a) vem da impossibilidade do formalismo adotado, intrinsecamente isotrópico e função de uma única variável q , descrever uma ordem de curto alcance não isotrópica. Pode também estar ocorrendo início de interações de outra natureza (atrativas, solvatação), dada a proximidade das micelas e blindagem de repulsão coulombiana.

Outros efeitos também podem estar contribuindo para que a curva $J(q)$ experimental não apresente um segundo pico tão pronunciado, como por exemplo, aumento do grau de polidispersividade devido a crescimento micelar. Como vimos no capítulo 2, isto tende a suavizar as oscilações do fator de estrutura $S(q)$.

A tabela IV fornece uma visão comparativa de nossos resultados com os de SANS, usando a mesma metodologia. O tamanho micelar é relacionado com o número de agregação \bar{n} ajustado (eq.6.2a). Nossos resultados são compatíveis com os dados de SANS, havendo apenas uma pequena discrepância em baixas concentrações, onde os resultados de SANS indicam micelas maiores para concentrações menores que 5% de SLS ($<0.174M$). Entretanto, nossa análise em baixas concentrações concorda com os resultados obtidos por análise da função distribuição de distâncias $p(r)$ (capítulo 5).

Lembramos que, no nosso caso, o coeficiente de ionização α é considerado um coeficiente "efetivo", uma vez que, como parâmetro livre, compensa a deficiência do potencial utilizado na aproximação (eq. 2.31), justificando as diferenças encontradas entre os nossos valores e os de Sheu *et al.* (1985), que consideram o efeito do tamanho finito dos contra-íons.

O panorama geral que se observa então de nossa análise indica crescimento micelar no sistema binário até $[\Phi]$ da ordem de $0.512M$ e tendência a estabilização (leve crescimento) para soluções mais concentradas na fase I, onde há indicação inclusive de ordem orientacional local.

O crescimento de micelas próximo à transição $I \rightarrow H_{\alpha}$ é facilitado pelo alinhamento de esferóides próximos, com perda de entropia orientacional (McMullen *et al.*, 1985; Gelbart *et al.*, 1985), até seu crescimento para cilindros na transição $I \rightarrow H_{\alpha}$.

TABELA IV

[Φ](Molar)	$\sigma_0/2^{MSA}(\text{\AA})$	$\sigma_0'/2^{RMSA}(\text{\AA})$	\bar{n}	α	T($^{\circ}$ C)	refer.
0.065	22.4	35.1	87	0.113	23	SANS ¹
0.07	23.2 22.0	— —	88 70	0.34 0.37	40	SANS ² SAXS ³
0.10	25.3	—	98	0.24	40	SANS ²
0.13	23.4	32.8	98	0.116	23	SANS ¹
0.174	23.3	34.0	78	0.24	23	este trab.
0.26	24.3	29.7	110	0.12	23	SANS ¹
0.312	24.5	34(1)	103(8)	0.26(0.02)	23	este trab.
0.50	27.1	—	122	0.19	40	SANS ²
0.512	25.6	29(1)	122(12)	0.18(0.02)	23	este trab.
0.521	25.8	27.0	126	0.137	23	SANS ¹
0.60	27.7	—	128	0.20	40	SANS ²
0.694	25.6	—	122(12)	0.12(0.04)	23	este trab.
0.911	25.6	—	122(12)	0.08(0.08)	23	este trab.
1.042	26.3 27.3	— —	128(5) 150	0.05(0.05) 0.143	23	este trab. SAXS ¹
1.146	26.9	—	134	0.0	23	este trab.

(1) Sheu *et al.* (1985) com diâmetro do contra-fon $\text{Na}^+ = 2.6\text{\AA}$; (2) Hayter & Penfold (1983); (3) Zemb & Charpin (1985). Os \bar{n} indicam os desvios possíveis dos parâmetros usados na nossa modelagem. (Em todos os resultados $R_{\text{par}} = 16.7\text{\AA}$, exceto na ref.(3) onde $R_{\text{par}} = 17.9\text{\AA}$)

Com relação ao sistema ternário, a tabela III mostra um aumento do valor de s^{-1} com adição de decanol. Isto evidencia que aumenta a camada de água entre as micelas na direção da secção menor do elipsóide, associada ao aumento do comprimento da micela.

O ajuste melhor das curvas do sistema ternário advém do fato da fase nemática apresentar ordem local de tipo "pseudo-lamelar" unidimensional (Figueiredo Neto *et al.*, 1985; Amaral *et al.*, 1987); uma ordem local unidimensional com pico de segunda ordem pode ser simulada pelo formalismo isotrópico utilizado.

Para nos certificarmos de que o crescimento se dá na direção de elipsóides prolatos (tipo cilindro), foi tentada uma modelagem com fator de forma $P(q)$ para elipsóides oblatos (tipo disco). A figura 11 apresenta alguns resultados; observamos que um elipsóide com razão $\nu=0.58$ (mesmo volume equivalente ao prolato de $\nu=3$) apresenta um ajuste do pico de interferência, mas não nas outras regiões. Outras anisometrias dão resultados ainda piores. Assim, não encontramos indício de forma micelar oblata nas vizinhanças da transição I-Nc.

Sabe-se que o decanol, devido à sua pequena cabeça polar, tende a se localizar em regiões de menor curvatura do agregado micelar (Gelbart *et al.*, 1985, Jönsson & Wennerström, 1987). Entretanto, o decanol, nas concentrações estudadas não parece levar a um achatamento perceptível do elipsóide, mas sim ao seu crescimento. Isso pode ser entendido num modelo de esfero-cilindro micelar: as calotas esféricas, regiões de maior curvatura, são desfavorecidas, com crescimento do corpo cilíndrico.

Fica claro de nossos resultados que na fase isotrópica as micelas crescem mais por adição de decanol ao longo de I-Nc do que por aumento de concentração de anfifílico no sistema binário ao longo de I-H α . Por outro lado, existe crescimento rápido na transição I-H α , enquanto tal crescimento não ocorre na transição I-Nc, que, conforme nossos resultados de fotografia (figuras 11 e 12, cap.3), é predominantemente caracterizado por ordem orientacional das micelas.

Nossos resultados concordam com os trabalhos de Frenkel *et al.* (Frenkel, Mulder & McTague, 1984; Frenkel & Mulder, 1985; Frenkel, 1987b), que prevêem transições I-N para elipsóides prolatos com $\nu>2.75$, via interação de volume excluído (resultados similares são obtidos para esfero-cilindros duros - Frenkel, 1987a).

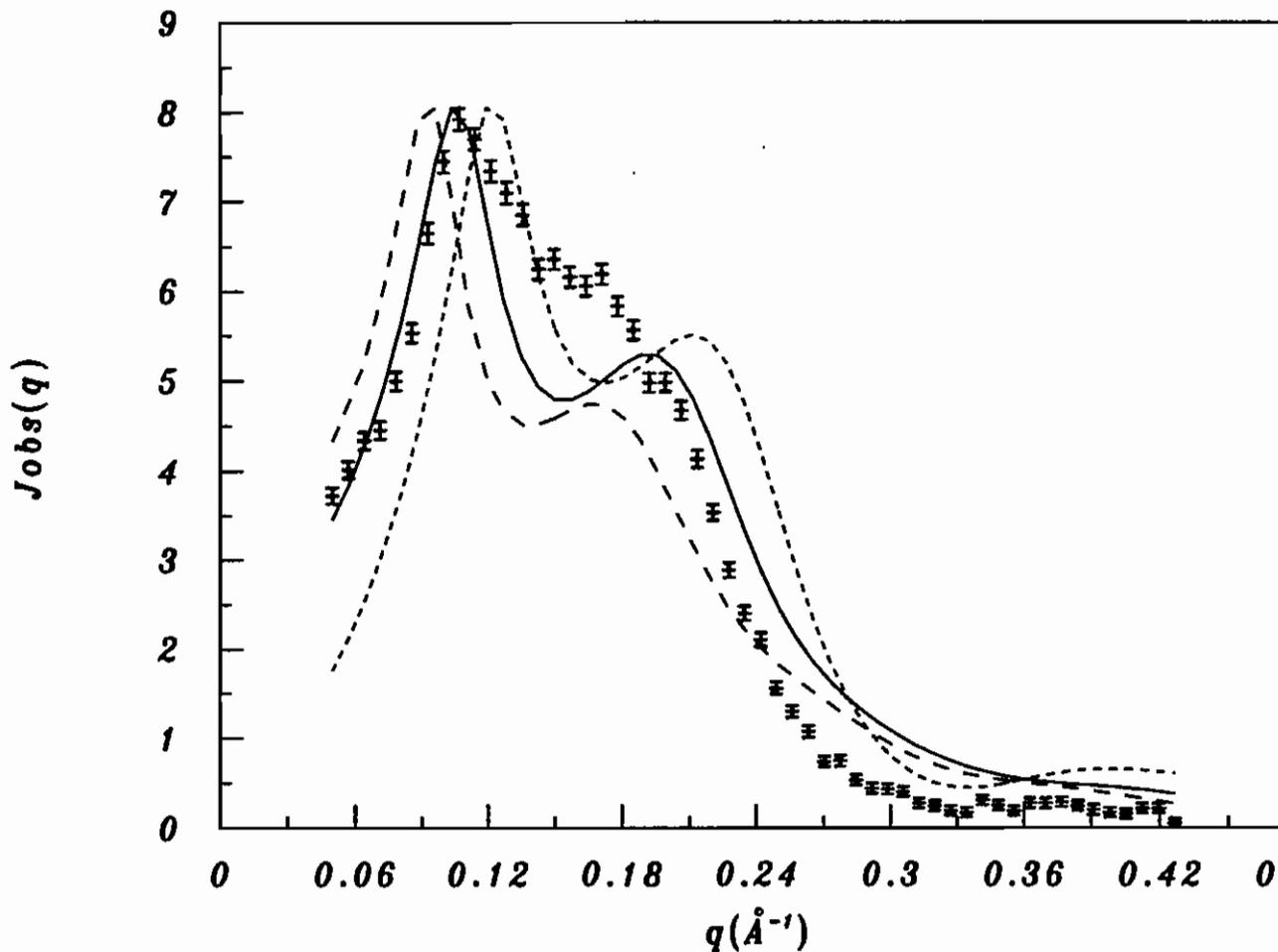


Figura 11: curva de espalhamento de Raios-X em baixo ângulo para a amostra isotrópica ternária AM3 ($M_d=0.139$) supondo forma oblata: (.....) $\nu=0.7$, $\alpha=0.1$, $\rho_{pol}=0.38$; (—) $\nu=0.58$, $\alpha=0.08$, $\rho_{pol}=0.37$; (-----) $\nu=0.5$, $\alpha=0.1$, $\rho_{pol}=0.36$.

O comportamento observado das micelas nas transições I \rightarrow H α e I \rightarrow Nc coincide com o previsto por Taylor & Herzfeld (1991) com a transição I \rightarrow N ocorrendo para micelas com anisometria da ordem do inverso da densidade numérica das mesmas (no nosso caso $\nu=(n_p)^{-1}\approx 2.8$ para $n_p\approx 0.355$ -AM3) e transição direta I \rightarrow hexagonal para um sistema polidisperso mais denso de micelas de menor anisometria.

Capítulo 7

Fases Hexagonais do Sistema

Fases hexagonais de moléculas de anfifílico na presença de água são normalmente encontradas nos diagramas de fase binário e ternário de cristais-líquido liotrópicos (Luzzati *et al.*, 1960; Husson *et al.*, 1960; Luzzati, 1968; Ekwall, 1975). Apresentam-se muito viscosas e de aparência translúcida (Luzzati *et al.*, 1960; Rosevear, 1968).

A estrutura destas fases foi determinada por difração de Raios-X (Luzzati *et al.*, 1960; Husson *et al.*, 1960): a unidade básica desta estrutura consiste de cilindros de anfifílicos com as cabeças hidrofílicas polares ocupando a região mais externa e os rabos parafínicos constituindo o interior hidrofóbico (figura 1)

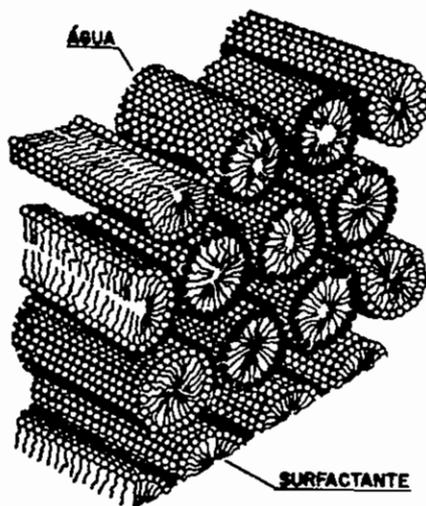


Figura 1

Da figura observamos que os agregados cilíndricos, de aproximadamente duas moléculas em diâmetro e de tamanho longo e indefinido, são alinhados paralelamente e, a projeção sobre o plano perpendicular ao eixo dos mesmos, define uma rede hexagonal bidimensional.

A observação dos diagramas de fase de sistemas ternários (Ekwall, 1975) mostra que a introdução de um 3^o componente num sistema anfifílico/água pode afetar profundamente as estruturas do sistema binário.

De uma maneira geral, transformações de fase devidas à adição de decanol são associadas ao decréscimo da curvatura interfacial dos agregados, por

exemplo, de um cilindro para uma lamela. A presença de decanol torna as interfaces achatadas mais favoráveis, com uma distribuição não uniforme das duas moléculas de anfifílico ao longo da interface (Gelbart *et al.*, 1985; Jönsson & Wennerström, 1987). Num trabalho mais recente Hendrikx & Charvolin (1988) estudaram por espalhamento de nêutrons e NMR a deformação de cilindros na fase hexagonal do sistema decil sulfato de sódio (SdS)/água com a introdução de decanol. Este é um exemplo interessante onde a troca na forma dos agregados não é imediatamente relacionada a uma troca da simetria da estrutura. Esta deformação aumenta com a razão molar decanol/detergente (Md) até a transição de fase $M\alpha \rightarrow R\alpha$ (retangular bidimensional, simetria *cmm*, com dois agregados cilíndricos por cela unitária cujas secções transversais no plano da cela não são circulares) (Alpérine *et al.*, 1985).

Nós apresentamos e discutimos aqui o estudo de fases hexagonais líquido-cristalinas do sistema SLS em água. Na presença de decanol, a fase estudada está muito próxima ao domínio nemático do sistema (Amaral & Marcondes Helene 1988). Parte deste estudo foi feito em colaboração com o prof. Paolo Mariani (Istituto di Física Médica - Ancona - Itália) e a prof^a Anette Gulik (Centre de Génétique Moléculaire, CNRS - Gif-sur-Yvette - França). Centra-se na análise da função densidade eletrônica a partir das intensidades de espalhamento medidas em fases hexagonais do sistema.

7.1) Materiais e Métodos

Foram estudadas fases hexagonais por espalhamento de Raios-X - técnica fotográfica (Laue e câmara de Guinier):

I) a uma temperatura fixa (70°C) e concentrações no intervalo de 37.8% a 62% em peso de SLS em água (dados obtidos pela prof^a Anette Gulik).

II) a uma concentração fixa (40% em peso de SLS água) e temperaturas de 25°C, 30°C, 40°C e 70°C (figuras 8 e 9a-c, cap.3).

III) por adição de decanol ao sistema binário SLS/água numa região do diagrama de fases próxima ao domínio nemático do sistema, a temperaturas de 25°C e 70°C (figuras 14 a e b, cap.3).

Analogamente à equação 4.5 (cap.4), das relações de volume ocupado por anfifílico e água numa cela hexagonal (parâmetros a e c), chegamos a uma equação que relaciona o tamanho L da micela cilíndrica parafínica com seu raio R_{par} tal que:

$$L/c = (\sqrt{3}/2\pi)c_{vpar} (a/R_{par})^2 \quad (7.1)$$

onde c_{vpar} é a concentração em volume da região parafínica da amostra (eq.4.3) substituindo o volume específico do anfifílico total \bar{v}_{anf} pelo volume específico apenas da parafina \bar{v}_{par} .

Para $L=c$ (cilindros infinitos) recaímos na forma usual de cálculo de R_{par} por Luzzati, já discutida no capítulo 4.

Para obtermos informação estrutural mais direta sobre a fase hexagonal faremos agora a análise dos dados de difração de R-X através das intensidades das reflexões. A relação entre a distribuição de densidade eletrônica da amostra e as intensidades observadas é dada, no caso de uma fase hexagonal, por:

$$\rho(x,y) = c' \sum F(h,k) \cos 2\pi(hx + ky) \quad (7.2)$$

onde $\rho(x,y)$ é a distribuição de densidade eletrônica bidimensional, $F(h,k) = |F(h,k)| \exp(i\phi)$ é o fator de estrutura da reflexão com índices de Miller h,k e a soma concerne todos os picos h,k observados, c' um fator de normalização. O módulo dos fatores de estrutura são calculados das intensidades difratadas de acordo com:

$$|F(h,k)| = [I(h,k)/m(h,k)]^{1/2} \quad (7.3)$$

onde $I(h,k)$ é a intensidade observada da reflexão com índices h,k e $m(h,k)$ sua multiplicidade. Como a estrutura é centro-simétrica, cada amplitude pode ter um ângulo de fase ϕ igual a 0 ou π , ou seja, cada amplitude pode ser positiva ou negativa. Assim, o problema de fases das reflexões se reduz ao problema de sinais.

Nós não temos qualquer informação a priori sobre o sinal dos fatores de estrutura. Entretanto a dependência da cela unitária com a concentração de água permite a solução do "problema cristalográfico da fase": realizando a assim chamada experiência de molhagem ("*swelling*"), normalmente utilizada no estudo de

sistemas lamelares, podemos reconstruir a curva contínua do fator de estrutura. Vamos supor que o perfil de densidade eletrônica permaneça praticamente constante com o *swelling*, ou seja, a variação de densidade eletrônica é suave mesmo quando a dimensão da cela se modifica. Um argumento de continuidade física sugere que as intensidades medidas em diferentes concentrações de água, apropriadamente colocadas juntas em escala, delineam a forma da curva do fator de estrutura. Os sinais podem ser deduzidos através da observação do comportamento da curva próximo aos zeros da intensidade (Franks, 1976).

Como usual (Blauroch, 1971), as intensidades de todas as reflexões observadas em qualquer experiência de uma série de *swelling* são normalizadas segundo:

$$\Sigma I(h,k) = S/s_{\min} \quad (7.4)$$

onde s_{\min} é a superfície da cela unitária ($S = a \cdot d_{100}$) para a amostra com a menor dimensão de cela. Os fatores de estrutura correspondentes são graficados em função de s ($s = \text{amplitude do vetor de espalhamento} = 2s \sin \theta / \lambda$) para todas as reflexões de todas as concentrações da série. Considerando a posição dos pontos de inversão, podemos assinalar o sinal correto para qualquer fator de estrutura (Franks, 1976).

Uma vez avaliado os sinais dos $F(h,k)$ os mapas de densidade eletrônica podem ser construídos, utilizando agora os fatores de estrutura obtidos das intensidades difratadas segundo normalização $\Sigma I(h,k) = 1$. Esta normalização deixa os fatores de estrutura e os mapas adimensionais (Luzzati *et al.*, 1988; Mariani *et al.*, 1988).

7.2) Resultados para as fases hexagonais de SLS/H₂O, a T=70°C

Na primeira parte deste trabalho, focalizar-nos-emos em fases hexagonais binárias do sistema SLS/água, no intervalo de concentração de 37.8% a 62% de SLS, a 70°C (dados de Anette Gulik).

Foram obtidos espectros de Debye-Scherrer utilizando uma câmara de Guinier. As intensidades das reflexões foram lidas com o auxílio de um microdensitômetro linear e corrigidas por um fator geométrico $s^{3/2}$ (Tardieu, 1972). Os diagramas de difração apresentam um conjunto de reflexões de Bragg

cujas posições estão na razão $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}...$ indicando claramente um empacotamento hexagonal bidimensional.

Em particular, a posição dos picos varia em função do teor de água (tabela I) indicando uma dependência do parâmetro de rede hexagonal a com a concentração da amostra, conforme observamos na figura 2.

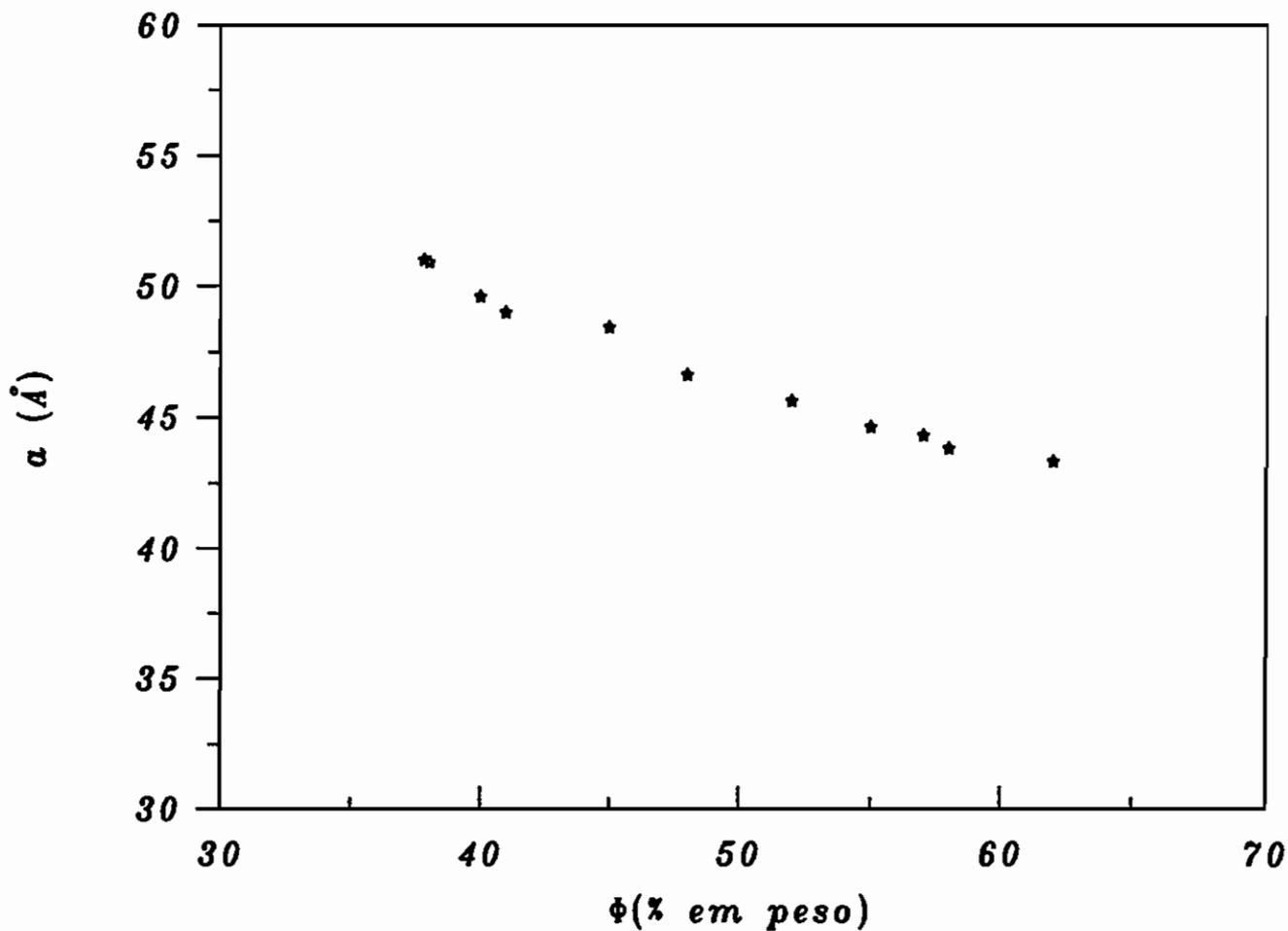


Figura 2: variação do parâmetro de rede a em função da concentração ϕ , a uma temperatura fixa de 70°C .

Supondo cilindros infinitos ($L=c$) dispostos numa rede hexagonal bidimensional, calculamos os raios parafínicos R_{par} (eq.7.1), apresentados na tabela I.

TABELA I
Fases Hexagonais do Sistema SLS/H₂O, a T=70°C

ϕ (%em peso)	$s^{-1}=d_{100}$	$a(\text{Å})$	$R_{par}(\text{Å})$
37.8	44.2	51.0	14.38
38.0	44.1	50.9	14.39
40.0	42.9	49.6	14.41
41.0	42.4	49.0	14.42
45.0	41.9	48.4	14.96
52.0	39.5	45.6	15.21
55.0	38.6	44.6	15.32
57.0	38.4	44.3	15.51
58.0	37.9	43.8	15.48
62.0	37.5	43.3	15.86

a = parâmetro de rede hexagonal ($d_{100} = \sqrt{3}a/2$); R_{par} dado pela eq.(7.1) (supondo $L=c$).

A variação esperada para contração da cadeia parafínica com aumento da temperatura pode ser estimada pela relação (Husson *et al.*, 1960) :

$$dpar_t = dpar_{t_0} [1 - 1.3 \cdot 10^{-3} (t - t_0)] \quad (7.5)$$

Admitimos uma cadeia estendida na temperatura *Krafft* de fusão (da ordem de 12°C para o SLS em forma micelar, conforme Amaral & Marcondes Helene (1988) resulta como valor mínimo $R_{par} = 15.4 \text{ \AA}$, a 70°C. Portanto a variação esperada pelo aumento de temperatura é pequena.

Análogo ao que foi discutido no capítulo 4, observamos que as dimensões do cilindro calculadas supondo tamanho infinito (tabela I) crescem com a concentração e atingem um valor próximo do mínimo esperado apenas nas vizinhanças da região onde ocorre transição de fase líquido-cristalina ($H\alpha \rightarrow M\alpha$, Kèkicheff & Cabane, 1987).

Vamos inicialmente analisar a possibilidade de termos cilindros com raio constante na fase $H\alpha$.

7.2.1) Cilindros com Raio Constante

De acordo com a relação 7.1, temos:

$$(L/c)R_{par}^2 = (\sqrt{3}/2\pi)c_{vpar}a^2 \quad (7.6)$$

Se tivéssemos cilindros infinitos ($L=c$) e raio R constante com a concentração, deveríamos ter

$$a \approx (c_v)^{-0.5} \quad (7.7)$$

A variação real da dimensão da cela hexagonal com c_{vpar} é mostrada na figura 3; as curvas tracejadas representam o expoente relativo à eq.(7.7), enquanto a linha cheia corresponde ao melhor ajuste aos dados experimentais por:

$$a = 34.2(c_{vpar})^{-0.32} \quad (7.8)$$

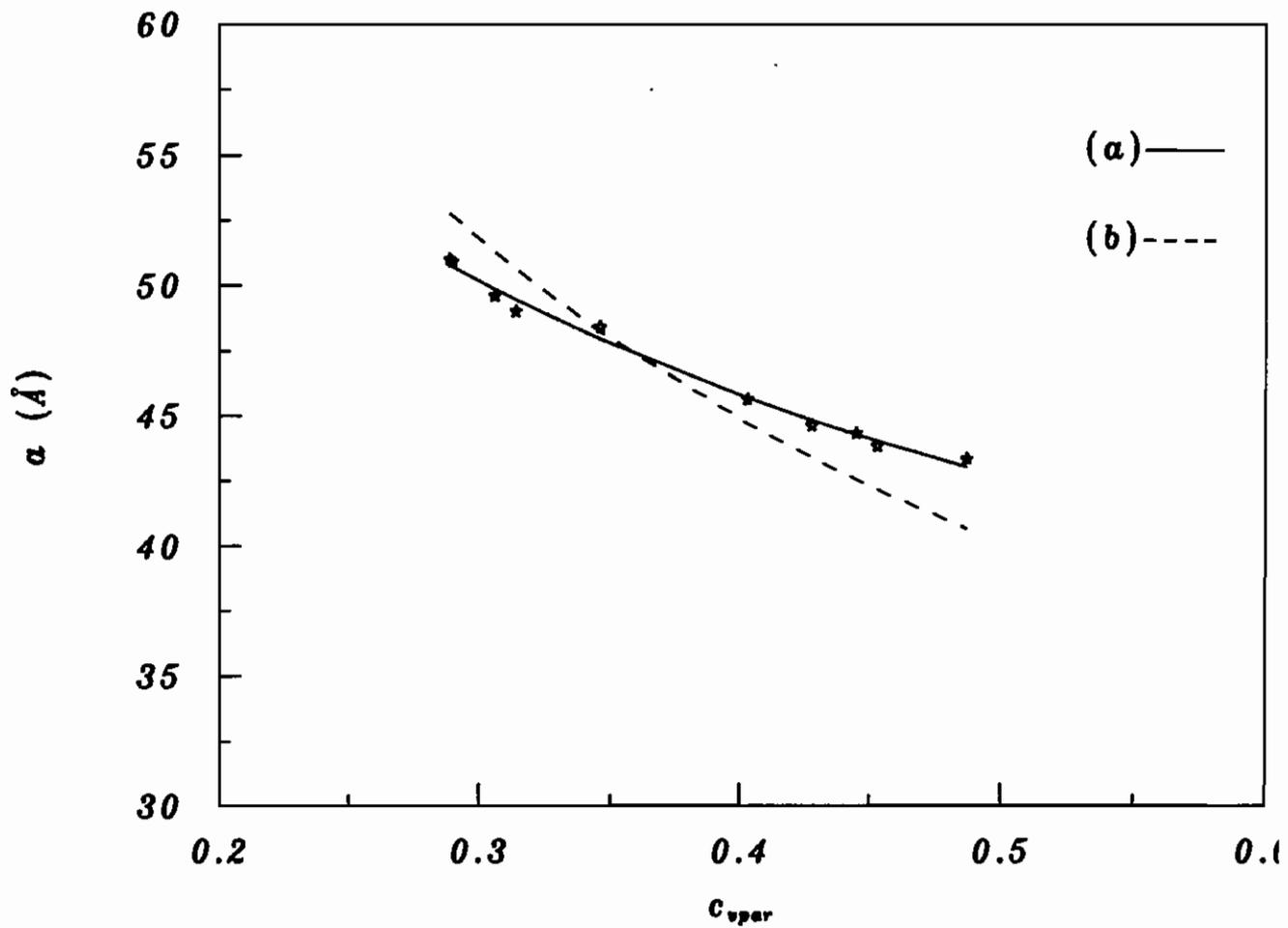


Figura 3: variação do parâmetro de rede a em função da concentração em volume da parte parafínica c_{vpar} : (a) melhor ajuste aos dados experimentais (eq.7.8) (vide texto) em comparação com (b) supondo expoente -0.5 nas relações 7.6-7.7.

Substituindo-se a eq.(7.8) em (7.6) resulta:

$$(L/c)R_{\text{par}}^2 = 322.43(c_{\text{vpar}})^{0.36} \quad (7.9)$$

Fica portanto claro que $(L/c)R^2$ varia com a concentração de acordo com o expoente dado pela eq.(7.9). A hipótese usual de cilindros infinitos ($L=c$) joga esta variação em R , obtendo-se uma forte variação do diâmetro do cilindro com a concentração. Vamos admitir entretanto, que $R_{\text{par}} = 15.4 \text{ \AA}$ constante; resulta uma variação para L/c com c_{vpar} conforme figura 4, ou

$$L/c = 1.36(c_{\text{vpar}})^{0.36} \quad (7.10)$$

Esta curva traduz uma variação da quantidade relativa de água na direção do eixo z , para um raio parafínico constante, no intervalo de concentração estudado. Obtemos L/c da ordem de 1 para concentrações em torno de 57% em peso, próximo à nova transição de fase. Provavelmente, os cilindros crescem até se tornarem realmente "infinitos" e a seguir inicia-se um processo de deformação da secção transversal, o que induz transição para uma fase hexagonal deformada (Monoclínica $M\alpha$) (Kèkicheff & Cabane, 1987).

A relação (7.9) é genérica valendo para qualquer R_{par} constante. Assim, vamos analisar em detalhes os mapas de densidade eletrônica destas fases, quando podemos avaliar as dimensões do cilindro parafínico.

7.2.2) Determinação dos sinais dos fatores de estrutura

Graficamos os valores experimentais (eqs.7.3,7.4) na forma $F(h,k).(sR_{\text{par}})^2 \times (sR_{\text{par}})$, figura 5 (o fator quadrático é utilizado para melhorar a apresentação visual).

Um primeiro fato importante a se notar é que, mesmo se esta curva não representa exatamente a função contínua do fator de estrutura, uma vez que não podemos excluir pequenas possíveis trocas da estrutura interna dos cilindros, ela parece indicar com razoável precisão a posição dos zeros possibilitando a escolha de sinais. O zero da função parece ocorrer entre $sR_{\text{par}} = 0.7$ e 0.8. Para um zero em $sR_{\text{par}} = 0.7$ praticamente todas as concentrações são

explicadas pelo conjunto de sinais (+ +--). Para um zero em $sR_{par}=0.8$ o conjunto (+ +--) vale para as concentrações mais altas, enquanto o conjunto (+ + +-) corresponde às concentrações mais baixas. Vamos estudar em detalhe algumas combinações de sinais.

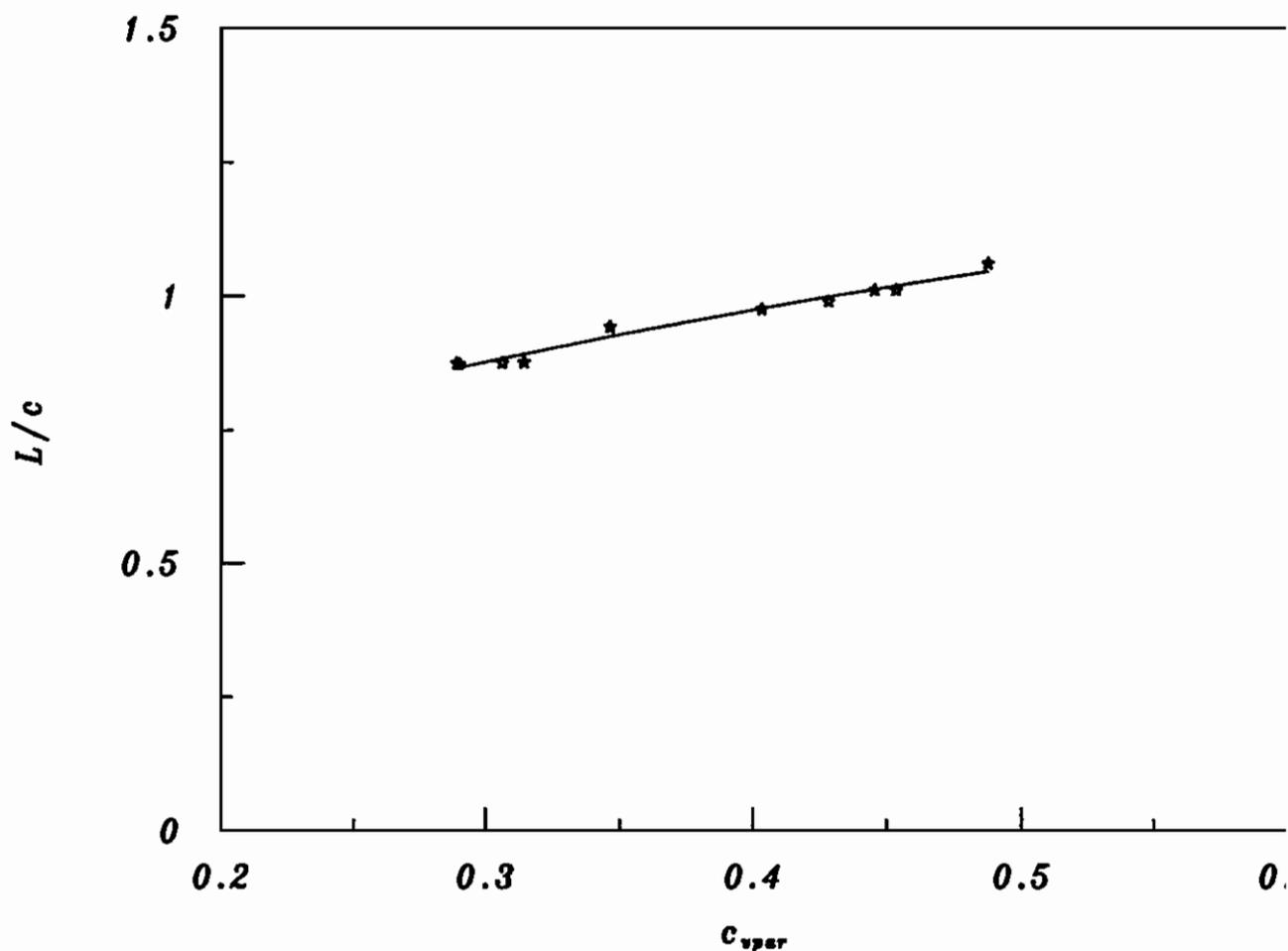


Figura 4: variação de L/c em função de c_{vpar} admitindo um valor constante para $R_{par}=15.4\text{\AA}$.

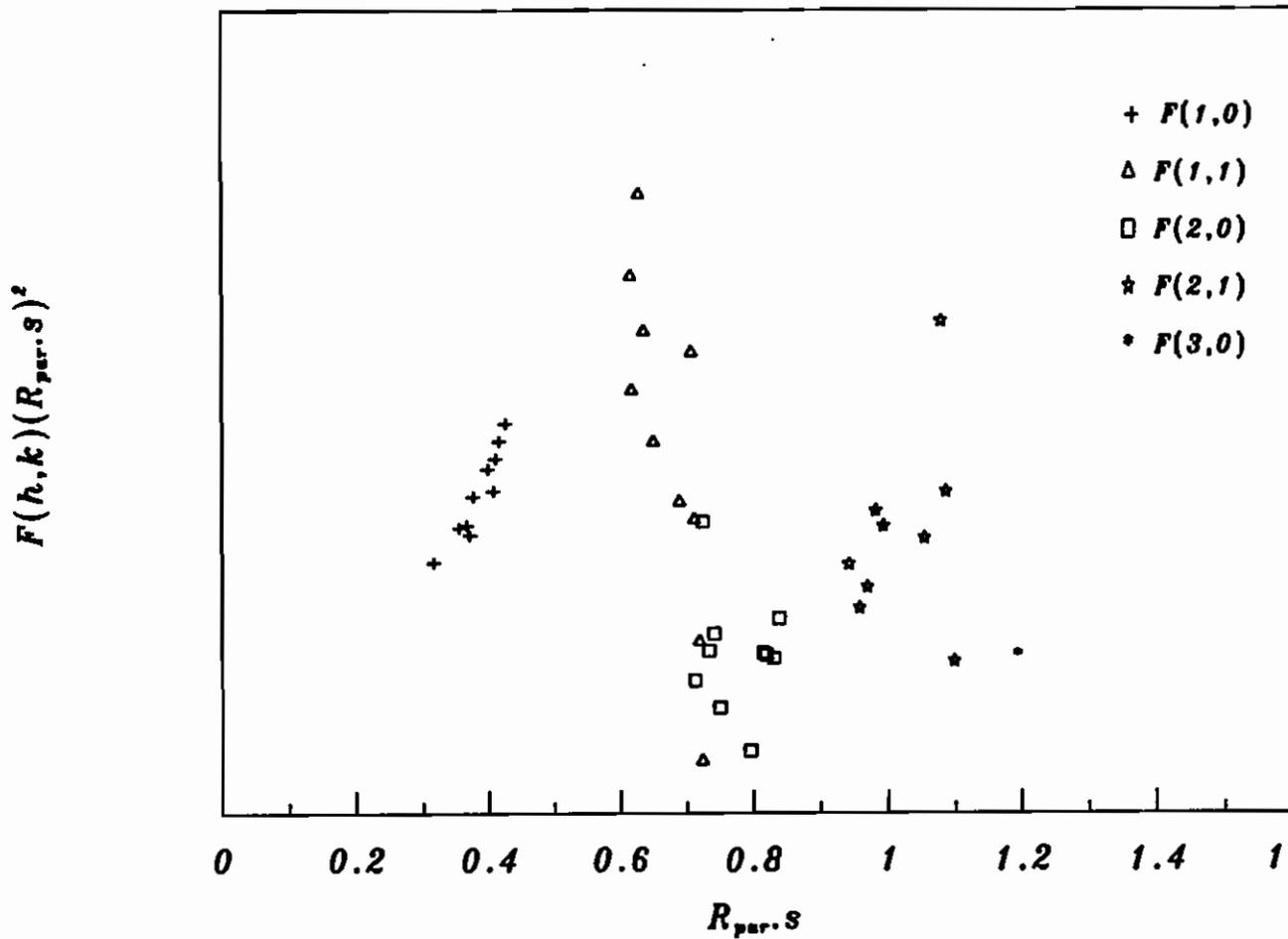


Figura 5: determinação dos sinais dos fatores de estrutura em fases hexagonais do sistema SLS/água. As experiências foram realizadas com diferentes quantidades de água a 70°C : os fatores de estrutura normalizados $F(h,k)$ (vide texto) cujas posições estão na razão 1:√3:√4:√7:√9 são graficados em função do produto $R_{par} \cdot s$ (no caso $R_{par} = 15.4\text{Å}$).

7.2.3) Determinação da Estrutura

Os mapas de densidade eletrônica foram feitos utilizando um programa de computador, implantado no VAX 6330 do IFUSP, de autoria dos profs. Paolo Mariani & Hervé Delacroix, conforme procedimento descrito no item 7.1.

Os mapas (ver conjunto de figuras 6) merecem alguns comentários, ressaltando-se a raridade de tais mapas bidimensionais na literatura de lipídeos. Esses mapas foram feitos para vários conjuntos dos ϕ :

(a)(++-): estes mapas (figura 6.a) mostram claramente a secção transversal do cilindro eletronicamente densa, que depois de nossa normalização aparece como negativa (linha tracejada). Esta é rodeada por uma região de densidade eletrônica mais alta, que pode ser facilmente associada com contra-íons na água. Normalmente as fases apresentaram 4 reflexões; concentrações com 3 ou 5 reflexões são indicadas nas figuras.

Distorções "6-fold" no perfil micelar são interpretados como originárias da simetria dos reticulados; sua ausência indica que a descrição da fase $H\alpha$ em termos de cilindros circularmente simétricos é consistente com a realidade física.

Uma característica especial deve ser ressaltada: as dimensões dos cilindros podem ser estimadas diretamente nos mapas de densidade eletrônica (tabela II). Seja R_n = último nível negativo, R_{1p} e R_{2p} o 1^o e 2^o nível positivo desenhado, respectivamente. Não é auto-evidente qual seria a posição do nível zero de densidade eletrônica, uma vez que a normalização feita não é absoluta. Vamos considerar em nossa discussão que como ocorre inversão de sinal dos níveis de densidade eletrônica, o nível zero deve estar compreendido entre duas linhas de isodensidade (interface polar/apolar).

Para esta escolha de sinais das reflexões um raio parafínico constante de 15.4Å está em excelente acordo com o raio medido entre as linhas de isodensidade R_{1p} e R_{2p} .

(b) (+++): todos os mapas (figuras 6.b) são suaves na região de contra-íons e água. Um valor de raio parafínico em torno do esperado é encontrado entre R_{1p} e R_{2p} para concentrações $\leq 52\%$ em peso de SLS.

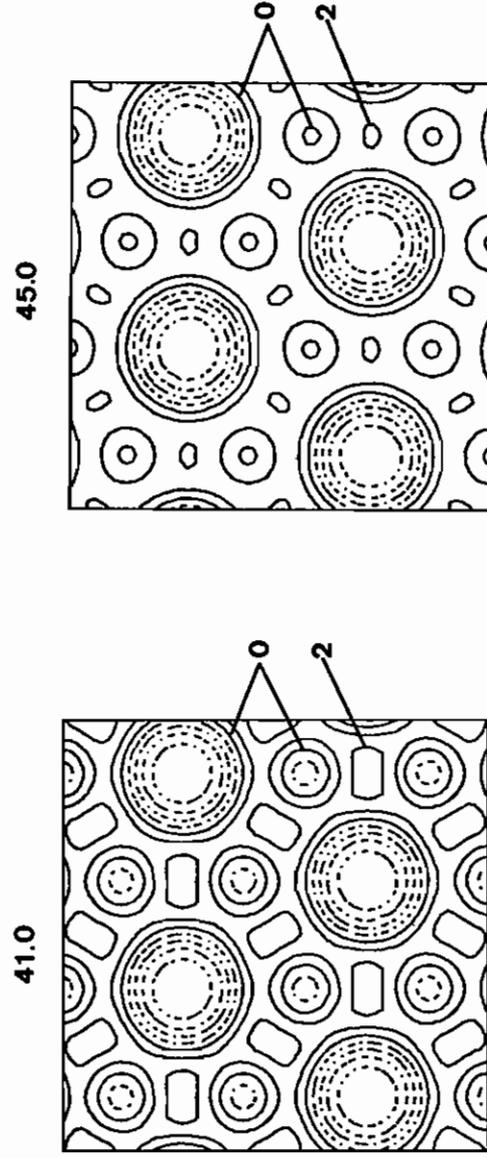
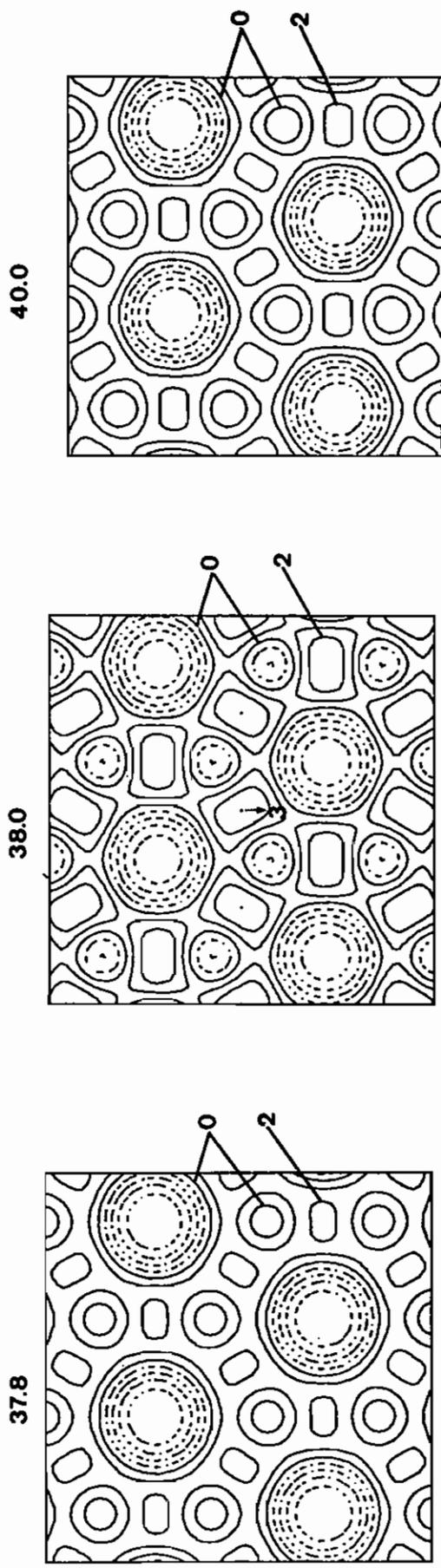
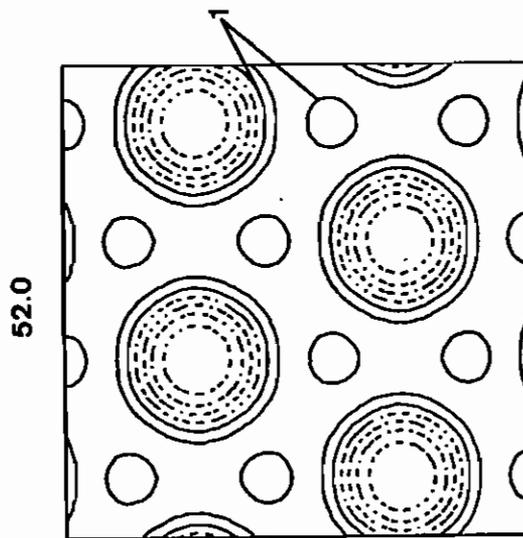
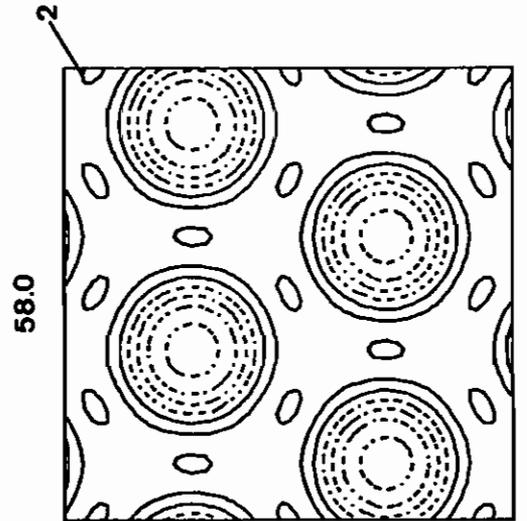
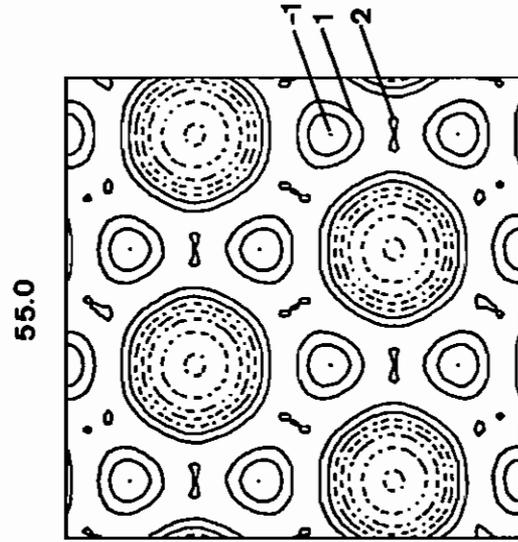
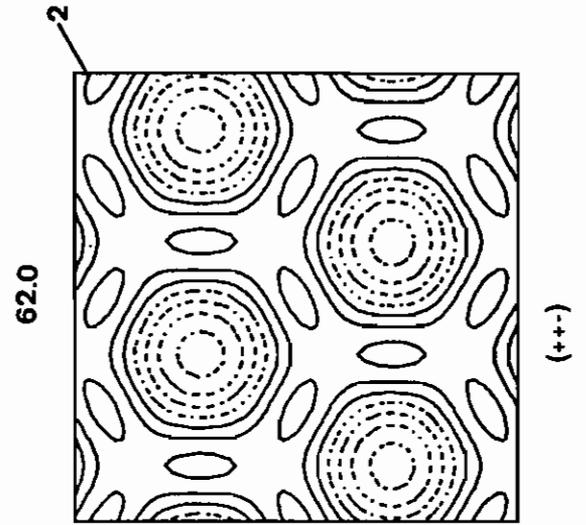
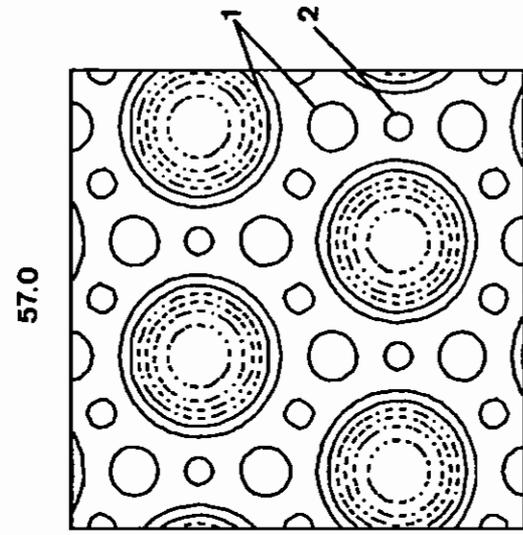


Figura 6.a: (+ + --) - mapas de densidade eletrônica de fases H_a, a T = 70°C, identificadas pela concentração Φ (% em peso). Os níveis negativos são tracejados. São indicadas algumas linhas de contorno -2, -1, 0, 1, 2... para facilitar a identificação visual de níveis de isodensidade. Conforme texto, a linha de contorno 0 corresponde a R_{1F}



continuação da Figura 6.a:

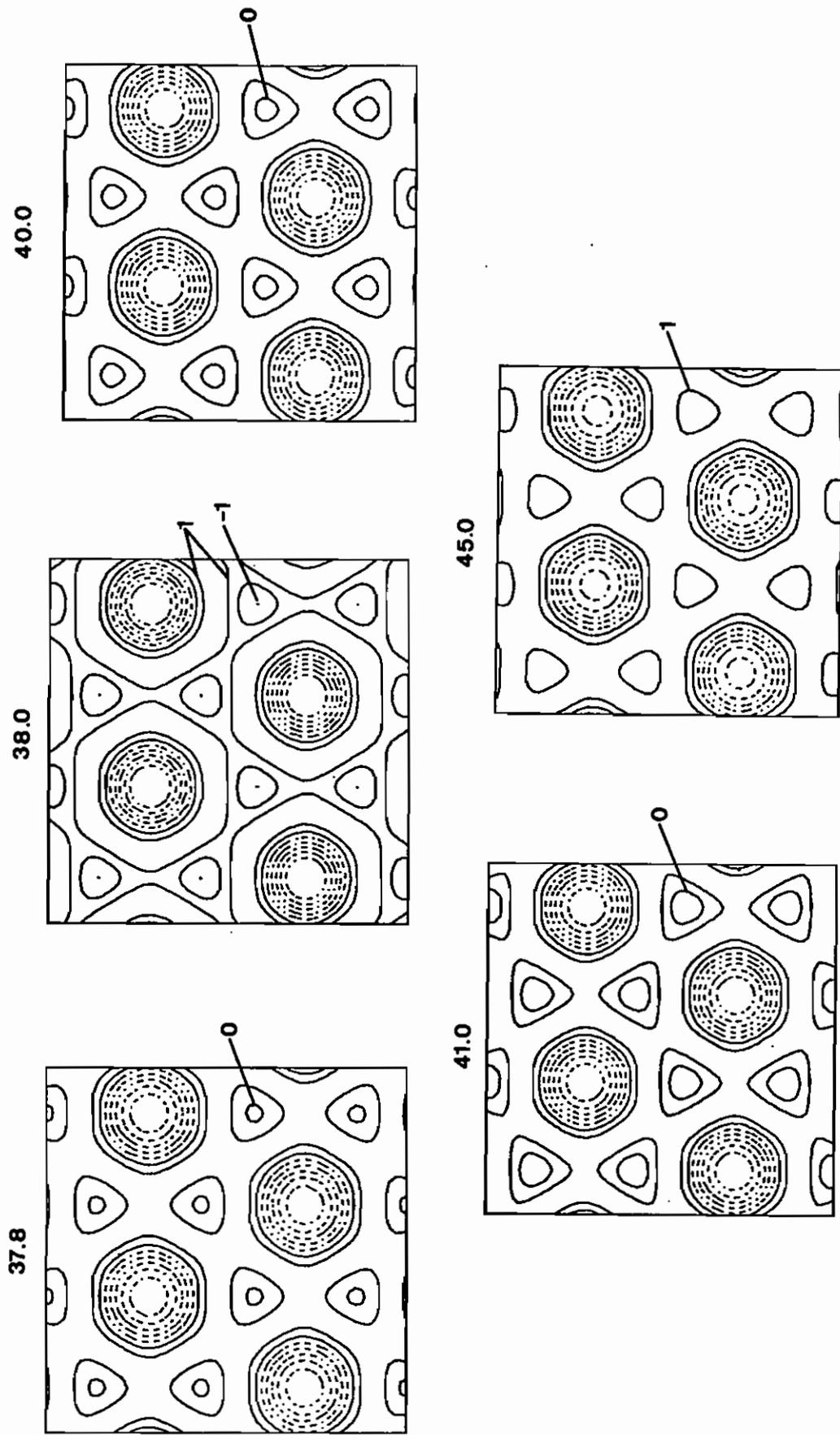
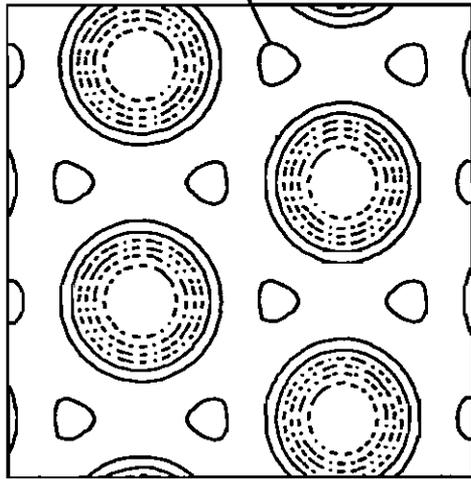


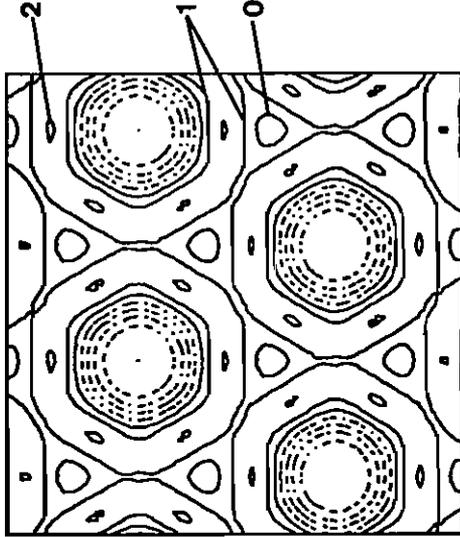
Figura 6.b: (+ + + -) - mapas de densidade eletrônica de fases $H\alpha$, a $T = 70^\circ C$, identificadas pela concentração Φ (% em peso). Os níveis negativos são tracejados. São indicadas algumas linhas de contorno -2, -1, 0, 1, 2... para facilitar a identificação visual de níveis de isodensidade. Conforme texto, a linha de contorno 0 corresponde a R_{1p}

52.0

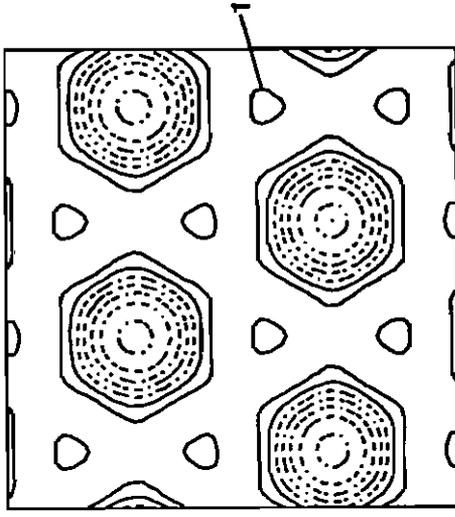


(+++)

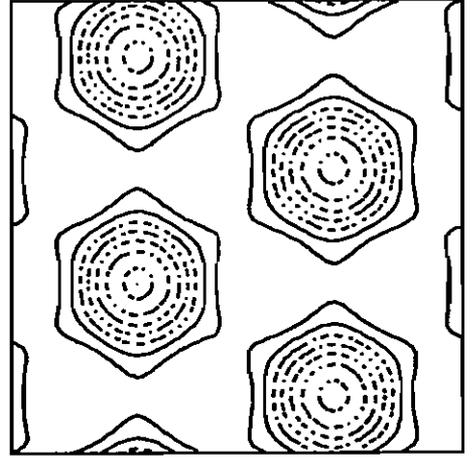
55.0



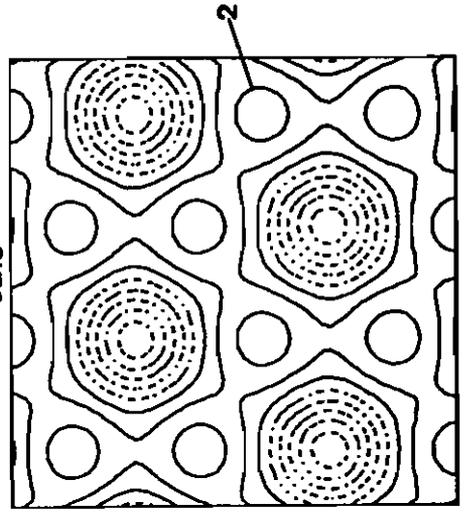
57.0



58.0



62.0



(+++)

continuação da Figura 6.b:

(c) conjunto de ϕ exigindo dois zeros: um em torno de $R_s=0.5$ e o outro em $R_s=0.75:(+--+)$. Observamos na figura 6.c linhas de isodensidade não equidistantes no interior parafínico dos cilindros e um grande número de níveis de densidade eletrônica na região externa aos cilindros. Estes efeitos tendem a serem amenizados com o aumento da concentração, como por exemplo para 58 e 62% em peso de SLS. As dimensões medidas diretamente nos mapas são muito maiores que a esperada, tornando-se compatíveis apenas para concentrações maiores que 52% de SLS (entre R_n e R_{1p}).

Entretanto, vale a pena ressaltar que um zero em $R_s=0.75$ não é compatível com o modelo de cilindro dado no capítulo 4 (figura 1) (Itri & Amaral, 1990).

Antes de concluirmos esta parte da análise, vamos ainda estudar um outro conjunto de valores de sinais de $F(h,k)$ não compatíveis com os dados de *swelling*, para checarmos a validade do método. Por exemplo, vamos supor um conjunto de ϕ exigindo dois zeros na curva (um em 0.7 e o outro em 0.8):

(d) $(++-+)$: da figura 6.d observamos que este conjunto de sinais leva a cilindros deformados pela geometria 6 da rede, o que não deve ocorrer, assim como alto nível de densidade eletrônica na região de contra-íons e água, com dificuldade de localização da interface polar/apolar. Apesar das distorções avaliamos as dimensões R_n , R_{1p} e R_{2p} (indicadas nos mapas) (tabela II). Claramente, esta escolha de sinais não é boa.

A análise dos mapas de densidade eletrônica concordam com a conservação do raio parafínico com variação da concentração, devendo ocorrer crescimento do cilindro com variação do teor de água na direção perpendicular ao eixo dos mesmos, até que o tamanho do cilindro seja da ordem de ξ , nas vizinhanças da transição de fase $H\alpha \rightarrow M\alpha$.

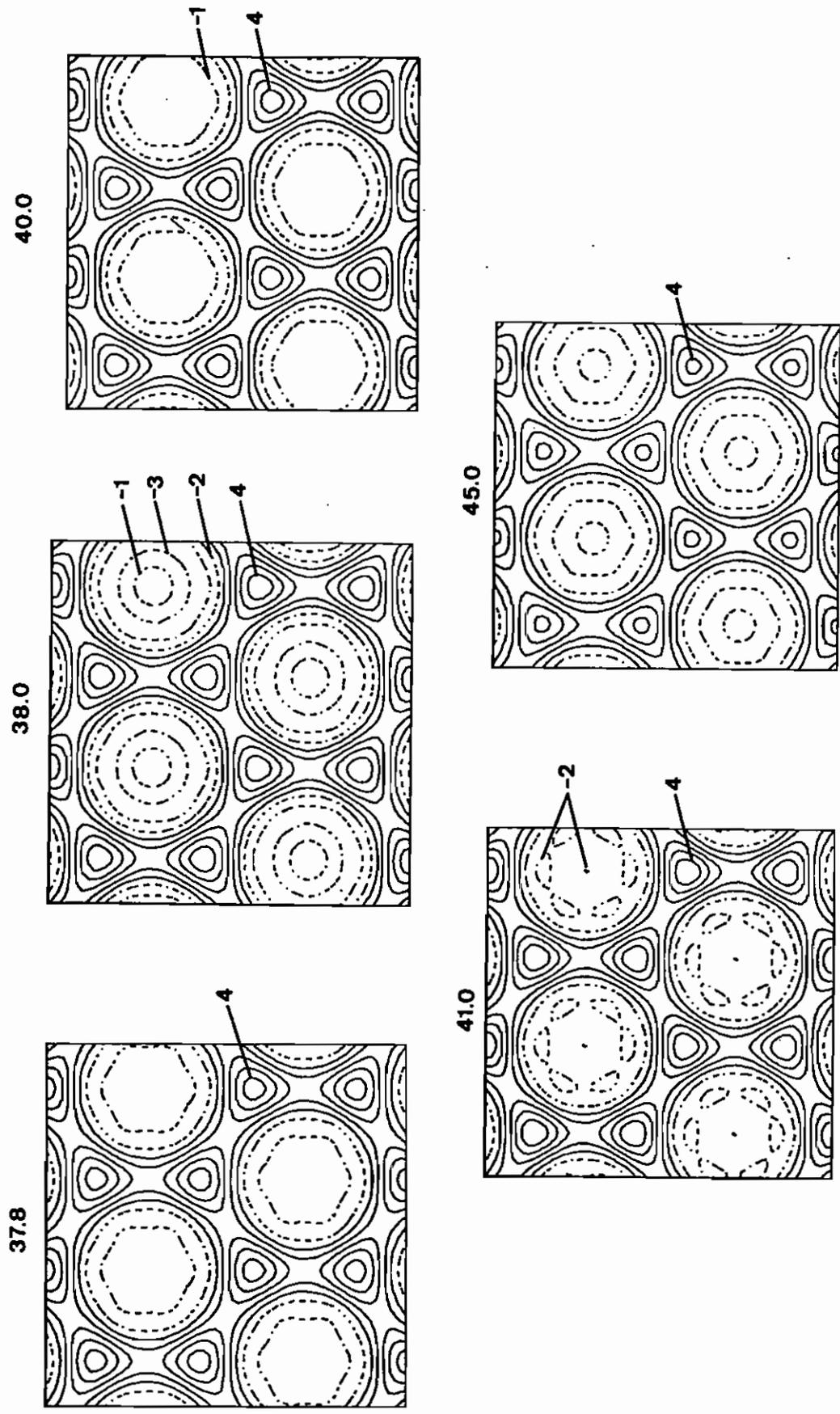
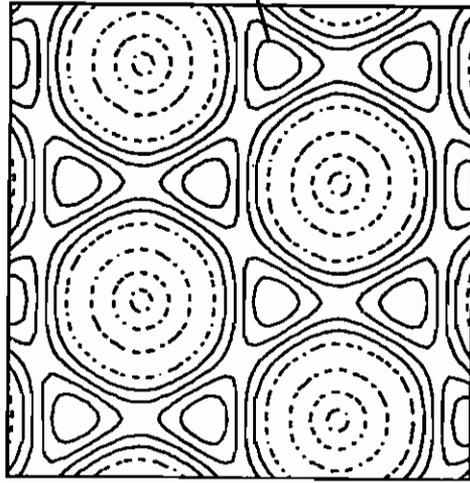


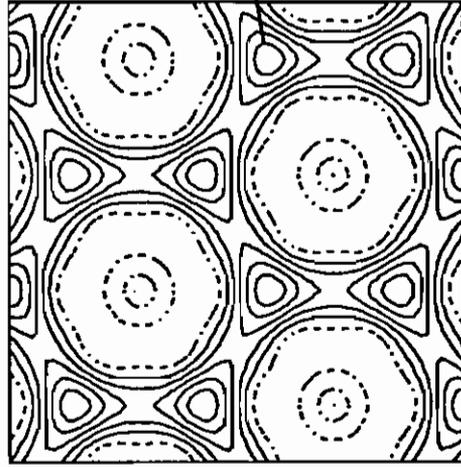
Figura 6.c: (+---+) - mapas de densidade eletrônica de fases $H\alpha$, a $T = 70^\circ\text{C}$, identificadas pela concentração Φ (% em peso). Os níveis negativos são tracejados. São indicadas algumas linhas de contorno -2, -1, 0, 1, 2... para facilitar a identificação visual de níveis de isodensidade. Conforme texto, a linha de contorno 0 corresponde a R_{1p}

52.0

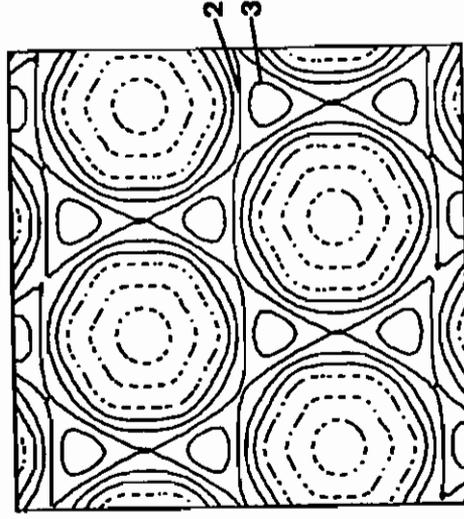


(+---++)

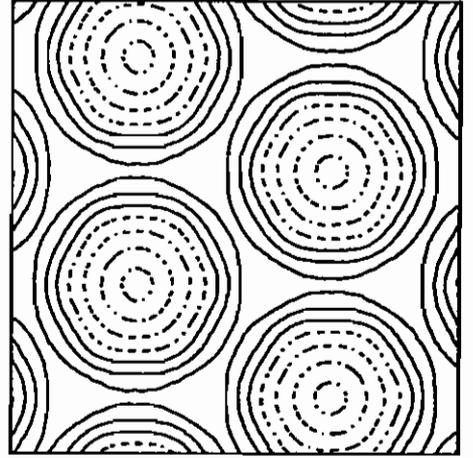
55.0



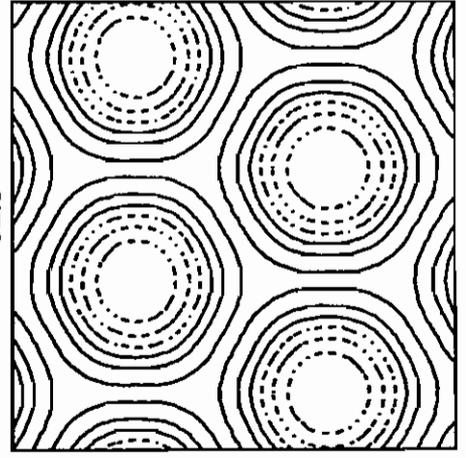
57.0



58.0



62.0



(+---)

continuação da Figura 6.c:

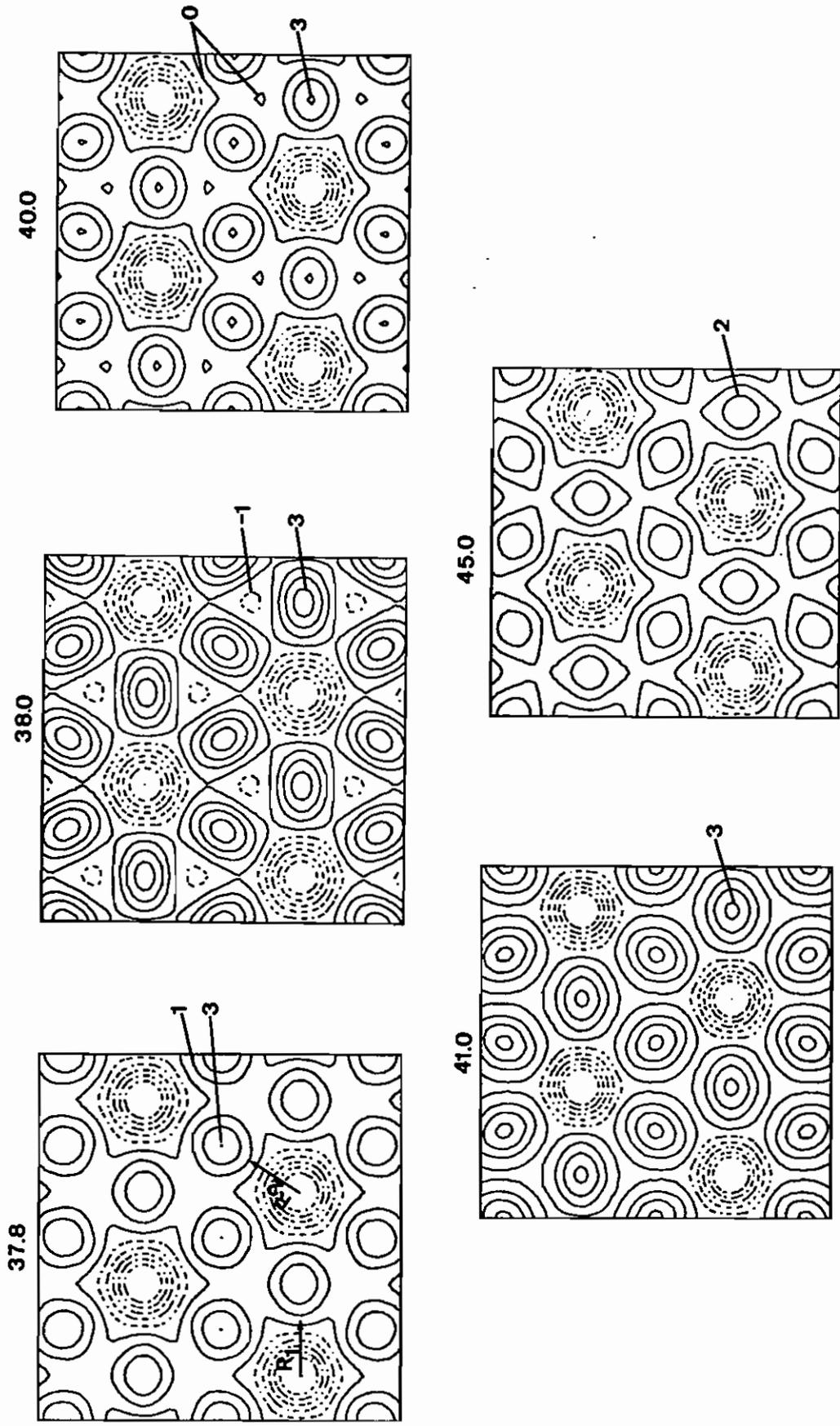
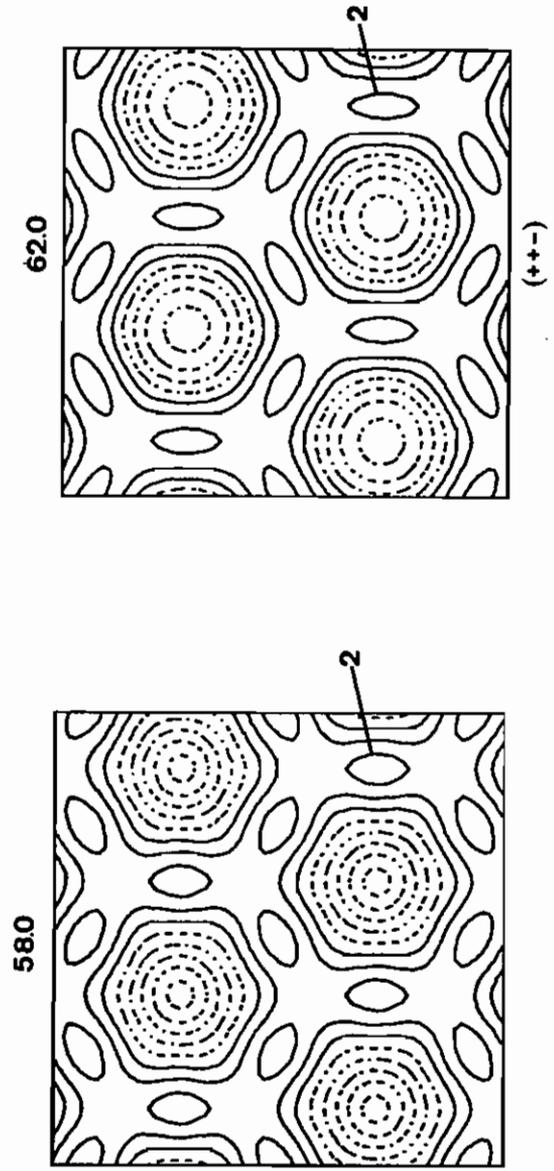
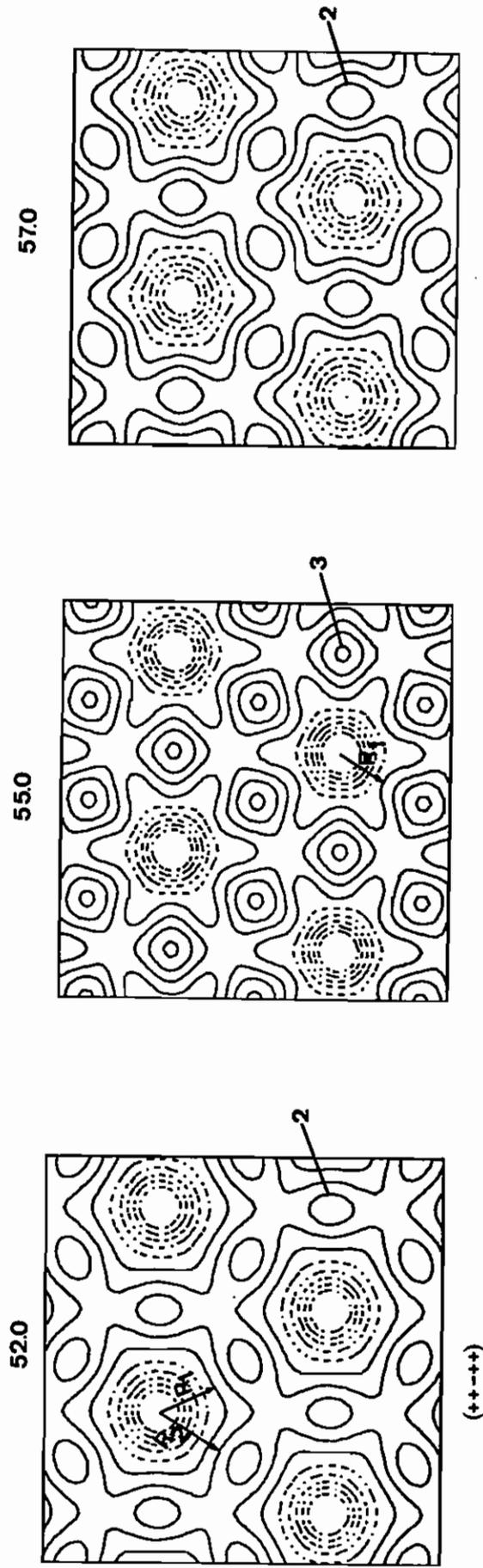


Figura 6.d: (+ + - +) - mapas de densidade eletrônica de fases H_o , a $T = 70^\circ C$, identificadas pela concentração Φ (% em peso). Os níveis negativos são tracejados. São indicadas algumas linhas de contorno -2, -1, 0, 1, 2... para facilitar a identificação visual de níveis de isodensidade. Conforme texto, a linha de contorno 0 corresponde a R_{1P}



continuação da Figura 6.d.

TABELA II

Φ (%em peso)	(a) (++--)	(b) (+++)	(c) (+--+)	(d) (++++)
37.8	$R_n = 13.0$ $R_{1p} = 14.5$ $R_{2p} = 17.0$	$R_n = 12.8$ $R_{1p} = 14.5$ $R_{2p} = 17.0$	$R_n = 17.0$ $R_{1p} = 19.3$ $R_{2p} = 21.5$	$R_n = 11.9$ $R_{1p} = 15.3$
38.0	$R_n = 13.0$ $R_{1p} = 15.0$ $R_{2p} = 16.0$	$R_n = 11.3$ $R_{1p} = 13.0$ $R_{2p} = 15.3$	$R_n = 18.1$ $R_{1p} = 20.4$ $R_{2p} = 21.5$	$R_n = 11.3$ $R_{1p} = 13.6$
40.0	$R_n = 13.0$ $R_{1p} = 14.5$ $R_{2p} = 16.5$	$R_n = 11.8$ $R_{1p} = 13.5$ $R_{2p} = 15.8$	$R_n = 16.7$ $R_{1p} = 18.9$ $R_{2p} = 21.7$	$R_n = 11.3$ $R_{1p} = 13.5$
41.0	$R_n = 12.5$ $R_{1p} = 14.0$ $R_{2p} = 16.5$	$R_n = 11.8$ $R_{1p} = 13.0$ $R_{2p} = 15.2$	$R_n = 17.3$ $R_{1p} = 19.5$ $R_{2p} = 21.7$	$R_n = 10.7$ $R_{1p} = 12.4$
45.0	$R_n = 13.0$ $R_{1p} = 14.5$ $R_{2p} = 17.0$	$R_n = 12.4$ $R_{1p} = 14.1$ $R_{2p} = 15.2$	$R_n = 15.7$ $R_{1p} = 18.0$ $R_{2p} = 20.3$	$R_n = 12.4$ $R_{1p} = 14.6$
52.0	$R_n = 12.0$ $R_{1p} = 13.5$ $R_{2p} = 16.0$	$R_n = 11.8$ $R_{1p} = 13.0$ $R_{2p} = 15.2$	$R_n = 14.5$ $R_{1p} = 16.7$ $R_{2p} = 18.9$	$R_n = 11.0$ $R_{1p} = 15.0$ $R_{2p} = 17.0$
55.0	$R_n = 12.0$ $R_{1p} = 13.0$ $R_{2p} = 15.0$	$R_n = 11.3$ $R_{1p} = 12.4$ $R_{2p} = 13.5$	$R_n = 15.2$ $R_{1p} = 17.5$ $R_{2p} = 19.2$	$R_n = 10.1$ $R_{1p} = 12.4$
57.0	$R_n = 12.0$ $R_{1p} = 13.4$ $R_{2p} = 15.4$	$R_n = 11.9$ $R_{1p} = 13.1$ $R_{2p} = 14.8$	$R_n = 14.7$ $R_{1p} = 17.0$ $R_{2p} = 18.1$	$R_n = 11.9$ $R_{1p} = 13.6$ $R_{2p} = 15.9$
58.0	$R_n = 11.9$ $R_{1p} = 13.9$ $R_{2p} = 16.4$	$R_n = 11.8$ $R_{1p} = 14.0$ $R_{2p} = 15.2$	$R_n = 13.5$ $R_{1p} = 15.7$ $R_{2p} = 18.0$	$R_n = 12.3$ $R_{1p} = 14.9$ $R_{2p} = 18.5$
62.0	$R_n = 12.0$ $R_{1p} = 13.9$ $R_{2p} = 17.4$	$R_n = 11.4$ $R_{1p} = 13.7$ $R_{2p} = 16.0$	$R_n = 12.5$ $R_{1p} = 14.8$ $R_{2p} = 16.5$	$R_n = 12.0$ $R_{1p} = 13.9$ $R_{2p} = 17.4$

Os valores de R_n , R_{1p} e R_{2p} (em Å) (vide texto) são medidos nos mapas de densidade eletrônica (conjunto de figuras 6)

7.3) Estudo da fase hexagonal SLS/água em diferentes temperaturas

Na segunda parte deste trabalho vamos estudar a fase binária SLS/água a 40% de SLS e 60% de água, com aumento gradativo de temperatura de 25 até 70°C. Amostras contidas em capilares de vidro selados de 1 mm de diâmetro interno foram investigadas por difração de R-X (técnica fotográfica) em uma geometria de Laue de transmissão. As intensidades das reflexões (figuras 8 e 9, cap.3) foram lidas com o auxílio de um microdensitômetro linear e corrigidas por fator de polarização de Lorentz (s^2). Fizemos testes corrigindo as intensidades também por fator de Debye-Waller, concordante com a modelagem da fase hexagonal apresentada no capítulo 4- figura 1. Entretanto, os mapas de densidade eletrônica não apresentaram diferenças significativas. Assim, preferimos corrigir apenas por um fator geométrico, análogo ao tipo de correção utilizado normalmente com câmara de Guinier (Tardieu, 1972).

A figura 7 apresenta o comportamento do parâmetro de rede a em função da temperatura. Obtemos um coeficiente de variação ($-2.4 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) da mesma ordem de grandeza, porém maior em valor absoluto que na equação 7.5. Isto indica que além da contração da cadeia parafínica, outras alterações podem estar ocorrendo. Possivelmente diminuição do comprimento micelar com a temperatura, com transferência de água do plano bidimensional para a direção z .

Vamos analisar agora nossos resultados em comparação com os esperados, supondo uma pequena contração de R_{par} com a temperatura (eq.7.5), conforme apresentado na tabela III. A 3ª coluna da tabela apresenta os valores de R_{par} s para todas as reflexões observadas com o intuito de avaliarmos os sinais dos fatores de estrutura com o auxílio do gráfico de *swelling* (figura 5). Admitimos que a temperatura pode alterar levemente as dimensões do agregado cilíndrico mas não existem alterações bruscas em seu fator de forma.

Da análise de *swelling* podemos inferir que existem dois conjuntos ϕ possíveis: (+++-) e (+-+-), uma vez que a 3ª reflexão se encontra muito próxima de zero (justificando a fraca intensidade observada nos diagramas de difração - figura 9, cap.3).

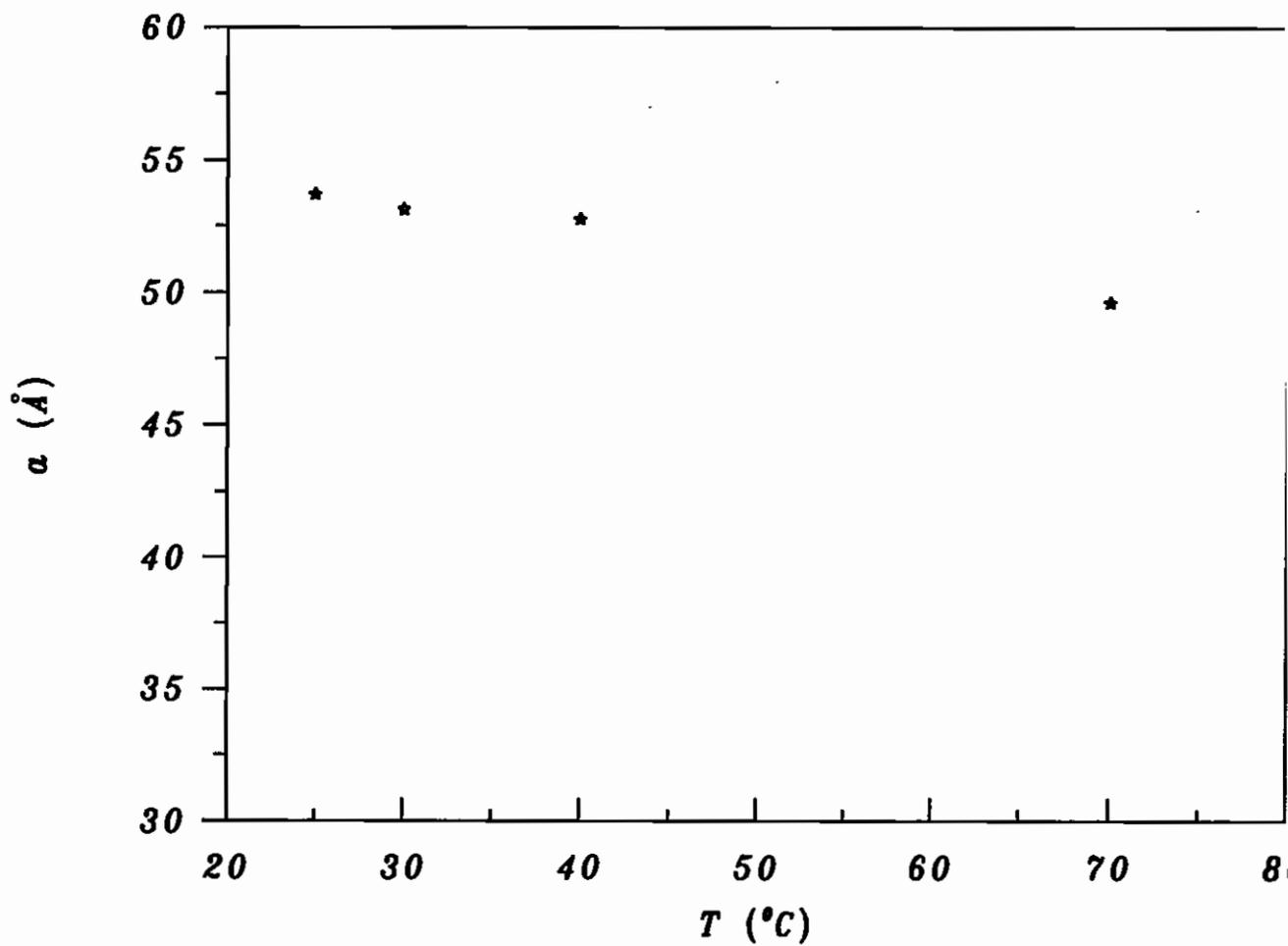


Figura 7: variação do parâmetro de rede a em função da temperatura para a fase hexagonal de composição 40% em peso de SLS e 60% em peso de água.

A figura (8.a) apresenta os mapas de densidade eletrônica para o conjunto ϕ (+ + -) nas diferentes temperaturas estudadas, enquanto a figura (8.b) apresenta para o conjunto ϕ (+ + + -).

O conjunto (+ + -) (figura 8.a) para as diferentes temperaturas apresenta-se mais suave na região de contra-íons e água, alternando-se zonas de densidade eletrônica maior e de densidade eletrônica um pouco menor, em torno do cilindro parafínico. Já na fig.(8.b) (ϕ (+ + + -)) observamos ser o cilindro parafínico circundado por uma região de alta densidade eletrônica diminuindo à medida que nos afastamos da interface apolar/polar. Isto corresponderia a uma maior concentração de contra-íons bem próximos à interface, o que também é perfeitamente possível.

Seguindo o mesmo procedimento adotado na primeira parte, estimamos as dimensões das linhas de isodensidade R_n , R_{1p} e R_{2p} diretamente dos mapas de distribuição de densidade eletrônica para (+ + -) e (+ + + -). A 4ª e 5ª coluna da tabela III apresentam estes resultados.

Conforme observamos, as dimensões supondo contração da cadeia parafínica com a temperatura (eq.7.5), são compatíveis com os valores estimados entre as linhas de isodensidade R_{1p} e R_{2p} para o conjunto (+ + -).

Assim, análogo à conclusão do item anterior, os mapas de densidade eletrônica apoiam os raios parafínicos adotados. Além disso, a variação de a com T apoia a idéia de cilindros finitos.

7.4) Estudo da Fase Hexagonal com decanol

Estudamos uma fase hexagonal com decanol, descrita no capítulo 3, a temperatura de 25⁰C e 70⁰C. Esta fase foi encontrada muito perto do domínio nemático do sistema ternário: $M_w=39.4$ e $M_d=0.257$. Já na fase nemática N_c estudada neste trabalho temos $M_w=45.2$ e $M_d=0.287$.

Foram obtidos espectros de Debye-Scherrer com uma câmara de Guinier, que apresentam um conjunto de reflexões cujas posições estão na razão 1/3/4 (figuras 14.a-b, cap.3). Análogamente aos resultados do item 7.2, as intensidades das reflexões foram lidas com o auxílio de um microdensitômetro linear e corrigidas por fator geométrico $s^{3/2}$.

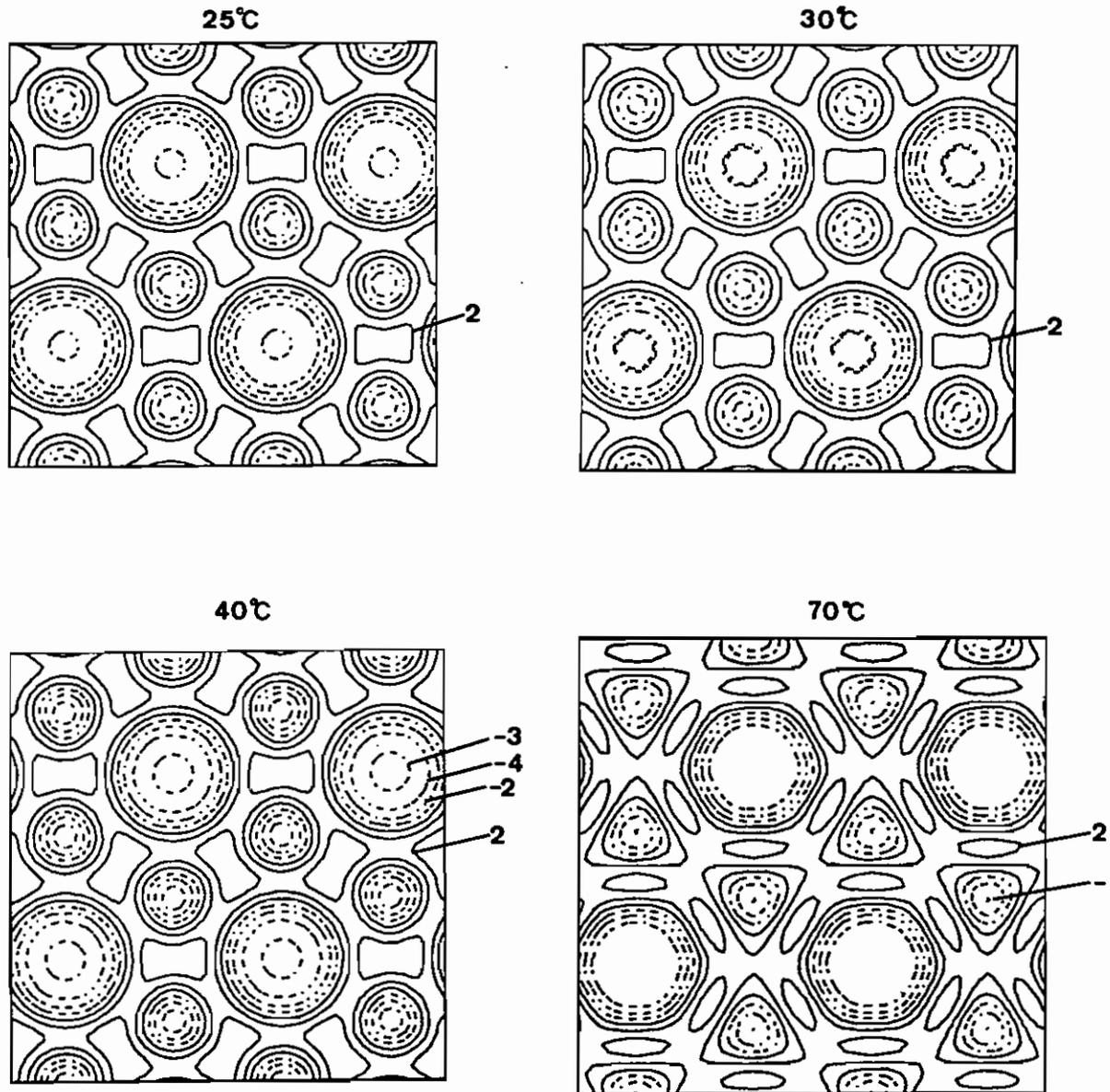


Figura 8.a: mapas de densidade eletrônica para o conjunto ϕ (+ + - -) em diferentes temperaturas da fase H α binária (40% em peso de SLS e 60% em peso de água).

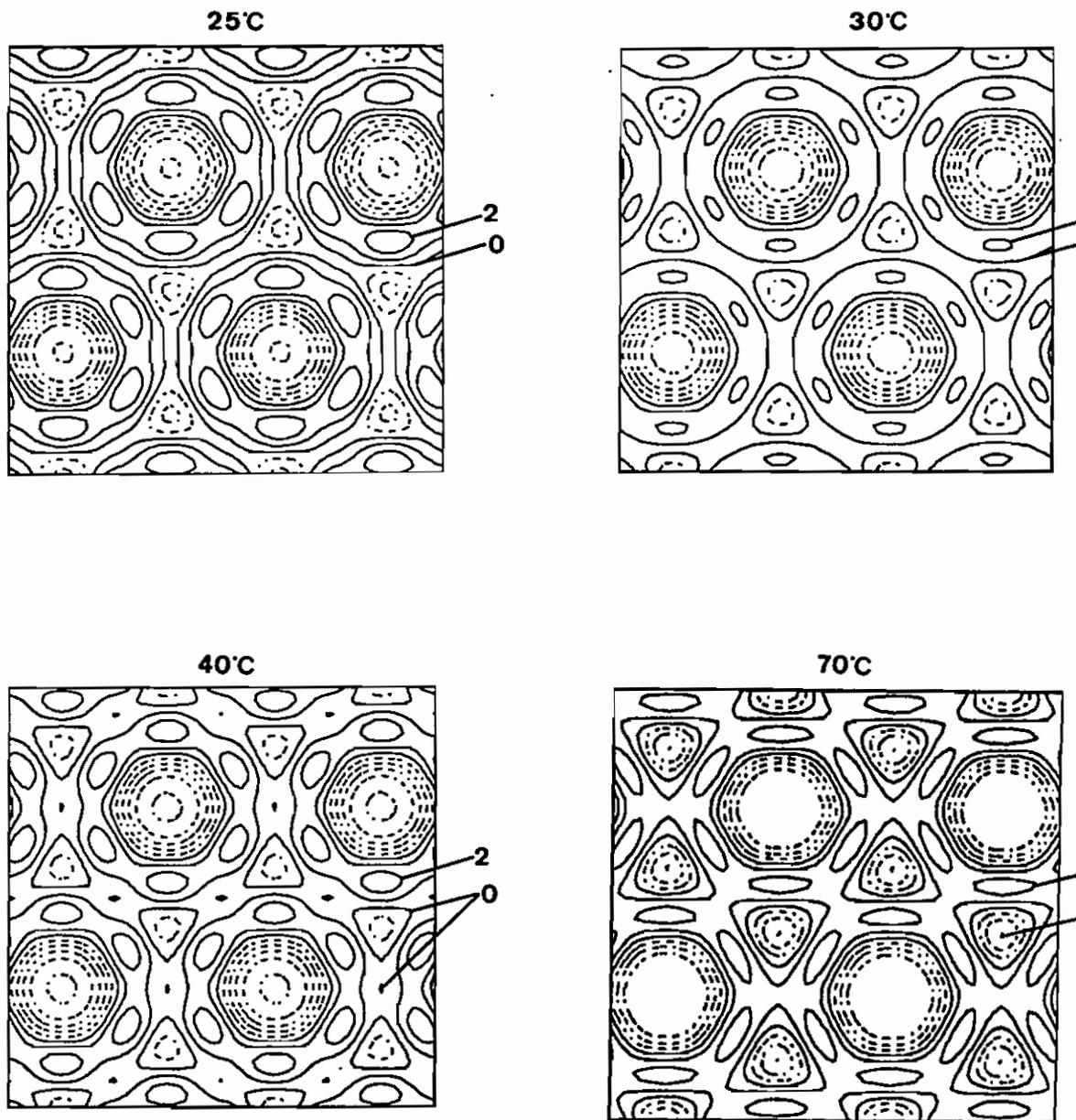


Figura 8.b: mapas de densidade eletrônica para o conjunto ϕ (+++-) em diferentes temperaturas da fase H_{II} binária (40% em peso de SLS e 60% em peso de água).

TABELA III

T(°C)	a(Å)	R _{par} (Å)	R _{par-s}	(++--)	(+++)
25	53.7	16.4	0.3526 0.6108 0.7052 0.9329	R _n = 14.1 R _{1p} = 15.3 R _{2p} = 17.0	R _n = 12.4 R _{1p} = 13.6 R _{2p} = 15.8
30	53.1	16.3	0.3544 0.6139 0.7089 0.9378	R _n = 13.6 R _{1p} = 14.7 R _{2p} = 17.0	R _n = 12.4 R _{1p} = 13.6 R _{2p} = 15.8
40	52.8	16.1	0.3521 0.6098 0.7042 0.9316	R _n = 14.0 R _{1p} = 15.2 R _{2p} = 16.8	R _n = 12.3 R _{1p} = 14.0 R _{2p} = 15.7
70	49.6	15.4	0.3585 0.6210 <hr/> 0.9485	R _n = 12.3 R _{1p} = 13.5 R _{2p} = 15.1	R _n = 12.3 R _{1p} = 13.5 R _{2p} = 15.1

Os valores de R_{par-s} (no caso R_{par} = valor esperado supondo contração da cadeia parafínica com T) ajudam na determinação dos sinais de F(h,k) via gráfico de swelling (figura 5). Os valores R_n, R_{1p} e R_{2p} (vide texto) são estimados diretamente nos mapas de densidade eletrônica (conjunto de figuras 8); a = parâmetro de rede.

Vamos supor, pelo menos em primeira aproximação, que o decanol pode alterar a anisometria da micela (aumentando seu tamanho), mas sem grandes trocas na forma da mesma, conforme observamos na transição I→Nc (cap.6).

Vamos testar a possibilidade destas fases serem formadas por cilindros infinitos (L=c na eq.7.1). O cálculo de c_{vpar} inclui a parte parafínica do decanol e do SLS. Um ponto interessante é imediatamente observado: a T=25°C o raio parafínico (tabela IV) é da ordem da cadeia alquila esperada (conforme tabela III), sendo possível então admitir nesta temperatura cilindros "infinitos" (L=c). Entretanto para 70°C, R_{par} (= 15.0Å) é 2.5% menor que o valor esperado (15.4Å), indicando já cilindros finitos (L/c=0.94).

Vamos agora determinar os perfis de densidade eletrônica. Para isso usaremos mais uma vez o gráfico de *swelling* (figura 5) para inferir os sinais de $F(h,k)$. Os valores de $(R_{\text{par}\cdot s})$ são listados na tabela IV.

Do gráfico de *swelling* observamos que a inexistência da 4ª ordem de reflexão ($F(2,1)$) com razão em relação a 1ª ordem de $1:7$ é perfeitamente esperada: os valores de $R_{\text{par}\cdot s}$ se encontram entre 0.8 e 0.84 (para as duas temperaturas estudadas), ou seja, próximos de um ponto de inversão.

Observamos também que a escolha possível do conjunto ϕ corresponde a $(+++)$. Vamos considerar também a possibilidade do conjunto de sinais $(++-)$.

Seguindo o mesmo procedimento como nas partes anteriores, temos os mapas de distribuição de densidade eletrônica apresentados nas figuras (9.a) e (9.b), para $(+++)$ e $(++-)$, respectivamente.

A 4ª e 5ª coluna da tabela IV apresentam os raios parafínicos medidos diretamente dos mapas de densidade eletrônica.

TABELA IV

T(°C)	a(Å)	$R_{\text{par}}(\text{Å})$	$R_{\text{par}\cdot s}$	(+++)	(++-)
25	63.5	16.8 ¹	0.3057 0.5295 0.6114	$R_n = 14.0$ $R_{1p} = 16.0$ $R_{2p} = 18.0$	$R_n = 15.0$ $R_{1p} = 18.0$
70	56.5	15.4 ²	0.3145 0.5448 0.6290	$R_n = 12.5$ $R_{1p} = 14.0$ $R_{2p} = 16.0$	$R_n = 13.5$ $R_{1p} = 17.0$

Os valores de $R_{\text{par}\cdot s}$ (R_{par} : (1) $L=c$; (2) $L/c=0.94$) ajudam na determinação dos sinais de $F(h,k)$ via gráfico de *swelling* (figura 5). Os valores R_n , R_{1p} e R_{2p} (vide texto) são medidos diretamente nos mapas de densidade eletrônica (figura 9).

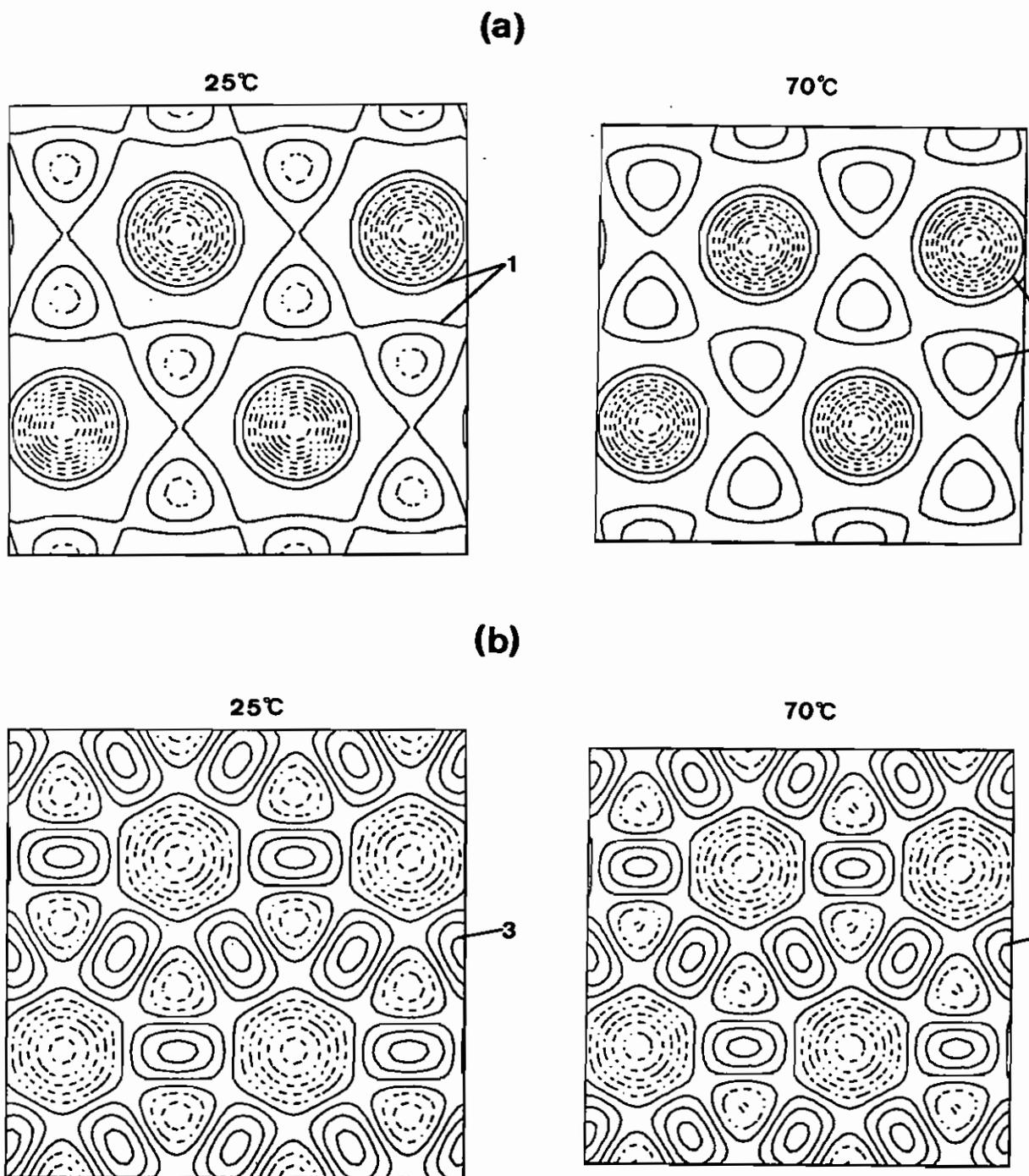


Figura 9: mapas de densidade eletrônica da fase hexagonal ternária a 27.76% de SLS, 68.32% de água e 3.92% de decanol, nas temperaturas de 25°C e 70°C. Conjunto de sinais das reflexões: (a) (+++); (b) (++-).

A escolha de sinais (+++) parece a mais adequada, tendo em vista o acordo das dimensões esperadas para as duas temperaturas e os valores medidos entre R_{1p} e R_{2p} dos mapas de densidade eletrônica. Para o conjunto (++-) os valores de R_{1p} são maiores que os da cadeia estendida (a $T=25^{\circ}\text{C}$), o que é muito improvável de acontecer, porque senão teríamos espaços vazios no interior hidrofóbico ou com presença de água que é termodinamicamente desfavorável. Além disso, o conjunto (++-) leva a cilindros deformados pela geometria 6 da rede, o que não deve ocorrer, bem como a presença de altos níveis de densidade na região externa aos cilindros parafínicos.

Aparentemente não estamos encontrando indício de anisometria na secção transversal circular do cilindro para o sistema SLS/água/decanol, conforme previsto no trabalho de Hendrikx & Charvolin (1988) para o sistema SdS/água/decanol. Entretanto, estes autores estudaram fases hexagonais numa região do diagrama de fases próxima à transição para uma fase retangular, enquanto neste trabalho nos focalizamos próximos ao domínio nemático do sistema. Esta fase $H\alpha$ se forma com uma quantidade muito maior de água que as fases binárias, com uma distância maior de separação entre as micelas conforme observamos dos valores dos parâmetros de rede a (tabela I, III e IV). Da análise de nossos resultados dos caps.4 e 6, observamos micelas menores (ν da ordem de 2.4) próximas da transição $I \rightarrow H\alpha$ no sistema binário SLS/água que na transição $I \rightarrow N_c$ do sistema ternário (ν da ordem de 3).

O parâmetro de rede a da fase $H\alpha$ com decanol é da ordem da distância de separação (s^{-1}) das micelas na fase N_c . Portanto, existe um crescimento micelar no domínio da fase N_c , em função de M_d . Um maior detalhamento dessa região do diagrama é necessário para um melhor entendimento da alteração da forma micelar à medida que nos aproximamos da transição $N_c \rightarrow H\alpha$.

Capítulo 8

Considerações Finais

Nosso intuito neste trabalho foi estudar estruturas micelares do sistema SLS/água/aditivos nos estados isotrópico e líquido-cristalino, visando fazer uma ponte entre o enfoque dado a soluções micelares a baixas concentrações e o de liomesofases líquido-cristalinas.

As principais conclusões deste trabalho são resumidas a seguir:

8.1) Conclusões

(i) estudo da transição de fase I→H α líquido-cristalina no sistema SLS/água:

Um modelo ajustando as intensidades dos picos de difração na fase H α , dá apoio ao raio do cilindro igual ao de uma cadeia alquila estendida, concordante com as dimensões obtidas para baixas concentrações na fase I.

A análise da variação do pico de interferência intermicelar considerando relações entre os volumes ocupados por micelas e água e mantendo uma dimensão micelar mínima constante ($=18.1\text{Å}$), indica que as micelas nas fases I concentradas tem dimensões estáveis e são levemente anisométricas. Crescimento micelar ocorre na vizinhança da transição I→H α . Entretanto, micelas cilíndricas longas ($L > 230\text{Å}$) na fase H α requerem distribuição não isotrópica de água com uma distância maior de água na direção z que no plano. A transição é precedida por empacotamento local de micelas esferoidais na fase I concentrada.

(ii) determinação da função distribuição de distâncias $p(r)$ em concentrações até 9% em peso de SLS em água:

A análise das curvas de espalhamento de R-X em baixo ângulo através da função $p(r)$, em casos específicos onde a curva de intensidade $I(q)$ é dominada por um pico devido a estrutura interna micelar, permite uma determinação independente da forma micelar. As anisometrias podem ser deduzidas dos valores de D_{max} . Este procedimento é comparado com o ajuste de $I(q)$ ao produto do fator de forma micelar $P(q)$ com a função de interferência intermicelar $S(q)$. Os resultados mostram que para concentração de 5% em peso de SLS, a forma micelar corresponde a elipsóides prolatos de revolução com

anisometria $\nu=1.4$. Para 9% de SLS, $\nu=1.45$, indicando um leve aumento na anisometria, concordante com os resultados obtidos por análise de volumes ocupados por anfifílico e água.

(iii) determinação da função distribuição de densidade eletrônica $\rho(r)$ em concentrações até 9% em peso de SLS em água:

As funções $\rho(r)$ foram calculadas a partir das funções $p(r)$ obtidas no item anterior. Os resultados indicam um provável desvio da simetria esférica, confirmando nossa análise via $p(r)$. O perfil de densidade eletrônica dá apoio qualitativo ao modelo de estrutura micelar utilizado na análise dos dados de espalhamento de R-X: duas regiões de densidades eletrônicas diferentes com uma interface situada em torno de 17Å .

(iv) análise das curvas de espalhamento de R-X de soluções isotrópicas:

A análise das curvas foi feita via modelagem do produto do fator de forma micelar $P(q)$ com a função de interferência intermicelar $S(q)$, calculada supondo interações de Coulomb "blindadas" numa aproximação de esfera média (MSA).

Os resultados para as soluções isotrópicas binárias (sem decanol) indicam crescimento micelar por aumento de concentração passando de $\nu=1.4$ (em 5% em peso de SLS) para $\nu=2.4$ (33% de SLS). O crescimento maior se dá no intervalo de concentração de 5 a 15% de SLS, seguido de uma estabilização em soluções mais concentradas na fase I, onde há indicação de ordem orientacional local. O crescimento de micelas próxima à transição $I \rightarrow H\alpha$ é facilitado pelo alinhamento de esferóides próximos, com perda de entropia orientacional.

Para concentrações $\geq 26\%$ de SLS existe indicação de aumento do grau de polidispersividade em tamanho e pode estar ocorrendo início de interações de outra natureza (atrativas, solvatação) dada a proximidade das micelas e blindagem total da repulsão coulombiana.

Observamos que as micelas crescem mais por adição de decanol ao longo da transição $I \rightarrow N_c$ (atingindo $\nu=3$ nas vizinhanças da transição) do que por aumento de concentração no sistema binário ao longo de $I \rightarrow H\alpha$. Entretanto, ocorre crescimento rápido na transição $I \rightarrow H\alpha$, enquanto tal crescimento não é observado na transição $I \rightarrow N_c$. Esta última é predominantemente caracterizada por ordem orientacional das micelas.

Nossos resultados concordam com as previsões teóricas de Frenkel *et al.* (Frenkel *et al.*, 1984; Frenkel & Mulder, 1985; Frenkel, 1987b) que indicam transições I-N para elipsóides prolatos com $\nu > 2.75$. A análise global das transições I-H α e I-Nc concorda com as previsões recentes de Taylor & Herzfeld (1991): transição I-N para micelas com anisometria da ordem do inverso da densidade numérica de partículas; transição direta I-H para um sistema polidisperso mais denso de micelas menores.

Não encontramos indícios de forma micelar oblata nas vizinhanças da transição I-Nc.

(v) estudo das fases hexagonais do sistema:

A análise do domínio hexagonal do sistema SLS/água, a temperatura fixa de 70°C, via variação do parâmetro de rede em função da concentração em volume da parte parafínica, mostrou que, para um raio parafínico constante, existe uma variação da quantidade relativa de água na direção do eixo longo do cilindro. Este raio constante do cilindro parafínico é apoiado pela análise dos mapas de densidade eletrônica, obtidos a partir das intensidades de difração medidas. Provavelmente os cilindros crescem na direção do eixo ξ até se tornarem realmente "infinitos" nas vizinhanças da transição de fase H α -M α .

A análise do comportamento do parâmetro de rede para a fase de 40% de SLS e 60% em peso de H₂O com aumento de temperatura indica um provável decréscimo do tamanho micelar, com transferência de água do plano bidimensional para a direção c .

A análise da fase H α com decanol, nas vizinhanças do domínio nemático, indica cilindros infinitos a T=25°C e longos a T=70°C. O parâmetro de rede na fase H α é da ordem da distância de separação das micelas na fase Nc. Portanto, existe crescimento micelar no domínio da fase nemática, em função da variação da porcentagem molar decanol/SLS.

8.2) Perspectivas Futuras

Este trabalho abre uma série de perspectivas imediatas que já foram ressaltadas no decorrer desta tese. Alguns tópicos nos parecem mais relevantes no momento:

- (i) estudo das curvas de espalhamento do domínio nemático do sistema, incluindo as transições de fase $N_c \rightarrow N_d$.
- (ii) estudo detalhado da transição $N_c \rightarrow H\alpha$, para um melhor entendimento da alteração da forma micelar, à medida que nos aproximamos da transição de fase.

Do ponto de vista teórico, no que concerne às interações intermicelares, o trabalho abre perspectivas de confronto experimental com as mais recentes previsões teóricas.

Apêndice I

Apresentamos os coeficientes que aparecem nas equações (2.34)-

(2.37). Seja:

$$\begin{aligned}
 a(Q) = & A(\operatorname{sen}Q - Q\cos Q)/Q^3 + B[(2/Q^2 - 1)Q\cos Q + 2\operatorname{sen}Q - 2/Q]/Q^3 + \\
 & \eta A[24/Q^3 + 4(1 - 6/Q^2)\operatorname{sen}Q - (1 - 12/Q^2 + 24/Q^4)Q\cos Q]/2Q^3 + \\
 & C(\kappa\cosh\kappa\operatorname{sen}Q - Q\sinh\kappa\cos Q)/Q(Q^2 + \kappa^2) + F[\kappa\sinh\kappa\operatorname{sen}Q - \\
 & Q(\cosh\kappa\cos Q - 1)]/Q(Q^2 + \kappa^2) + F(\cos Q - 1)/Q^2 - \\
 & \Gamma \exp(-\kappa)(\kappa\operatorname{sen}Q + Q\cos Q)/Q(Q^2 + \kappa^2)
 \end{aligned}$$

e

$$\delta = 1 - \eta,$$

$$\alpha_1 = -(2\eta + 1)\delta/k,$$

$$\alpha_2 = (14\eta^2 - 4\eta - 1)/k^2,$$

$$\alpha_3 = 36\eta^2/k^4,$$

$$\beta_1 = -(\eta^2 + 7\eta + 1)\delta/k,$$

$$\beta_2 = 9\eta(\eta^2 + 4\eta - 2)/k^2,$$

$$\beta_3 = 12\eta(2\eta^2 + 8\eta - 1)/k^4,$$

$$\nu_1 = -(\eta^3 + 3\eta^2 + 45\eta + 5)\delta/k,$$

$$\nu_2 = (2\eta^3 + 3\eta^2 + 42\eta - 20)/k^2,$$

$$\nu_3 = (2\eta^3 + 30\eta - 5)/k^4,$$

$$\nu_4 = \nu_1 + 24\eta k \nu_3,$$

$$\nu_5 = 6\eta(\nu_2 + 4\nu_3),$$

$$\phi_1 = 6\eta/k,$$

$$\phi_2 = \delta - 12\eta/k^2,$$

$$\tau_1 = (\eta + 5)/5k,$$

$$\tau_2 = (\eta + 2)/k^2,$$

$$\tau_3 = -12\eta \gamma \exp(-k)(\tau_1 + \tau_2),$$

$$\tau_4 = 3\eta k^2(\tau_1^2 - \tau_2^2),$$

$$\tau_5 = 3\eta(\eta + 8)/10 - 2(2\eta + 1)^2/k^2.$$

Então

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \{24\eta\gamma \exp(-k)[\alpha_1 + \alpha_2 + (1+k)\alpha_3] - (2\eta+1)^2\}/\delta^4, \\
 a_2 &= 24\eta[\alpha_3(\sinh k - k \cosh k) + \alpha_2 \sinh k - \alpha_1 \cosh k]/\delta^4, \\
 a_3 &= 24\eta[(2\eta+1)^2/k^2 - \delta^2/2 + \alpha_3(\cosh k - 1 - k \sinh k) \\
 &\quad - \alpha_1 \sinh k + \alpha_2 \cosh k]/\delta^4, \\
 b_1 &= \{3\eta(\eta+2)^2/2 - 12\eta\gamma \exp(-k)[\beta_1 + \beta_2 + (1+k)\beta_3]\}/\delta^4, \\
 b_2 &= 12\eta[\beta_3(k \cosh k - \sinh k) - \beta_2 \sinh k + \beta_1 \cosh k]/\delta^4, \\
 b_3 &= 12\eta[\delta^2(\eta+2)/2 - 3\eta(\eta+2)^2/k^2 - \beta_3(\cosh k - 1 - k \sinh k) \\
 &\quad + \beta_1 \sinh k - \beta_2 \cosh k]/\delta^4, \\
 v_1 &= [(2\eta+1)(\eta^2 - 2\eta + 10)/4 - \gamma \exp(-k)(\nu_4 + \nu_5)]/5\delta^4, \\
 v_2 &= (\nu_4 \cosh k - \nu_5 \sinh k)/5\delta^4, \\
 v_3 &= [(\eta^3 - 6\eta^2 + 5)\delta - 6\eta(2\eta^3 - 3\eta^2 + 18\eta + 10)/k^2 \\
 &\quad + 24\eta\nu_3 + \nu_4 \sinh k - \nu_5 \cosh k]/5\delta^4.
 \end{aligned}$$

Define-se

$$\begin{aligned}
 p_1 &= [\gamma \exp(-k)(\phi_1 - \phi_2)^2 - (\eta+2)/2]/\delta^2, \\
 p_2 &= [(\phi_1^2 + \phi_2^2)\sinh k + 2\phi_1\phi_2 \cosh k]/\delta^2, \\
 p_3 &= [(\phi_1^2 + \phi_2^2)\cosh k + 2\phi_1\phi_2 \sinh k + \phi_1^2 - \phi_2^2]/\delta^2, \\
 t_1 &= \tau_3 + \tau_4 a_1 + \tau_5 b_1, \\
 t_2 &= \tau_4 a_2 + \tau_5 b_2 + 12\eta(\tau_1 \cosh k - \tau_2 \sinh k), \\
 t_3 &= \tau_4 a_3 + \tau_5 b_3 + 12\eta[\tau_1 \sinh k - \tau_2(\cosh k - 1)] \\
 &\quad - 2\eta(\eta+10)/5 - 1, \\
 \mu_1 &= t_2 a_2 - 12\eta v_2^2, \\
 \mu_2 &= t_1 a_2 + t_2 a_1 - 24\eta v_1 v_2, \\
 \mu_3 &= t_2 a_3 + t_3 a_2 - 24\eta v_2 v_3, \\
 \mu_4 &= t_1 a_1 - 12\eta v_1^2, \\
 \mu_5 &= t_1 a_3 + t_3 a_1 - 24\eta v_1 v_3, \\
 \mu_6 &= t_3 a_3 - 12\eta v_3^2, \\
 \lambda_1 &= 12\eta p_2^2, \\
 \lambda_2 &= 24\eta p_1 p_2 - 2b_2, \\
 \lambda_3 &= 24\eta p_2 p_3, \\
 \lambda_4 &= 12\eta p_1^2 - 2b_1, \\
 \lambda_5 &= 24\eta p_1 p_3 - 2b_3 - k^2, \\
 \lambda_6 &= 12\eta p_3^2.
 \end{aligned}$$

E os coeficientes da equação quártica são então dados por:

$$W_4 = W_{16}^2 - W_{13}W_{36}$$

$$W_3 = 2W_{16}W_{15} - W_{13}(W_{35} + W_{26}) - W_{12}W_{36}$$

$$W_2 = W_{15}^2 + 2W_{16}W_{14} - W_{13}(W_{34} + W_{25}) - W_{12}(W_{35} + W_{26})$$

$$W_1 = 2W_{15}W_{14} - W_{13}W_{24} - W_{12}(W_{34} + W_{25})$$

$$W_0 = W_{14}^2 - W_{12}W_{24}$$

onde $W_{ij} = \mu_i\lambda_j - \mu_j\lambda_i$

Apêndice II

Mínimos Quadrados Estabilizado - Método do Ponto de Inflexão para determinação de λ_{ot}

A minimização do desvio da função solução em relação aos dados experimentais $Jobs(q)$ é dada pela seguinte expressão:

$$L + \lambda_L Nc' = \text{Min} \quad (\text{AII.1})$$

onde L é o desvio médio entre os pontos experimentais e a função solução aproximada $I_A(q)$ (eq.5.5). L define a qualidade da aproximação e tem um valor ótimo de 1, isto é, não existem desvios sistemáticos entre I_A e $Jobs$.

Nc' é a norma da 1ª derivada dos coeficientes solução c_v . A incorporação de Nc' no processo de minimização (AII.1) leva a correlações mútuas de coeficientes vizinhos tal que a diferença entre eles seja um mínimo.

O parâmetro de estabilização λ_L permite o balanço onde ou L ou Nc' serão preferencialmente minimizados.

Para obtermos um valor ótimo de λ_L nós começamos resolvendo (AII.1) para uma série de diferentes valores de λ_L . As oscilações na função solução $p(r)$ originárias dos problemas de instabilidade são suprimidas com o aumento do valor de λ_L enquanto o valor de L permanece praticamente constante. O valor mais alto de λ_L para o qual L é ainda quase constante é considerado um valor ótimo (λ_{ot}), isto é, os coeficientes solução são estabilizados a um grau máximo sem afetar negativamente o ajuste de I_A a $Jobs$.

A dependência de L e a influência de λ_L sobre Nc' são apresentadas na figura 1 para um exemplo particular.

A função $\log Nc'(\lambda_L)$ mostra um ponto de inflexão na região próxima ao início do rápido aumento do desvio médio L (superestabilização). O valor de λ_L que corresponde a este ponto de inflexão corresponde ao valor ótimo λ_{ot} , e deve ser determinado separadamente para cada problema.

A avaliação relativamente precisa de λ_{ot} é possível com a ajuda de uma tabela de estabilidade: λ_{ot} é encontrado onde a 2ª derivada de $\log Nc'$ passa através de um zero e a primeira derivada de $\log Nc'$ é um mínimo.

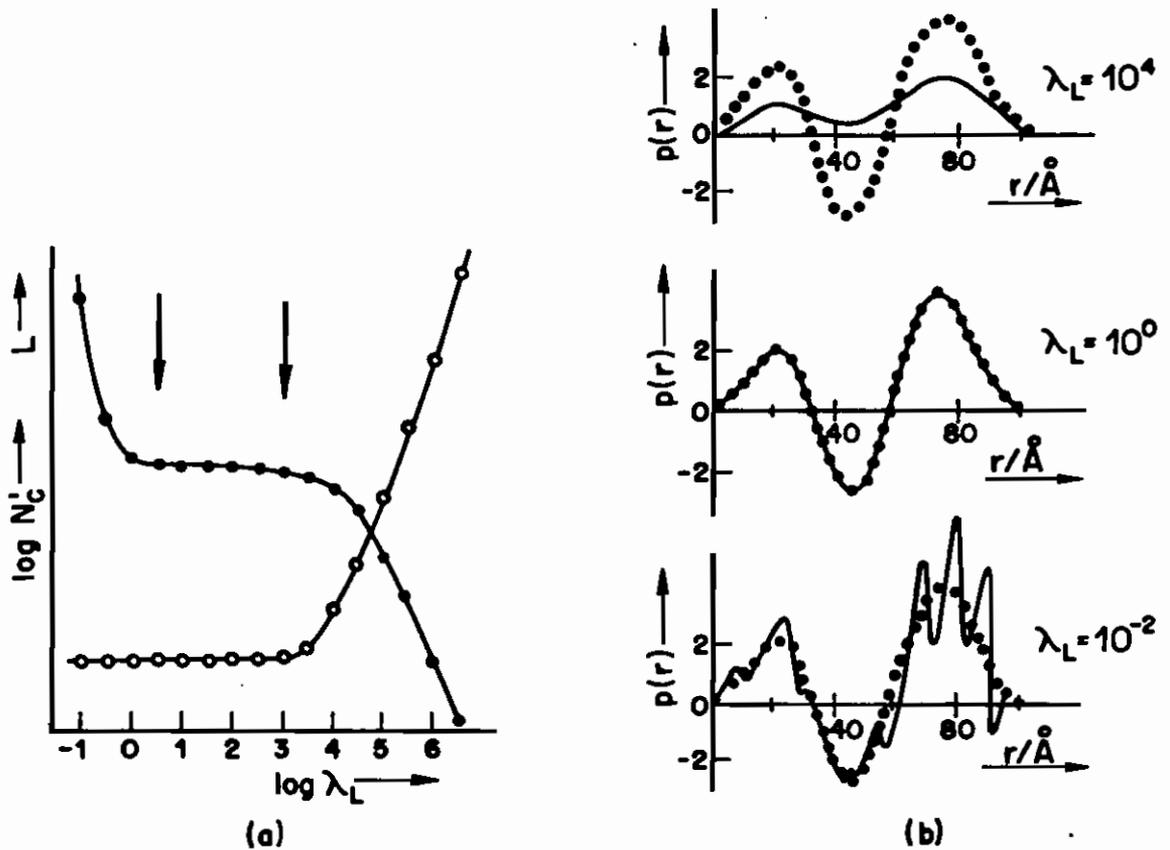


Figura 1: (extraída de Muller & Glatter, 1982) (a) gráfico de estabilidade do programa ITP. L (-o-o-) e $\log N_c'$ (-●-●-) são graficados em função de $\log \lambda_L$. O desvio médio permanece praticamente constante de $\log \lambda_L = 1$ a 3.5. $\log N_c'$ é relativamente estável de $\log \lambda_L = 0$ a 3.5. Neste intervalo (flechas) λ_{Ot} será encontrado; (b) comparação da função solução $p(r)$ de um modelo conhecido (suspensão de bolinhas de látex em água) para diferentes valores de λ_L . A função $p(r)$ teórica do modelo é indicada por círculos.

Como exemplo vamos analisar o gráfico de estabilidade (figura 2) fornecido pelo programa ITP no estudo da concentração de 5% em peso de SLS. O desvio médio permanece praticamente constante de $\log\lambda_L = -2$ a $\log\lambda_L = 6$. Já $\log Nc'$ é relativamente estável apenas de $\log\lambda_L = 4$ a 6. Neste intervalo (flechas) λ_{ot} será encontrado.

Com o auxílio da tabela de estabilidade (tabela I) determinamos $\log \lambda_{ot} = 5$, uma vez que a 1ª $d(\log Nc')$ é um mínimo e a 2ª $d(\log Nc')$ passa por um zero.

Devemos observar ainda que na prática certos desvios do comportamento padrão podem ocorrer. Como por exemplo, os nossos dados apresentam um intervalo em que o valor de L, praticamente constante, difere da unidade. Isto pode ser devido a erros sistemáticos (desvios apreciáveis da simetria assumida por hipótese, estimativa errada do desvio padrão dos dados de entrada, etc). No caso de superestimação dos valores do desvio padrão, valores de $L < 1$ serão observados e vice-versa (Muller & Glatter, 1982)

Dando continuidade ao estudo da solução de 5% de SLS, apresentamos o gráfico de estabilidade (figura 3), assim como a tabela de estabilidade (tabela II) quando utilizamos o programa DECON para determinação da função densidade eletrônica $\rho(r)$. O patamar (figura 3) na qual $\log Nc'$ é praticamente constante é pequeno: $\log\lambda_L = 3-4$. Com o auxílio da tabela II escolhemos $\log\lambda_{ot} = 3$ e 4. Os resultados para as funções distribuição de distâncias $p(r)$ e de densidade eletrônica $\rho(r)$ são praticamente indistinguíveis para estes dois valores de λ_{ot} (figuras 6.a e 6.b, capítulo 5).

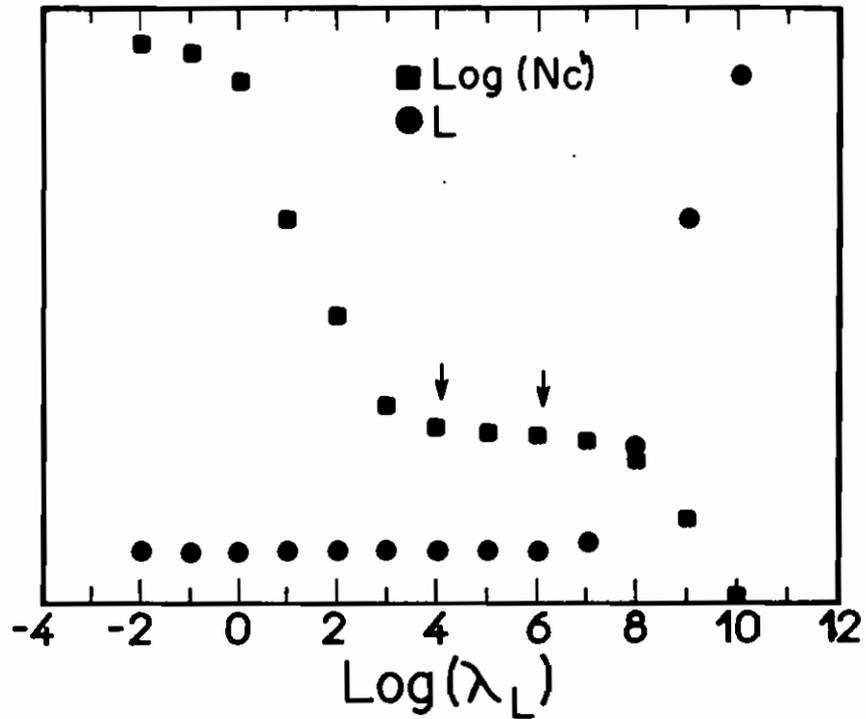


Figura 2: gráfico de estabilidade fornecido pelo programa ITP no estudo da solução de 5% em peso de SLS. As flechas indicam o intervalo onde λ_{of} é encontrado.

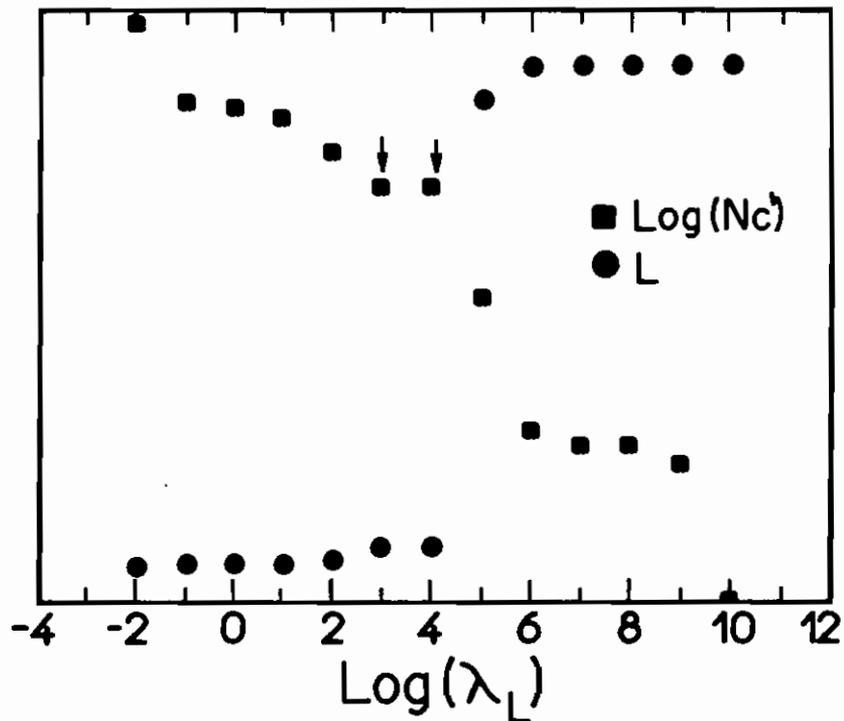


Figura 3: gráfico de estabilidade fornecido pelo programa DECON no estudo da solução de 5% em peso de SLS. O patamar no qual $\log Nc'$ é constante é pequeno.

Tabela I

Tabela de estabilidade fornecida pelo programa ITP no estudo da concentração de 5% em peso de SLS

$\log\lambda_L$	$\log Nc'$	$1^{\text{a}}d(\log Nc')$	$2^{\text{a}}d(\log Nc')$	L
10.0	-3.845	***	***	5.345
9.0	-2.523	2.242	-0.402	3.889
8.0	-1.603	1.222	-0.619	1.550
7.0	-1.301	0.386	-0.217	0.636
6.0	-1.217	0.133	-0.036	0.552
5.0	-1.168	0.127	0.029	0.550
4.0	-1.090	0.431	0.275	0.551
3.0	-0.737	1.879	1.174	0.551
2.0	0.789	3.203	0.150	0.549
1.0	2.466	3.969	0.615	0.537
0.0	4.758	2.790	-1.793	0.533
-1.0	5.256	0.653	-0.344	0.535
-2.0	5.410	***	***	0.531

Tabela II

Tabela de estabilidade fornecida pelo programa DECON no estudo da concentração de 5% em peso de SLS

$\log\lambda_L$	$\log Nc'$	$1^{\text{a}}d(\log Nc')$	$2^{\text{a}}d(\log Nc')$	L
10.0	-14.98	***	***	0.914
9.0	-12.65	2.620	-2.045	0.914
8.0	-12.36	0.306	-0.268	0.913
7.0	-12.35	0.245	0.207	0.913
6.0	-12.12	2.383	1.931	0.913
5.0	-9.963	4.087	-0.226	0.862
4.0	-8.033	1.940	-1.921	0.186
3.0	-8.024	0.612	0.594	0.186
2.0	-7.420	1.187	-0.020	0.167
1.0	-6.837	0.764	-0.402	0.160
0.0	-6.656	0.277	-0.085	0.159
-1.0	-6.560	1.449	1.256	0.159
-2.0	-5.207	***	***	0.155

Para a concentração de 9% de SLS, as figuras 4 e 5 representam os gráficos de estabilidade fornecidos pelos programas ITP e DECON, respectivamente, assim como as tabelas III e IV correspondem às tabelas de estabilidade. Da figura 4 (ITP), da mesma maneira como para a solução de 5% de SLS, observamos ser o desvio médio praticamente constante de $\log\lambda_L = -1$ a $\log\lambda_L = 6$. Já $\log Nc'$ é relativamente estável apenas de $\log\lambda_L = 4$ a 7. Neste intervalo (flechas) λ_{ot} será encontrado.

Com o auxílio da tabela de estabilidade (tabela III) determinamos $\log\lambda_{ot} = 6$, uma vez que a 1ª $d(\log Nc')$ é um mínimo e a 2ª $d(\log Nc')$ passa por um zero.

Utilizando o programa DECON para determinação do perfil de densidade eletrônica, o gráfico 5 apresenta desvio médio praticamente constante de $\log\lambda_L = -2$ a $\log\lambda_L = 4$, enquanto $\log Nc'$ é relativamente estável de $\log\lambda_L = 0$ a $\log\lambda_L = 4$ (flechas). O valor de $\lambda_{ot} = 4$ é determinado com o auxílio da tabela de estabilidade IV.

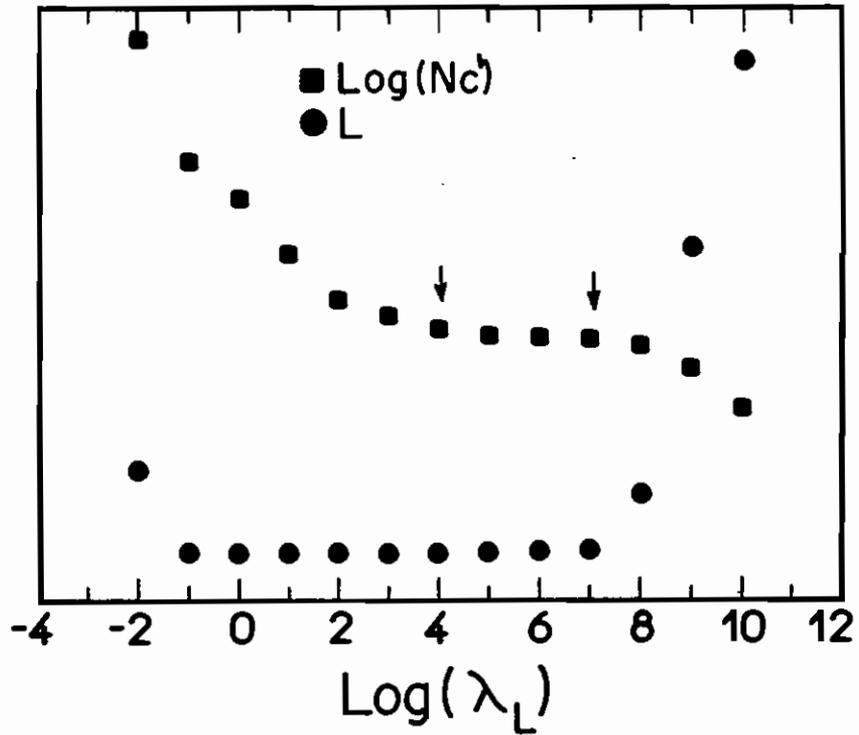


Figura 4: gráfico de estabilidade fornecido pelo programa ITP no estudo da solução de 9% em peso de SLS. As flechas indicam o intervalo onde λ_{ot} é encontrado.

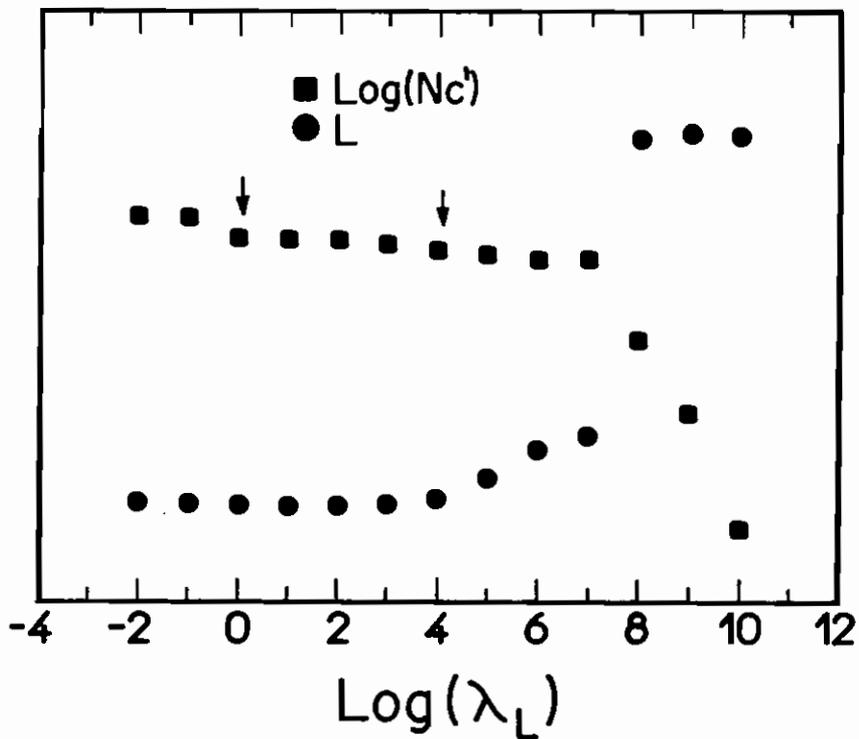


Figura 5: gráfico de estabilidade fornecido pelo programa DECON no estudo da solução de 9% em peso de SLS. As flechas indicam o intervalo onde λ_{ot} é encontrado.

Tabela III

Tabela de estabilidade fornecida pelo programa ITP no estudo da concentração de 9% em peso de SLS

$\log \lambda_L$	$\log Nc'$	$1^{\text{a}}d(\log Nc')$	$2^{\text{a}}d(\log Nc')$	L
10.0	-3.470	***	***	7.275
9.0	-2.149	2.034	-0.608	4.703
8.0	-1.436	0.899	-0.526	1.491
7.0	-1.250	0.236	-0.136	0.725
6.0	-1.200	0.103	0.004	0.676
5.0	-1.146	0.275	0.168	0.668
4.0	-0.924	0.647	0.204	0.666
3.0	-0.499	0.876	0.024	0.664
2.0	-0.049	2.060	1.160	0.664
1.0	1.561	3.516	0.296	0.663
0.0	3.467	3.208	-0.603	0.660
-1.0	4.769	5.519	2.914	0.660
-2.0	8.986	***	***	1.788

Tabela IV
Tabela de estabilidade pelo programa DECON no estudo da concentração de 9%
em peso de SLS

$\log\lambda_L$	$\log Nc'$	$1^{ad}(\log Nc')$	$2^{ad}(\log Nc')$	L
10.0	-17.42	***	***	3.140
9.0	-13.50	6.374	-1.466	3.142
8.0	-11.05	5.028	0.120	3.122
7.0	-8.476	2.608	-2.540	1.149
6.0	-8.442	0.179	0.110	1.056
5.0	-8.297	0.297	-0.008	0.862
4.0	-8.144	0.361	0.055	0.730
3.0	-7.936	0.328	-0.087	0.687
2.0	-7.816	0.165	-0.077	0.677
1.0	-7.772	0.048	-0.039	0.676
0.0	-7.767	0.700	0.691	0.676
-1.0	-7.071	0.729	-0.662	0.693
-2.0	-7.038	***	***	0.708

Referências

- Alben, R. (1973) *Phys.Rev.Lett*, **30** (7), 778-781
- Alpérine,S., Hendrikx,Y. & Charvolin,J. (1985) *J.de Phys. Lett*, **46**, L27-L31
- Amaral,L.Q., Pimentel,C.A., Tavares,M.R. & Vanin,J.A. (1979) *J.Chem.Phys.*,**71** (7), 2940-2945
- Amaral,L.Q. (1982) tese de Livre-Docência apresentada ao IFUSP; (1983) *Mol.Cryst.Liq.Cryst*, **100**, 85-91; (1989) *J.Appl.Cryst*, **22**, 519-522
- Amaral,L.Q. & Figueiredo Neto,A.M. (1983) *Mol.Cryst. Liq.Cryst*,**98**, 285-297
- Amaral,L.Q., Helene,M.E.M, Bittencourt,D.R. & Itri,R. (1987) *J. Phys.Chem*,**91**, 5949-5953
- Amaral,L.Q. & Marcondes Helene,M.E. (1988) *J.Phys.Chem*,**92**, 6094-6098
- Ashcroft,N.W. & Lekner, J. (1966) *Phys.Rev*, **145** (1), 83-90
- Auvray,X., Petipas,C., Anthore,R., Rico,I. & Lattes,A. (1989) *J.Phys.Chem*, **93**, 7458-7464
- Azároff,L.V. (1968) "*Elements of X-Ray Crystallography*". McGraw-Hill: New York
- Balmbra,R.R., Clunie,J.S. & Goodman,J.F. (1969) *Nature*, **222**, 1159-1160
- Baus,M. & Hansen,J.P. (1980) *Phys.Rep.*, **59** (1), 1-94
- Baus,M., Colot,J.L., Wu,X.G. & Xu,H. (1987) *Phys.Rev.Lett.*, **59** (19) 2184-2187
- Bendedouch,D. & Chen,S.H. (1983) *J.Phys.Chem*,**87** (10), 1653-1658
- Bendedouch,D., Chen,S.H. & Koehler,W.C. (1983a) *J.Phys.Chem*, **87**, 153-159; (1983b),**87**, 2621-2628
- Ben-Shaul,A. & Gelbart, W.M. (1982) *J.Phys.Chem*, **86**, 316-318
- Belloni,L. (1985) *Chem.Phys*, **99**, 43-54; (1986) *J.Chem.Phys.*, **85** (1), 519-526

- Beresford-Smith,B. & Chan,D.Y.C. (1982) Chem.Phys.Lett, 92 (5), 474-478
Beresford-Smith,B., Chan,D.Y.C. & Mitchell,D.J. (1985) J.Coll.Int.Scie., 105 (1), 216-234
- Blauroch,A.E. (1971) J.Mol.Biol, 56, 35-52
- Bezzobotnov,V.Yu., Borbély,S., Cser,L., Faragó,B., Gladkih, I.A., Ostanevich,Yu.M. & Vass,Sz. (1988) J.Phys.Chem,92, 5738-5743
- Boden,N., Radley,K. & Holmes,M.C. (1981) Mol.Phys., 42, 493-496
Boden,N., Bushby,R.J., Jolley,K.W., Holmes,M.C. & Sixl,F. (1987) Mol.Cryst.Liq.Cryst, 152, 37-55
- Boidart,M., Hochapfel,A. & Laurent,M. (1988) Mol.Cryst.Liq.Cryst, 154, 61-67
- Borbély,S.; Cser,L., Ostanevich,Y.M. & Vass,Sz. (1989) J.Phys.Chem, 93 (24), 7967-7969
- Bradaczek,H. & Luger, P. (1978) Acta Cryst,A34, 681-683
- Bratko,D., Friedman,H.L., Chen,S.H. & Blum,L. (1986a) Phys.Rev.A, 34 (3), 2215-2219
Bratko,D., Friedman,H.L. & Zhong,E.C. (1986b) J.Chem.Phys, 85 (1), 377-384
- Cabane,B., Duplessix,R. & Zemb,T. (1985) J.de Phys.,46, 2161-2178
- Cebula,D.J., Myers,D.Y. & Ottewill,R.H. (1982) Colloid & Polym.Scie, 260, 96-107
- Charvolin,J. & Rigny, P. (1973) J.Chem.Phys, 58 (9), 3999-4008
Charvolin,J., Manneville,P. & Deloche,B. (1973) Chem Phys.Lett, 23, 345
Charvolin,J., Levelut,A.M. & Samulski,E.T. (1979) J.de Phys. Lett., 40, L587-L592
Charvolin,J. & Sadoc,J.F. (1987) J.de Phys.48, 1559-1569; (1988) J.de Phys., 49, 521-526
Charvolin, J. (1989) in Proceedings of a NATO Advanced Study on "Phase Transitions in Soft Condensed Matter", pags.95-111. Plenum Press: New York.

- Chen,Z.Y. & Deutch,J.M. (1984) J.Chem.Phys., 80(5), 2151-2162
- Chen, S.H. (1986) Physica,137B, 183-193
- Chen,S.H. & Sheu,E.Y. (1990) in "*Micellar Solutions and Microemulsions*", pags 3-27. Springer-Verlag: New York
- Chevalier,Y., Belloni,L., Hayter,J.B. & Zemb,T. (1985) J.de Phys, 46, 749-759
- Corti,M. & Degiorgio,V. (1978) Chem.Phys.Letter,53,237-241; (1978) Ann.Phys,3, 303-308; (1979) in "*Solution Chemistry of Surfactants*", pags.377-390. Plenum:New York; (1981) J.Phys.Chem,85, 711-717
- Derian,P.J., Belloni,L. & Drifford,M. (1987) J.Chem.Phys., 86 (10), 5708-5715; (1988) Europhys.Lett, 7 (3), 243-248
- Ekwall,P. (1975) in "*Advances in Liquid Crystals*", vol.1, pag 1-142. Academic Press:London
- Figueiredo Neto,A.M., Galerne,Y., Levelut,A.M. & Liebert,L. (1985) J.de Phys.Lett., 46, L499-L505
- Forrest,B.J. & Reeves,L.W. (1981) Chem.Rev., 81 (1), 1-14
- Franks,N.P. (1976) J.Mol.Biol, 100, 345-358
- Freiser,M.J. (1970) Phys.Rev.Lett, 24 (19), 1041-1043
- Frenkel,D. & Ladd, A.J.C. (1984) J.Chem.Phys, 81 (7), 3188-3193
- Frenkel,D., Mulder,B.M. & McTague,J.P. (1984) Phys.Rev.Lett, 52 (4), 287-290
- Frenkel,D. & Mulder,B.M. (1985) Mol.Phys., 55 (5), 1171-1192
- Frenkel,D. (1987a) J.Phys.Chem, 91, 4912-4916; (1987b) Comp.Phys.Comm, 44, 243-253; (1988) J.Phys.Chem, 92, 3280-3284; (1989) Liq.Cryst., 5 (3), 929-940
- Frenkel,D., Lekkerkerker,H.N.W. & Stroobants, A (1988) Nature, 332, 822-823
- Galerie,Y., Figueiredo Neto, A.M. & Lièbert,L. (1987) J.Chem.Phys, 87 (3), 1851-1856

- Gelbart, W.M., Ben-Shaul, A., McMullen, W.E. & Masters, A. (1984) *J. Phys. Chem.*, **88**, 861-866
- Gelbart, W.M., McMullen, W.E. & Ben-Shaul, A. (1985) *J. de Phys.*, **46**, 1137-1144
- Gillan, M.J. (1974) *J. Phys. C*, **7**, L1-L4
- Glatter, O. (1977a) *Acta Phys. Austr.*, **47**, 83-102; (1977b) *J. Appl. Cryst.*, **10**, 415-421; (1979) *J. Appl. Cryst.*, **12**, 166-175; (1980a) *J. Appl. Cryst.*, **13**, 7-11; (1980b) *J. Appl. Cryst.*, **13**, 577-584; (1981) *J. Appl. Cryst.*, **14**, 101-108; (1984) *J. Appl. Cryst.*, **17**, 435-441
- Glatter, O. & Kratky, O. (1982) *"Small Angle X-Rays Scattering"*. Academic Press: London
- Guinier, A. & Fournet, G. (1955) *"Small Angle Scattering of X-Rays"*. Wiley: New York
- Guinier, A. (1956) *"Theorie et Technique de la Radiocristallographie"*. Dunod: Paris.
- Gunnarsson, G., Jönsson, B. & Wennerström, H. (1980) *J. Phys. Chem.*, **84**, 3114-3121
- Hansen, J.P. (1973) *Phys. Rev. A*, **8** (6), 3096-3109
- Hansen, J.P. & Weis, J.J. (1977) *Mol. Phys.*, **33** (5), 1379-1385
- Hansen, J.P. & Hayter, J.B. (1982) *Mol. Phys.*, **46** (3), 651-656
- Hayashi, S. & Ikeda, S. (1980) *J. Phys. Chem.*, **84**, 744-751
- Hayter, J.B. & Penfold, J. (1981a) *Mol. Phys.*, **42**, 109-118; (1981b) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77**, 1851-1863; (1983) *Colloid & Polym. Sci.*, **261**, 1022-1030
- Hayter, J.B. & Zemb, T. (1982) *Chem. Phys. Lett.*, **93** (19), 91-94
- Hayter, J.B. & Zulauf, M. (1982) *Coll. & Polym. Sci.*, **260**, 1023-1028
- Hayter, J.B. (1983) *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **76**, 7-17
- Hendrikx, Y. & Charvolin, J. (1981) *J. de Phys.*, **42**, 1427-1440; (1984) *J. Coll. Interf. Scie.*, **100**, 597-600; (1988) *Liq. Cryst.*, **3**, 265-273

- Holmes, M.C., Boden, N. & Radley, K. (1983) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **100**, 93-102
- Holyst, R. & Poniewierski, A. (1989) *Mol. Phys.*, **68** (2), 381-390
- Husson, F., Mustacchi, H. & Luzzati, V. (1960) *Acta Cryst.*, **13**, 668-677
- Ikeda, S., Ozeki, S. & Hayashi, S. (1980) *Biophys. Chem.*, **11**, 417-423
- Ikeda, S., Hayashi, S. & Imae, T. (1981) *J. Phys. Chem.*, **85**, 106-112
- Ikeda, S. (1984) *J. Phys. Chem.*, **88**, 2144-2149
- International Tables for X-ray Crystallography, vol. I e II, 1972
- Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J. & Ninham, B.W. (1976) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **72**, 1525-1568
- Israelachvili, J.N., Marcelja, S. & Horn, R.G. (1980) *Quart. Rev. Biophys.*, **13** (2), 121-200
- Itri, R. (1986) tese de Mestrado apresentada ao IFUSP
- Itri, R. & Amaral, L.Q. (1990) *J. Phys. Chem.*, **94**, 2198-2202; (1991) *J. Phys. Chem.*, **95**, 423-427
- Jönsson, B. & Wennerström, H. (1981) *J. Coll. Int. Scie.*, **80** (2), 482-496; (1987) *J. Phys. Chem.*, **91**, 338-352
- Kaler, E.W. (1988) *J. Appl. Cryst.*, **21**, 729-736
- Kékicheff, P. & Cabane, B. (1987) *J. de Phys.*, **48**, 1571-1583
- Kékicheff, P. & Tiddy, G.J.T. (1989) *J. Phys. Chem.*, **93**, 2520-2526
- Khan, S., Morton, T.L. & Ronis, D. (1987) *Phys. Rev. A*, **35** (10), 4295-4305
- Kirste, R.G. & Oberthür, R.C. (1982) in "*Small Angle X-Rays Scattering*", pags. 387-431. Academic Press: London
- Kotlarchyk, M. & Chen, S.H. (1983) *J. Chem. Phys.*, **79** (5), 2461-2469

- Kratky,O. & Muller,K. (1982) in "*Small Angle X-Rays Scattering*", pags.499-510. Academic Press:London
- Kühner,W., Rommel,E., Noack,F. & Meier,P. (1987) *Z. Naturforsch*, 42a, 127-135
- Kuzma,M.R., Gelbart,W.M & Chen,Z.Y. (1986) *Phys.Rev.A*,34 (3) 2531-2533
- Laggner,P., Glatter,O. Muller,K., Kratky,O.,Kostner,G. & Holasek,A. (1977) *Eur.J.Biochem*,77, 165-171
- Laggner,P., Gotto Jr.,A.M. & Morrisett,J.D. (1979) *Biochemistry*,18, 164-171
- Lawson,K.D. & Flautt,T.J. (1967) *J.Am.Chem.Soc*, 89, 5489
- Leigh,I.D., McDonald,M.P., Wood,R.M., Tiddy,G.J.T. & Trevethan,M.A. (1981) *J.Chem.Soc. Faraday Trans. 1*,77, 2867-2876
- Lekkerkerker,H.N.W. (1989) in *Proceedings of a NATO Advanced Study on "Phase Transitions in Soft Condensed Matter"*, pags.95-111. Plenum Press: New York.
- Lianos,P., Lang,J., Strazielle,C. & Zana,R. (1982) *J.Phys.Chem*,86, 1019-1025
- Luzzati,V., Mustacchi,H., Skoulios,A. & Husson,F. (1960) *Acta Cryst*,13, 660-667
- Luzzati,V. (1968) in "*Biological Membranes*", cp.3, pags. 71-122. Academic Press:London
- Luzzati,V., Mariani,P. & Delacroix,H. (1988) *Makromol.Chem. Macromol.Symp.*, 15, 1-17
- Mariani,P., Luzzati,V. & Delacroix,H. (1988) *J.Mol.Biol.*,204, 165-189
- Marignan,J., Basserau,P. & Delord,P. (1986) *J.Phys.Chem*, 90, 645-652
- McMullen,W.E., Ben-Shaul,A. & Gelbart,W.M. (1984) *J.Coll.Int.Scie*, 98 (2) 523-536
- McMullen,W.E., Gelbart,W.M. & Ben-Shaul,A. (1985) *J.Chem. Phys.*,82 (12),5616-5623

- Medina-Noyola, M. & McQuarrie, D.A. (1980) *J.Chem.Phys.*, 73 (12), 6279-6283
- Mazer, N.A., Benedek, G.B. & Carey, M.C. (1976) *J.Phys.Chem*, 80 (10), 1075-1085
- Missel, P.J., Mazer, N.A., Benedek, G.B., Young, C.Y. & Carey, M.C. (1980) *J.Phys.Chem*, 84, 1044-1057; (1983) *J.Phys.Chem*, 87, 1264-1277
- Moore, P.B. (1980) *J.Appl.Cryst*, 13, 168-175
- Muller, K. & Glatter, O. (1982) *Makromol. Chem*, 183, 465-479
- Muller, K. (1987) 10^a Conferência sobre Espalhamento em Baixo Ângulo e Métodos Relacionados. Praga, Tchecoslovaquia; comunicação privada de resultados não publicados
- Nägele, G., Klein, R. & Medina-Noyola, M. (1985) *J.Chem.Phys*, 83 (5), 2560-2568
- Odijk, T. (1987) *J.de Phys.*, 48, 125-129; (1989) *J.Phys.Chem*, 93, 3888-3889; (1990) *J.Chem.Phys*, 93 (7), 5172-5176
- Onsager, L. (1949) *Ann.N.Y.Acad.Sci*, 51, 627
- Ornstein, L.S. & Zernike, F. (1914) *Proc.Sect.Sc.K.ned.Akad.Wet.*, 17, 793
- Oster, G. & Riley, D.P. (1952a) *Acta Cryst*, 5, 1-6; (1952b) *Acta Cryst*, 5, 272-276
- Palmer, R.G. & Weeks, J.D. (1973) *J.Chem.Phys.*, 58 (10), 4171-4174
- Pape, E.H. (1974) *Biophys.J.*, 14, 284-294
- Percus, J.K. & Yevick, G.J. (1958) *Phys.Rev*, 110 (1), 1-13
- Pilz, I. (1982) in "*Small Angle X-Rays Scattering*", pags.239-293. Academic Press: London
- Poniewierski, A. & Holyst, R. (1988) *Phys.Rev.Lett*, 61 (21) 2461-2464

- Porod, G. (1951), *Kolloid.Z.*, 124, 83-114
- Rabin, Y., McMullen, W.E. & Gelbart, W.M. (1982) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 89, 67-76
- Radley, K., Reeves, L.W. & Tracey, A.S. (1976) *J. Phys. Chem.*, 80, 174-182
- Rançon, Y. & Charvolin, J. (1987) *J. de Phys.*, 48, 1067-1073
- Reiss-Husson, F. & Luzzati, V. (1964) *J. Phys. Chem.*, 68, 3504-3511; (1966) *J. Coll. Int. Scie.*, 21, 534-546
- Rendall, K., Tiddy, G.J.T. & Trevethan, A. (1983) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79, 637-649
- Rohde, A. & Sackmann, E. (1979) *J. Coll. Int. Scie.*, 70, 494-505; (1980) *J. Phys. Chem.*, 84, 1598-1602
- Rosevear, F.B. (1968) *J. Soc. Cosmetic Chem.*, 19, 581-594
- Santos Bittencourt, D.R. & Amaral, L.Q. (1989) *Liq. Cryst.*, 4 (3), 283-292
- Selinger, J.V. & Bruinsma, R.F. (1991) *Phys. Rev.*, 43 (6) 2910-2921; 2922-2931
- Senatore, G. & Blum, L. (1985) *J. Phys. Chem.*, 89, 2676-2682
- Sheu, E.Y., Wu, C.F., Chen, S.H. & Blum, L. (1985) *Phys. Rev. A*, 32, 3807-3810
- Sheu, E.Y., Wu, C.F. & Chen, S.H. (1986) *J. Phys. Chem.*, 90, 4179-4187
- Sheu, E.Y. & Chen, S.H. (1988) *J. Phys. Chem.*, 92, 4466-4474
- Shih, C.S. & Alben, R. (1972) *J. Chem. Phys.*, 57 (8), 3055-3061
- Sluckin, T.J. (1989) *Liq. Cryst.*, 6 (1), 111-131
- Stanley, H.E. (1971) *"Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena"*. Clarendon Press: Oxford.

- Stigter,D. (1964) J.Phys.Chem,68, 3603-3611; (1975) J.Phys.Chem,79, 1008-1014
- Stroobants,A., Lekkerkerker,H.N.W. & Frenkel,D. (1987) Phys.Rev.A, 36 (6) 2929-2945
- Svergun,D.I., Feigin,L.A. & Schedrin,B.M. (1984) Acta Cryst,A40, 137-142
- Tanford,C. (1972) J.Phys.Chem,76, 3020-3024; (1973) *"The Hydrophobic Effect"*. Wiley: New York; (1974) J.Phys.Chem, 78, 2469-2479
- Tardieu,A. & Luzzati,V. (1970) Biochim.Biophys. Acta, 219, 11-17
Tardieu,A. (1972) PhD.Thesis, Université Paris-Sud
- Taylor,M.P., Berger,A.E. & Herzfeld,J. (1989) J.Chem.Phys, 91 (1), 528-538
Taylor,M.P., Hentschke,R. & Herzfeld,J. (1989) Phys.Rev.Lett, 62 (17), 800-803
Taylor,M.P. & Herzfeld,J. (1991) Phys.Rev.A, 43 (4), 1892-1905
- Teixeira,J. (1988) J.Appl.Cryst., 21, 781-785
- Tiddy,G.J.T. (1980) Phys.Rep, 57 (1), 1-46
- Triolo,R., Caponetti,E. & Graziano,V. (1985) J.Phys.Chem., 89, 5743-5749
- Van Beurten,P. & Vrij,A. (1981) J.Chem.Phys., 74(5), 2744-2748
- Veerman,J.A.C. & Frenkel,D. (1990) Phys.Rev.A, 41 (6), 3237-3244
- Verwey,E.J.W. & Overbeek,J.Th.G. (1948) *"Theory of the Stability of Lyophobic Colloids"*. Elsevier: Amsterdam
- Yu,L.J. & Saupe,A. (1980) Phys.Rev.Lett, 45 (12), 1000-1003
- Walderhaug,H., Söderman,O. & Stilbs,P. (1984) J.Phys.Chem, 88, 1655-1662
- Wennerström,H. & Lindman,B. (1979) Phys.Rep, 52 (1), 1-86

Wennerström,H. & Lindman,B. (1979) Phys.Rep, 52 (1), 1-86

Wood,R.M. & McDonald,M.P. (1985) J.Chem.Soc.Faraday Trans.1, 81, 273-283

Wu,C.F., Sheu, E.Y., Bendedouch,D. & Chen,S.H.(1987) XVI Reunião de Física Estatística, Oaxtepec, Mexico (preprint) publicado em Kinam, vol.8, serie A, 37-61, Mexico (1987)

Zemb,T. & Charpin,P. (1985) J.de Phys.,46, 249-256